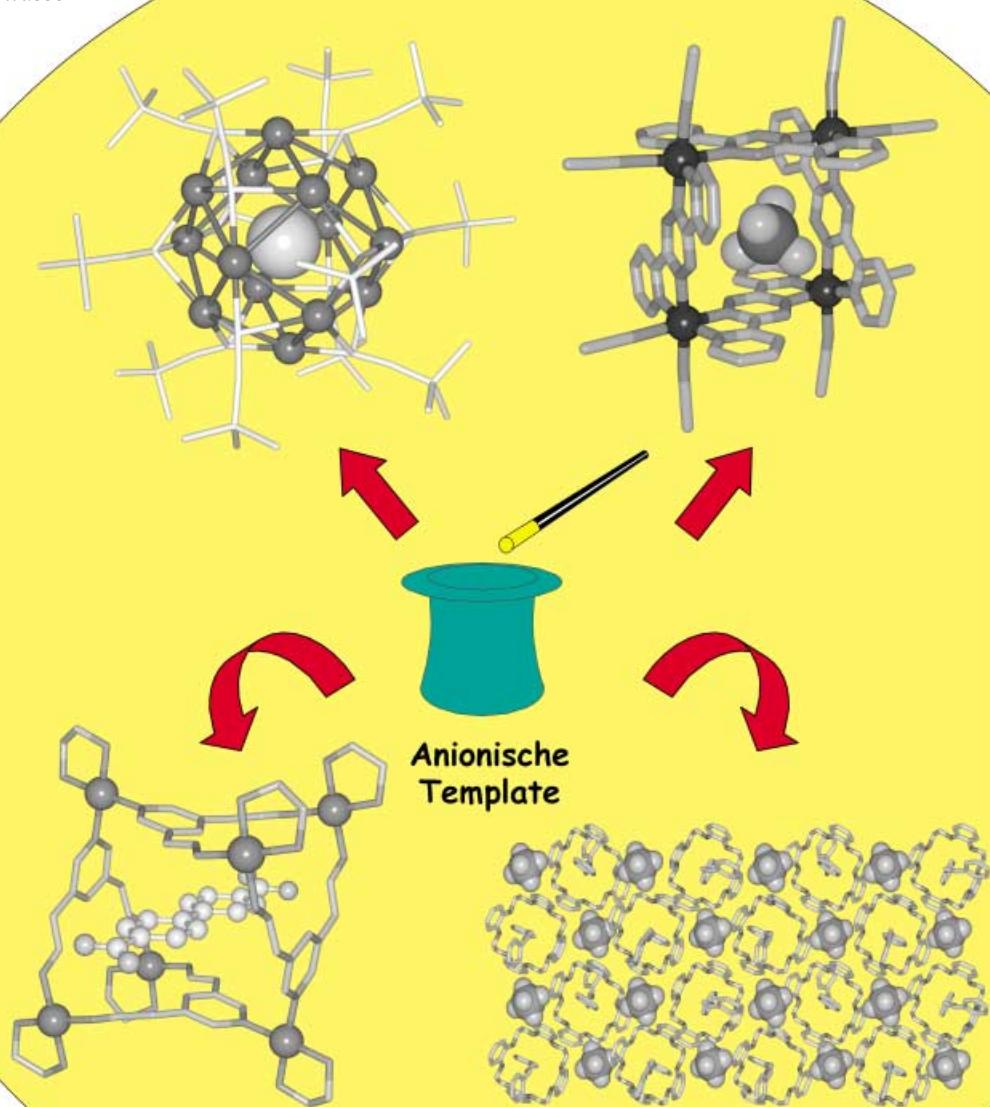


**Reaktionssteuerung durch Anionen****Synthesen mit anionischen Templanten**

Ramón Vilar\*

**Stichwörter:**

Aggregation · Anionen ·  
Supramolekulare Chemie ·  
Templatsynthesen · Wasser-  
stoffbrücken



*Im Unterschied zu den gut untersuchten templatgesteuerten Synthesen mit kationischen und neutralen Templanten sind nur wenige Beispiele von Synthesen mit anionischen Templanten bekannt. Dies wurde einigen der intrinsischen Eigenschaften der Anionen wie der diffusen Elektronenhülle, der Empfindlichkeit gegen pH-Änderungen und ihrer relativ hohen Freien Solvationsenergien zugeschrieben. Allerdings zeigt die zunehmende Zahl von Aggregaten, die mit anionischen Templanten erhalten und im Laufe der letzten Jahre beschrieben wurden, dass diese Einschränkungen nicht so entscheidend sind wie zunächst gedacht. Dieser Aufsatz fasst die wichtigsten Ergebnisse im Bereich anionengesteuerter Templatreaktionen zur Synthese einer breiten Vielfalt anorganischer und organischer Aggregate (z. B. Makrocyclen, Käfige, Helicate, Rotaxane und kontinuierliche Strukturen) zusammen. Ziel ist es, einen Anstoß zu weitergehenden Forschungen in dieser jungen Teildisziplin der Supramolekularen Chemie zu geben.*

## 1. Einleitung

Während der vergangenen zwei Jahrzehnte lieferte die Supramolekulare Chemie wichtige Beiträge zur Entwicklung von Strategien zur Synthese von komplexen molekularen Architekturen wie molekularen Käfigen, Helicates, Rotaxanen und Catenanen. Einer dieser Ansätze zur Herstellung von komplexen Aggregaten beruht auf der Verwendung chemischer Template, die nach Busch folgendermaßen definiert sind: „*A chemical template organizes an assembly of atoms, with respect to one or more geometric loci, in order to achieve a particular linking of atoms*“.<sup>[1]</sup> Falls mehrere Möglichkeiten zur Verknüpfung einer Gruppe molekularer Bausteine existieren, dann liefert das Templat den „Bauplan“ zur Bildung eines einzigen Produkts. Mit einem anderen Templat kann eine andere Anordnung der Bausteine und die Bildung eines anderen Produkts erwartet werden. Anschließend an die templatgesteuerte Bildung der Aggregate lässt sich das Templat optional unter Freisetzung des templatfreien Produkts entfernen. Dieser Schritt ist nicht möglich, wenn das Templat ein integraler Bestandteil des Produkts ist. In diesem Aufsatz fassen wir jede Spezies als Templat (als „steuerndes Agens“) auf, die eine Gruppe von Atomen oder Molekülen (durch nichtkovalente Wechselwirkungen) zur Ausbildung spezifischer Bindungen anordnet und anschließend aus dem Endprodukt entweder entfernt wird oder durch supramolekulare Wechselwirkungen als integraler Bestandteil des Produkts vorliegt.

Wie an anderer Stelle beschrieben wurde,<sup>[2]</sup> existieren zwei Arten von Templatsteuerung: die thermodynamische und die kinetische. Im thermodynamisch kontrollierten Fall bindet das Templat an eines der Produkte, die in einem spezifischen Gleichgewicht vorliegen; auf diese Weise wird das Gleichgewicht in Richtung dieses Produkts verschoben, das folglich in hoher Ausbeute erhalten wird. Im kinetisch kontrollierten Fall ist die Templatwirkung irreversibel und beruht auf der Stabilisierung der Übergangszustände, die zu dem gewünschten Produkt führen. Das Templat kann temporär wirken (eventuell sogar katalytisch) oder permanent

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1499
2. Anionengesteuerte Synthese diskreter Aggregate	1500
3. Synthese von Polymeren und Netzwerken mit anionischen Templanten	1509
4. Zusammenfassung und Ausblick	1513

(falls es ein integraler Bestandteil des Endproduktes ist). Bei kinetisch kontrollierten Reaktionen verbleibt das Templat in vielen Fällen an das Endprodukt gebunden und steuert die Reaktion somit nicht nur kinetisch, sondern auch thermodynamisch. In der Praxis lässt sich oft nur schwer entscheiden, ob kinetische oder thermodynamische Kontrolle vorliegt.

Anders als kationische und neutrale Template<sup>[3,4]</sup> wurden anionische Template in der Synthesechemie bislang eher selten genutzt. Zwar wurden erste Beispiele bereits Ende der 80er Jahre beschrieben, die eigentliche Entwicklung dieses Bereichs begann aber erst ab Mitte der 90er. Dass Synthesen mit anionischen Templanten relativ unbekannt sind, wurde einigen der intrinsischen Eigenschaften der Anionen wie der diffusen Elektronenhülle, der Empfindlichkeit gegen pH-Änderungen und ihrer hohen Freien Solvationsenergien zugeschrieben.<sup>[5]</sup> Allerdings zeigt die zunehmende Zahl von Aggregaten, die mit anionischen Templanten erhalten und im Laufe der letzten Jahre beschrieben wurden, dass diese Einschränkungen nicht so entscheidend sind wie zunächst gedacht. Neben ihrer Bedeutung für die Synthesechemie spielen anionische Template in einigen biologischen Prozessen, z. B. bei der Proteinfaltung, eine Rolle.<sup>[6]</sup>

In diesem Aufsatz soll das große Potenzial anionischer Template in der Synthesechemie herausgestellt werden, verbunden mit der Hoffnung, Anregungen für das Design und die Synthese von Aggregaten mithilfe anionischer Template zu geben. Einige der hier vorgestellten Arbeiten wurden bereits von Beer und Gale in Übersichten zur Supramolekularen Chemie mit Anionen behandelt.<sup>[7–9]</sup>

[\*] Dr. R. Vilar  
Department of Chemistry  
Imperial College of Science, Technology and Medicine  
South Kensington, London SW7 2AY (Großbritannien)  
Fax: (+44) 20-7594-5804  
E-mail: r.vilar@ic.ac.uk

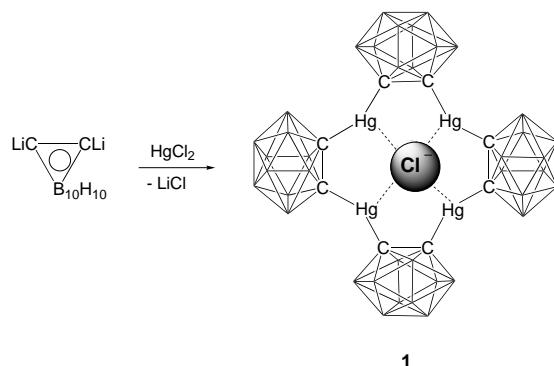
## 2. Anionengesteuerte Synthese diskreter Aggregate

In einer beliebigen templatgesteuerten Reaktion werden Größe und Gestalt der steuernden Anionen die Hauptfaktoren sein, die die Struktur und die Art der Verknüpfung im Endprodukt bestimmen. In den folgenden Abschnitten sollen die Gemeinsamkeiten unterschiedlicher Aggregate aufgezeigt werden, die mit dem gleichen anionischen Templat entstanden sind. Wir konzentrieren uns dabei zunächst auf diskrete Moleküle wie Makrocyclen, Käfige, Helicate und Rotaxane (kontinuierliche Strukturen werden im Abschnitt 3 behandelt).

### 2.1. Halogenide

Wie gezeigt werden konnte, steuern die sphärischen Halogenidionen die Bildung eines breiten Spektrums von organischen und metallorganischen molekularen Aggregaten. Als einatomige, kugelsymmetrische Spezies mit variabler Größe (von 1.33 Å für Fluorid bis 2.20 Å für Iodid<sup>[5]</sup>) kommen diese Anionen als vielseitige Template infrage.

Halogenide können die Synthese verschiedener Metallamakrocyclen sehr effektiv steuern. Hawthorne et al. beschrieben 1991 das Beispiel einer solchen Verbindung, das vierkernige [12]Mercuracarborand-4 (**1**) (Schema 1).<sup>[10]</sup> Die Synthese von **1** gelang durch Umsetzen von 1,2-Dilithiocar-



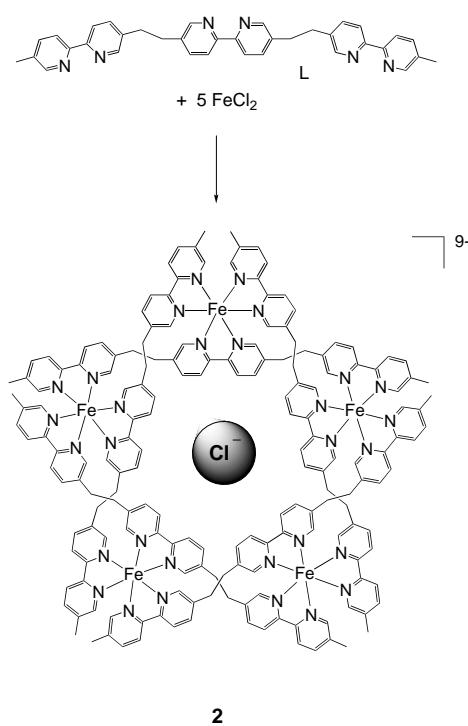
**Schema 1.** Synthese des vierkernigen [12]Mercuracarborands-4 (**1**) mit einem Chloridion als Templat.<sup>[10]</sup>



Ramón Vilar, geboren 1969 in Mexiko-Stadt, studierte Chemie an der Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ab 1993 beschäftigte er sich als Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. D. M. P. Mingos am Londoner Imperial College mit Pd-Clusterverbindungen. Nach seiner Promotion war er dort zunächst Postdoc und ist jetzt Lecturer. Sein gegenwärtiges Forschungsinteresse umfasst verschiedene Aspekte der Supramolekularen Chemie (mit Schwerpunkt auf der Entwicklung von Metallarezeptoren für anionische Verbindungen) und die Entwicklung metallhaltiger Verbindungen für biomedizinische Anwendungen.

boran mit Quecksilber(II)-Salz in Gegenwart von Chloridionen. In Gegenwart anderer Anionen wie Acetat werden dagegen bevorzugt acyclische Verbindungen gebildet. Mit einem Anion mit größerem Kugelradius wie Iodid bildet sich eine zu **1** analoge Verbindung, allerdings befindet sich das Anion in diesem Komplex nicht genau im Zentrum des Makrocyclus, sondern 1.25 Å über dem von den Quecksilberzentren gebildeten Quadrat. In der Folge wurden Halogenide zur Synthese einer Reihe von Metallamakrocyclen eingesetzt, die trotz ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung wichtige strukturelle Gemeinsamkeiten aufweisen.

Lehn et al. berichteten über fünf- und sechskernige ringförmige metallhaltige Helicate, die mit Halogenid-Templaten hergestellt wurden (Schema 2).<sup>[11]</sup> Es wurde nachge-



**Schema 2.** Aufbau des ringförmigen Helicates **2** aus fünf Tris(bipyridin)-Strängen und fünf Äquivalenten FeCl<sub>2</sub> mit einem Chloridion als Templat.<sup>[11]</sup>

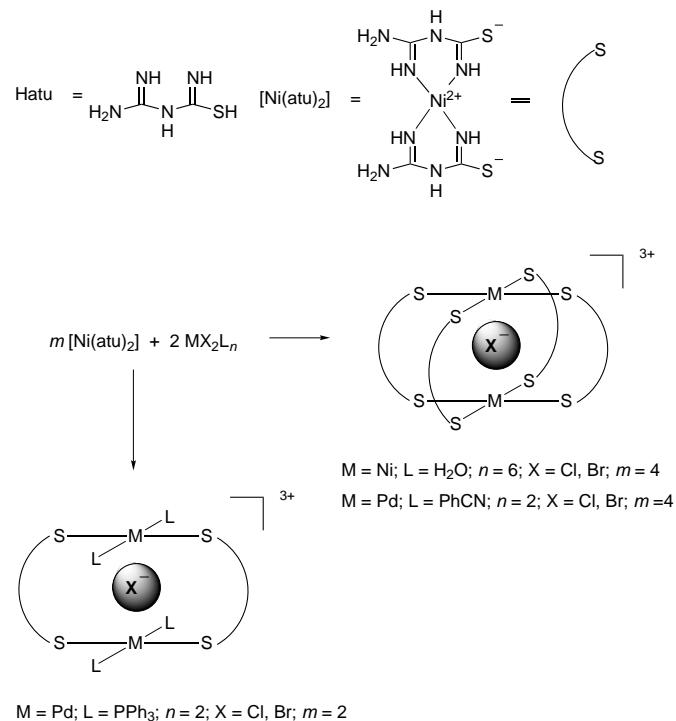
wiesen, dass die Aggregatbildung aus Eisen(II)-Salzen und einem Tris(bipyridin)-Liganden (**L**) sehr spezifisch vom verwendeten Anionentyp abhängt. Mit FeCl<sub>2</sub> bildet sich das fünfkernige ringförmige Helicat  $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$  (**2**) in hoher Ausbeute, in Gegenwart von Bromid hingegen erhält man eine Mischung aus fünf- und sechskernigen Helicaten und mit Sulfat entsteht ausschließlich das sechskernige Helicat  $[\text{Fe}_6\text{L}_6(\text{SO}_4)]^{10+}$  (**3**).

In weiteren Untersuchungen konnten die Autoren<sup>[11c]</sup> zeigen, dass sich bei der Reaktion mit FeCl<sub>2</sub> (und ebenso mit NiCl<sub>2</sub>) zuerst ein lineares Helicat bildet (das kinetisch kontrollierte Produkt), das sich allmählich in das thermodynamisch stabile Produkt, das ringförmige  $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$  (**2**), umwandelt. Die Charakterisierung der Struktur ergab, dass **2**

eine ringförmige Doppelhelix mit einem Innenradius von 1.75 Å bildet. Das Chloridion, das einen Ionenradius von 1.80 Å aufweist, passt somit gut in den Hohlraum dieses makrocyclischen Aggregats. Interessanterweise hat das von Hawthorne et al. hergestellte Mercuracarboran **1** einen ähnlichen Innenradius von 1.73 Å. Dieses Beispiel belegt eindrucksvoll, welche Bedeutung die strukturellen Parameter des Templaats für die Größe und Geometrie des gebildeten Aggregats haben.

Zheng et al. beschrieben kürzlich die Synthese einer Reihe von Metallamakrocyclen aus mehrkernigen Lanthanoidkomplexen und mit Halogeniden als Template<sup>[12]</sup> durch Tyrosin-gesteuerte Hydrolyse von Lanthanoidperchloraten in Gegenwart bestimmter Halogenide. Die 15-kernigen Komplexe mit der stöchiometrischen Grundformel  $[\text{Ln}_{15}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_5\text{-X})]^{24+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Ln} = \text{Eu, Nd, Gd, Pr, Eu}$ ) bilden sich bei Chlorid- oder Bromidzusatz (Abbildung 1). Sie lassen sich als Fünfecke beschreiben, die durch Anordnung von fünf Einheiten des cubanförmigen  $[\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{8+}$  entstehen (wobei das entsprechende Halogenid als Templat fungiert). Die Abstände zwischen den eingeschlossenen Halogenidionen und den Metallzentren sind größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Anion und Metall, was auf das Vorliegen von elektrostatischen Wechselwirkungen zurückgeführt wird. Im Unterschied dazu erhält man mit Iodid als Templat zwölfkernige Lanthanoidaggregate der stöchiometrischen Grundformel  $[\text{Ln}_{12}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{I})_2]^{18+}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy, Er}$ ), die eine quadratisch-cyclische Grundstruktur mit einem Iodidion über den quadratischen Teilstrukturen aufweisen (analog zu den Hawthorn'schen Mercuracarboranden, die ebenfalls mit Iodid als Templat hergestellt wurden<sup>[10b]</sup>).

In den zuvor beschriebenen Beispielen wechselwirken die Halogenid-Template mit den Bausteinen über elektrostatische und Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen. Ein weiterer Ansatz zur Steuerung der Aggregatbildung beruht auf der Wirkung von Wasserstoffbrücken. Beispiele hierfür sind die halogenidgesteuerten Synthesen der Metallamakrocyclen  $[\text{Pd}_2\text{Ni}_2(\text{atu})_4(\text{PPh}_3)_4\text{X}]^{3+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  (**4a**), Br (**4b**), I (**4c**); atu = Amidinothioharnstoff) und der Metallakäfige  $[\text{M}_2\text{Ni}_4(\text{atu})_8\text{X}]^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  (**5a,b**), Pd (**6a,b**);  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (Schema 3).<sup>[13]</sup> Diese Verbindungen werden durch Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{atu})_2]$  mit  $[\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (unter Bildung der Metallamakrocyclen) und mit  $\text{NiX}_2$  oder  $[\text{PdX}_2(\text{PhCN})_2]$  (unter Bildung der molekularen Käfige) erhalten. Mit anderen



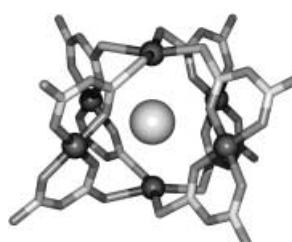
**Schema 3.** Bildung von Metallkäfigen und -makrocyclen aus atu und Ni<sup>II</sup>- oder Pd<sup>II</sup>-Komplexen mit Halogeniden als Templat.<sup>[13c]</sup>

Anionen wie Triflat, Nitrat oder Acetat werden demgegenüber Monometallverbindungen gebildet. Diese können durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen Halogenid in die entsprechenden Metallverbindungen überführt werden, was die Rolle der Halogenide als Templat unterstreicht. Die kristallographische Charakterisierung dieser Verbindungen zeigt, dass die Halogenidionen im Zentrum der Käfige fest eingeschlossen sind und mit den NH-Gruppen der umgebenen atu-Liganden über Wasserstoffbrücken wechselwirken. Darüber hinaus existiert eine bedeutsame anziehende Wechselwirkung zwischen den entsprechenden  $\text{MS}_2(\text{PPh}_3)_2^-$  und  $\text{MS}_4$ -Einheiten ( $\text{M} = \text{Ni, Pd}$ ) an den Wänden der Käfige und den verkapselten Halogenidionen (Abbildung 2).

Wasserstoffbrücken spielen auch eine wichtige Rolle bei den von Wright et al. beschriebenen halogenidgesteuerten Templatensynthesen einer Reihe von Makrocyclen mit  $[(\text{P}(\mu\text{-})$

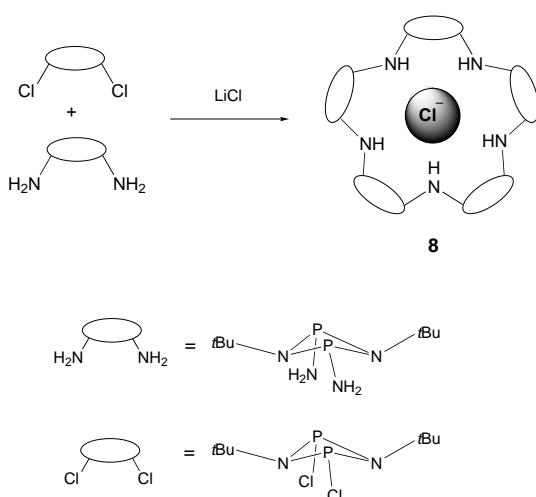


**Abbildung 1.** Kernkomponente des Metallafünfecks, das aus fünf  $[\text{Eu}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{8+}$ -Einheiten mit cubanförmiger Struktur mit Chlorid als Templat aufgebaut wird. Im Zentrum des Polygons befindet sich ein eingeschlossenes Chloridion.<sup>[12]</sup>



**Abbildung 2.** Molekülstruktur des Nickelkäfigs  $[\text{Ni}_6(\text{atu})_8\text{Cl}]^{3+}$  mit dem eingeschlossenen Halogenidion im Zentrum. Das Anion ist durch zahlreiche H-Brücken mit den NH-Gruppen der atu-Liganden und über Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen mit den Nickelzentren am „oberen“ und „unteren“ Ende des Käfigs fest im Innern des Metallakkäfigs gebunden.<sup>[13a]</sup>

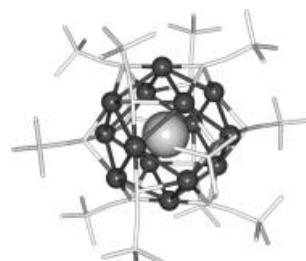
$\text{NtBu}_2\}(\mu\text{-NH})_n$ -Grundgerüsten.<sup>[14]</sup> Die Makrocyclen lassen sich durch Reaktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NtBu})_2]$  mit  $[\text{NH}_2\text{P}(\mu\text{-NtBu})_2]$  unter basischen Bedingungen herstellen. Wird die Reaktion in THF/NEt<sub>3</sub> ausgeführt, so bildet sich als Hauptprodukt das Tetramer  $[(\text{P}(\mu\text{-NtBu})_2)(\mu\text{-NH})_4]$  (**7**). In Gegenwart eines Überschusses an LiCl hingegen wird die Bildung des Tetramers zugunsten der Bildung des Pentamers  $[(\text{P}(\mu\text{-NtBu})_2)(\mu\text{-NH})_5](\text{HCl})$  (**8**) unterdrückt (Schema 4). Die strukturelle Charakterisierung des Pentamers zeigt, dass sich das Chloridion im Zentrum des Makrocyclus befindet (strukturell analog zu den von Zheng et al. synthetisierten Lanthanoid-Fünfecken) und fünf Wasserstoffbrücken mit den NH-Gruppen des Rings bildet.



**Schema 4.** Reaktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NtBu})_2]$  mit  $[\text{NH}_2\text{P}(\mu\text{-NtBu})_2]$ , die in Gegenwart von Chlorid (oder anderen Halogeniden) unter Bildung des Pentamers **8** als Hauptprodukt verläuft. Ohne Halogenidtemplate wird bevorzugt das entsprechende Tetramer gebildet.<sup>[14]</sup>

Eine weitere wichtige Reaktion mit Halogenidtemplaten führt zur Bildung einer Reihe organometallischer Silber-Alkinyl-Käfige.<sup>[15]</sup> Die 1:1-Reaktion von Metallen der Kupfergruppe mit Alkinen führt zu unlöslichen Materialien, die bisher gewöhnlich als lineare metallorganische Polymere beschrieben wurden. Beispielsweise entsteht bei der Reaktion von *tert*-Butylalkin mit AgBF<sub>4</sub> in Gegenwart einer Base das metallorganische Polymer  $[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_n]$ . Dieses praktisch unlösliche Material lässt sich durch Zugabe von Fluorid-, Chlorid- oder Bromidsalzen in hohen Ausbeuten in die Käfige  $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_{12}\text{X}]^+$  ( $\text{X} = \text{F}$  (**9a**), Cl (**9b**), Br (**9c**)) umwandeln. Mit anderen Anionen wie Triflat oder Tosylat gelingt die Umsetzung nicht. Die kristallographische Charakterisierung ergab eine rhomboedrische Käfiggeometrie mit dem entsprechenden Halogenidion im Zentrum (Abbildung 3).

Interessanterweise ähneln die Abmessungen der drei Ag-Käfige denen der bereits beschriebenen sechsatomigen Ni/Pd-Käfige **5** und **6** (**5a**: Ni...Cl 3.123(1)–3.140(1) Å, **6a**: Pd...Cl 3.169(2)–3.190(2) Å). Die Ag...Cl-Abstände im Ag-Käfig **9b** liegen zwischen 3.116(2) und 3.297(1) Å. Diese ähnlichen Abmessungen zweier sehr unterschiedlicher Systeme belegt

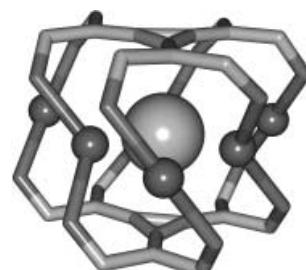


**Abbildung 3.** Bei den Reaktionen von Silbersalzen mit *tert*-Butylalkin entstehen je nach Art des Gegenanions unterschiedliche Produkte. In Gegenwart von Fluorid, Chlorid oder Bromid bilden sich rhomboedrische Käfige. Gezeigt ist die Molekülstruktur eines der Käfige mit einem eingeschlossenen Chloridion (Silberzentren dunkel).<sup>[15a]</sup>

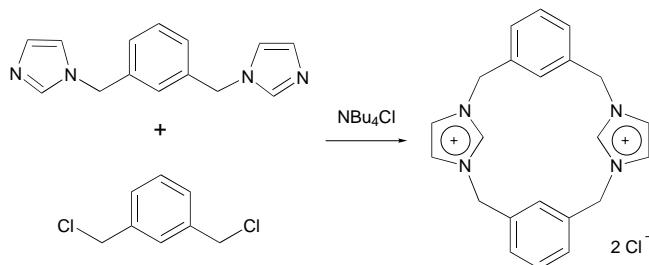
die Bedeutung der geometrischen Randbedingungen, die die anionischen Template bei der Bildung der Produktstruktur vorgeben.

Die Synthese eines weiteren Ag-Käfigs beschrieben kürzlich Steel und Sumby mithilfe von Fluorid als Templat.<sup>[16]</sup> Die Reaktion von AgBF<sub>4</sub> mit Hexa(2-pyridyl)[3]radialen (L) als Ligand führt zur Bildung des sechsatomigen  $[\text{Ag}_6\text{L}_2\text{F}] [\text{BF}_4]_5$  (**10**) mit einem Fluoridion im Zentrum (Abbildung 4), das aus dem BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion stammt. Mit anderen Silbersalzen wie AgNO<sub>3</sub> oder AgPF<sub>6</sub> (einer schlechteren Fluoridquelle als AgBF<sub>4</sub>) beobachtet man interessanterweise die Bildung polymerer Materialien anstelle eines Käfigs. Die Ergebnisse belegen eindrucksvoll den dirigierenden, selektiven Effekt der anionischen Template bei der konkurrierenden Bildung von Molekülaggregaten – in diesem Fall eines Metallakäfigs gegenüber der eines Koordinationspolymers.

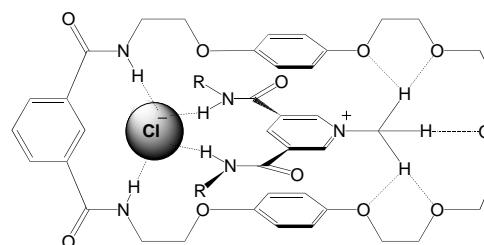
Der Ansatz, Halogenidtemplate zur Herstellung cyclischer Strukturen einzusetzen, beschränkt sich nicht auf metallhaltige Spezies, die wegen der positiven Ladung am Metall besonders gut mit negativ geladenen Gruppen wechselwirken, sondern kann auch für organische Systeme genutzt werden. Alcalde et al. beschrieben z. B. die halogenidgesteuerte Synthese einer Reihe von [<sub>4</sub>]Imidazoliophanen,<sup>[17]</sup> die auf einer konvergenten [3+1]-Makrocyclisierung beruht (Schema 5). Die Ausbeuten der dabei gebildeten Makrocyclen hängen stark davon ab, ob und welche Anionen eingesetzt werden (z. B. 42 % Ausbeute ohne Anion, 83 % in Gegenwart von Chlorid und 88 % mit Bromid). Die Temp-



**Abbildung 4.** Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur des sechsatomigen Silberkäfigs **10**, der sich in Gegenwart von Fluorid als Templat aus Ag<sup>+</sup> und Hexa(2-pyridyl)[3]radialen aufbaut (das Fluoridion befindet sich im Zentrum des Käfigs).<sup>[16a]</sup>



**Schema 5.** Die konvergente Makrocyclisierung zu den diktionischen  $[1_4]\text{Imidazoliophanen}$  wird durch Chlorid- und Bromidionen vermittelt.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 5.** Pseudorotaxan **11**, das im Wesentlichen aus drei Komponenten aufgebaut ist: dem Chlorid als Templat, dem Makrocyclus und dem stabförmigen Kation (mit einem Pyridiniumnicotinamid als Grundstruktur).  $\text{R} = (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ .<sup>[20]</sup>

Wirkung der Halogenide wurde der Bildung eines Zwischenprodukts zugeschrieben, das aufgrund von C-H···Cl- Wasserstoffbrücken die optimale Konformation für den Cyclisierungsschritt einnimmt.

Verzahnte Verbindungen wie Pseudorotaxane wurden ebenfalls mithilfe von anionischen Templayten synthetisiert. Die ersten anionengesteuerten Synthesen von Rotaxanen und Pseudorotaxanen wurden von Stoddart et al.<sup>[18]</sup> und Vögtle et al.<sup>[19]</sup> vorgestellt, wobei allerdings keine Halogenide eingesetzt wurden, sondern größere Anionen wie die in Abschnitt 2.3 und 2.4 beschriebenen. Über die Chloridgesteuerte Bildung des [2]Pseudorotaxans **11** (Abbildung 5) berichteten kürzlich Beer et al.<sup>[20]</sup> Die Templayt-wirkung des Chloridions beruht dabei auf einer orthogonalen Ausrichtung der beiden Liganden (d.h. des Makrocyclus und des linearen Bausteins) durch Bildung von Wasserstoffbrücken. Andere Anionen wie  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  und  $\text{PF}_6^-$  erwiesen sich bei dieser Reaktion als schlechterer Template.

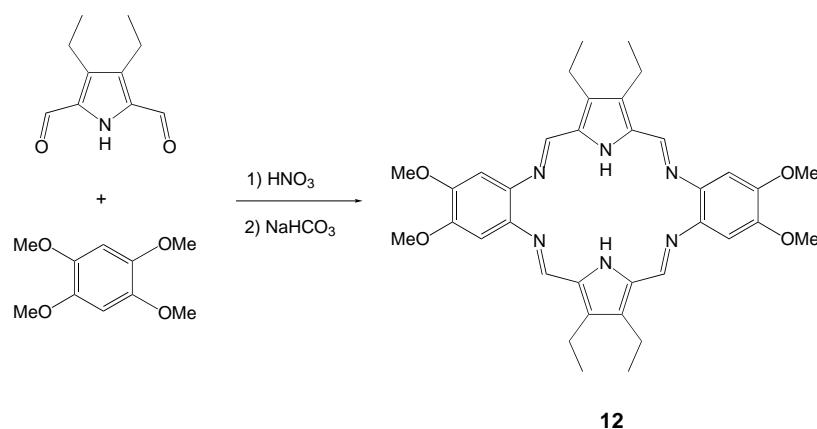
## 2.2. Lineare und trigonal-planare Anionen

Bislang wurden zwar in erster Linie sphärische Halogenide in anionengesteuerten Reaktionen eingesetzt, jedoch ist auch die Verwendung mehratomiger anionischer Template mit anderen Formen und Größen, z.B. trigonal-planares Nitrat, beschrieben. Als eines der ersten Beispiele berichteten Sessler et al. über die Verwendung von Nitrat als dirigierendes Reagens in einer Makrocyclisierung.<sup>[21]</sup> Dabei wurde gezeigt, dass die säurekatalysierte Synthese des makrocyclischen Oligopyrrols **12** (Schema 6) in Gegenwart von  $\text{HNO}_3$ , nicht aber mit z.B.  $\text{HCl}$ , quantitativ verläuft. Unter den Reaktionsbedingungen fällt das Nitratsalz des protonierten Makrocyclus aus der Reaktionsmischung aus, was zu dem Schluss führte, dass das Nitration einen Templateffekt ausübt.

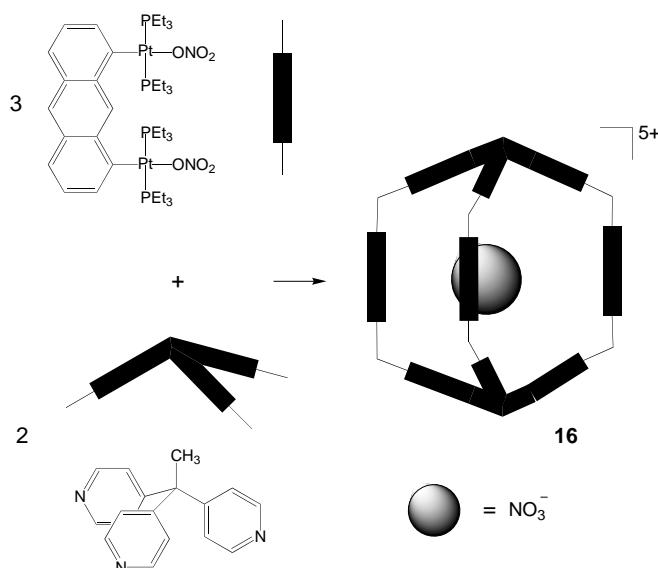
Wie Müller et al. berichteten, steuern Nitrationen (sowie Halogenide und lineare  $\text{SCN}^-$ -Ionen) die Bildung einer Reihe von Polyoxometallatkäfigen.<sup>[22]</sup> Die Anionen

steuern bei diesen Reaktionen die Aggregation von  $\text{V}^{n+}\text{O}_x$ -Polyedern zu käfigförmigen Strukturen wie  $[\text{HV}_{18}\text{O}_{44}(\text{NO}_3)]^{10+}$  (**13**),  $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{Br}]^{9+}$  (**14**) und  $[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}(\text{SCN})]^{6+}$  (**15**), wobei die Anionen im Innern des Hohlraums dieser sphärischen Cluster eingeschlossen werden. Mit anderen Anionen wie Acetationen bilden sich V-O-Aggregate, bei denen sich die Anionen auf der Außenfläche der Schale befinden. Die Größe des Anions ist ausschlaggebend für die Struktur und Geometrie des Produkts (die Arbeiten dazu sind in Lit. [22] ausführlich zusammengefasst).

Stang et al. berichteten kürzlich über die Synthese des supramolekularen Käfigs **16**, der offenbar aufgrund einer Templayt-wirkung des Nitration gebildet wird (Schema 7).<sup>[23]</sup> Der trigonal-prismatische Käfig bildet sich durch Anordnung von molekularen Platin-„Klammern“ und dreiarmigen Pyridylliganden. Die strukturelle Charakterisierung ergab, dass ein Nitration im Innern des Metallakäfigs **16**, der die ideale Größe für dieses Anion aufweist, eingeschlossen ist. Die Autoren wiesen darauf hin, dass mit größeren dreiarmigen Liganden analoge Käfige, allerdings ohne eingeschlossene Anionen, gebildet werden können. Interessanterweise entstehen die „leeren“ Käfige um eine Größenordnung langsamer als **16**, was zu dem Schluss führt, dass die passende Größe von Nitration und Reaktanten der ausschlaggebende Punkt für das Auftreten eines Templayteffekts ist.



**Schema 6.** Bildung des Makrocyclus **12**; die Nitrationen scheinen bei dieser Reaktion eine wichtige Rolle als Template zu spielen.<sup>[21]</sup>



**Schema 7.** Bildung des Käfigs **16** durch NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-gesteuerte Reaktion einer Platin-„Klammer“ mit einem dreiarmigen Liganden.<sup>[23]</sup>

### 2.3. Tetraedrische und oktaedrische Anionen

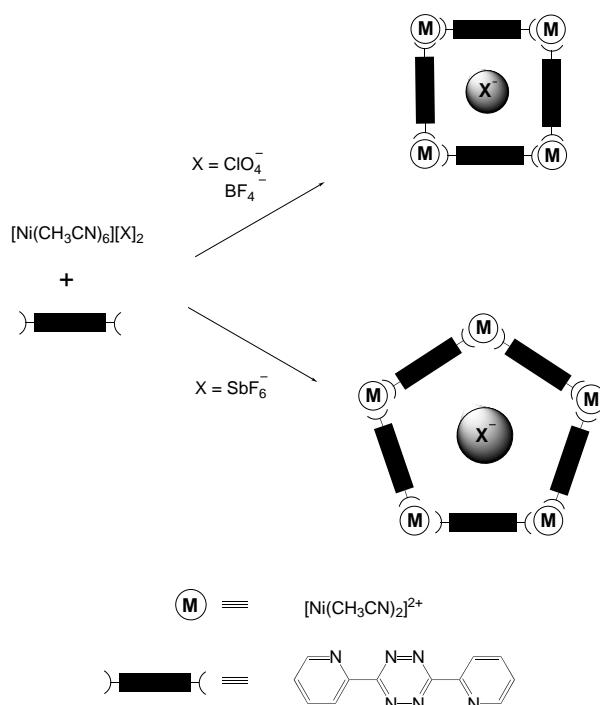
Mit zunehmender Komplexität (und Größe) des anionischen Templat bestehen die Möglichkeit, Aggregate höherer Ordnung zu erhalten. Tetraedrische Anionen etwa können im Unterschied zu den sphärischen Halogeniden prinzipiell in vier unterschiedliche Richtungen einen Templateffekt ausüben (oktaedrische Anionen sogar in sechs Richtungen). Auf diese Weise werden bestimmte Randbedingungen für die Bildung der Aggregate festgelegt, weswegen man davon sprechen kann, dass tetraedrische und oktaedrische anionische Templat mehr „Strukturinformation“ preisgeben als die einfacheren sphärischen und trigonal-planaren Anionen.

Dunbar et al. beschrieben kürzlich einige beeindruckende Beispiele dafür, wie die von tetraedrischen oder oktaedrischen anionischen Templaten vorgegebenen geometrischen Randbedingungen die Geometrie der entstehenden Aggregate beeinflussen.<sup>[24]</sup> Eine Verbindung, die besonders empfindlich von der Templatgeometrie abhängt, bildet sich aus Nickel- oder Zinksalzen und dem Bis-Chelatliganden 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz). In Gegenwart der tetraedrischen Ionen BF<sub>4</sub><sup>-</sup> und ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> entstehen die molekularen Quadrate [M<sub>4</sub>(bptz)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>8</sub>][X]<sub>8</sub> (M = Ni, X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (**17a**), ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (**17b**)), M = Zn, X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (**18a**), ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (**18b**)) in hohen Ausbeuten (Schema 8). Aus [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> und bptz entsteht demgegenüber das fünfkernige [Ni<sub>5</sub>(bptz)<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>10</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>10</sub> (**15**) als Hauptprodukt.

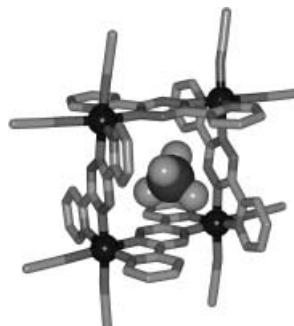
Röntgenkristallographischen Untersuchungen zufolge bildet **17a** ein molekulares Quadrat mit dem tetraedrischen Anion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> im Zentrum (Abbildung 6). Ein Vergleich der Strukturen dieser vier- und fünfkernigen Aggregate weist darauf hin, welche Bedeutung die Größenverhältnisse zwischen dem Hohlraum des Vielecks und dem anionischen Templat haben. Die molekularen Quadrate sind mit Durchmessern von ca. 4.6 Å zur Aufnahme der BF<sub>4</sub><sup>-</sup>- oder ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen ideal geeignet (Ionenvolumina<sup>[25]</sup> und -radien:<sup>[4]</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>:

38 Å<sup>3</sup>, 2.32 Å; ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>: 47 Å<sup>3</sup>, 2.40 Å). Das größere SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ion (Ionenvolumen 63 Å<sup>3</sup>) passt nicht in einen Hohlraum dieser Größe und führt folglich, sofern es als Templat wirkt, zur Bildung größerer, pentagonaler Verbindungen.

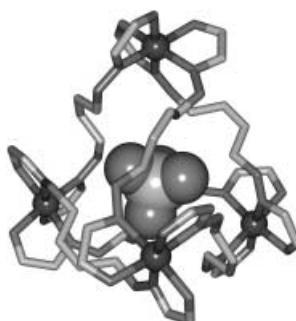
Tetraedrische Anionen wurden auch zur Steuerung der Synthese der beiden Metallakäfige [Co<sub>4</sub>L<sub>6</sub>(X)][X]<sub>7</sub> (L = zweizähnige Pyrazolylpyridinliganden; X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (**18a**), ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (**18b**))) herangezogen.<sup>[26]</sup> Die strukturelle Charakterisierung ergab, dass **18a** einen Tetraeder mit einem Metallzentrum an jeder Spitze und den Liganden als Brücken zwischen den Metallionen bildet (Abbildung 7). Eines der BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen befindet sich im Zentrum des Käfigs, wobei die



**Schema 8.** Aus 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin und Nickelsalzen bilden sich in Gegenwart von BF<sub>4</sub><sup>-</sup>- oder ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen Metallaquadrat. Mit dem größeren SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ion entsteht dagegen ein Metallafünfeck, was die Bedeutung des anionischen Templat beim Aufbau dieser Strukturen unterstreicht.<sup>[24]</sup>



**Abbildung 6.** Molekülstruktur des quadratischen **17b**, das aus einem Nickelgrundgerüst und darin eingeschlossenen ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion aufgebaut ist (Nickelzentren schwarz).<sup>[24a]</sup>



**Abbildung 7.** Molekülstruktur des Käfigs **18a**; die Co<sup>II</sup>-Zentren bilden einen Tetraeder, in dessen Zentrum sich das Templat  $\text{BF}_4^-$  befindet. Die Brückenliganden sind der Übersicht halber vereinfacht dargestellt.<sup>[26a]</sup>

Fluoridatome auf die Mitte der Dreiecksflächen des Tetraeders zeigen (in einem analogen Käfig bildet das  $\text{BF}_4^-$ -Ion Wasserstoffbrücken vom Typ F···H-C mit den Methylenprotonen der Brückenliganden). NMR-spektroskopische Messungen in Lösung ergaben, dass sich aus einem Gemisch aus Co<sup>II</sup>-Salzen und den entsprechenden Liganden in Abwesenheit von  $\text{BF}_4^-$ - oder  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen zunächst keine Käfige bilden, nach Zugabe des geeigneten Anions der vierkernige Käfig jedoch quantitativ entsteht.

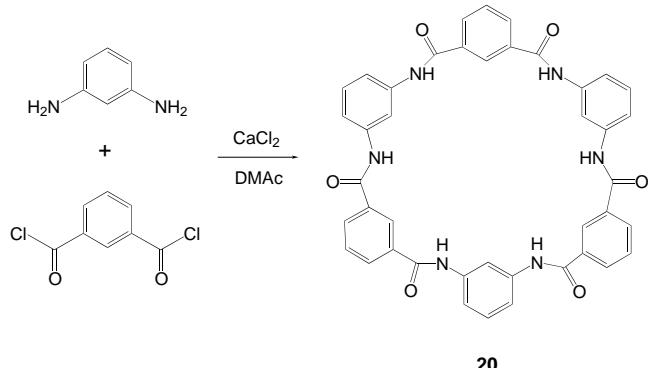
Bei den meisten der bislang behandelten Beispiele beruht die Wirkung des anionischen Templaats auf einer Präorganisation der Bausteine um das Templat. Es gibt jedoch auch Systeme, bei denen die Anionen als „äußere“ Template wirken, d.h., die Bausteine ordnen sich nicht um ein zentrales Templat an, sondern die Template wechselwirken umgekehrt mit der Oberfläche eines entstehenden Aggregats. Ein Beispiel für eine solche Aggregatbildung durch außen liegende anionische Template ist die Bildung des von James und Mingos et al. beschriebenen super-adamantanoiden Ag-Käfigs  $[\text{Ag}_6(\text{triphos})_4\text{X}_4]^{2+}$  ( $\text{triphos} = (\text{PPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CMe}$ ;  $\text{X} = \text{O}_3\text{SCF}_3^-$  (**19a**),  $\text{ClO}_4^-$  (**19b**),  $\text{NO}_3^-$  (**19c**)) (Abbildung 8).<sup>[27]</sup> Die Ag-Käfige entstehen ausschließlich in Gegenwart der angegeben Oxoanionen, nicht aber mit anderen Anionen wie  $\text{SbF}_6^-$ . Es wurde vorgeschlagen, dass das anionenspezifische Verhalten mit der  $\mu_3$ -Koordination des Anions im Endprodukt zusammenhängt ( $\text{SbF}_6^-$ -Ionen z.B. können im Unterschied zu Oxoanionen nicht auf diese Weise binden). Der



**Abbildung 8.** Zentraler Kern des super-adamantanoiden Ag-Käfigs **19a** (Ag-Zentren dunkel). Die Templat-Ionen (in diesem Fall Triflat-Ionen) befinden sich an der Oberfläche des Käfigs, und nicht in seinem Innern.<sup>[27]</sup>

Ansatz wurde kürzlich zur Synthese von Metallo-Dendrimeren genutzt.<sup>[28]</sup>

Mehratomige Anionen (mit Tetraeder- und Oktaedergeometrie) wurden zur Synthese von organischen Makrocyclen, Helicaten und Rotaxanen herangezogen. Kim et al. berichteten über einen Templateffekt des pseudooktaedrischen Anions  $[\text{CaCl}_3(\text{DMAc})_3]^-$  (DMAc = Dimethylacetamid) bei der Synthese von cyclischen aromatischen Amiden wie **20** (Schema 9).<sup>[29]</sup> Das aus  $\text{CaCl}_2$  und freien Chloridionen in situ gebildete  $[\text{CaCl}_3(\text{DMAc})_3]^-$ -Ion steuert die Reaktion von Isophthalsäurechlorid mit *m*-Phenyldiamin hin zur bevorzugten Bildung des cyclischen Hexamers. In Abwesenheit von  $[\text{CaCl}_3(\text{DMAc})_3]^-$  bilden sich anstelle des [3+3]-Makrocyclus hauptsächlich Oligomere und Makrocyclen unterschiedlicher Größe.

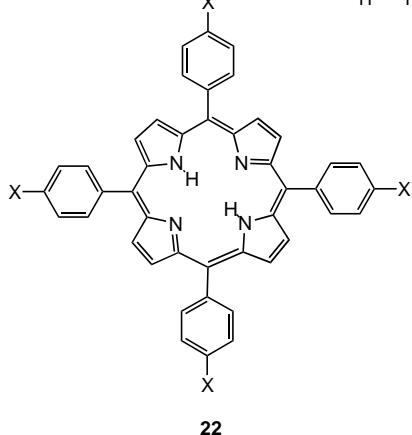
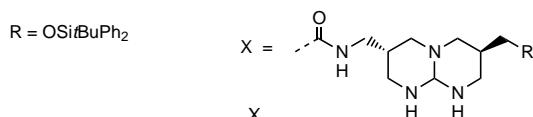
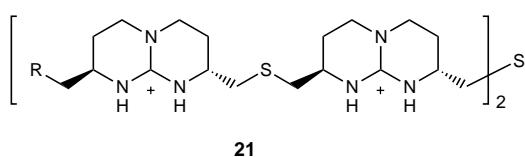


**Schema 9.** Die Reaktion von Isophthalsäurechlorid mit *m*-Phenyldiamin in DMAc (Dimethylacetamid) wird durch in situ gebildete  $[\text{CaCl}_3(\text{DMAc})_3]^-$ -Ionen hin zur Bildung des sechsgliedrigen Makrocyclus **20** gesteuert.<sup>[29]</sup>

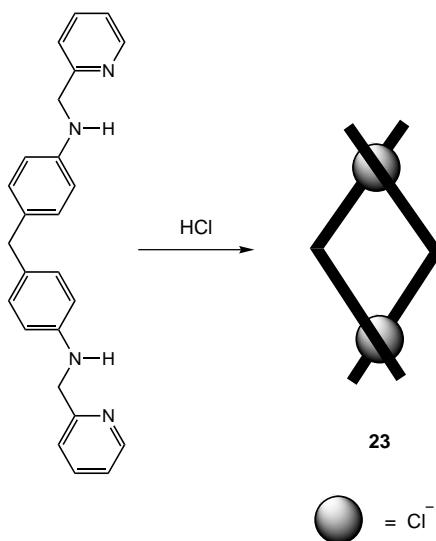
Im Unterschied zu dem ausführlich beschriebenen kationengesteuerten Aufbau von Helicaten wurde über einen anionengesteuerten Aufbau solcher Verbindungen nur vereinzelt berichtet. Das erste Beispiel beschrieben 1996 de Mendoza et al.,<sup>[30a]</sup> die zeigten konnten, dass sich der Tetraguanidiniumstrang **21** durch Selbstorganisation unter Bildung einer Doppelhelix um ein Sulfation anordnet (Schema 10). Die Bildung der Doppelhelix und die Anionen-abhängigkeit wurden aufgrund von NMR- und CD-Messungen vorgeschlagen. Ähnliche Systeme beschrieben kürzlich Král et al., die aus Porphyrinen mit bicyclischen Guanidinderivaten als Substituenten (z.B. dem in Schema 10 gezeigten tetrasubstituierten **22**) in wässriger Lösung hoch geordnete chirale Konjugate synthetisierten.<sup>[30b]</sup> Die Aggregatbildung und Chiralität der supramolekularen Konjugate wird dabei u.a. durch Dicarboxylationen gesteuert.

Einen anderen Typ Wasserstoffbrückenbildner verwendeten Kruger und Martin et al. bei der Synthese des Doppelhelicats **23**, das aus zwei Strängen eines Diammoniumbispyridiniumions um zwei Chloridionen aufgebaut ist (Schema 11).<sup>[31]</sup>

Steel und McMorran beschrieben den Aufbau eines viersträngigen Metallahelicats mithilfe eines anionischen

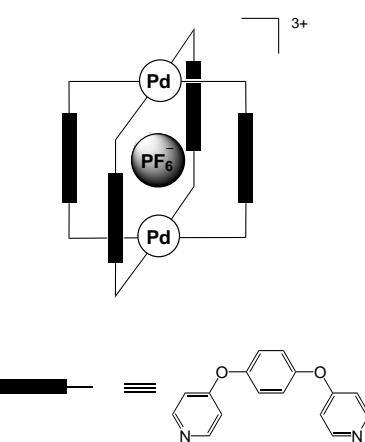


**Schema 10.** Zwei Tetraguanidiniumstränge **21** bilden in Gegenwart von Sulfationen eine Doppelhelix;<sup>[30a]</sup> auch aus dem substituierten Porphyrin **22** werden in Gegenwart von Dicarboxylaten helicale Aggregate erhalten.<sup>[30b]</sup>



**Schema 11.** Chloridionen steuern die Bildung des Helicats **23** aus Wasserstoffbrücken bildenden Bausteinen.<sup>[31]</sup>

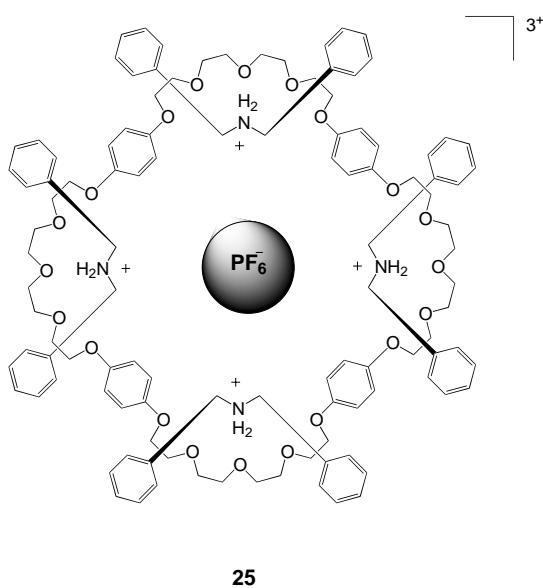
Templats.<sup>[32]</sup> Die 1:2-Reaktion von  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ , Pyridin) mit 1,4-Bis(3-pyridyloxy)benzol (N-N) in Gegenwart von  $\text{PF}_6^-$  führt zu dem Helicat  $[\text{Pd}_2(\text{N-N})_4(\text{PF}_6)]^+[\text{PF}_6]_3^-$  (**24**). Die Röntgenkristallstruktur von **24** zeigt, dass sich im Zentrum dieses Metalla-Aggregats ein  $\text{PF}_6^-$ -Ion befindet, das über Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen mit den



**Abbildung 9.** Das viersträngige Palladium-Helicat **23** mit dem eingeschlossenen Templat  $\text{PF}_6^-$ .<sup>[32a]</sup>

beiden Palladiumzentren stabilisiert wird (Abbildung 9). Ohne spezifische Anionen ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  oder  $\text{BF}_4^-$ ) in der Reaktionsmischung konnte die Bildung der entsprechenden viersträngigen Helicate nicht beobachtet werden.<sup>[32b]</sup>

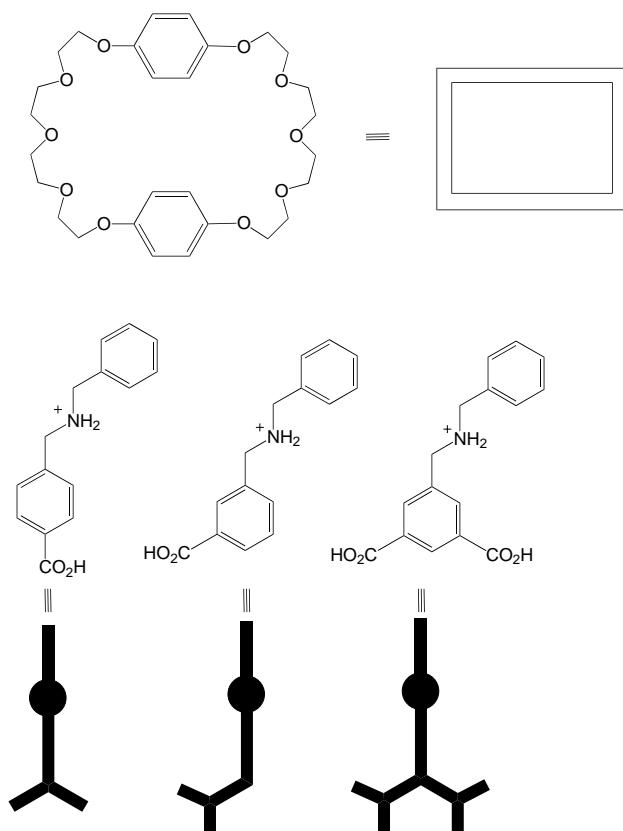
Die Oktaedergeometrie des  $\text{PF}_6^-$ -Ions lässt sich auch zur anionenvermittelten Selbstorganisation von Pseudorotaxanen nutzen. So beschrieben Stoddart und Williams et al. die Synthese eines viersträngigen Pseudorotaxans, **25**, durch Umsetzen von vier Äquivalenten  $[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PF}_6]$  mit einem Äquivalent eines großen Makrocyclus (Tetrakis-*p*-phenylen[68]krone-20) (Schema 12).<sup>[18a]</sup> Die strukturelle Charakterisierung von **25** zeigt, dass sich im Zentrum des supramolekularen Aggregats ein  $\text{PF}_6^-$ -Ion befindet, das mehrere Wasserstoffbrücken vom Typ C-H···F mit Methin-H-Atomen der Hydrochinongruppen und mit benzyllischen Methylen-H-Atomen bildet. Nach Auffassung der Autoren



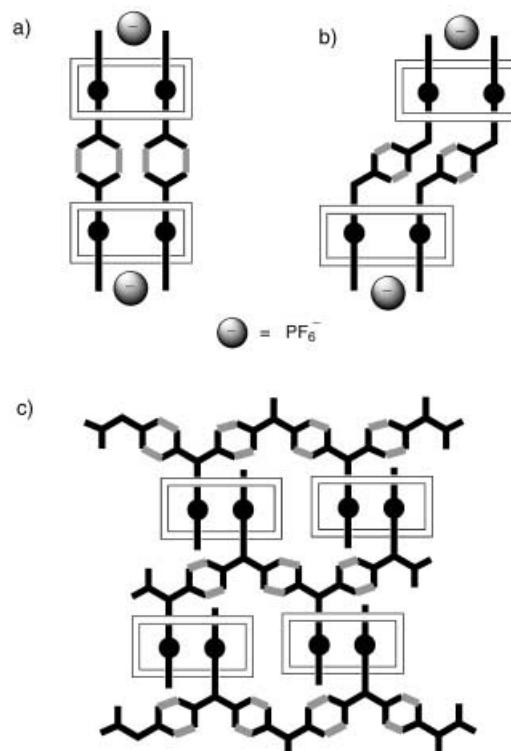
**Schema 12.**  $\text{PF}_6^-$ -Ionen vermitteln den Aufbau des Pseudorotaxans **25** aus dem Makrocyclus Tetrakis-*p*-phenylen[68]krone-20 und dem Ammoniumsalz  $[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PF}_6]$ .<sup>[18a]</sup>

kann die Geometrie dieser Superstruktur durchaus auf einen Templateffekt des  $\text{PF}_6^-$ -Ions zurückgeführt werden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass  $\text{PF}_6^-$ -Ionen bei der Selbstorganisation von miteinander verwobenen Strukturen eine steuernde Funktion ausüben.<sup>[18b]</sup> In einer umfangreichen Studie über die Anwendung von Kombinationen unterschiedlicher Wasserstoffbrückenbildner zur Selbstorganisation von Pseudorotaxanen zu komplexeren Strukturen wurde festgestellt, dass  $\text{PF}_6^-$ -Ionen die Organisation der Komponenten zur Bildung des supramolekularen Produkts vermitteln. Insbesondere fand man heraus, dass das  $\text{PF}_6^-$ -Ion die beiden Carboxylsäuregruppen der stabförmigen Komponenten der [3]Pseudorotaxane **26a** und **26b** in die passende Orientierung bringt (Schema 13 und 14a,b). Die H-verbrückten Dimere können sich dann bilden, wenn die beiden Bausteine so ausgerichtet werden, dass die Carboxylsäuregruppen in eine gemeinsame Richtung zeigen. Aus den Kristallstrukturen von **26a** und **26b** geht hervor, dass sich das  $\text{PF}_6^-$ -Ion in der Spalte zwischen den beiden Dialkylammoniumionen befindet und Wasserstoffbrücken mit den benzyllischen H-Atomen eines dieser Kationen und mit einem der H-Atome eines Hydrochinonrings bildet (Abbildung 10).

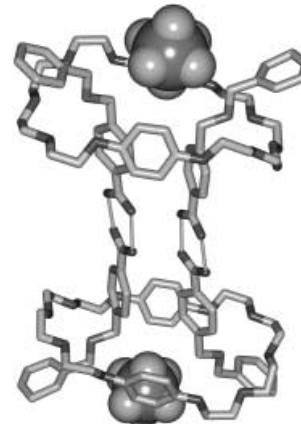
Mit dem Isophthalsäure-Derivat (Schema 13) wird das [3]Pseudorotaxan **27** erhalten, aus dem sich durch Wasserstoffbrückenbildung keine dimere, sondern eine polymere vernetzte Überstruktur bildet (Schema 14c). Die Bildung einer kontinuierlichen Struktur (anstelle von Dimeren) ist auf



**Schema 13.** Bausteine der Pseudorotaxane **26a**, **26b** und **27** (siehe Schema 14).<sup>[18b]</sup>



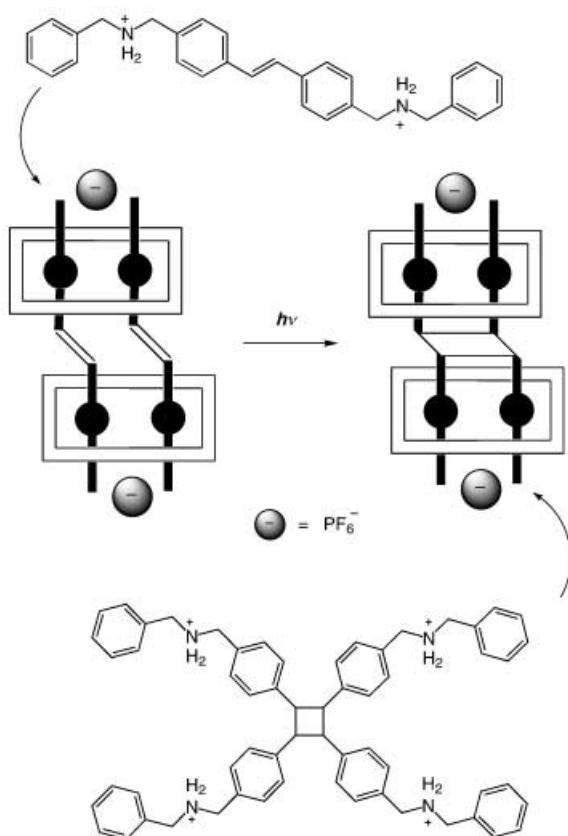
**Schema 14.** Aufbau der H-verbrückten Konjugate aus jeweils zwei [3]Pseudorotaxanen **26a** (a) und **26b** (b) (siehe Schema 13); die  $\text{PF}_6^-$ -Ionen bestimmen die Ausrichtung der Achsen. c) Aufbau des aus **27** gebildeten H-verbrückten, vernetzten Polymers.<sup>[18b]</sup>



**Abbildung 10.** Struktur des aus zwei [3]Pseudorotaxan-Einheiten **26a** und den  $\text{PF}_6^-$ -Ionen gebildeten Supermoleküls. Dünne Striche verdeutlichen die Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxylatgruppen der vier Achsen.<sup>[18b]</sup>

die entgegengesetzte Orientierung der Carboxylgruppen zurückzuführen. Interessanterweise scheinen die  $\text{PF}_6^-$ -Ionen bei der Bildung dieser polymeren Aggregate aus **27** keine Rolle zu spielen.

Eine elegante Anwendung des anionengesteuerten Aufbaus von [3]Pseudorotaxanen gelang anhand der Photodimerisierung von Olefinen im Festkörper.<sup>[18c]</sup> Ähnlich wie bei der Dimerisierung von **26a** und **26b** wurde eine Kombina-

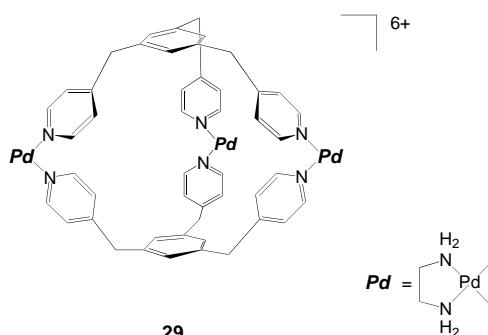


**Schema 15.** Reaktionsschema, das die Funktion der  $\text{PF}_6^-$ -Ionen bei der Präorganisation der gezeigten *trans*-Stilben-haltigen Ammoniumionen und deren Photodimerisierung verdeutlicht.<sup>[18c]</sup>

tion von supramolekularen Wechselwirkungen (darunter Wasserstoffbrückenbildung unter Beteiligung von  $\text{PF}_6^-$ ) zur Präorganisation von Bis(dialkylammonium)salzen mit eingebräuteten *trans*-Stilbenegruppen zur Dimerisierung des [3]Pseudorotaxans **28** genutzt (Schema 15). Nach Bestrahlen einer pulverförmigen kristallinen Probe des supramolekularen H-verbrückten Dimers aus **28** mit UV-Licht beobachtet man die Bildung des entsprechenden Cyclobutanderivats mit *syn-anti-syn*-Konfiguration. Ohne die makrocyclische Komponente findet keine Photodimerisierung der *trans*-Stilbeneinheiten statt, was die Bedeutung der Präorganisation der Stilbeneinheiten für den Verlauf dieser Festkörperreaktion verdeutlicht.

## 2.4. Organische Anionen

Die in den bisherigen Abschnitten behandelten anionischen Template wechselwirken durch elektrostatische Kräfte und/oder Wasserstoffbrücken mit den Bausteinen, die auf diese Weise zur Bildung von Aggregaten präorganisiert werden. Bei Verwendung mehratomiger Anionen kann darüber hinaus jedoch eine Reihe weiterer supramolekularer Wechselwirkungen wie  $\pi-\pi$ - und hydrophobe Wechselwirkungen genutzt werden, um eine höhere Spezifität des Templatprozesses zu erzielen. Fujita et al. beschrieben z.B.

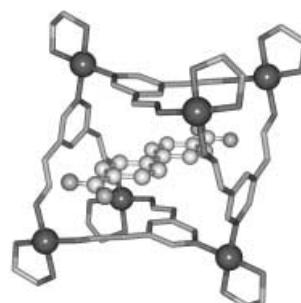


**Schema 16.** Der Pd-Käfig **29** bildet sich mit hohen Ausbeuten nur in Gegenwart von Anionen mit hydrophober Teilstruktur als spezifischen Gastmolekülen (z.B. 4-Methoxyphenylacetat).<sup>[33]</sup>

eine Serie von Reaktionen, in der organische Anionen als Template zur Bildung von Metallakäfigen und Koordinationskanälen eingesetzt wurden. Ein Beispiel für einen solchen Templatprozess ist die Reaktion von  $[\text{Pd}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]$  mit 1,3,5-Tris(4-pyridylmethyl)benzol, die in Gegenwart von Anionen mit hydrophober Teilstruktur (z.B. 4-Methoxyphenylacetat) unter nahezu quantitativer Bildung des Käfigmoleküls **29** verläuft (Schema 16).<sup>[33]</sup> Ohne solche hydrophoben Anionen entstehen dagegen oligomere Produkte.

Auf ähnliche Weise verläuft die quantitative Bildung von Koordinationskanälen bei der Reaktion von  $[\text{Pd}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]$  mit Oligo(3,5-pyridinen) in Gegenwart stabförmiger Anionen wie 4,4'-Biphenyldicarboxylat (Abbildung 11).<sup>[34]</sup> In diesen Fällen zeigen die anionischen Template eine vielfältigere supramolekulare Chemie als einfache Anionen, indem sie den Aufbau des Supermoleküls nicht nur über elektrostatische Wechselwirkungen, sondern darüber hinaus durch  $\pi-\pi$ -Stapelung und hydrophobe Effekte steuern.

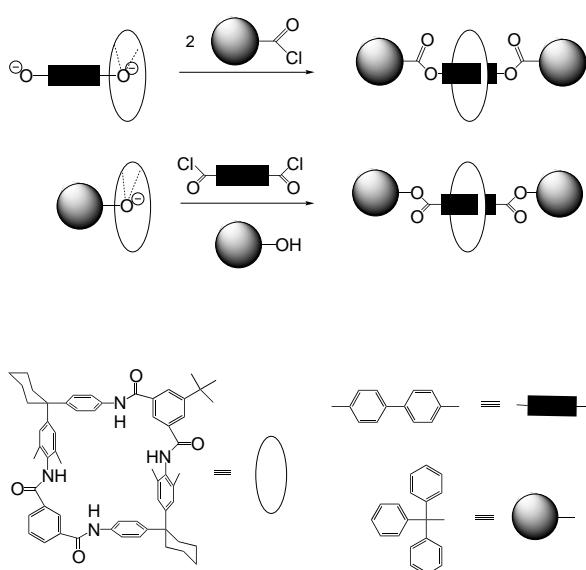
Durch eine Weiterentwicklung dieser Methode gelang es Kubota und Fujita et al., mithilfe anionischer organischer Gäste die Bildung eines optimalen Rezeptors (für diesen speziellen Gast) aus einer dynamischen Rezeptorbibliothek zu induzieren.<sup>[35]</sup> Bei diesem Ansatz wird der Komplex  $[\text{Pd}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]$  mit unterschiedlichen zwei- und dreizähnigen *exo*-Liganden gemischt, sodass ein Gleichgewichtsgemisch aus metallgebundenen Rezeptoren (die „dynamische Reze-



**Abbildung 11.** Molekülstruktur eines Koordinationskanals, der anionengesteuert aus  $[\text{Pd}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]$  und Oligo(3,5-bispyridin) aufgebaut wird. Das Biphenyldicarboxylat-Ion, das sowohl als Gastmolekül als auch als Templat fungiert, befindet sich im Innern des Kanals (Palladiumzentren schwarz).<sup>[34]</sup>

torbibliothek“) entsteht. Nach Zugabe eines spezifischen Gastes (z.B.  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ) wird das Gleichgewicht in Richtung desjenigen metallgebundenen Rezeptors verschoben, der den Gast am stabilsten bindet (d.h., der Rezeptor wird infolge der Templatsteuerung durch den Gast aus der dynamischen Bibliothek gebildet). Aufbauend auf diesem Konzept könnte sich in Zukunft ein sehr aktiver Forschungszweig der Chemie anionischer Template entwickeln.<sup>[36]</sup>

Vögtle et al. setzten organische Anionen zur Bildung von Rotaxanen ein.<sup>[19]</sup> Bei diesen Prozessen entsteht zunächst ein stabiler Wirt-Gast-Komplex aus einem Tetralactam-Makrocyclus und einem Phenolat-Ion (Schema 17), wobei die



**Schema 17.** Prinzip der anionengesteuerten Synthese von Rotaxanen durch Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes aus einem Tetralactam-Makrocyclus und einem Phenolat-Ion und anschließende Reaktion mit Alkylbromid oder Acylchlorid.<sup>[19]</sup>

anionische Komponente im Zentrum des Rings platziert ist und so mit einem zweiten Baustein, z.B. einem Alkylbromid oder Acylchlorid, unter Bildung eines Rotaxans reagieren kann. Sowohl die Stopperkomponente als auch die Achsenvorstufe können eine Phenolatgruppe enthalten. Damit ist für eine entsprechende Vielfalt an möglichen Produktstrukturen gesorgt.

### 3. Synthese von Polymeren und Netzwerken mit anionischen Templaten

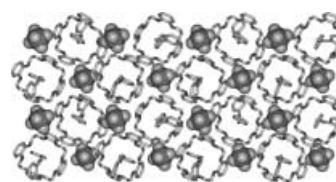
Im vorangehenden Abschnitt 2 wurden anionengesteuerte Synthesen von diskreten molekularen Aggregaten behandelt, darunter Käfige, Makrocyclen, Helicate oder Rotaxane. Anionen können aber auch als sehr leistungsfähige Template bei der Synthese von ausgedehnten, kontinuierlichen Strukturen wie Polymeren und Netzen eingesetzt werden. Es ist allerdings nicht immer einfach, einen Templateneffekt des Anions bei der Bildung von polymeren oder anderen ausgedehnten Strukturen zweifelsfrei nachzuweisen,

da die Reaktionswege, die zu solchen Verbindungen führen, meist schwierig zu erfassen sind. Darüber hinaus werden im speziellen Fall der Koordinationspolymere die im Reaktionsgemisch vorliegenden Anionen (die möglicherweise als Template wirken) sehr häufig durch Koordination an die Metallzentren in das polymere Produkt eingebaut. Darum ist es in vielen Fällen schwierig festzustellen, ob der spezifische Einfluss unterschiedlicher Anionen auf einem Templateffekt beruht oder einfach auf unterschiedliche Koordinationsweisen zurückzuführen ist. Ungeachtet dessen gelang es in einigen Fällen, eine Templatwirkung der Anionen bei der Bildung ausgedehnter Strukturen zweifelsfrei nachzuweisen. Einige dieser Beispiele werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

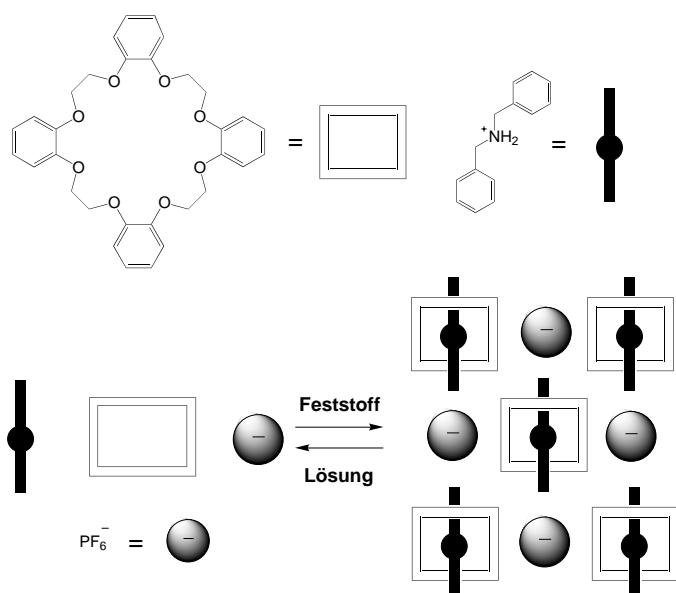
#### 3.1. Anionengesteuerte Kristallisation supramolekularer Aggregate

Anionen können in einem Reaktionsgemisch die bevorzugte Kristallisation eines bestimmten supramolekularen Aggregats gegenüber anderen Aggregaten induzieren (oder die Aggregation von „frei“ in Lösung vorliegenden Bausteinen zum Festkörper). Obwohl dieses Phänomen in der Chemie sehr weit verbreitet sein dürfte, gibt es nur einige wenige Arbeiten, in denen dieser Effekt erkannt und systematisch untersucht wurde. Stoddart et al. beschrieben z.B. den anionengesteuerten Aufbau einer ausgedehnten [2]Pseudorotaxan-Anordnung im kristallinen Zustand.<sup>[37]</sup> Im Allgemeinen hängt die Affinität zwischen Ring- und Stabkomponente sehr stark von deren elektronischen und strukturellen Eigenschaften ab. Dies lässt sich am Beispiel der unterschiedlichen Bindungsfähigkeiten von Dibenzo[24]krone-8 und Tetrabenzo[24]krone-8 verdeutlichen: Während die Dibenzoverbindung mit Dibenzylammoniumhexafluorophosphat unter Bildung eines stabilen 1:1-Komplexes wechselwirkt, ist die Wechselwirkung des Tetrabenzoderivats mit Dialkylammoniumsalzen in Lösung vernachlässigbar gering. Bei der Kristallisation eines äquimolaren Gemisches aus Tetrabenzo[24]krone-8 und Dibenzylammoniumhexafluorophosphat erhält man jedoch eine kontinuierliche Anordnung von [2]Pseudorotaxanen (Abbildung 12). Die Stabilität dieses ausgedehnten Aggregats beruht auf starken C-H···F-Wasserstoffbrücken zwischen den  $\text{PF}_6^-$ -Ionen und den Pseudorotaxan-Einheiten (Schema 18).

Über ein weiteres Beispiel einer anioneninduzierten Kristallisation berichteten kürzlich Stang et al.<sup>[38]</sup> Bei der



**Abbildung 12.** Aus Tetrabenzo[24]krone-8 und Dibenzylammoniumhexafluorophosphat gebildete Festkörperstruktur;<sup>[37a]</sup> die  $\text{PF}_6^-$ -Ionen befinden sich zwischen den Pseudorotaxanen und erzeugen so ein zweidimensionales Gitter.



**Schema 18.** Anionengesteuerter Aufbau eines ausgedehnten [2]Pseudorotaxan-Festkörpers.<sup>[37]</sup>

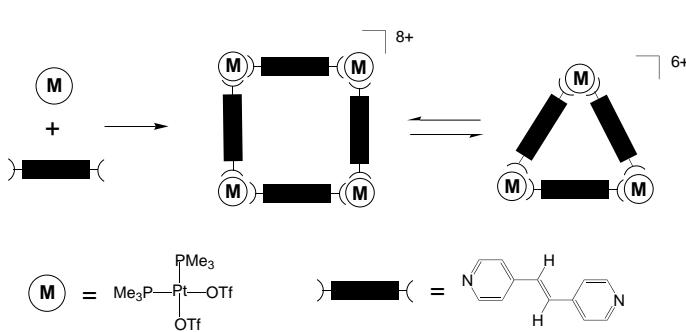
struktur nachgewiesen. Nach 45 Minuten hatte sich ein Gleichgewicht zwischen Dreiecks- und Quadratstruktur von 95:5 eingestellt.

Anhand der beiden beschriebenen Systeme<sup>[37,38]</sup> wird deutlich, welche Bedeutung die Anionen bei der Induzierung der selektiven Kristallisation einer spezifischen supramolekularen Anordnung haben. Weiterhin zeigt sich, dass in einem thermodynamisch kontrollierten System die Strukturen im Festkörper und in Lösung nicht notwendigerweise die gleichen sein müssen. Daraus geht hervor, dass eine gewisse Vorsicht angebracht ist, wenn aus den Eigenschaften von Aggregaten im festen Zustand auf die in Lösung geschlossen wird und umgekehrt. Anhand dieser Systeme konnte ein weiteres Mal gezeigt werden, wie empfindlich Anionen die Struktur supramolekularer Aggregate steuern können.

### 3.2. Molekular geprägte Polymere

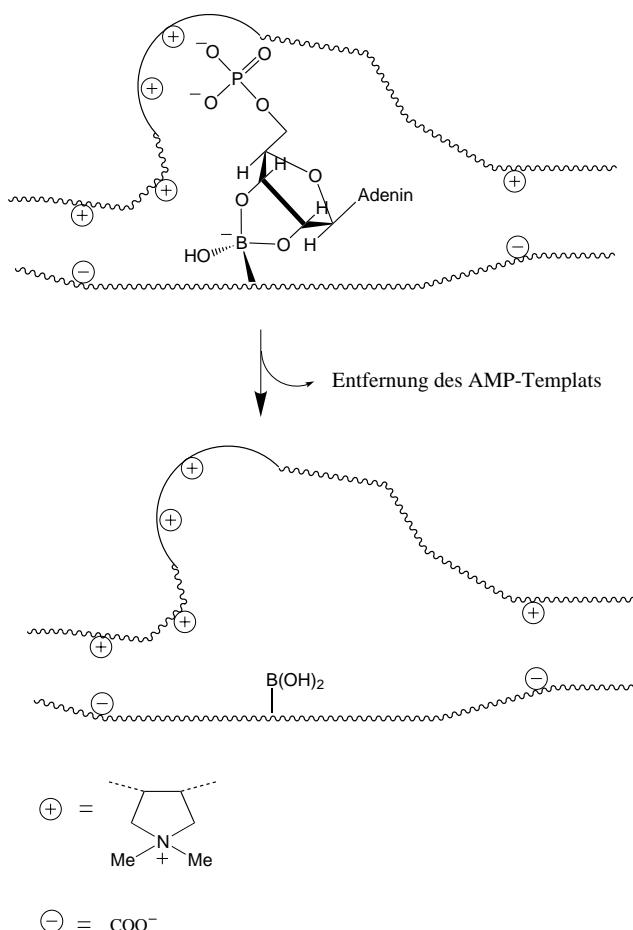
Molekular geprägte Polymere (MIPs, „molecularly imprinted polymers“) sind Materialien, die die Fähigkeit haben, Substrate zu erkennen. Man erhält sie durch Polymerisation von Monomeren in Gegenwart eines Templat, wobei im Polymer Hohlräume bestimmter Größe und Form entstehen (definiert durch das Templat), die als selektive Wirtsräume für bestimmte Gäste fungieren. Wenngleich MIPs schon seit einigen Jahren untersucht werden und mittlerweile für eine Vielzahl von Substraten geprägte Materialien zur Verfügung stehen, wurde über Systeme mit anionischen Templatnen nur vereinzelt berichtet. Beispiele von MIPs, die mithilfe anionischer Templatne hergestellt wurden, sind die von Shinkai et al. beschriebenen AMP(Adenosinmonophosphat)-geprägten Polymere.<sup>[40]</sup> Das geprägte Material wurde durch Mischen von kationischem Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) mit einem Boronsäure-funktionalisierten anionischen Polymer in Gegenwart von AMP als anionisches Templat erhalten. Die Boronsäuregruppen des Polyanions können an die *cis*-Diolgruppe der Riboseteilstruktur von AMP binden, während das kationische Polymer elektrostatisch mit der negativ geladenen Phosphatgruppe von AMP wechselwirkt. Nach Entfernen des anionischen Templat aus diesem 1:1-Komplex aus Polykation und Polyanion erhält man ein polymeres Material, das Bindungstaschen für die selektive Aufnahme von AMP-Molekülen aufweist (Schema 20).

Ein weiteres Beispiel für ein anionengesteuert gebildetes MIP ist der von Powell et al. beschriebene polymere fluoreszierende Chemosensor für cyclisches Adenosin-3':5'-monophosphat (cAMP).<sup>[41]</sup> Zu dessen Herstellung wurde in die mit cAMP als Templat erzeugten Hohlräume ein fluoreszierender Farbstoff integriert (Schema 21). Auf diese Weise erkennen die geprägten Hohlräume nicht nur das cAMP als Gast, sondern signalisieren darüber hinaus die Erkennung aufgrund einer Lumineszenzlösung bei der Bindung von cAMP. Das so hergestellte MIP ist hoch selektiv bezüglich der Aufnahme von cAMP als Gast, hat jedoch eine geringe Affinität für das strukturell ähnliche cyclische Guanosin-3':5'-monophosphat (cGMP).

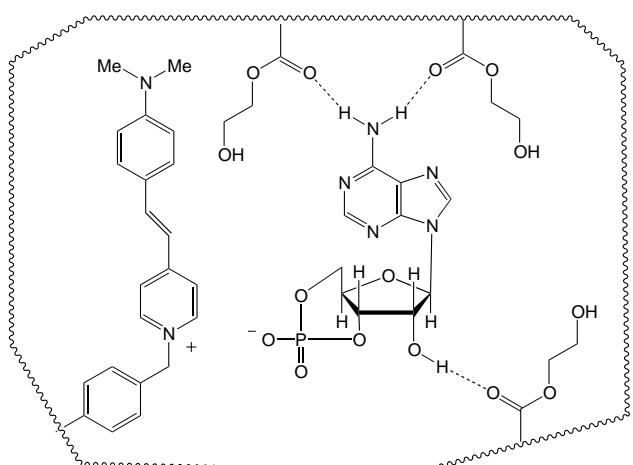


**Schema 19.** Bildung des Gleichgewichtsgemisches aus dem Metallaquadrat **30** und dem Metalladreieck **31**; die Kristallisation der beiden Aggregate erwies sich als anionenabhängig.<sup>[38]</sup>

Untersuchung des in Schema 19 dargestellten Gleichgewichts zwischen der Dreiecks- und der Quadratstruktur wurde festgestellt, dass sich jedes der beiden Metallapolygone durch geeignete Wahl des Lösungsmittels und der Anionenverhältnisse selektiv kristallisieren lässt. In Acetonitril bildet sich ein Gemisch aus dem quadratischen **30** (11%) und dem dreieckigen **31** (89%). Die aus dieser Reaktionsmischung erhaltenen Kristalle enthielten ausschließlich quadratisches **30**. Nach erneutem Lösen dieses kristallinen Feststoffs in Acetonitril ergab die unmittelbar danach ausgeführte <sup>1</sup>H-NMR-Analyse ein Quadrat/Dreieck-Verhältnis von 54:46. Die Bedeutung des Anions ließ sich außerdem durch selektive Kristallisation von **31** (aus Nitromethan/Diethylether) in Gegenwart eines Überschusses des großen Anions  $[\text{CoB}_{18}\text{C}_4\text{H}_{22}]^-$  zeigen. Einer Kristallstrukturanalyse zufolge wurden dabei zwei der sechs Triflat-Ionen von **31** gegen das größere Anion ausgetauscht. Nach erneutem Auflösen dieser kristallinen Probe in Nitromethan wurde durch sofortige NMR-spektroskopische Analyse ausschließlich die Dreiecks-



**Schema 20.** Herstellung eines molekular geprägten Polymers mithilfe von AMP als Templat. Das anionische AMP ordnet die Monomere so an, dass nach der Polymerisation ein Hohlraum geeigneter Größe und Form zur selektiven Bindung von AMP erzeugt werden kann.<sup>[40]</sup>



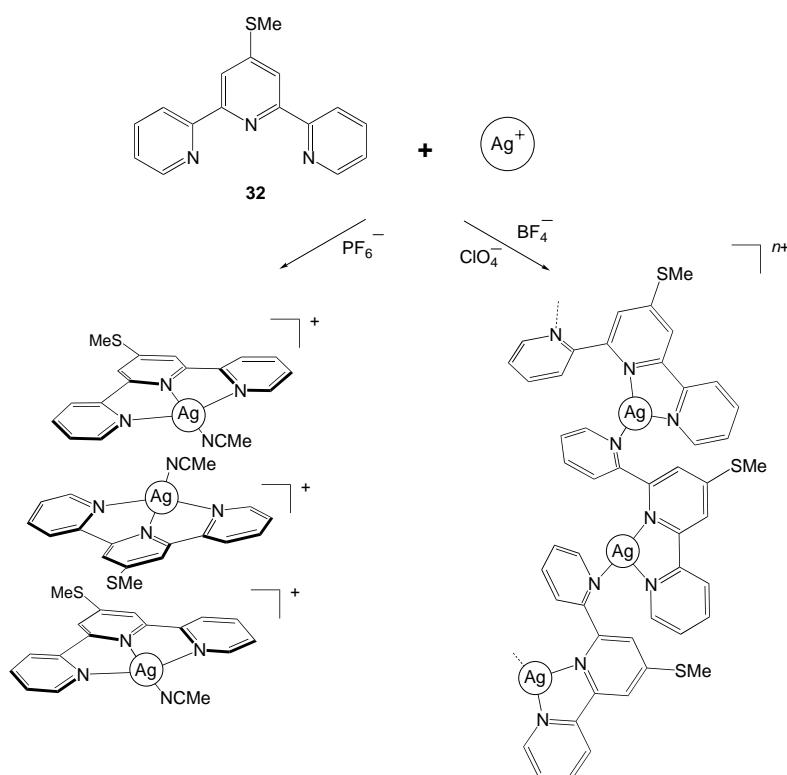
**Schema 21.** Das mit cAMP als Templat gebildete MIP enthält in seinen Bindungstaschen eine lumineszierende Einheit. Das anionische cAMP-Templat ordnet die Monomere (von denen eines die optische Funktionalität trägt) so an, dass nach der Polymerisation ein Hohlraum geeigneter Größe und Form zur selektiven Bindung von cAMP erzeugt werden kann.<sup>[41]</sup>

### 3.3. Koordinationsnetze und -polymere

Die Synthese von metallorganischen Polymeren und Netzen als Teilgebiet der Supramolekularen Chemie wurde in den vergangenen 10 bis 15 Jahren intensiv untersucht. In diesen Systemen spielt die Geometrie, die Raumerfüllung und die Flexibilität der Liganden an den Metallzentren eine sehr wichtige Rolle für die Festlegung der (thermodynamisch kontrollierten) ausgedehnten, kontinuierlichen Produktstruktur. Allerdings können auch andere Faktoren einen enormen Einfluss auf den Verlauf dieser Reaktionen ausüben, darunter die Art von Gegenanionen, die in der Reaktionsmischung vorliegt. Wenngleich man in Versuchung gerät, diese Anionen als Template aufzufassen, fungieren sie in den meisten Fällen lediglich als Liganden. Im Folgenden wollen wir keine erschöpfende Übersicht zu diesem Thema geben, sondern uns auf einige repräsentative Beispiele beschränken, bei denen die Templatwirkung von Anionen bei der Bildung von Koordinationsnetzen und -polymeren zweifelsfrei nachgewiesen wurde. Darüber hinaus werden nur Systeme berücksichtigt, bei denen die Anionen einen dirigierenden Effekt ausüben, ohne dabei starke koordinative Bindungen zu den Metallzentren auszubilden. Bei einer Komplexbildung mit dem Metall kann das Anion nicht als echtes Templat aufgefasst werden, auch wenn es in diesem Fall den Reaktionsverlauf natürlich gravierend beeinflusst. Lit. [42] enthält einige Übersichten zu metallorganischen ausgedehnten Aggregaten.

Am häufigsten beschrieben sind anionengesteuert aufgebaute Koordinationspolymere und -netze mit  $\text{Ag}^+$ - und  $\text{Cu}^{+}$ -Zentren. Zur Herstellung der ausgedehnten Strukturen wird üblicherweise ein Metallsalz mit mehrarmigen Liganden im passenden stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt. Es gibt dabei je nach experimentellen Bedingungen und eingesetzten Gegenionen mehrere Reaktionswege für die Aggregation der einzelnen Bausteine. Eine systematische Untersuchung zur Rolle unterschiedlicher Anionen bei der Selbstorganisation von  $\text{Ag}^+$  und des Terpyridinliganden **32** wurde kürzlich von Hannon et al. vorgestellt,<sup>[43]</sup> die durch Umsetzung unterschiedlicher Silbersalze mit **32** unter jeweils gleichen experimentellen Bedingungen eine Reihe von Aggregaten erhalten. So ergibt die Reaktion von  $\text{AgBF}_4$  oder  $\text{AgClO}_4$  in Acetonitril mit **32** eine polymere Spirale, während die analoge Reaktion mit  $\text{AgPF}_6$  zu einer Aggregation der Monomere führt (Schema 22). Im ersten Fall sind die Polymerketten in einem Gitter angeordnet, das von Anionen und Lösungsmittelmolekülen umgeben ist, im zweiten Fall erhält man  $\pi$ - $\pi$ -Stapel aus Silberkomplexen, die durch  $\text{PF}_6^-$ -Ionen voneinander getrennt sind.

Führt man die gleichen Reaktionen in Nitromethan aus, bilden sich interessanterweise andere Produkte: Mit  $\text{AgPF}_6$  entsteht eine Polymerspirale, mit  $\text{AgBF}_4$  erhält man dagegen einen fünfkernigen Spiralkomplex. Diese Unterschiede zeigen, welch feine Balance unter den verschiedenen supramolekularen Kräften herrscht, die an dem Selbstorganisationsprozess beteiligt sind. Es spielen dementsprechend nicht nur die Anionen eine wichtige Rolle, sondern auch andere experimentelle Bedingungen (z. B. Lösungsmittel).



**Schema 22.** Silber(I)-Aggregate, die in Gegenwart unterschiedlicher Anionen erhalten werden. Mit  $\text{PF}_6^-$  erhält man Aggregate aus Monomeren, mit kleineren Anionen wie  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{BF}_4^-$  entsteht eine polymere Spirale.<sup>[43]</sup>

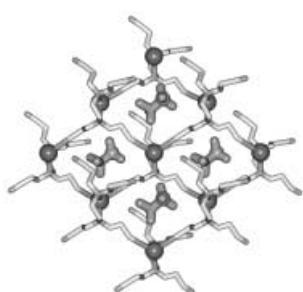
Suh und Min gelang der anionengesteuerte Aufbau ausgedehnter Ag<sup>I</sup>-Strukturen unter Verwendung des mehrarmigen Liganden Ethylenediamintetrapropionitril (33).<sup>[44]</sup> Mit diesem Liganden, der mehrere mögliche Koordinationsstellen enthält, und  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgOTf}$  oder  $\text{AgClO}_4$  können die eindimensionale Kette  $[\text{Ag}(\text{L})(\text{NO}_3)]$  (34), die zweidimensionale Schicht  $[\text{Ag}(\text{L})][\text{OTf}]$  (35) bzw. das zweidimensionale Netz  $[\text{Ag}(\text{L})][\text{ClO}_4]$  (36) gebildet werden. Da in 34 die Nitrationen direkt an die Silberionen koordinieren, kann die Kettenverbindung nicht als anionengesteuert gebildetes Aggregat im engeren Sinne aufgefasst werden. In 35 und 36 sind die Anionen dagegen nicht am Ag-Zentrum koordiniert, sondern innerhalb der metallorganischen Struktur eingeschlossen (Abbildung 13 und 14). Dies lässt darauf schließen,

dass der Aufbau der Produktstrukturen durch eine Kombination von schwachen supramolekularen Wechselwirkungen gesteuert wird.

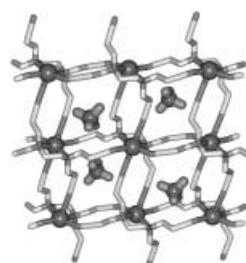
Ein interessanter Aspekt dieser Systeme ist ihre anioneninduzierte gegenseitige Umwandlung im kristallinen Zustand. So wurden durch Eintauchen einer unlöslichen kristallinen Probe von 35 in eine wässrige  $\text{NaNO}_3$ -Lösung (je nach Konzentration der Lösung 1–10 h) die Triflat-Ionen in 35 quantitativ gegen Nitrationen ausgetauscht. Der kristalline Zustand der Probe blieb dabei erhalten, und das Röntgenpulverdiffraktogramm stimmte mit dem von 34, das direkt aus  $\text{AgNO}_3$  erhalten wurde, vollkommen überein. Der Prozess erwies sich als reversibel, sodass 34 beim Eintauchen in eine wässrige Lösung von LiOTf vollständig in 35 umgewandelt wurde. Auf ähnliche Weise wurde beim Eintauchen von 34 oder 35 in eine wässrige  $\text{NaClO}_4$ -Lösung deren Umwandlung in 36 beobachtet. Interessanterweise sind die Umwandlungen in diesem Fall nicht reversibel, d.h., die Perchlorat-Ionen in 36 lassen sich nicht gegen Nitrat- oder Triflat-Ionen unter Bildung von 34 bzw. 35 austauschen.

Jung et al. beschrieben den Einsatz von Anionen zur Feinabstimmung der Konformation von helicalen Ag-haltigen Polymeren.<sup>[45]</sup> Die Reaktion des Liganden 37 mit  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) ergibt die kontinuierlichen Helices  $[\text{Ag}(\text{L})][\text{X}]$  (Schema 23). Der strukturellen Charakterisierung zufolge weisen die Polymere eine helicale Konformation auf, wobei die Anionen in den Windungen der Helix eingeklemmt sind. Je nach Gegenion beträgt die Ganghöhe der Helix zwischen 7.430(2) ( $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ) und 9.621(2) Å ( $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ). Die Anionen der jeweiligen Helices können in wässriger Lösung unter Erhaltung der helicalen Strukturen ausgetauscht werden, wobei sich allerdings die Ganghöhen entsprechend ändern.

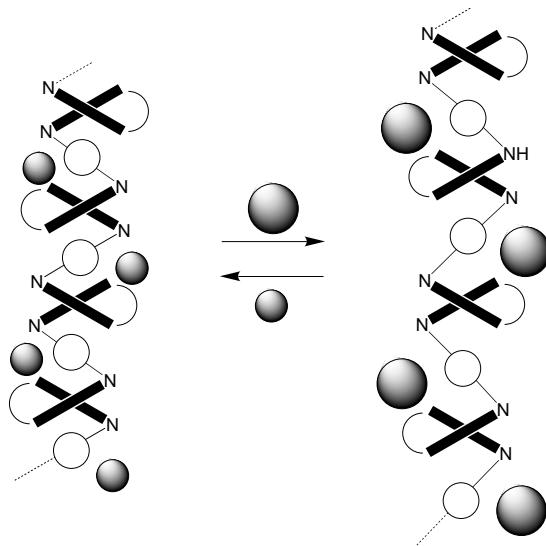
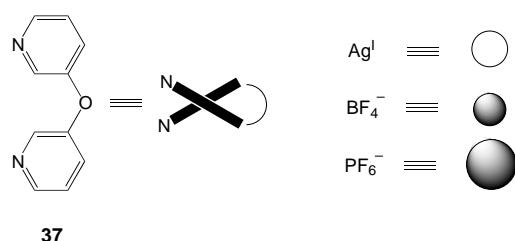
Lediglich eine ausgewählte Gruppe von anionengesteuert aufgebauten Polymeren und Netzen mit Ag-Gerüst wurde hier behandelt; weitere Beiträge zu diesem Gebiet stammen u.a. von Schröder,<sup>[46]</sup> Duan,<sup>[47]</sup> Champness,<sup>[48]</sup> Ciani,<sup>[49]</sup> Kang,<sup>[50]</sup> Sun,<sup>[51]</sup> Moore<sup>[52]</sup> und Hong et al.<sup>[53]</sup> Eine vollständige Diskussion sämtlicher Systeme würde den Rahmen dieses



**Abbildung 13.** Zweidimensionale Schichtstruktur von 35, bestehend aus einem Silberkomplex-Gerüst mit eingeschlossenen Triflat-Ionen.<sup>[44]</sup>



**Abbildung 14.** Zweidimensionale Netzstruktur von 36, bestehend aus einem Silberkomplex-Gerüst mit eingeschlossenen Perchlorat-Ionen.<sup>[44]</sup>



**Schema 23.** Ag-haltige Polymere, die aus dem Liganden **37** und Silber(I)-Salzen aufgebaut sind. Die Ganghöhe der Helices hängt vom eingesetzten Anion ab.<sup>[45]</sup>

Aufzates sprengen, darum sei der Leser an dieser Stelle auf die relevante Literatur verwiesen.

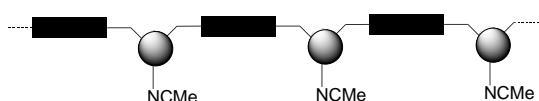
Koordinationsnetze und -polymere mit einem Cu<sup>I</sup>- oder Cu<sup>II</sup>-Gerüst sind ebenfalls in großer Zahl beschrieben. Bei mehreren dieser metallorganischen Systeme wurde nachgewiesen, dass Anionen eine wichtige Rolle bei ihrem Aufbau spielen. Auch hier soll im Folgenden nur ein kleiner, repräsentativer Ausschnitt dieses Gebiets vorgestellt werden. Weitere Beispiele zu Ag<sup>I</sup>- und Cu<sup>I</sup>-haltigen Polymeren finden sich in der Übersicht von Munakata et al.<sup>[54a]</sup> Keller und Lopez untersuchten systematisch den Einfluss unterschiedlicher Anionen auf die Bildung ausgedehnter Strukturen mit Cu<sup>I</sup>-Gerüst.<sup>[55]</sup> Die Struktur der linearen Polymere, die bei der Reaktion von Cu<sup>I</sup>-Salzen mit 4,7-Phenanthrolin (**38**) als Ligand entstehen (Schema 24), hängt vom Lösungsmittel – das an das Metallzentrum koordiniert – und von den nichtkoordinierenden Anionen ab. In Gegenwart von BF<sub>4</sub><sup>-</sup> beobachtet man die Bildung des Polymers **39** mit der Formel [Cu(L)(MeCN)][BF<sub>4</sub>], mit PF<sub>6</sub><sup>-</sup> hingegen entsteht das Polymer [Cu(L)(MeCN)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (**40**). Um das zusätzliche Acetonitrilmolekül unterzubringen, ordnet sich die Polymerkette in **40** anders an als in **39**. Die Autoren weisen dabei auf Folgendes hin: „*The question remains as to why the different anions preferentially form the two structures*“. Einen wichtigen Hinweis liefert ein Vergleich der strukturellen Parameter von **39** und **40**: So sind in **40** vier H···F-Abstände kleiner als 2.6 Å (zwischen 2.42 und 2.60 Å),

in **39** sind es dagegen sieben (zwischen 2.36 und 2.53 Å). Dass der durchschnittliche H···F-Abstand in **39** kleiner ist, wurde der besseren Acceptorfähigkeit von BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen bei der Bildung von C-H···F-Brücken gegenüber der von PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ionen zugeschrieben. Sicher kann davon ausgegangen werden, dass eine feine Balance zwischen den verschiedenen supramolekularen Wechselwirkungen für die Bildung der unterschiedlichen Strukturen ausschlaggebend ist.

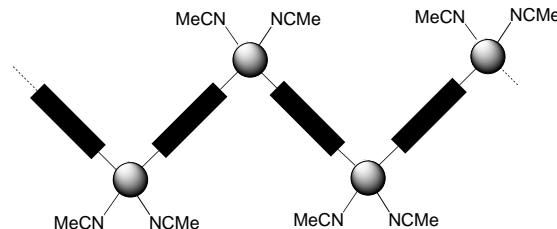
Jacobson et al. verwendeten die voluminösen Polyoxoanionen [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> und [V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> als Template bei der Bildung von Kupfer(II)-Koordinationspolymeren.<sup>[56]</sup> Die Reaktion von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 2-Pyrazincarboxylat (L) führt zu dem einkernigen Komplex [Cu(L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**41**). In Gegenwart der in situ gebildeten [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup>- oder [V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen wird dagegen eine eindimensionale Kette bzw. eine zweidimensionale Schicht erhalten (Schema 25 und 26). Sicher ist auch in diesem Fall die Bildung unterschiedlicher Aggregate auf die unterschiedliche Größe, Form und Ladung der beiden Anionen zurückzuführen. Weitere Beispiel für anionengesteuerte Polymere und Netze mit Cu-Gerüst sind in der Übersicht von Munakata et al.<sup>[54a]</sup> und in den unter Lit. [57] genannten Arbeiten zu finden.



a)



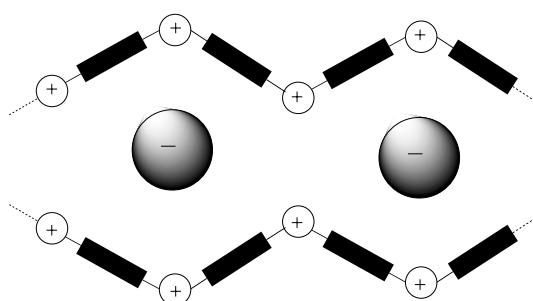
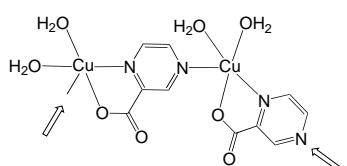
b)



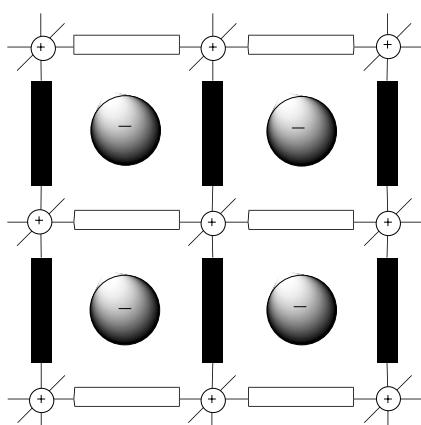
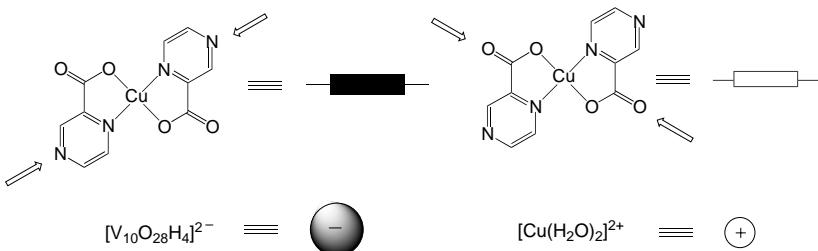
**Schema 24.** Polymere mit Cu<sup>I</sup>-Gerüst, die aus 4,7-Phenanthrolin und unterschiedlichen Kupfer(I)-Salzen in Gegenwart von BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (a) oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (b) aufgebaut sind.<sup>[55]</sup>

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge jüngerer Entwicklungen innerhalb der Supramolekularen Chemie gelang es, die bislang „verborgene“ Funktion anionischer Templat aufzudecken. Die Beispiele, die in diesem Aufsatz vorgestellt wurden, verdeutlichen die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Anionen zur Steuerung von Reaktionen zur Bildung eines breiten Spektrums unterschiedlicher Aggregate. Ungeachtet der Tatsache, dass die meisten dieser bislang beschriebenen templatgesteuerten



**Schema 25.** Eindimensionales Polymer, das aus 2-Pyrazincarboxylat und Kupfer(II)-Salzen in Gegenwart des Polyoxoanions  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  gebildet wird. Die Pfeile markieren die Koordinationsstellen, an denen die Polymerbildung erfolgt.<sup>[56]</sup>



**Schema 26.** Zweidimensionale Schicht, die aus 2-Pyrazincarboxylat und Kupfer(II)-Salzen in Gegenwart des Polyoxoanions  $[V_{10}O_{28}H_4]^{2-}$  gebildet wird. Die Pfeile markieren die Koordinationsstellen, an denen die Vernetzung erfolgt.<sup>[56]</sup>

Prozesse eher das Resultat zufälliger Entdeckungen sind, steht mittlerweile eine genügend große Datenmenge zur Verfügung, die ein rationales Herangehen an solche Systeme erlaubt. Eine der wichtigsten gegenwärtigen Aufgaben besteht darin, die thermodynamischen und kinetischen Parameter zu identifizieren, die an templatgesteuerten Reaktionen beteiligt sind, um zuverlässige Voraussagen von Reaktionsverläufen und damit das rationale Design von Aggregaten zu ermöglichen.

Ein besseres Verständnis der elementaren Prozesse bei anionengesteuerten Reaktionen wird wichtige Auswirkungen auf unterschiedliche Forschungsgebiete innerhalb der Chemie haben. So dürfte die Synthese von selektiven Anionenrezeptoren aus dynamischen kombinatorischen Bibliotheken von der Anwendung anionisch gesteuerter Reaktionen profitieren (Fujita et al.<sup>[35]</sup>). Durch die Synthese von molekular geprägten Polymeren mithilfe anionischer Template sind Hohlräume zur selektiven Bindung anionischer Spezies zugänglich. Solche Prozesse haben eine große Bedeutung bei der Entwicklung von Trenn- und Sensorikmaterialien. Insgesamt lässt sich durch den Einsatz von anionischen Templates ein breites Spektrum neuartiger organischer und anorganischer Aggregate selektiv erhalten. Die hier aufgeführten Beispiele bilden zweifellos nur die Spitze des Eisbergs, denn es darf davon ausgegangen werden, dass in nächster Zukunft die Synthesen einer Vielzahl faszinierender Verbindungen mithilfe anionischer Template gelingen werden.

*Ich danke Prof. Kim Dunbar, die mich zum Schreiben dieses Aufsatzes ermutigte, für hilfreiche Diskussionen, Dr. Joachim Steinke, Prof. Fraser Stoddart und Prof. David Williams für ihre wertvollen Kommentare sowie Dr. Andrew White für seine große Hilfe bei der Erstellung der Abbildungen. Dem Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) gebührt Dank für finanzielle Unterstützung.*

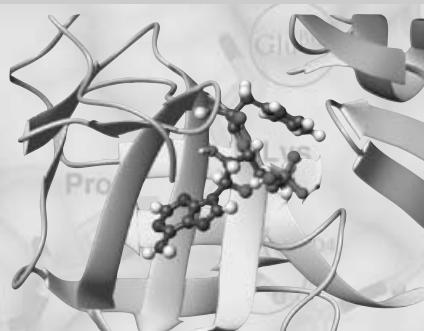
Eingegangen am 1. Juli 2002 [A551]  
Übersetzt von Dr. Hans Jörg Meier, Konstanz

- [1] D. H. Busch, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *12*, 389–395.
- [2] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475.
- [3] R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375–384.
- [4] *Templated Organic Synthesis* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [5] B. A. Moyer, P. V. Bonnesen in *Supramolecular Chemistry of Anions* (Hrsg.: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 1–41.
- [6] C. H. Henkels, J. C. Kurz, C. A. Fierke, T. G. Oas, *Biochemistry* **2001**, *40*, 2777–2789.
- [7] P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 79–128.
- [8] P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 181–233.
- [9] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502–532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 487–516.

- [10] a) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1519–1520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1507–1508; b) Z. Zheng, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5105–5113.
- [11] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. O. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956–10962; c) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, E. Leize, A. Van Dorsselaer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3458–3460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3265–3268.
- [12] a) R. Wang, H. D. Selby, H. Liu, M. D. Carducci, T. Jin, Z. Zheng, J. W. Anthis, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 278–286; b) R. Wang, Z. Zheng, R. J. Staples, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1927–1930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1813–1815.
- [13] a) R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1323–1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1258–1261; b) R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1999**, 229–230; c) S.-T. Cheng, E. Doxiadi, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2239–2244.
- [14] A. Bashall, A. D. Bond, E. L. Doyle, F. García, S. Kidd, G. T. Lawson, M. C. Parry, M. McPartlin, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3377–3385.
- [15] a) D. Rais, J. Yau, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3572–3575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3464–3467; b) D. Rais, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 87–93.
- [16] a) P. J. Steel, C. J. Sumby, *Chem. Commun.* **2002**, 322–323; b) P. J. Steel, C. J. Sumby, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 323–327.
- [17] a) E. Alcalde, S. Ramos, L. Pérez-García, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1035–1038; b) E. Alcalde, C. Alvarez-Rúa, S. García-Granda, E. García-Rodríguez, N. Mesquida, L. Pérez-García, *Chem. Commun.* **1999**, 295–296.
- [18] a) M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2158–2160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2068–2070; b) P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe, S. K. Hickingsbottom, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 577–589; c) D. G. Amirsakis, M. A. García-Garibay, S. J. Rowan, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4386–4391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4256–4261; d) S. J. Cantrill, A. R. Pease, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3715–3734.
- [19] a) G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 395–398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 383–386; b) C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2692–2697; c) C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 21–24.
- [20] a) J. A. Wisner, P. D. Beer, M. G. B. Drew, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3718–3721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3606–3609; b) J. A. Wisner, P. D. Beer, N. G. Berry, B. Tomapatantet, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4983–4986.
- [21] J. L. Sessler, T. D. Mody, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 529–531.
- [22] a) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361; b) A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927–928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926–927; c) A. Müller, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Böggel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 916–919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 909–912.
- [23] C. J. Kuehl, Y. K. Kryschenco, U. Radhakrishnan, S. R. Seidel, S. D. Huang, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4932–4936.
- [24] a) C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3685–3688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3477–3479; b) C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 773–774.
- [25] D. M. P. Mingos, A. L. Rohl, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3769–3771.
- [26] a) 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; b) R. L. Paul, Z. R. Bell, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4883–4888.
- [27] S. L. James, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 2323–2324.
- [28] X. Xu, E. J. MacLean, S. J. Teat, M. Nieuwenhuyzen, M. Chambers, S. L. James, *Chem. Commun.* **2002**, 78–79.
- [29] Y. H. Kim, J. Calabrese, C. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1545–1546.
- [30] a) J. Sánchez-Quesada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, I. Dalcol, E. Giralt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 277–278; b) V. Král, F. P. Schmidtchen, K. Lang, M. Berger, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 51–54.
- [31] J. Keegan, P. E. Kruger, M. Nieuwenhuyzen, J. O'Brien, N. Martin, *Chem. Commun.* **2001**, 2192–2193.
- [32] a) D. A. McMorrin, P. J. Steel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3483–3485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3295–3297; b) P. J. Steel, persönliche Mitteilung.
- [33] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650.
- [34] M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7457–7458.
- [35] Y. Kubota, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4854–4856.
- [36] Literatur zu dynamischen Bibliotheken: a) J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455–2463; b) R. L. E. Furlan, Y. F. Ng, S. Otto, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8876–8877; c) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 938–993; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952, zit. Lit.
- [37] a) P. R. Ashton, S. J. Cantrill, J. A. Preece, J. F. Stoddart, Z.-H. Wang, A. J. P. White, D. J. Williams, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1917–1920; b) S. J. Cantrill, J. A. Preece, J. F. Stoddart, Z.-H. Wang, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6675–6681.
- [38] M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2556–2559.
- [39] a) J. H. G. Steinke, D. C. Sherrington, I. R. Dunkin, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *123*, 81–125; b) M. J. Whitcombe, E. N. Vulson, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 467–491.
- [40] Y. Kanekiyo, Y. Ono, K. Inoue, M. Sano, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 557–561.
- [41] P. Turkewitsch, B. Wandelt, G. D. Darling, W. S. Powell, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2025–2030.
- [42] a) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658; b) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494; c) P. J. Hagman, D. Hagman, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798–2848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638–2684.
- [43] M. J. Hannon, C. L. Painting, E. A. Plummer, L. J. Childs, N. W. Alcock, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2225–2238, zit. Lit.
- [44] K. S. Min, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6834–6840.
- [45] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, J. K. Park, H. K. Chae, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9921.
- [46] a) M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2421–2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2327–2329; b) A. J. Blake,

- G. Baum, N. R. Champness, S. S. M. Chung, P. A. Cooke, D. Fenske, A. N. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4285–4291.
- [47] C. He, B.-G. Zhang, C.-Y. Duan, J.-H. Li, Q.-J. Meng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2549–2554.
- [48] a) N. S. Oxtoby, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4905–4910; b) A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, J. E. B. Nicolson, C. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3811–3819.
- [49] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5941–5943.
- [50] Y. Kang, S. S. Lee, K.-M. Park, S. H. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 7027–7031.
- [51] B.-L. Fei, W.-Y. Sun, K.-B. Yu, W.-X. Tang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 805–811.
- [52] K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2960–2968.
- [53] M. Hong, W. Su, R. Cao, M. Fujita, J. Lu, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 427–431.
- [54] a) M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, 46, 173–303, zit. Lit.; b) A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zykh, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 155–192.
- [55] S. Lopez, S. W. Keller, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1883.
- [56] L.-M. Zheng, Y. Wang, X. Wang, J. D. Korp, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1380–1385.
- [57] a) M. Maekawa, H. Konaka, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4160–4166, zit. Lit.; b) T. Kuroda-Sowa, T. Horino, M. Yamamoto, Y. Ohno, M. Maekawa, M. Munakata, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6382–6389; c) M.-L. Tong, B.-H. Ye, J.-W. Cai, X.-M. Chen, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2645–2650; d) C. Inman, J. M. Knaust, S. W. Keller, *Chem. Commun.* **2002**, 156–157.

This book is definitely a must for all who want to read, or to read again, where we stand in our chemical comprehension of the fascinating relationship between chemical structure and biological processes, how we got here, and what the future might hold.



#### Contributors:

Peter B. Dervan, Jack D. Dunitz, Albert Eschenmoser, Christian Griesinger, Jean-Marie Lehn, Thomas F. Prisner, Gerhard Quinkert, Peter G. Schultz, Helmut Schwarz, Dieter Seebach, Ernst-Ludwig Winnacker, Ahmed Zewail

47423025\_ba

## Essays in Contemporary Chemistry

Gerhard Quinkert / M. Volkan Kisakürek (Eds.)

## From Molecular Structure towards Biology

2001. 471 pages with 230 figures (116 in color).  
Hardcover. € 149.00 / sFr 220.00 / £ 80.00  
ISBN 3-906390-28-4

\*The €-Price is valid only for Germany.

In this volume internationally renowned chemists recount their roles in the progress of structural chemistry research toward elucidation of biological processes. Beginning with a historical perspective on the development of X-ray crystallography, the reader is regaled with first-hand accounts of research milestones.

Additionally there is a prologue by Albert Eschenmoser, for whom this collection was conceived, and an epilogue that contains facsimiles of notes from his landmark lecture 'Synthesis of Co-Enzyme B<sub>12</sub>: A Vehicle for Teaching Organic Synthesis'.

Wiley-VCH, Customer Service Department, P.O. Box 10 11 61,  
D-69451 Weinheim, Germany, Fax +49 (0) 6201 606-184,  
e-mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de

John Wiley & Sons, Ltd., Customer Services Department,  
1 Oldlands Way, Bognor Regis, West Sussex, PO22 9SA England,  
Fax: +44 (0) 1243-843-296, www.wileyeurope.com



WILEY-VCH