

- inverse Struktur betragen sollte] nicht erfolgreich bestimmt werden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1201.
 [10] A. Steiner, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 444.
 [11] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
 [12] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827.
 [13] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
 [14] a) K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y. H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 74; b) E. Weiss, G. Sauermann, G. Thirase, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 74; c) W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, G. E. Toogood, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1740; d) N. G. Furmanova, V. I. Andrianov, G. F. Dobrzanski, *Kristallografiya* **1986**, *31*, 175; e) C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 823; f) U. Schumann, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 584; g) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 57; h) S. Freitag, W. Kolodziejcki, F. Pauer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3479.
 [15] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1977.
 [16] S. Harder, A. Streitwieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1066.
 [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
 [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstruktur-Verfeinerung **1993**, Universität Göttingen.
 [19] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.

Zickzackförmige Kanäle in der Struktur von Sebacinsäuredinitril/Harnstoff**

Mark D. Hollingsworth*, Bernard D. Santarsiero und Kenneth D. M. Harris

In memoriam Margaret C. Etter

Seit ihrer Entdeckung durch Bengen und Schlenk^[1] wurden Hunderte von Harnstoff-Einschlußverbindungen mit verschiedenen Techniken untersucht. In diesen Kristallen sind langkettige Alkane sowie substituierte Analoga in zusammenhängenden, linearen, hexagonalen Kanälen eingeschlossen, die von Wasserstoffbrücken-verbundenen Harnstoffmolekülen gebildet werden. Da der Innendurchmesser der Kanäle (ca. 5.3–5.7 Å) etwas größer als der Durchmesser der van-der-Waals-Einhüllenden einer Alkylkette ist, sind die Gastmoleküle locker gebunden und zeigen üblicherweise erhebliche Translations- und Reorganisationsbewegungen^[2]. Mit Ausnahme der Harnstoff-Einschlußverbindungen mit Trioxan^[3], 5-Undecanon^[4] und einigen kurzkettigen α,ω -Dihalogenalkanen^[5] ist die „Nichtproportional“-Beziehung^[6] zwischen den Längen der Wiederholungseinheiten von Wirt- und Gastmolekülen entlang des Kanals (Periodenlängen) eine gemeinsame Eigenschaft fast aller Harnstoff-Einschlußverbindungen, und die Gastmoleküle befinden sich jeweils im van-der-Waals-Abstand voneinander.

[*] Prof. M. D. Hollingsworth
 Department of Chemistry
 Indiana University
 Bloomington, IN 47405 (USA) (gegenwärtige Anschrift) und
 Department of Chemistry, University of Alberta (Kanada)
 Dr. B. D. Santarsiero
 Molecular Structure Corporation und
 Department of Chemistry, University of Alberta (Kanada)
 Dr. K. D. M. Harris
 Department of Chemistry, University College London (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society (Nr. 24396-AC4), vom Natural Sciences and Engineering and Research Council of Canada und von der Alfred P. Sloan Foundation gefördert. Dr. John C. Huffman und Dr. Natsuko Cyr danken wir für ihre Hilfe.

In einigen Fällen ist das Wirtmolekül insbesondere bei tiefen Temperaturen etwas verzerrt, die Periodenlänge ist jedoch einheitlich nahe dem Standardwert von 11.0 Å^[7]. Wenn ein Gastmolekül nicht in den herkömmlichen hexagonalen Kanal paßt, wird es gewöhnlich in Harnstoff auch nicht eingeschlossen^[8]. Es bilden sich dann getrennte Phasen oder spezifische Cokristalle^[9].

Unsere Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning (CP-MAS)-NMR-Untersuchungen von Harnstoff-Einschlußverbindungen konzentrierten sich auf Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen, die als isolierte Paare in den Harnstoff-Kanälen vorliegen^[10]. Bei Nichtproportional-Einschlußverbindungen zeigen die ¹³C-MAS-NMR-Spektren gewöhnlich extrem schmale Banden, deren chemische Verschiebungen jeweils für bestimmte Paare funktioneller Gruppen charakteristisch sind. Überraschung löste das Verhalten von Sebacinsäuredinitril/Harnstoff-Einschlußverbindungen (1/Harnstoff) aus: Die chemischen Verschiebungen der Nitril- und α -Kohlenstoffatome von **1** in 1/Harnstoff weichen von denen des doppelt homologen 1,10-Dicyandecans in Harnstoff (2/Harnstoff) ab. Die Magnetfeldabhängigkeit (Abb. 1a,b) und ¹⁵N-Markierungsversuche zeigten, daß die ¹³C-¹⁴N-Dipol-Dipol-Aufspaltungen^[11] des Nitrilkohlenstoffatomsignals bei 1/Harnstoff viel größer sind als bei 2/Harnstoff

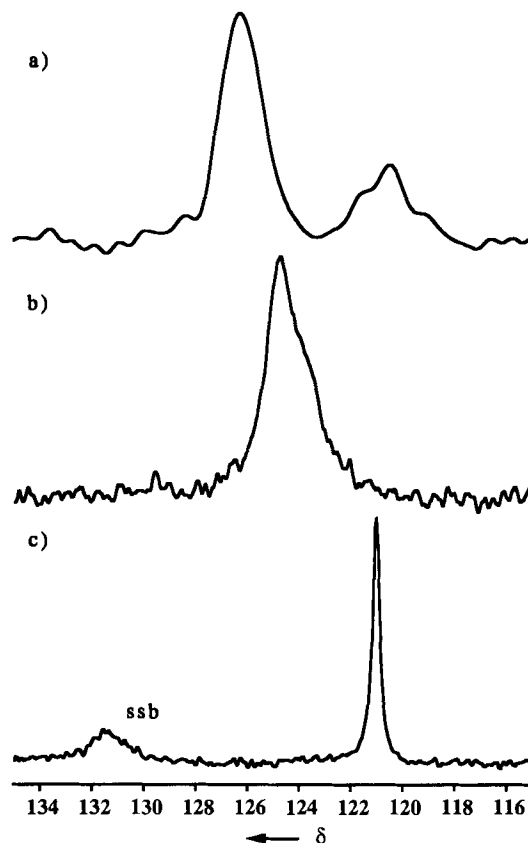
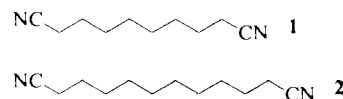


Abb. 1. Nitrilkohlenstoffbereich der ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren von 1/Harnstoff bei 50.3 MHz (a) und bei 125.7 MHz (b) sowie von 2/Harnstoff bei 125.7 MHz (c). Bei 2/Harnstoff (c), das für Nichtproportional-Einschlußverbindungen von Harnstoff typisch ist, reduzieren die großen Amplituden der Bewegungen der Nitrilgruppe die Aufspaltung durch die Rest-Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ¹³C und ¹⁴N auf weniger als 30 Hz. Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren von 1/Harnstoff erheblich größere Rest-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. ssb = Spinnerseitenbande.

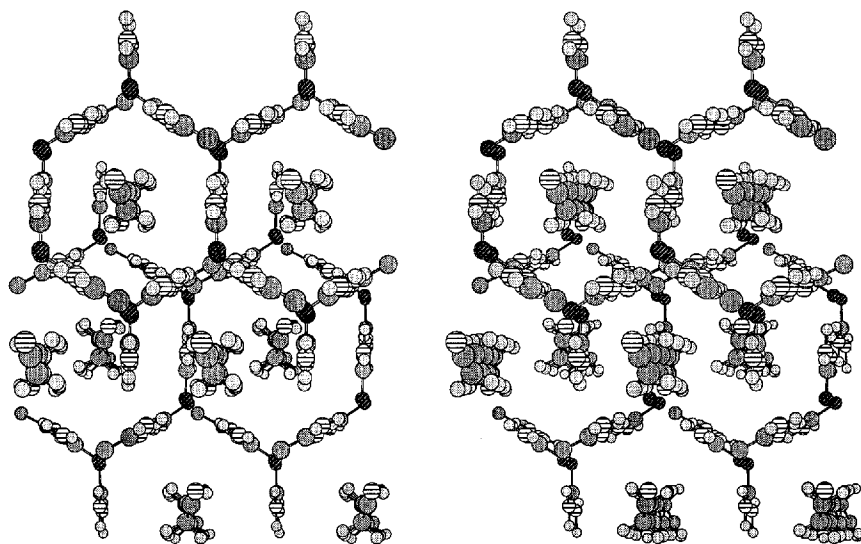


Abb. 2. Stereodarstellung zweier Elementarzellen von 1/Harnstoff (Blick entlang der Kanalachse). Die (verdoppelte) *b*-Achse ist horizontal, und die Blickrichtung weicht um 29° von der *c*-Achse des Kristalls ab. Das hintere Kanalsegment ist um 2.3 \AA entlang der *b*-Achse und um 0.9 \AA entlang der vertikalen Richtung des Bildes verschoben. Die Nitrilmoleküle im vorderen Segment des Kanals sind um 0.55 \AA entlang der *b*-Achse gebogen, so daß die Nitrilgruppen mit den Harnstoffmolekülen im hinteren Kanalsegment Wasserstoffbrückenbindungen bilden können. Die Gastmoleküle im hinteren Segment sind entlang der $-b$ -Achse gebogen. Durch das Versetzen der Kanäle haben Nitrilmoleküle in benachbarten Kanälen einen Abstand von unter 5 \AA (Sauerstoff: dunkle Kreise; Stickstoff: horizontal gestreifte Kreise; Kohlenstoff: dunkelgraue Kreise; Wasserstoff: hellgraue Kreise).

(Abb. 1c), und legen damit einen erheblichen Verlust an Bewegungsfreiheit für dieses kürzere Gastmolekül nahe^[12]. Während der Kristallhabitus von 1/Harnstoff (flache, hexagonal geformte Scheiben anstelle der typischen hexagonalen Nadeln) vielleicht mit einer Vergiftung der {0001}-Fläche einer gewöhnlichen Harnstoff-Einschlußverbindung durch 1 erklärt werden kann, läßt sich die Doppelbrechung von Licht, das senkrecht zur Scheibenfläche eintritt, nicht mit einem einfachen uniaxialen (hexagonalen) Kristall in Einklang bringen^[15].

Unsere Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben, daß 1 mit Harnstoff Proportional-Einschlußverbindungen bildet. Obwohl diese Struktur einige Merkmale herkömmlicher Harnstoff-Einschlußverbindungen aufweist, sind die Unterschiede doch auffallend: Die Struktur^[16] ist monoklin, nicht hexagonal; trotz einer Stöchiometrie, die eine Proportional-Struktur erwarten läßt (1:Harnstoff = 1:6), stehen die Achsen der Elementarzelle nicht in einer einfachen Beziehung zur normalen Periodenlänge

von 11.0 \AA . Ein Blick entlang der Kanalachse (Abb. 2) läßt nur geringe Abweichungen von der üblichen hexagonalen Wirtstruktur in der Ebene durch den Mittelpunkt des Sebacinsäuredinitril-Moleküls erkennen. Entlang der Verbindungslinie zwischen benachbarten antiparallelen Nitrilgruppen innerhalb eines Kanals ist die lineare Kanalstruktur dagegen durch einen *Knick* unterbrochen, bei dem zwei lineare, parallele Segmente deutlich gegeneinander versetzt sind. Dieser Knick könnte eine Folge des Raumbedarfs des Nitrils sein (das durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen stark gebunden sein sollte)^[14], doch die beiden Nitrilgruppen sind über den van-der-Waals-Abstand hinaus voneinander entfernt. (Die interatomaren Abstände zwischen benachbarten Nitrilgruppen betragen: C-C $3.841(7)$, C-N $3.911(7)$, N-N $4.290(6) \text{ \AA}$.) Statt dessen gibt es anders als bei den bisher untersuchten Harnstoff-Einschlußverbindungen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wirt- und Gastmolekülen, wobei jedes Nitrilmolekül von zwei Harnstoffmolekülen des

nächsten Kanalsegments gebunden wird (Abb. 3). Diese Wasserstoffbrückenbindungen stören das Netzwerk der Harnstoffmoleküle und haben eine größere Periodenlänge von 13.26 \AA (gegenüber 11.0 \AA) in jedem Kanalsegment zur Folge, was wiederum dazu führt, daß die Gastmoleküle durch mehrere kleine Winkeländerungen an ihren Enden entlang der *b*-Achse stark gebogen sind.

Die Nitril-Harnstoff-Wasserstoffbrückenbindungen sind damit die bedeutendste Ursache für die eingeschränkte Bewegungsfreiheit, die die großen Rest-Dipol-Dipol-Aufspaltungen im MAS-NMR-Spektrum hervorruft. Die damit verbundene Störung der Wirt-Wirt-Wasserstoffbrückenbindungen ist wahrscheinlich die Ursache für den unüblichen Habitus dieser Kristalle: Die flachen Scheiben entstehen, weil Moleküle anstatt entlang der Längsachsen bevorzugt an den Seiten der Kanäle angelagert werden. Die genauen Gründe für den Wechsel der Morphologie sind jedoch unbekannt.

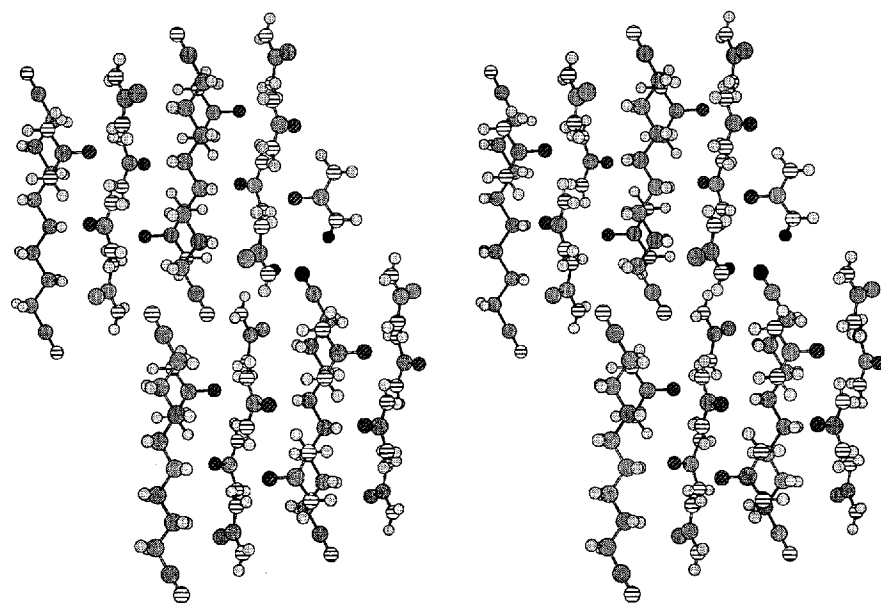


Abb. 3. Stereodarstellung von 1/Harnstoff (Blick entlang der *b*-Achse). Die nahezu vertikale Diagonale zwischen der *a*- und der *c*-Achse deutet die Wiederholung der beiden Segmente an. Eine Gruppe von Atomen, die an Wirt-Gast-Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, ist schwarz hervorgehoben. Abstände [\AA] zwischen Nitrilgruppe und Harnstoffprotonen: N...H_{syn} $2.36(4)$, N...H_{anti} $2.45(4)$; Winkel [$^\circ$]: C-N...H_{syn} $117.2(10)$, C-N...H_{anti} $119.4(10)$, N-H_{anti}...N $159(9)$, N-H_{syn}...N $157(7)$.

Abgesehen von einem nichtcharakterisierten Phasenübergang innerhalb von 5 K unterhalb des Schmelzpunkts^[16] ist durch dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) kein Phasenübergang oberhalb von 220 K nachweisbar. Auch die Gitterparameter zeigen nur eine stetige Temperaturabhängigkeit zwischen 97 und 312 K. Bislang konnten wir weder durch Impfung mit einer hexagonalen Harnstoff-Einschlußverbindung noch durch Zerstoßen eine hexagonale Form von 1/Harnstoff gewinnen. Auch war es nicht möglich, hexagonale Kristalle aus Lösungen zu züchten, die kleine Mengen an Gastmolekülen enthielten, die für gewöhnlich hexagonale Harnstoff-Einschlußverbindungen bilden. Wir konnten jedoch reproduzierbar hexagonale Nadeln von 1/(D₄)Harnstoff (aus MeOD) erhalten, indem wir mit sehr kleinen Mengen an hexagonalen Einschlußverbindungen wie 1-Cyanooctadecan/Harnstoff oder dessen (D₄)-Analogon impften. (Die langkettigen Gastmoleküle verleihen den Impfkristallen eine geringe Löslichkeit.) Werden die hexagonalen Nadeln von 1/(D₄)Harnstoff nicht unmittelbar nach ihrer Bildung abgetrennt, gehen sie einen Lösungsmittel-induzierten Phasenübergang zur monoklinen Scheibenform ein.

DSC-Untersuchungen an den drei verfügbaren Kristallformen ergaben einige Hinweise auf die Natur des Isotopeneffekts in diesem System. Obwohl die Scheiben von 1/Harnstoff bei höherer Temperatur schmelzen als jene von 1/(D₄)Harnstoff (Beginn bei 371.2 bzw. 364.2 K, 5 K min⁻¹), ist die gemessene Schmelzenthalpie für die Protonenform kleiner (11.8 gegenüber 17.7 cal g⁻¹), was auf einen entropiekontrollierten Prozeß hinweist. Zugleich sind die Zellkonstanten für die Deuterium- und die Protonenform zwischen 97 und 312 K nahezu gleich^[19], was dafür spricht, daß der Hauptunterschied zwischen diesen isomomorphen Kristallen nicht in den Gleichgewichtsstrukturen, sondern in den Nullpunktsenergien liegt. Die 1/(D₄)Harnstoff-Nadeln schmelzen bei tieferer Temperatur (ab 351.5 K), Schmelzenthalpie (14.1 cal g⁻¹) und Schmelztemperatur können jedoch nicht ohne analoge Daten für Nadeln von 1/Harnstoff interpretiert werden.

Die hexagonalen Nadeln von 1/(D₄)Harnstoff, deren Größe wegen des Lösungsmittel-initiierten Phasenübergangs begrenzt ist, sind in wasserfeier Atmosphäre stabil und können bei Raumtemperatur röntgenographisch untersucht werden. Obwohl die metrischen Eigenschaften der Gaststruktur noch nicht bestimmt wurden, zeigen die Beugungsuntersuchungen schon, daß der Wirt seine normale Kanalstruktur beibehält. Der Kanaldurchmesser ist allerdings ca. 0.05 Å größer und die Periodenlänge ca. 0.04 Å kleiner als bei den hexagonalen Kanälen, die in Gegenwart „typischer“ Gäste gebildet werden^[20]. In den aufgeweiteten Kanälen können die Sebacinäuredinitril-Moleküle 1 wahrscheinlich besser untergebracht werden. Als Teilgitter wird für sie eine rhomboedrische Anordnung erwartet, wie sie auch für NC(CH₂)₁₀CN und einige andere Gastmoleküle der Zusammensetzung X(CH₂)_nX gefunden wurde^[21]. Wenn hexagonale Kristalle von 1/Harnstoff gezüchtet werden könnten, ließe sich klären, ob die Änderungen der Zellkonstanten auf den Platzbedarf der Gastmoleküle oder auf den Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium zurückzuführen sind. Unsere Beugungsuntersuchungen an den Deuterium- und Protonenformen einiger anderer hexagonaler Einschlußverbindungen lassen auf ersteres schließen^[22]. Über weitere Studien an diesem ungewöhnlichen System, z.B. die Deuterium-Fraktionierung in die Nadelform, spektroskopische und Strukturuntersuchungen werden wir getrennt berichten.

Experimentelles

(1,8-¹³C₂)Sebacinäuredinitril (98.4% Markierungsgrad) wurde durch fünfstündiges Erhitzen von Na¹³CN (0.126 g, 2.52 mmol) und 1,8-Dibromooctan (0.329 g,

1.21 mmol) in DMF (6.8 mL) auf 115 °C hergestellt. Nach Zugabe von H₂O (25 mL) wurde das Produkt mit Pentan/Diethylether (1/2) ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und destilliert. Man erhielt bei 92–96 °C/0.05 Torr 0.60 g (93.1%) klares Öl. (1⁵N₂)Sebacinäuredinitril (99.0% Markierungsgrad) wurde ähnlich erhalten. Die Einschlußverbindungen wurden durch Lösen von 1 (0.10 g) in einer Lösung von Harnstoff in MeOH (2.3 mL, 1.8 M) bei 26 °C und langsames Abkühlen (8–10 h) auf 5 °C hergestellt. Hexagonale Kristalle von 1/(D₄)Harnstoff konnten nach der gleichen Methode aus MeOD erhalten werden, doch am zuverlässigsten entstanden sie bei der Zugabe von 1 (0.7 mL) zu einer heißen Lösung (70 °C) von (D₄)Harnstoff (0.45 g) in MeOD (1.33 g) und Abkühlen auf 40 °C innerhalb von 20–25 min in Gegenwart von Impfkristallen. Das Verhältnis von MeOD zu Gastmolekül betrug bei diesen Kristallen in einigen Fällen bis zu 1:5. Das in diesen Versuchen verwendete 1 wurde zusätzlich durch Lösen von monoklinen 1/Harnstoff-Kristallen in H₂O, Ausschütteln mit Diethylether, Trocknen und Kondensieren gereinigt.

Eingegangen am 24. Mai 1993,
ergänzte Fassung am 17. Dezember 1993 [Z 6103]

- [1] W. Schlenk, Jr., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 565, 204.
- [2] S. P. Smart, F. Guillaume, K. D. M. Harris, C. Sourisseau, A. J. Dianoux, *Physica B* **1992**, 180–181, 687.
- [3] a) R. Claude, R. Clement, A. Dworkin, *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, 9, 1199; b) R. Clement, C. Mazieres, L. Guibe, *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 436.
- [4] M. D. Hollingsworth, C. R. Goss, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 219, 43.
- [5] J. Otto, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 543. Über die vollständig bestimmten Kristallstrukturen von Br(CH₂)₆Br/Harnstoff, Br(CH₂)₆Cl/Harnstoff, Cl(CH₂)₆Cl/Harnstoff, NC(CH₂)₆CN/Harnstoff, Cl(CH₂)₆CN/Harnstoff werden wir getrennt berichten.
- [6] Mit „nichtproportional“ meinen wir, daß die Längen der Wiederholungseinheiten von Wirt und Gast entlang der Kanalachse (c_h und c_g) nicht der Beziehung $n|c_h| \cong m|c_g|$ (für kleine ganzzahlige Werte m und n) genügen.
- [7] a) A. E. Smith, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 224; b) F. Laves, N. Nicolaidis, K. C. Peng, *Z. Kristallogr.* **1965**, 121, 258; c) H.-U. Lenné, *ibid.* **1963**, 118, 439, 454; d) R. Forst, H. Boysen, F. Frey, H. Jagodzinski, *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, 47, 1089; e) K. D. M. Harris, M. D. Hollingsworth, *Proc. R. Soc. (London) Ser. A* **1990**, 431, 245; f) K. D. M. Harris, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 2985.
- [8] Siehe K. Takemoto, N. Sonoda in *Inclusion Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press; Orlando, FL, USA **1984**, S. 47 ff.
- [9] M. D. Hollingsworth, B. D. Santarsiero, H. Oumar-Mahamat, C. J. Nichols, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 23; X. Zhao, Y.-L. Chang, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6627, zit. Lit.
- [10] M. D. Hollingsworth, N. Cyr, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 187, 135.
- [11] Siehe a) J. G. Hexem, M. H. Frey, S. J. Opella, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 224; b) A. Naito, S. Ganapathy, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5393; c) J. G. Hexem, M. H. Frey, S. J. Opella, *ibid.* **1982**, 77, 3847; d) A. C. Olivieri, L. Frydman, L. E. Diaz, *J. Magn. Reson.* **1987**, 75, 50.
- [12] In einer früheren Untersuchung an Stearinsäuredinitril/Harnstoff^[13] kam man zu dem Schluß, daß die Aufspaltung des Nitril-¹³C-Signals von 92 Hz bei 50.3 MHz auf die Rest-Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ¹³C und ¹⁴N zurückzuführen sei, die durch die mittlere Bewegung der Nitrilgruppe im Kanal abgeschwächt worden sei. Unsere Messungen der Feldabhängigkeit und unsere ¹⁵N-Markierungsexperimente ergaben jedoch, daß im Fall des unsymmetrischen Nitrils die Aufspaltung von 92 Hz auf zwei verschiedene Anordnungen der Gastmoleküle (Kopf/Kopf und Kopf/Schwanz) zurückzuführen ist. In Nichtproportional-Einschlußverbindungen von Harnstoff mit Nitrilen, reduzieren die großen Amplituden der Nitrilbewegungen die Aufspaltungen durch die Rest-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf die Signalbreite der Einzelresonanzen; vgl. auch Lit. [14].
- [13] M. Okazaki, A. Naito, C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 100, 15.
- [14] M. D. Hollingsworth, A. R. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5881.
- [15] N. H. Hartshorne, A. Stuart, *Crystals and the Polarising Microscope*, 4. Aufl. Edward Arnold Publishers London, **1970**, S. 112–116.
- [16] C₁₀H₁₆N₂·6CH₄N₂O, Schmp. 98 °C (irreversible Zersetzung), monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 14.872(3)$, $b = 7.807(3)$, $c = 25.626(3)$ Å, $\beta = 103.213(12)^\circ$, $V = 2896$ Å³ ($9.0^\circ < \theta < 19.8^\circ$), $Z = 8$ für C₁₀H₁₆N₂O₆, $\rho_{\text{ber.}} = 1.204$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.55$ cm⁻¹. 3578 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} \leq 50^\circ$ für $h, k, \pm l$, -20°C , Enraf-Nonius CAD4) wurden unter der Annahme einer 2/m-Symmetrie zu 2741 beobachteten Reflexen gemittelt; davon wurden 1238 ($I > 3\sigma(I)$) für die Verfeinerungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (MITHRIL 83)[17] und empirischer Absorptionskorrektur[18] gelöst. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Gauß-Verchiebungsparametern, die Methylen-Wasserstoffatome mit einem Reitermodell (Abstand 0.95 Å) und die Harnstoff-Wasserstoffatome mit isotropen Termen und ohne Einschränkungen im letzten Cyclus verfeinert. GOF = 1.77, $R = 0.046$, $R_w = 0.060$. Die maximale Elektronendichte in der endgültigen

Differenz-Fourier-Karte betrug $0.08(2) \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [17] C. J. Gilmore, MITHRIL 83. A Multiple Solution Direct Methods Program, University of Glasgow, 1983.
- [18] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.
- [19] Bei 22°C erhielten wir für 1/(D₄)Harnstoff $a = 14.844(3)$, $b = 7.879(1)$, $c = 25.623(5) \text{ \AA}$, $\beta = 103.14(1)^\circ$ und für 1/Harnstoff $a = 14.839(3)$, $b = 7.883(1)$, $c = 25.616(6) \text{ \AA}$, $\beta = 103.10(1)^\circ$.
- [20] 1/(D₄)Harnstoff (hexagonale Form), Zellkonstanten bei 23°C : $a = b = 8.270(2)$, $c = 10.977(4) \text{ \AA}$; zum Vergleich: Octylacetat/Harnstoff bei 20°C ($a = b = 8.221(2)$, $c = 11.015(3) \text{ \AA}$) und weitere Verbindungen aus Lit. [3–5].
- [21] K. D. M. Harris, S. P. Smart, M. D. Hollingsworth, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 3423.
- [22] a) S. J. Peters, M. D. Hollingsworth, J. C. Huffman, unveröffentlicht. b) Gegenbeispiel: A. B. Jaffe, D. S. Malament, E. P. Slisz, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8515.

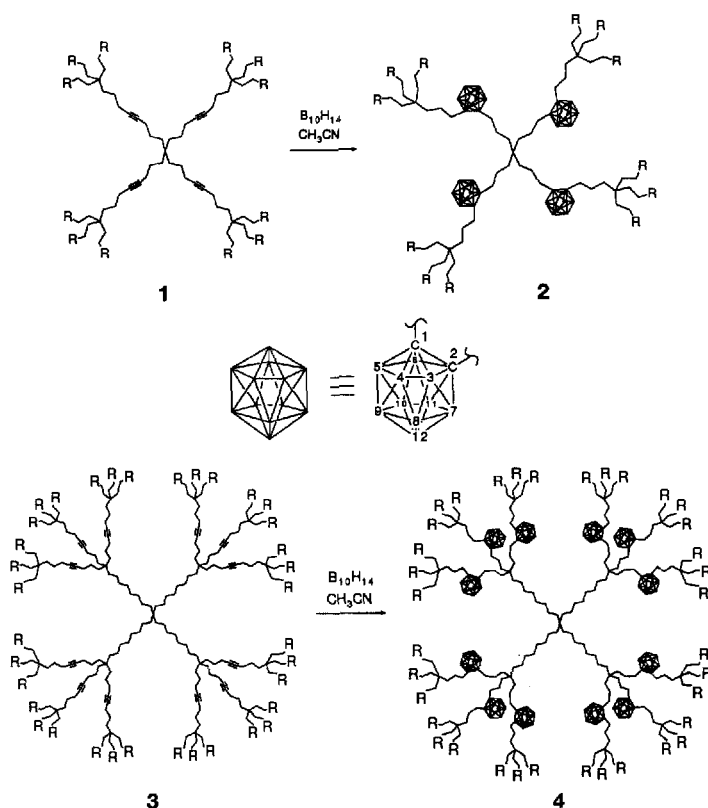
Chemische Umsetzungen im Inneren einer Vorstufe von unimolekularen Micellen: Bor-Supercluster durch ortsspezifische Addition von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ an Kaskadenmoleküle**

George R. Newkome*, Charles N. Moorefield, John M. Keith, Gregory R. Baker und Gregory H. Escamilla

Bisher haben sich Wissenschaftler, die sich mit dendritischer (Kaskaden-)Polymerchemie beschäftigen, in erster Linie auf die Herstellung neuartiger Materialien durch sequentielle Verknüpfung monomerer Bausteine konzentriert und auf diese Weise die Eigenschaften wie Flexibilität, Löslichkeit, Porosität und Lipophilie im Inneren oder an der Oberfläche der neuen Makromoleküle gesteuert. Die Addition weiterer Monomere, d. h. die Bildung der Kaskade, wurde mit konvergenten und divergenten Methoden sowie mit Kombinationen der beiden Vorgehensweisen erreicht^[1]. Daß Moleküle über nichtbindende Wechselwirkungen in das Innere des Kaskadengerüsts eindringen können, zeigte das Konzept unimolekularer Micellen^[2]. Eine elegante Anwendung dieses Konzepts war die Beeinflussung der Löslichkeit polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser mit einem Polyetherkaskadenmolekül^[3]. Untersuchungen über die Möglichkeiten, funktionelle Gruppen spezifisch in das Innere eines Kaskadenmoleküls einzubringen und sie dort zu verändern, liegen kaum vor. Eine interessante Ausnahme ist eine Arbeit, in der Poly(benzylether)dendrimere zuerst mit Superbasen, anschließend mit Elektrophilen im Inneren funktionalisiert werden, wobei diese Reaktionen jedoch weder generations- noch gruppenspezifisch waren^[4]. Wir berichten hier über erste Ergebnisse, wie reaktive Zentren zwischen Verzweigungspunkten^[5]

nach der Kaskadenbildung und ohne Verkürzung der Zweige chemisch zu verändern sind. Bei den Verzweigungsschritten werden kovalent gebundene organische sowie halbmethyl- oder metallhaltige Gruppen oder alle möglichen Kombinationen solcher Einheiten in unterschiedlichen Generationen an genau definierten Positionen in die Kaskadenüberstruktur eingebaut. Auf diese Weise kann man schließlich funktionelle Gruppen, die in wäßrigen oder nichtwäßrigen Solventien unlöslich sind, im gewünschten Medium konzentrieren.

Die in unserer Arbeitsgruppe hergestellten unimolekularen Micellen aus Kohlenwasserstoffbasis, die sogenannten Micellane^[2], waren der Anstoß für Untersuchungen darüber, ob und wie man innere funktionelle Gruppen für *endo*- und *regiospezifische*^[6] chemische Umsetzungen im Inneren der Kaskadenmoleküle nutzen kann. Beim Aufbau der Micellane ließ die einfache, palladiumkatalysierte, heterogene Reduktion innerer Alkingruppen zu gesättigten Kohlenwasserstoffästen darauf schließen, daß die Kaskadenzweige flexibel sind, und sich eine durchlässige Struktur bildet. Diese Reduktion belegte, daß Reaktionen im Inneren von Kaskadenmolekülen möglich sind. Bei ersten Versuchen konzentrierten wir uns auf die Micellansäurevorstufen **1** und **3** (Schema 1), die Alkingruppen in der ersten bzw. zweiten Generation enthalten, und nutzten die Neigung von Alkingruppen, mit Decaboran ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) zu 1,2-Dicarbo-closo-dodecaboranen (*o*-Carboranen) zu reagieren. Die Mög-



Schema 1. Herstellung der Bor-Supercluster **2** und **4** aus den Polyalkynvorstufen **1** bzw. **3** in Toluol unter Rückfluß; die Numerierung der *o*-Carboraneinheit ist im Zentrum angegeben. $\text{R} = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

lichkeit, Borcluster in einem wäßrigen Medium zu solubilisieren, ist wegen ihres Einsatzes in der Krebsbehandlung bei der Bor-Neutroneneinfangtherapie^[7] (BNCT für Boron Neutron Capture Therapy) sowie ihrer Verwendung für katalytische Zwecke^[8] von Interesse.

[*] Prof. G. R. Newkome, J. M. Keith, Dr. G. R. Baker, G. H. Escamilla
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry, University of South Florida
Tampa, FL 33620 (USA)
Telefax: Int. + 813/974-4962

Dr. C. N. Moorefield
Tampa Bay Research Corporation

[**] Chemistry of Micelles, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-92-17331; 92-08925; 89-06792) und der von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Foundation gefördert. – 36. Mitteilung: G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 925.