

Schema 3. Reagentien und Bedingungen. a) 1. Mesylierung von **5**: MsCl , Et_3N , CH_2Cl_2 , 0°C ; 2. K_2CO_3 , DMSO , RT.

- [1] a) B. Devadas, N. J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5012; b) die neueste Veröffentlichung zu diesem Thema aus der Arbeitsgruppe Leonard: B. Bhat, N. J. Leonard, H. Robinson, A. H.-J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10744.
- [2] Beispiele für kovalent verknüpfte Basenpaare: A. E. Ferentz, G. L. Verdine, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4000; M. Cowart, S. J. Benkovic, *Biochemistry* **1991**, *30*, 788; M. A. Mitchell, R. C. Kelly, N. A. Wicniewski, N. T. Hatzenbuehler, M. G. Williams, G. L. Petzold, J. L. Slightom, D. R. Siemieniuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8994; I. Dieter-Wurm, M. Sabat, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 357; R. W. Armstrong, M. E. Salvati, M. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3144; J. J. Kirchner, S. T. Sigurdsson, P. B. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4021; H. Huang, M. S. Solomon, P. B. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9240; F. C. Seaman, L. Hurley, *Biochemistry* **1993**, *32*, 12577; S. E. Osborne, R. J. Cain, G. D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1172.
- [3] Für diese Rechnungen wurde das fünfte Basenpaar des selbstkomplementären zweisträngigen Nanomers $[\text{d}(\text{tgactgact})_2]$ gegen ein kovalent verknüpftes Basenpaar **B** ausgetauscht. An dem dabei erhaltenen Nanomer $[\text{d}(\text{tgacXgact})_2]$ ($\text{X}_2 = \text{B}$) wurde eine Energieminimierung durchgeführt (MacroModel, Kraftfeld: Amber), die ergab, daß die B-Form beibehalten wurde, ohne daß sich eine der 22 H-Brücken vom Watson-Crick-Typ gelöst hätte. Lediglich leichte Verformungen der Basenpaare und des Ribosegerüsts in Nachbarschaft zum Basenpaar **B** wurden festgestellt.
- [4] F. Seela, W. Bourgeois, *Synthesis* **1989**, 912.
- [5] C. C. Bhat in *Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: W. W. Zorbach, R. S. Tipson), Wiley, New York, **1968**, S. 521.
- [6] Die in dieser Arbeit verwendete Numerierung ist bei den Strukturformeln von **3**, **8a** und **9a** angegeben. „R.“ und „L.“ stehen für die „rechten“ bzw. „linken“ Ringe.
- [7] M. M. Alauddin, P. S. Conti, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1699.
- [8] Übersichtsartikel zur Mitsunobu-Reaktion: O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- [9] Synthese von **8b** und **9b** durch Funktionalisierung von 1-Methyl-6-nitrobenzimidazol-5-carbonsäureethylester bzw. 1-Methyl-5-nitrobenzimidazol-6-carbonsäureethylester. 1. NaOH , $t\text{BuOH}$, RT; 2. ClCO_2Et , Et_3N , THF , 0°C ; 3. NaBH_4 , EtOH , 0°C ; 4. MsCl , Et_3N , CH_2Cl_2 , 0°C ; 5. 1-Ethylthymine, K_2CO_3 , DMSO , RT.
- [10] Auch an den **8b** und **9b** entsprechenden L.1-Me-Basenpaaren wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Deren Strukturmerkmale waren denen von **8b** bzw. **9b** sehr ähnlich. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114659 (**8b**) bzw. CCDC 114660 (**9b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Siehe z.B.: *Nucleic Acids in Chemistry and Biology*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. M. Blackburn, M. J. Gait), Oxford University Press, Oxford, **1996**, S. 21.

- [12] Übersichtsartikel zur dynamischen NMR-Spektroskopie: E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 502; zit. Lit.
- [13] Diese Umwandlung erfolgte über sechs Stufen: 1. Kupplung von **6** ($\text{R} = \text{Ac}$) mit mesyliertem **5** (K_2CO_3 , DMSO , RT); 2. SnCl_2 , EtOH , RT $\rightarrow 70^\circ\text{C}$; 3. AOC-OBT, Pyridin, RT; 4. NH_3 , MeOH , RT; 5. DMTr-Cl , AgNO_3 , Pyridin, THF , RT; 6. $\text{ClP}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})$, NetPr_2 , CH_2Cl_2 , RT. AOC = Allyloxycarbonyl, BT = Benzotriazol.
- [14] **11** wurde aus 5'-O-(*tert*-Butyldimethylsilyl)thymidin-3'-O-(allyl-*N,N*-diisopropyl)phosphoramidit und 3'-O-*tert*-Butyldimethylsilyl-*N*⁶-allyloxycarbonyl-2'-desoxyadenosin über zwei Stufen hergestellt: 1. 1*H*-Tetrazol, MeCN , RT; 2. $t\text{BuCO}_2\text{H}$, CH_2Cl_2 , RT. Anschließend wurde es mit mesyliertem **5** gekuppelt (K_2CO_3 , DMSO , RT).
- [15] **Anmerkung bei der Korrektur:** (11. Februar 1999): Berücksichtigt man ausschließlich primäre Basenpaarungen durch Wasserstoffbrückenbindungen, so sind bei den Modellen **A** und **B** nur Watson-Crick- und umgekehrte Watson-Crick-Basenpaarungen möglich. Es sei jedoch angemerkt, daß beim Modell **B**, nicht aber beim Modell **A** Hoogsteen-Triplets wie T-AT und T-GC vorstellbar sind.

Ein neuer radikalischer Wirt für Anionen: [$(\text{Cu-dppe})_3\{\text{hat}-(\text{CN})_6\}^{2+}$]*

Takashi Okubo, Susumu Kitagawa,* Mitsuru Kondo, Hiroyuki Matsuzaka und Tomohiko Ishii

Von dem mehrzähligen Liganden Hexaazatriphenylenhexacarbonitril ($\text{hat}-(\text{CN})_6$) erwartet man ungewöhnliche Ligandeneigenschaften, da das charakteristische heterocyclische Elektronenmangel-Grundgerüst energetisch tief liegende, entartete π^* -Orbitale aufweist. Obwohl bisher mehrere Metallkomplexe mit hat -Derivaten bekannt sind,^[1,2] ist die Herstellung von Komplexen mit $\text{hat}-(\text{CN})_6$ äußerst schwierig, weil die Koordinationsfähigkeit der aromatischen Stickstoffatome in $\text{hat}-(\text{CN})_6$ wegen der elektronenziehenden Cyangruppen drastisch vermindert wird. Die Einelektronenreduktion von $\text{hat}-(\text{CN})_6$ steigert sein Komplexierungsvermögen beträchtlich. Dies konnten wir zeigen, indem wir die ersten Übergangsmetallkomplexe **1** und **2** ($\text{dppe} = 1,2$ -Bis(diphenylphosphanyl)ethan) synthetisierten, die sowohl im festen Zustand als auch in Lösung als Wirte für anionische Gastmoleküle fungieren (Schema 1).

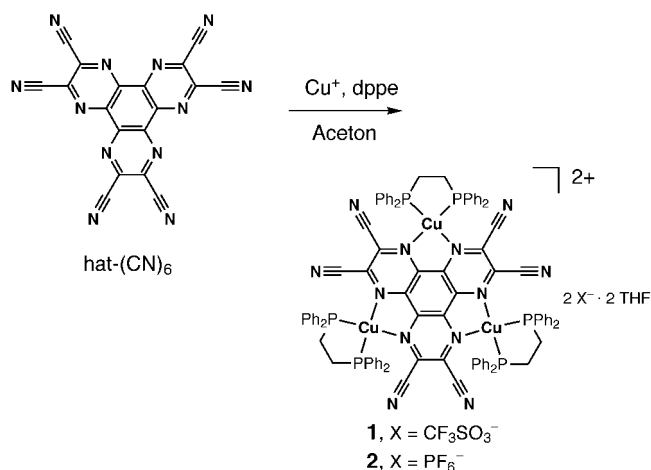
1 und **2** wurden in einer Eintopfreaktion aus $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{benzol})]$ bzw. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, $\text{hat}-(\text{CN})_6$ und dppe in Aceton synthetisiert. Die Reduktion von $\text{hat}-(\text{CN})_6$

[*] Prof. Dr. S. Kitagawa, Dr. M. Kondo

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-4979
E-mail: kitagawa@sbchem.kyoto-u.ac.jp

T. Okubo, Dr. H. Matsuzaka, Dr. T. Ishii
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tokyo Metropolitan University
Minami-ohsawa Hachioji, Tokio 192-0397 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur durch einen Grant-In-Aid for Scientific Research in a Priority Area „Metal-Assembled Complexes“ (No. 401-10149106) und von der Sumitomo Foundation (970639) gefördert. T.O. dankt für ein JSPS Research Fellowship for Young Scientists. Die Autoren danken dem Instrument Center, dem Institut für Molecular Science, Okazaki (Japan), für die Unterstützung bei den Kristallstrukturanalysen. $\text{hat}-(\text{CN})_6$ = Hexaazatriphenylenhexacarbonitril; $\text{dppe} = 1,2$ -Bis(diphenylphosphanyl)ethan.

Schema 1. Synthese von **1** und **2**.

durch das Cu^{I} -Ion in Lösung führt zum entsprechenden $[\text{hat-(CN)}_6]^-$ -Ion, das auch elektrolitisch hergestellt werden kann. Die Strukturen von **1** und **2** wurden durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt.^[3]

Das Kation in **1** weist eine dreikernige Struktur auf, wobei das ungewöhnliche sechszählige Radikalanion $[\text{hat-(CN)}_6]^{•-}$ drei Cu-dppe-Gruppen koordiniert (Abbildung 1). Eine ähnliche dreikernige Struktur liegt bei **2** vor. Obwohl die

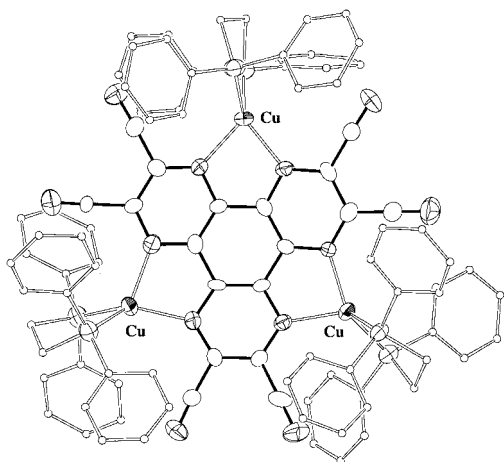


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Kations in **1** (Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome weggelassen und die Phenyl-C-Atome verkleinert dargestellt.

Strukturen von **1** und **2** leicht von der D_{3h} -Symmetrie abweichen, haben alle Kupfer(I)-Ionen an sich eine ähnliche, verzerrt tetraedrische Umgebung durch einen N_2P_2 -Chromophor. Die EPR-Spektren beider Komplexe weisen bei 77 K ähnliche, einer typischen organischen Radikalverbindung entsprechende Resonanzen auf. Der g -Wert von 1.998 ist kleiner als der eines freien Elektrons (2.002). Ähnliches wurde bereits bei Metallkomplexen mit Radikalanionen als Liganden beobachtet.^[4] Die bei tiefen Temperaturen beobachteten Anisotropiespektren sind charakteristisch für die axiale Symmetrie; $g_{\parallel}=1.970$ und $g_{\perp}=2.002$ sind Werte aus

dem Spektrum bei 5.4 K. Das UV-Spektrum von **2** in Aceton zeigt eine starke Absorptionsbande bei 712 nm (dunkelgrün; $\epsilon=19600$) mit einer Schulter bei ungefähr 770 nm, die auf $[\text{hat-(CN)}_6]^{•-}$ zurückzuführen ist. Das Dünnschichtcyclovoltammogramm^[5] von **2** in THF weist auf Redoxpotentiale bei $E_{1/2}=+0.47, +0.18, -0.16$ und -0.91 V (vs. SCE) hin, die den Redoxpaaren $[\text{hat-(CN)}_6]^0/[\text{hat-(CN)}_6]^-$, $[\text{hat-(CN)}_6]^-/[\text{hat-(CN)}_6]^{2-}$, $[\text{hat-(CN)}_6]^{2-}/[\text{hat-(CN)}_6]^{3-}$ bzw. $[\text{hat-(CN)}_6]^{3-}/[\text{hat-(CN)}_6]^{4-}$ entsprechen. Somit liegt hat-(CN)_6 beim Ruhepotential ($+0.27$ V) als ein durch Einelektronenreduktion gebildetes Radikalanion $[\text{hat-(CN)}_6]^{•-}$ vor. Die Koordination der Kupfer(I)-Ionen bewirkt eine positive Verschiebung der Redoxpotentiale, wodurch ein stabiler radikalischer Komplex entsteht.

Die Bindung von Molekülen durch synthetische Rezeptoren^[1, 6, 7] ist eines der interessantesten Forschungsgebiete im Bereich der Wirt/Gast-Chemie, und die Komplexierung von Anionen durch Wirtmoleküle hat sich zu einem neuen Gebiet der Koordinationschemie entwickelt.^[1, 7] Das Komplexierungsverhalten des Kations $[(\text{Cu-dppe})_3(\text{hat-(CN)}_6)]^{2+}$ in **1** und **2** gegenüber Anionen wird durch CPK-Molekülmodelle von **1**, wie das in Abbildung 2 gezeigte, verdeutlicht. Sechs

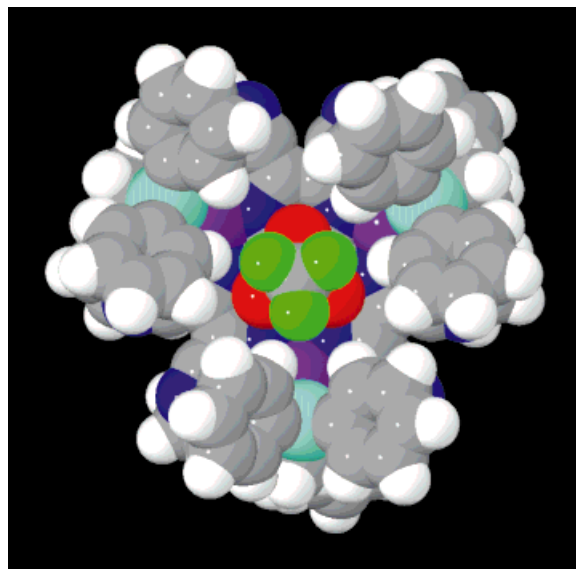


Abbildung 2. CPK-Molekülmodell von **1** (Aufsicht). C: grau, H: weiß, N: blau, Cu: purpurfarben, F: grün, O: rot, P: hellblau.

Phenylgruppen der drei dppe-Liganden bilden beiderseits der planaren $[\text{hat-(CN)}_6]^-$ -Einheit konkave Hohlräume, in denen jeweils ein CF_3SO_3^- -Ion gebunden ist. Die Verbindung **2** weist im festen Zustand die gleiche Wirt/Gast-Struktur auf.

Mit dem Radikalanion $[\text{hat-(CN)}_6]^{•-}$ in **2** ist es möglich, Wirt/Gast-Wechselwirkungen in Lösung durch konventionelle NMR-Techniken zu untersuchen. Das ^{31}P -Signal des PF_6^- -Ions von $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ und von **2** in CDCl_3 bei Raumtemperatur ist in Abbildung 3a bzw. 3b wiedergegeben. Abbildung 3b zeigt ein sehr breites Signal bei $\delta=-134.1$ (Septett, $J(^{19}\text{F},^{31}\text{P})=713 \pm 10$ Hz), das gegenüber dem Signal des freien PF_6^- -Ions (Abbildung 3a) tieffeldverschoben ist. Da keine direkte Bindungswechselwirkung zwischen dem radikalischen Zentrum und dem PF_6^- -Gegenion vorliegt, ist die Tem-

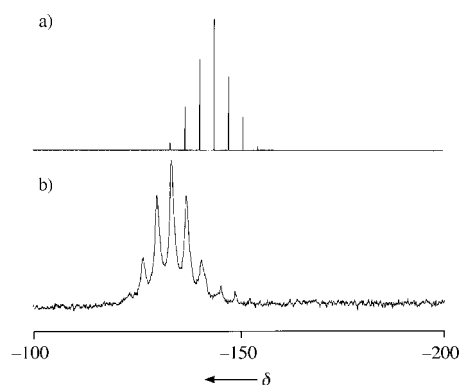


Abbildung 3. ^{31}P -NMR-Spektren von $(\text{nBu}_4\text{N})\text{PF}_6$ (a) und von **2** (b) in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

peraturabhängigkeit der chemischen Verschiebung einfach durch den paramagnetischen Effekt (Pseudo-Kontakt-Term; $\delta_{\text{pseudo-con}}$) zu erklären.^[8] Anhand von Gleichung (1)^[9] wurde der Abstand zwischen dem $\text{hat}(\text{CN})_6$ -Zentrum und dem beobachteten Kern zu 3.3 Å bestimmt, was mit dem aus der Kristallstrukturanalyse abgeleiteten Wert (3.9 Å) annähernd übereinstimmt. Dies deutet darauf hin, daß das Anion so nah bei dem $\text{hat}(\text{CN})_6$ -Liganden positioniert ist, daß Elektronen-Kern-spinmagnetische Wechselwirkungen bestehen. Somit ist das PF_6^- -Ion auch in Lösung in den positiv geladenen Hohlräumen eingebettet.^[10]

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon und unter Verwendung von Schlenk-Methoden durchgeführt. $(\text{nBu}_4\text{N})\text{BF}_4$ diente als Grundelektrolyt und eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$ (85/15) bei 23 °C wurde als externe Standard bei der ^{31}P -NMR-Spektroskopie verwendet.

$\text{hat}(\text{CN})_6$ wurde aus Diaminomaleinsäurenitril und Hexaoxocyclohexan nach Lit. [11] synthetisiert.

1: Zu einer Lösung von dppe (1.168 g, 2.93 mmol) in Aceton (10 mL) wurde eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{benzol})]^{[12]}$ (0.740 g, 1.47 mmol) in Aceton gegeben. Dieses Gemisch gab man anschließend zu einer Lösung von $\text{hat}(\text{CN})_6$ (0.282 g, 0.73 mmol) in Aceton (20 mL). Das sich durch die Reduktion von $\text{hat}(\text{CN})_6$ durch Cu^{I} -Ionen bildende $[\text{hat}(\text{CN})_6]^-$ -Ion färbte das Reaktionsgemisch sofort dunkelgrün. Durch Zugabe von MeOH (150 mL) zur dunkelgrünen Lösung wurde ein mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Umkristallisieren aus THF/Hexan gab dunkelgrüne Kristalle (52 %). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{98}\text{H}_{72}\text{Cu}_3\text{F}_6\text{N}_{12}\text{O}_6\text{P}_6\text{S}_2$: C 56.91, H 3.51, N 8.13; gef.: C 55.92, H 3.64, N 7.93.

2 wurde nach der für **1** angegebenen Vorschrift synthetisiert, jedoch unter Verwendung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)^{[13]}$ als Cu^{I} -Quelle. Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{Cu}_3\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{P}_8$: C 55.97, H 3.52, N 8.16; gef.: C 55.91, H 3.57, N 7.92.

2 wurde auch elektrolytisch hergestellt. $\text{hat}(\text{CN})_6$ wurde in Aceton bei -0.3 V (vs. SCE) in einer 100-mL-Elektrolysezelle unter Verwendung von $(\text{nBu}_4\text{N})\text{PF}_6$ als Grundelektrolyt reduziert. Die resultierende grüne Lösung wurde anschließend zu einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ und dppe in Aceton gegeben. Das Produkt war mit dem der oben beschriebenen direkten Synthese aus $\text{hat}(\text{CN})_6$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ und dppe identisch.

Eingegangen am 17. August 1998,

veränderte Fassung am 4. Januar 1999 [Z12291]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 931–933

Stichwörter: Kristall-Engineering • Kupfer • NMR-Spektroskopie • Radikale • Wirt-Gast-Chemie

- [1] J.-M. Lehn *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] a) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69–71; b) V. J. Catalano, W. E. Larson, M. M. Olmstead, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4502–4509; c) T. J. Rutherford, O. Van Gijte, A. Kirsch-De Mesmaeker, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4465–4474; d) C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12834–12835; e) F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 185–193.
- [3] Die Daten von **1** und **2** wurden bei -30 °C auf einem Rigaku-RAXIS-IV-Bildplatten-Flächendetektor gesammelt; graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; $2\theta_{\text{max}} = 51.4$ bzw. 51.3° ; jedes der 12 bzw. 14 gesammelten Bilder (6.00°) wurde 8.0 bzw. 18.0 min belichtet; 9858 bzw. 9073 gemessene Reflexe; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.4$ bzw. 8.0 cm^{-1} ; Lorentz- und Polarisationskorrektur. Kristalldaten von **1**: $\text{C}_{106}\text{H}_{88}\text{N}_{12}\text{Cu}_3\text{S}_2\text{O}_8\text{F}_6\text{P}_6$, $M_r = 2212.53$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 24.545(3)$, $b = 26.687(1)$, $c = 16.0793(8)$ Å, $V = 10532(1) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.395 \text{ g cm}^{-3}$, $T = -30$ °C, $2\theta_{\text{max}} = 51.4^\circ$, $R = 0.073$, $R_w = 0.071$. Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{104}\text{H}_{88}\text{N}_{12}\text{Cu}_3\text{F}_{12}\text{O}_2\text{P}_8$, $M_r = 2204.33$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 28.552(2)$, $b = 15.777(4)$, $c = 25.298(2)$ Å, $\beta = 95.006(7)^\circ$, $V = 11352(1) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.290 \text{ g cm}^{-3}$, $T = -30$ °C, $2\theta_{\text{max}} = 51.3^\circ$, $R = 0.093$, $R_w = 0.135$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101742 and 107044“ (**1** bzw. **2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [4] a) S. Ernst, P. Hänel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1733–1738; b) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3442–3448; c) W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, P. Welkerling, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 118, 431–434.
- [5] K. Unoura, A. Iwase, H. Ogino, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 295, 385–392.
- [6] D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1940–1943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1840–1843.
- [7] a) A. Bianchi, K. Bowman-James, A. Garcia-España, *Supramolecular Chemistry of Anions*, VCH, New York, **1997**; b) P. D. Beer, D. Hesek, J. E. Kingston, D. K. Smith, S. E. Stokes, M. G. B. Drew, *Organometallics* **1995**, 14, 3288; c) P. D. Beer, A. R. Graydon, A. O. M. Johnson, D. K. Smith, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2112–2118; d) K. T. Holman, M. M. Halihan, S. S. Jurisson, J. L. Atwood, R. S. Burkhalter, A. R. Mitchell, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9567–9576; e) S. Kitagawa, M. Kondo, S. Kawata, S. Wada, M. Maekawa, M. Munakata, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1455–1465; f) J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1315–1318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1279–1281.
- [8] a) G. N. LaMar, J. W. D. Horrocks, R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York, **1973**; b) I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, **1986**.
- [9] Der Pseudo-Kontakt-Term $\delta_{\text{pseudo-con}}$ wird durch Gleichung (1) beschrieben, wobei β , k und S die übliche Bedeutung haben, R den Abstand zwischen einem paramagnetischen Zentrum und dem beobachteten Kern und θ den Winkel zwischen der Molekülhauptachse

$$\delta_{\text{pseudo-con}} = \beta^2 S(S+1)/9kTR^3(1-3\cos^2\theta)(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2). \quad (1)$$

und dem Vektor R angibt. Unter Verwendung der Steigung der Geraden, die durch Auftragen der chemischen Verschiebung von PP_6^- gegen T^{-1} erhalten wurde, und der anisotropen im EPR-Spektrum bei 5.4 K bestimmten g -Faktoren wurde R zu 3.31 Å berechnet.

- [10] In Benzol wurde PP_6^- ebenfalls gebunden ($\delta = -133.3$ bei Raumtemperatur), während die relativ scharfen, bei $\delta = -143.6$ zentrierten Signale in Aceton darauf hindeuten, daß die PP_6^- -Ionen in diesem Lösungsmittel abgespalten wurden und ungebunden vorliegen.
- [11] a) J. T. Rademacher, K. Kanakarajan, A. W. Czarnik, *Synthesis* **1994**, 378–379; b) K. Kanakarajan, A. W. Czarnik, *J. Heterocycl. Chem.*

1988, 25, 1869–1870; c) J. C. Beeson, L. J. Fitzgerald, J. C. Gallucci, R. E. Gerkin, J. T. Rademacher, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4621–4622.

[12] Das Reagens wurde bei Aldrich Chemical Co. erworben.

[13] a) P. Hemmerich, C. Sigwart, *Experientia* **1963**, 15, 448; b) G. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 90.

Aufbau durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltener Nanostrukturen aus 15 Komponenten

Katrina A. Jolliffe, Peter Timmerman* und
David N. Reinhoudt*

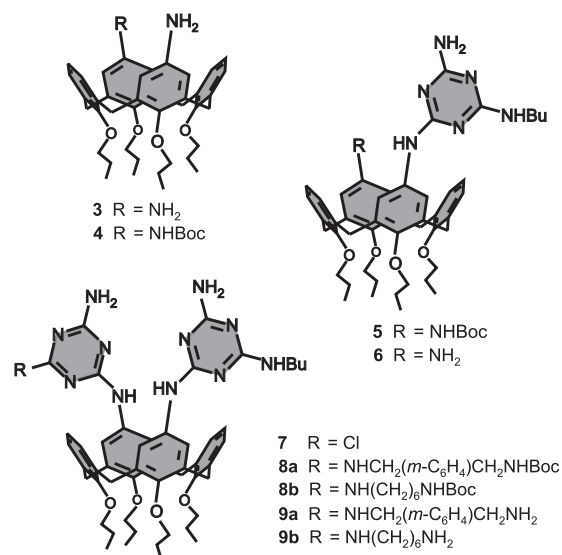
Das Design und die Synthese von Verbindungen, die alle notwendigen Informationen enthalten, um sich selbst spontan zu wohldefinierten, begrenzten Nanostrukturen zu organisieren, ist eine der größten Herausforderungen der supramolekularen Chemie.^[1, 2] Die starken koordinativen Bindungen und auch die weitaus schwächeren Wasserstoffbrücken sind geeignete Wechselwirkungen für einen solchen Aggregationsprozeß. Die reversible Bildung von Helicaten,^[3, 4] Gittern,^[5] Käfigen,^[6, 7] Metallodendrimeren,^[8] durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen Rosetten,^[9, 10] Tennisbällen,^[11] Kugeln,^[12] Dendrimeren,^[13, 14] Polymeren^[15] und anderen Architekturen^[16, 17] wurde in den letzten zehn Jahren realisiert. Die größte Schwierigkeit ist dabei die Kontrolle des Aggregationsprozesses, wobei die Komplexität der Struktur der Aggregate auch immer mehr zunimmt.^[18–20]

Wir haben bereits über die Bildung des Aggregats **1**₃·(DEB)₆ (DEB = 5,5-Diethylbarbitursäure) berichtet, das über 36 Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird.^[21] Gegenwärtig untersuchen wir die Bildung von supramolekularen Bibliotheken von Aggregaten, die durch nichtkovalente Bindungen zusammengehalten werden.^[22] Unser langfristiges Ziel ist dabei, sich selbstorganisierende Nanostrukturen mit Rezeptorstellen, die den natürlichen Antikörpern nachgeahmt sind, zu entwickeln.^[23] Hierfür haben wir die Aggregation von Tetramelamin-Derivaten **2** mit vier Äquivalenten DEB untersucht. In **2** sind zwei Calix[4]aren-Einheiten über eine flexible Brücke X kovalent verknüpft. Die Änderung der Größe und der chemischen Eigenschaften der Brücke X schafft eine chemische Vielfalt in dem sich ergebenden Hohlraum, der durch „chemische Evolution“ optimal an die Gastverbindung angepaßt werden kann.^[24]

Wir berichten hier über die erste Generation von solchen nichtkovalent aufgebauten Aggregaten **2**₃·(DEB)₁₂, die aus

15 verschiedenen Komponenten bestehen und über 72 Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden (Abbildung 1). Die Aggregate wurden durch ein- und zweidimensionale ¹H-NMR-Spektroskopie und Flugzeitmassenspektrometrie mit matrixunterstützter Laserdesorptionsionisierung (MALDI-TOF-MS) unter Verwendung der von uns entwickelten Ag⁺-Markierungstechnik^[25] charakterisiert.

Die Synthese der Tetramelamin-Derivate **2** umfaßt zehn Schritte und beginnt mit dem Calixaren-Diamin **3**. Die Einführung der *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-Schutzgruppe an **3** liefert das Carbamat **4**, und die anschließende Reaktion mit Cyanurchlorid, NH₃ und *n*-Butylamin führt zum Triazin **5**. Die Entfernung der Boc-Schutzgruppe und die weitere Reaktion mit Cyanurchlorid und NH₃ liefert das Chlortriazin **7**, das entweder mit einfach Boc-geschütztem *m*-Xylylendiamin zu **8a** oder mit einfach Boc-geschütztem 1,6-Hexylendiamin zu **8b** umgesetzt wird. Schließlich werden nach Entfernung der Boc-Gruppen und der Reaktion mit einer äquimolaren Menge an **7** die beiden Tetramelamine **2a** und **2b** in 26 % bzw. 32 % Gesamtausbeute erhalten.



In Anwesenheit von vier Äquivalenten DEB bilden die Tetramelamine **2a** und **2b** in Chloroform wohldefinierte Aggregate **2**₃·(DEB)₁₂. Eine ¹H-NMR-Titration der beiden Tetramelamine mit DEB bestätigte die 1:4-Zusammensetzung der Aggregate. Bei einem Verhältnis **2**/DEB = 1:4 sind alle Signale des Tetramelamins verschwunden, und die Spektren enthalten ausschließlich Signale für die Aggregate **2**₃·DEB₁₂ (Abbildung 2). Für das Aggregat **2a**₃·(DEB)₁₂ werden vier Singulets gleicher Intensität bei δ = 14.01, 13.83, 13.42 und 12.86 beobachtet, die paarweise die C(O)NHC(O)-Protonen (4 Sätze, insgesamt 24 Protonen) der Ebenen des Aggregats wiedergeben (siehe Abbildung 1). Die Singulets bei δ = 8.40 und 8.25 entsprechen den 12 ArNHAr-Protonen, und die Signale bei δ = 7.67 und 7.32 entsprechen den BuNHAr- bzw. den ArCH₂NHAr-Protonen. Durch Zugabe eines Überschusses an DEB verändert sich das ¹H-NMR-Spektrum des Aggregats nicht, bis auf ein zusätzliches breites Signal bei δ \approx 9 für freies DEB (Abbildung 3).

[*] Dr. P. Timmerman, Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. K. A. Jolliffe
Laboratory of Supramolecular Chemistry and Technology
University of Twente
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
Fax: (+31) 53-489-4645
E-mail: smct@ct.utwente.nl