

meso-Mythen: zur Konkurrenz der Bildung von helicalen und meso-[M₂L₃]-Clustern^{**}

Jide Xu, Tatjana N. Parac und Kenneth N. Raymond*

Metallhelicates sind die einfachsten supramolekularen Strukturen, die sich bei der Selbstorganisation von Metallzentren mit verbrückenden Liganden bilden.^[1, 2] Betrachtet man jedes Metallzentrum als Scheitelpunkt eines Polyeders, sind [M₂L₃]-Metallhelicates Strukturen mit zwei Scheitelpunkten. Gegenwärtig wird Bedeutung und Anwendungsbreite der supramolekularen Chemie von Metallkoordinationsverbindungen intensiv erforscht, besonders im Hinblick auf eine selektive Herstellung komplexerer Architekturen auf der Grundlage von Strukturen mit mehreren Scheitelpunkten.^[3]

Tripelhelicates mit der M₂L₃-Stöchiometrie können sich bilden, wenn verbrückende, zweifach zweizähnige Liganden zwei Metallzentren mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie binden. Dabei entstehen chirale (Λ - oder Δ -konfigurierte) Metallzentren.^[2] Im Fall einer mechanischen Kopplung der beiden Zentren lässt sich die Chiralität des einen Zentrums auf das andere übertragen, so daß sich ein homochirales ($\Lambda\Lambda$ - bzw. $\Delta\Delta$ -) Helicat bildet. In einem Fall wurde das Ausmaß dieser Kopplung gemessen.^[4] Der heterochirale ($\Lambda\Delta$ -) Komplex ist eine achirale meso-Form.^[5] Was ist die Ursache dafür, daß sich im einen Fall die helicale und im anderen die meso-Form bildet?

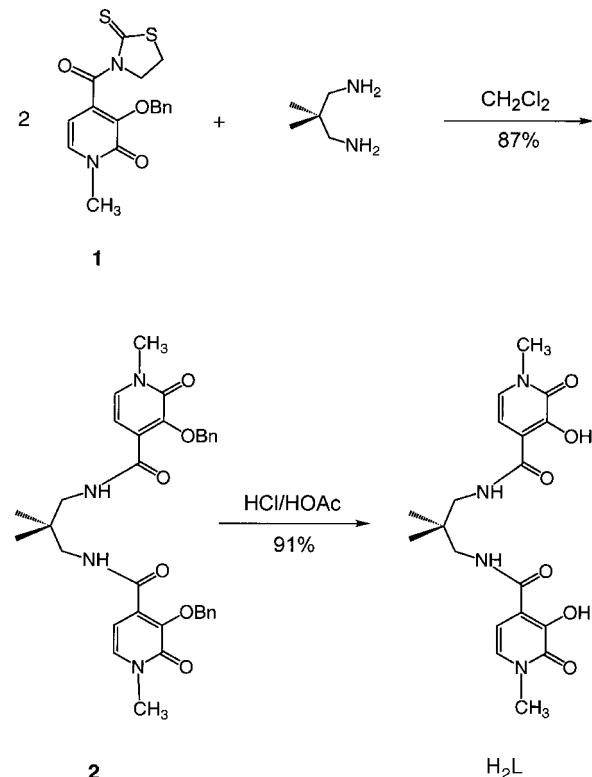
Es wurde bereits vorgeschlagen, daß die Länge des Alkyl-Spacers zwischen den beiden zweizähnigen chelatisierenden Einheiten des verbrückenden Liganden darüber entscheidet, ob der entstehende Komplex eine helicale oder eine meso-Struktur hat. Da die günstigste Konformation einer linearen Alkylkette eine Zickzack-Struktur ist, hat man vorgeschlagen, daß eine Kette mit einer geraden Zahl an Atomen eine Helix und eine mit einer ungeraden Zahl hingegen die meso-Struktur begünstigt.^[6] Eine alternative Hypothese wurde auf der Grundlage einer neueren Untersuchung aufgestellt, nach der ein enantiomerenreiner, vierzähniger Ligand auf der Basis von Brenzcatechin ausschließlich zur Bildung eines $\Lambda\Lambda$ -Tripelhelicates führt. Danach soll ein chirales Ligandengerüst die Bildung eines Helicats erzwingen, die Bildung eines meso-Komplexes sei hingegen benachteiligt.^[7] Mit der Beschreibung eines Beispiels, bei dem mit dem gleichen Liganden sowohl helicale als auch meso-Komplexe entstehen, widersprechen wir der Verallgemeinerung dieser Hypothese. Wir zeigen außerdem, daß in diesem Komplex die Bildung eines Wirt-Gast-Solvats die treibende Kraft für die Umwandlung des Mesocats in das Helicat ist.

[*] Prof. Dr. K. N. Raymond, Dr. J. Xu, Dr. T. N. Parac

Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Fax: (+1) 510-486-1460
E-mail: raymond@socrates.berkeley.edu

[**] Coordination Number Incommensurate Cluster Formation, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-9709621, INT-9603212) und von der NATO (SRG951516) gefördert. Wir danken Dr. Frederick J. Hollander für die Hilfe bei den Kristallstrukturbestimmungen und Dr. Stephane Petoud für seine Hilfe bei der Auswertung nach der verfeinerten Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Ebenso danken wir einem Gutachter für die Anregung, die Gleichgewichte eingehender zu analysieren. – 9. Mitteilung: Lit. [3h].

Der Bis-Hydroxypyridinon-Ligand H₂L wurde nach bekannten Synthesemethoden in einer Gesamtausbeute von 79 % hergestellt (Schema 1).^[8] Die beiden Methylgruppen des symmetrischen Spacers dienen als Sonden für die NMR-spektroskopische Strukturbestimmung der Metallkomplexe



Schema 1. Synthese des Liganden H₂L.

in Lösung. Im helicalen Komplex haben beide Metallzentren den gleichen Chiralitätssinn, und die beiden Methylgruppen sind aufgrund der C₂-Symmetrie äquivalent, im Fall des meso-Komplexes dagegen sind sie nicht symmetriäquivalent. Bemerkenswerterweise werden die NMR-Ergebnisse in Lösung durch die Einkristall-Strukturanalyse bestätigt. Danach ist im festen Zustand der [Al₂L₃]-Komplex ein Helicat, [Ga₂L₃] hingegen ein Mesocat. Die Kristallstrukturen des [Al₂L₃]^[9] und des [Ga₂L₃]-Komplexes^[10] (Abbildung 1) unterscheiden sich in markanter Weise: Im Helicat [Al₂L₃] beträgt der Abstand zwischen den beiden Metallzentren 7.13 Å, im Mesocat [Ga₂L₃] hingegen 9.74 Å; außerdem ist im Hohlraum des Helicats ein Wassermolekül eingeschlossen, während das Mesocat kein signifikantes Hohlvolumen aufweist und man dort auch kein eingeschlossenes Gastmolekül findet.

Das Wasser-Gastmolekül in [Al₂L₃] befindet sich im Zentrum des Helicats nahe (2.9–3.0 Å) den sechs Phenol-Sauerstoffdonoratomen der Liganden.^[11] Die Wirt-Gast-Wechselwirkung verkürzt den Abstand zwischen den beiden Al^{III}-Zentren und stabilisiert die Helicatstruktur. Bei der Synthese des [Al₂L₃]-Komplexes in Methanol mit ca. 1 % Wasser entsteht sogar ausschließlich die Helicatform;^[12] der helicale Wirt-Gast-Komplex ist das thermodynamisch bevorzugte Produkt.

Während [Ga₂L₃] im festen Zustand ausschließlich als meso-Form vorliegt, zeigen die ¹H-NMR-Spektren von

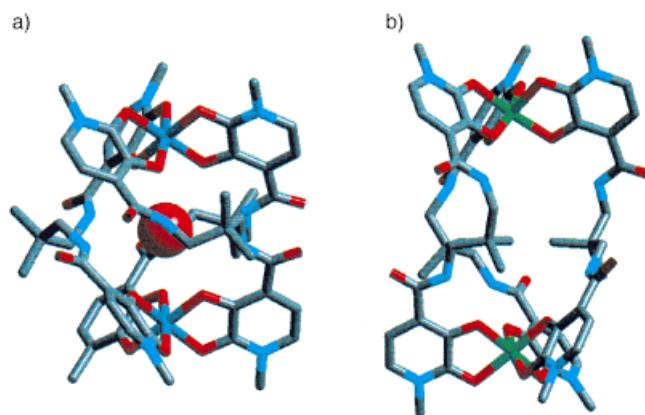


Abbildung 1. Kristallstrukturen von a) $\text{H}_2\text{O} \subset (\Delta\Delta, \Delta\Delta)[\text{Al}_2\text{L}_3]$ und b) $(\Delta\Delta)[\text{Ga}_2\text{L}_3]$ (Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen weggelassen). Im Hohlraum des Clusters des $[\text{Al}_2\text{L}_3]$ -Hetcats befindet sich ein Wassermolekül. Die rote Kugel stellt das Sauerstoffatom des Gastwasser- moleküls dar, die Drahtgerüste repräsentieren die Komplexe mit den C-Atomen in Grau, den N-Atomen in Dunkelblau, den O-Atomen in Rot, den Al-Atomen in Hellblau und den Ga-Atomen in Grün.

[Ga₂L₃] in [D₆]DMSO das Vorliegen der helicalen und der *meso*-Form. So werden die beiden Singuletts bei $\delta = 0.40$ und 0.85 den beiden diasterotopen Methylgruppen im *meso*-Komplex zugeordnet, ein zusätzliches Singulett bei $\delta = 0.50$ deutet darauf hin, daß in Lösung auch die helicale Form des Komplexes vorliegt. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren (Abbildung 2) zeigen das dynamische Verhalten des

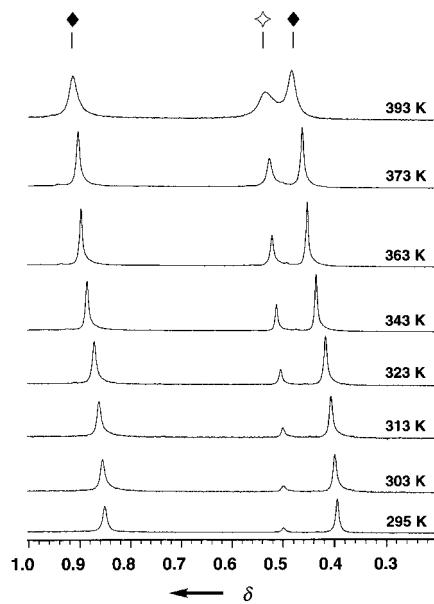


Abbildung 2. Temperaturabhängige NMR-Spektren von $[\text{Ga}_2\text{L}_3]$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (\blacklozenge : Signale der *meso*-Form, \lozenge : Signale der Helixform).

[Ga₂L₃]-Komplexe: Beim Übergang zu höheren Temperaturen nimmt der Anteil des Mesocats im Vergleich zu dem des Helicats ab, beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur erhält man wieder das ursprüngliche Verhältnis von *meso*- zu helicalem Komplex, was darauf hindeutet, daß diese beiden Strukturen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Die relativen Konzentrationen des [Ga₂L₃]-Mesocats und -Helicats wurden über die Integration der

Intensitäten ihrer Methylprotonensignale bestimmt.^[13, 14] Die Daten deuten auf zwei temperaturabhängige Gleichgewichte (Gl. 1a), wovon eines in erster Ordnung von der D₂O-Konzentration abhängt. Wir interpretieren dies so, daß der Helicatkomplex entweder Wasser oder DMSO als Gastmolekül G einschließt.



$$K = \frac{[\text{Helicat}]}{[\text{Mesocat}][\text{G}]} \quad (1\text{b})$$

Für $G = \text{DMSO}$ sei die nach Gleichung (1b) gegebene Gleichgewichtskonstante K_{DMSO} genannt und für $G = \text{D}_2\text{O}$ K_{Wasser} . Das Verhältnis von Helicat zu Mesocat ist in Abbildung 3 als Funktion der D_2O -Konzentration und der Temperatur aufgetragen. Da es nach dem Modell zwei

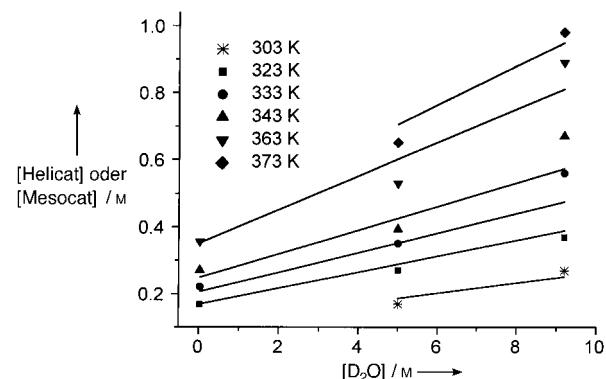


Abbildung 3. Auftragung des Helicat/Mesocat-Verhältnisses für $[\text{Ga}_2\text{L}_3]$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ als Funktion der Temperatur und der D_2O -Konzentration. Es gibt zwei temperaturabhängige Gleichgewichte, eines ist von der D_2O -Konzentration abhängig, das andere nicht. Beide beruhen auf der Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes aus dem Helicat.

Gleichgewichtskonstanten, K_{DMSO} und K_{Wasser} , gibt, ist das System durch vier thermodynamische Größen, ΔH_{DMSO} , ΔH_{Wasser} , ΔS_{DMSO} und ΔS_{Wasser} , definiert. Eine Auswertung des Helicat/Mesocat-Verhältnisses nach der Methode der gewichteten kleinsten Fehlerquadrate^[14] nach Gleichung (2)

$$\frac{[\text{Helicat}]}{[\text{Mesocat}]} = \frac{[\text{DMSO}]}{[\text{D}_2\text{O}]} e^{-(\Delta H_{\text{DMSO}}/RT + \Delta S_{\text{DMSO}}/R)} + \frac{[\text{D}_2\text{O}]}{[\text{DMSO}]} e^{-(\Delta H_{\text{Wasser}}/RT + \Delta S_{\text{Wasser}}/R)} \quad (2)$$

liefert folgende Werte: $\Delta H_{\text{DMSO}} = 18(3) \text{ kJ}$, $\Delta S_{\text{DMSO}} = 19(9) \text{ J K}^{-1}$, $\Delta H_{\text{Wasser}} = 18(3) \text{ kJ}$, $\Delta S_{\text{Wasser}} = 25(9) \text{ JK}^{-1}$. Die Geraden in Abbildung 3 sind mit diesen Parametern berechnet. Wie bei anderen Wirt-Gast-Wechselwirkungen^[3f] ist auch der hier beschriebene Prozeß entropiegetrieben. Das relativ niedrige Helicat/Mesocat-Verhältnis in DMSO liegt nach unserer Interpretation daran, daß das große Gastmolekül nur schlecht in den Hohlraum des Wirts hineinpaßt.

Die temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des $[\text{Al}_2\text{L}_3]$ -Komplexes in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zeigen ebenfalls ein dynamisches Verhalten, der Prozeß ist allerdings merklich langsamer als beim entsprechenden $[\text{Ga}_2\text{L}_3]$ -Komplex. Aus dem Singulett bei $\delta = 0.39$ für die beiden äquivalenten Methylgruppen im Helicat werden langsam zwei Singulets bei $\delta = 0.36$ und 0.82 für die beiden diastereotopen, nichtäquivalenten Methylgrup-

pen im Mesocat. Bei Raumtemperatur ist diese Umwandlung sehr langsam und erfordert bis zum Erreichen des Gleichgewichts ungefähr zehn Tage. Abbildung 4 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Al}_2\text{L}_3]$ -Helicats in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ unmittelbar nach dem Lösen (a) und nach zehn Tagen in Lösung (b). Nach dieser Zeit erkennt man neben den Signalen des Helicats einen neuen Satz von Signalen für das Mesocat. Bei 295 K beträgt das Helicat/Mesocat-Verhältnis 0.62:1.

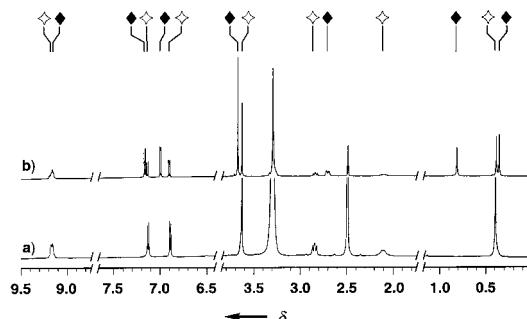


Abbildung 4. ^1H -NMR-Spektren der $[\text{Al}_2\text{L}_3]$ -Helix in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ direkt nach dem Lösen (a) und nach 10 d in Lösung (b) (◆: Signale der meso-Form, ◇: Signale der Helixform).

Die Helicat/Mesocat-Isomerisierung erfordert lediglich an einem Metallzentrum eine Inversion. Wir haben bereits früher gezeigt, daß die Inversion von Ga^{III} -Brenzcatechaminid-Helicaten bezüglich der NMR-Zeitskala schnell ist und über eine intramolekulare Bailar-Verdrillung erfolgt.^[4] Im allgemeinen verläuft die Koordinationsisomerisierung von einkernigen Al^{III} - und Ga^{III} -Komplexen nach dem gleichen Mechanismus.^[15] Wir nehmen daher an, daß eine Inversion des $[\text{Al}_2\text{L}_3]$ -Helicats ebenfalls über eine intramolekulare Bailar-Verdrillung abläuft. Es ist auch bekannt, daß die Geschwindigkeiten für die Umlagerung von Ga^{III} -Tris-Chelaten durchwegs schneller sind als die der entsprechenden Al^{III} -Komplexe. Die meisten Ga^{III} -Komplexe erreichen die Grenze des NMR-spektroskopisch schnellen Austauschs bereits unterhalb von 273 K, die schnelle Inversion der Al^{III} -Komplexe erfordert hingegen in einigen Fällen Temperaturen von bis zu 373 K.^[16] So stellt sich das Gleichgewicht zwischen $[\text{Al}_2\text{L}_3]$ -Helicat und -Mesocat bei 333 K innerhalb weniger Minuten ein.

Der Ligand H_2L bildet sowohl helicale als auch *meso*-Komplexe: Der $[\text{Ga}_2\text{L}_3]$ -Komplex kristallisiert als Mesocat, der $[\text{Al}_2\text{L}_3]$ -Komplex als Helicathhydrat. Bei beiden Komplexen liegen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ Helicat und Mesocat im Gleichgewicht vor, in dem das Mesocat enthalpisch begünstigt ist. Die Helicatstruktur wird durch die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes (Einschluß von Lösungsmittel) merklich stabilisiert. Die Inversion am Metallzentrum verläuft im Ga - und im Al -Komplex nach einem nichtdissoziativen Mechanismus ab.^[17] Um den Grad der mechanischen Kopplung der beiden Metallzentren quantitativ vorauszusagen, die den Anteil an homochiralem (Helicat) und heterochiralem Komplex (Mesocat) bestimmt, werden in aller Regel umfassende Molecular-Modeling-Studien nötig sein. Allerdings kann die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen, wie hier im großen Hohlraum des Helicatkomplexes, das so vorhergesagte Gleichgewicht in Richtung der an sich weniger stabilen Struktur verschieben.

Experimentelles

Allgemeines: Alle NMR-Spektren wurden mit einem 500-MHz-Bruker-DRX-500-Spektrometer aufgenommen (TMS als Standard). Alle Verbindungen wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert.

2: Zu einer Lösung von 3-Benzylxy-4-(2-thioxothiazolidin-1-yl)carbonyl-2(1H)-pyridin^[8] **1** (1.44 g, 4 mmol) in CH_2Cl_2 wurde reines 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin (184 mg, 1.8 mmol) gegeben. Diese Mischung wurde ca. 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand Flash-chromatographisch (SiO_2 , Elutionsmittel CH_2Cl_2 mit 2–6% CH_3OH) gereinigt, dabei erhielt man **2** als weißen Schaum (0.92 g, 87%). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.876 (s, 6 H), 3.127 (d, br., 4 H), 3.565 (s, 6 H), 5.301 (s, 4 H), 6.507 (dd, 2 H), 7.135 (d, 2 H), 7.246 (d, 2 H), 7.21–7.50 (m, 6 H), 7.850 (t, 2 H, J = 6.6 Hz); ^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 23.0, 36.2, 37.5, 46.4, 74.1, 104.7, 128.4, 128.7, 130.5, 131.8, 136.2, 146.0, 159.4, 163.7.

H_2L : Eine Lösung von **2** (587 mg, 1 mmol) in einer 1:1-Mischung aus 12 M HCl und Eisessig (20 mL) wurde 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat eingeeckt. Der beigegebene Rückstand wurde aus Methanol/Diethylether umkristallisiert, wobei H_2L als weißes Pulver in 91 % Ausbeute erhalten wurde. ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.88 (s, 6 H), 3.17 (d, J = 6.3 Hz, 4 H), 5.6 (s, 6 H), 6.53 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, ArH), 7.21 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, ArH), 8.53 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, NH), 11.40 (s, 2 H, Phenol-OH); ^{13}C -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 23.30, 36.84, 36.85, 46.10, 102.87, 117.65, 127.84, 147.17, 158.09, 165.70; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (422.445): C 54.02, H 6.20, N 13.26; gef.: C 54.14, H 6.11, N 12.99.

$[\text{Al}_2\text{L}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Eine Lösung von Aluminiumaceylacetonat $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ (0.1 mmol) in CH_3OH wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.16 mmol H_2L in CH_3OH gegeben. Die entstehende Mischung wurde in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß ca. 14 h erhitzt. Dabei fiel ein beigegebener, mikrokristalliner Feststoff aus, der abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde (Ausbeute 87%). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.476 (s, 18 H), 2.115 (d, 2J = 14 Hz, 6 H), 3.041 (dd, 2J = 14, 3J = 10 Hz, 6 H), 3.683 (s, 18 H), 6.774 (d, J = 7.2 Hz, 6 H, ArH), 7.164 (d, J = 7.2 Hz, 6 H, ArH), 9.311 (d, J = 10 Hz, 6 H, NH); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{Al}_2\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 52.05, H 5.51, N 12.78; gef.: C 51.84, H 5.61, N 12.52. Für Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle von $[\text{Al}_2\text{L}_3] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ erhielt man durch Diffusion von Cyclohexan in eine Lösung des Komplexes in einer 3:1-Mischung aus Chloroform und wasserhaltigem Methanol (ca. 1% Wasser).

$[\text{Ga}_2\text{L}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Dieser Komplex wurde wie für $[\text{Al}_2\text{L}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beschrieben und mit $[\text{Ga}(\text{acac})_3]$ statt $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ hergestellt, isoliert und gereinigt (Ausbeute 81%). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.529 (s, 9 H), 1.002 (s, 9 H), 2.938 (d, 2J = 14 Hz, 6 H), 3.577 (dd, 2J = 14, 3J = 7 Hz, 6 H), 3.757 (s, 18 H), 6.743 (d, J = 7.2 Hz, 6 H, ArH), 7.284 (d, J = 7.2 Hz, 6 H, ArH), 9.294 (s, br., 6 H, NH); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{Ga}_2\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 50.16, H 5.02, N 12.32; gef.: C 49.94, H 5.16, N 12.12. Für Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle von $[\text{Ga}_2\text{L}_3] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{12}$ erhielt man durch Diffusion von Cyclohexan in eine Lösung des Komplexes in einer 3:1-Mischung aus Chloroform und wasserhaltigem Methanol (ca. 1% Wasser).

Eingegangen am 8. Februar,
veränderte Fassung am 9. Juli 1999 [Z13007]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2878–2882

Stichwörter: Helicate • Mesocat • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

[1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.

[2] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005–2062.

[3] a) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185, zit. Lit.; b) T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1084;

- c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1440; d) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1837; e) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1840; f) T. N. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8003; g) R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1317*; h) X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, R. E. Powers, K. N. Raymond, E. H. Wang, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1303.
- [4] a) B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221; b) M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5179.
- [5] Da eine Helix per Definition chiral ist, ist der Begriff „meso-Helicat“ ein Widerspruch in sich (Oxymoron), den wir darum nicht benutzen. Statt dessen sprechen wir von „meso-Komplex“ oder „Mesocat“.
- [6] a) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2134; b) M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 615.
- [7] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996.
- [8] J. Xu, K. N. Raymond, P. W. Durbin, B. Kullgren, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2606.
- [9] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Al}_2\text{L}_3] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ ($\text{Al}_2\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{18} \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$): $M_r = 1736.36$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 17.2348(1)$, $b = 20.7011(3)$, $c = 21.4044(3)$ Å, $\beta = 91.742(1)$ °, $V = 7633.1(1)$ Å³, $Z = 4$, $T = 132$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.305$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.317$ mm⁻¹, $F(000) = 3112.00$. Kristallabmessungen $0.30 \times 0.25 \times 0.17$ mm³. Datensammlung mit einem Siemens-SMART-Diffraktometer, ausgerüstet mit einem CCD-Flächendetektor ($\theta = 46.5$ °), ω -Scans, Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Von den gemessenen 15974 Reflexen waren 5458 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.026$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXL-97) und gegen F^2 verfeinert. Lorentz- und Polarisationskorrektur, Korrektur für anomale Dispersion, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm XPREP (Ellipsoid-Modell, $T_{\text{max.}} = 0.909$, $T_{\text{min.}} = 0.847$). Alle Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme derer des ungeordneten Lösungsmittels (Chloroform und Cyclohexan), wurden anisotrop verfeinert. Den H-Atomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen. $R_1 = 0.0526$, $wR_2 = 0.1361$ für 5458 Reflexe ($I > 2.00\sigma(I)$) mit 526 Parametern; max./min. Restelektronendichte $+0.433/-0.375$ e Å⁻³ [10b].
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ga}_6\text{L}_3] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{12}$ ($\text{Ga}_2\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{18} \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{12}$): $M_r = 1930.36$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 13.6579(2)$, $b = 17.1346(3)$, $c = 18.5746(1)$ Å, $\alpha = 81.992(1)$, $\beta = 78.198(1)$, $\gamma = 78.201(1)$ °, $V = 4143.47(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.581$ g cm⁻³, $T = 143$ K, $F(000) = 2028.00$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.114$ mm⁻¹. Kristallabmessungen $0.30 \times 0.25 \times 0.10$ mm³. Datensammlung mit einem Siemens-SMART-Diffraktometer, ausgerüstet mit einem CCD-Flächendetektor ($\theta = 46.5$ °), ω -Scans, Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Von den 17438 gemessenen Reflexen waren 11616 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.024$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXL-97) und gegen F^2 verfeinert. Lorentz- und Polarisationskorrektur, Korrektur für anomale Dispersion, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm XPREP (Ellipsoid-Modell, $T_{\text{max.}} = 0.868$, $T_{\text{min.}} = 0.757$). Alle Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme derer des ungeordneten Lösungsmittels (Chloroform und Cyclohexan), wurden anisotrop verfeinert. Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen. $R_1 = 0.0599$, $wR_2 = 0.1557$ für 11596 Reflexe ($I > 2.00\sigma(I)$) mit 1066 Parametern; max./min. Restelektronendichte $+0.878/-1.123$ e Å⁻³. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-118969 und -118970 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] Die Abstände zwischen dem Sauerstoffatom des eingeschlossenen Wassermoleküls und den sechs endohedralen Sauerstoffatomen der

bindenden Hydroxypyridinonat-Einheiten in $[\text{Al}_2\text{L}_3]$ betragen 2.905(6), 2.905(6), 2.915(3), 2.915(3), 2.996(6) und 2.996(6) Å.

[12] Ein Anteil von 1% H₂O in einer [D₆]DMSO-Lösung entspricht einer Konzentration von ca. 0.5 M, im Vergleich zur Komplexkonzentration liegt Wasser also in großem Überschuss vor. Der hydratisierte Komplex, der ein Molekül Wasser als Gast benötigt, kann sich in dieser wasserhaltigen [D₆]DMSO-Lösung leicht bilden.

[13] Das Helicat/Mesocat-Verhältnis im Gleichgewicht wurde über die Integration der ¹H-NMR-Signale (500 MHz) einer 1.0 mM Lösung der [M₂L₃]-Komplexe in [D₆]DMSO bestimmt.

[14] Durch nichtlineare Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde die Funktion (3) minimiert. Dabei waren $w_i =$

$$R = \sum_{i=1}^n w_i (y_{\text{beob.}} - y_{\text{ber.}})_i^2 \quad (3)$$

$1/\sigma_i^2 = (1/0.06 y_i)^2$ und $y_{\text{ber.}} = K_{\text{DMSO}}[\text{DMSO}] + K_{\text{Wasser}}[\text{D}_2\text{O}]$. K_{DMSO} und K_{Wasser} sind, wie oben beschrieben, Funktionen der entsprechenden Größen ΔH und ΔS . Der gewichtete R_w -Faktor, der dem Ausdruck $[R/(\sum w_i y_{\text{beob.}}^2)]^{1/2}$ entspricht, beträgt 0.0855. Die angegebenen Standardabweichungen stammen aus der Varianz-Kovarianz-Matrix.

[15] a) R. C. Fay, T. S. Piper, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 348; b) J. R. Hutchison, J. G. Gordon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1004.

[16] S. S. Eaton, G. R. Eaton, R. H. Holm, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1116.

[17] Wenn man den [M₂L₃]-Komplex in Gegenwart des Liganden im Überschuss erhitzt, findet, wie ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, kein Austausch zwischen freiem und gebundenem Ligand statt.

Selbstaufbau eines dreidimensionalen $[\text{Ga}_6(\text{L}^2)_6]$ -„Zylinders“**

Darren W. Johnson, Jide Xu, Rolf W. Saalfrank* und Kenneth N. Raymond*

Zahlreiche, attraktive Beispiele für supramolekulare, hochsymmetrische Metall-Ligand-Cluster sind bekannt.^[1-5] Typisch für sie ist, daß sie aus zweizählig-symmetrischen Liganden und sorgfältig ausgewählten Metallionen durch Selbstaufbau entstehen. Dagegen gibt es weit weniger Beispiele für T -symmetrische $[\text{M}_x\text{L}_y]$ -Cluster, die einen dreizählig-symmetrischen Liganden enthalten.^[6-10] $[\text{M}_6\text{L}_6]$ -Ringe und

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Fax: (+49) 9131-852-1155

Prof. Dr. K. N. Raymond, D. W. Johnson, Dr. J. Xu
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Fax: (+1) 510-486-1460
E-mail: raymond@socrates.berkeley.edu

[**] Coordination Number Incommensurate Cluster Formation, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-9709621; INT-9603212) und von der NATO (SRG951516) gefördert. Wir danken Dr. F. J. Hollander und Dr. D. L. Caulder für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse, Dr. A. J. Terpin für hilfreiche Diskussionen und Prof. C. Brückner für seine Unterstützung bei den Molecular-modeling-Studien. – 11. Mitteilung: Lit. [30].

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.