

Ein hydrophobisierendes Mittel ist essentiell, um die superöl-abstoßenden Oberflächen zu erhalten: Andere Behandlungsmittel wie fluorierte Fettsäuren, Fettalkohole und eine Silankuppelungssubstanz $[n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3]$ mit einer ähnlichen Zahl von Kohlenstoffatomen wie die fluorierten MAPs ergaben keine brauchbaren Ergebnisse (siehe Abb. 4 für die Silankuppelungssubstanz).

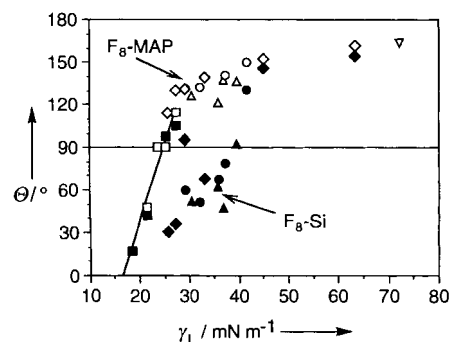


Abb. 4. Wirkung der hydrophobisierenden Silankuppelungssubstanz auf die öl-abstoßenden Eigenschaften der anodisch oxidierten Aluminiumoberfläche. Die Kontaktwinkel θ der mit F_8 -MAP (offene Symbole) und mit der Silankuppelungssubstanz (volle Symbole) behandelten Oberflächen wurden gegen die Oberflächenspannung γ_L der Öle aufgetragen.

lungssubstanz). Diese Befunde zeigen, daß die Fähigkeit zu einer kompakten Anordnung der Trifluormethylgruppen stark von der chemischen Struktur der Oberflächenbehandlungssubstanz abhängt. Zur Bewertung der Packung der Trifluormethylgruppen auf den Oberflächen wurden die kritischen Oberflächenspannungen (γ_C) nach Abbildung 3 und 4 grob abgeschätzt. Sie betragen für die mit F_8 -MAP und F_{10} -MAP behandelten glatten Oberflächen $12\text{--}13\text{ mN m}^{-1}$ und für die mit der Silankuppelungssubstanz behandelten rauen Oberflächen $17\text{--}18\text{ mN m}^{-1}$. Diese Werte liegen zwischen den Werten für γ_C von Teflon (18.5 mN m^{-1}) und der Trifluormethylgruppe ($\sim 6\text{ mN m}^{-1}$). Unsere öl-abstoßenden Oberflächen sind von idealen öl-abstoßenden Oberflächen noch weit entfernt. Das Konzept, superöl-abstoßende Oberflächen durch Kombinieren einer hohen fraktalen Dimension der Metalloberfläche mit einem kompakten Packen der Trifluormethylgruppen auf der Metalloberfläche zu erzeugen, hat sich jedoch schon als richtig erwiesen.

Experimentelles

Die rauen Aluminiumoberflächen wurden nach dem Anodenoxidationsverfahren wie folgt hergestellt: Zwei Aluminiumplatten ($10\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 1\text{ mm}$) wurden mit Chloroform gewaschen und dann als Elektroden im Abstand von 5 cm in 1 N wäßriger Schwefelsäurelösung verwendet (Gleichstrom, 3 h , Stromdichte 10 mA cm^{-2}). Die fraktale Dimension der so aufgerauten Aluminiumoxidoberfläche wurde nach einem Kastenzählverfahren bestimmt. Ein anodisch oxidiertes Aluminiumblech wurde in ein Epoxidharz eingebettet und mit einem Mikrotom mit einem Diamantmesser zum Erhalten eines glatten Querschnitts zerschnitten. Der Schnitt wurde mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-SEM; Hitachi, S-4000) mit mehreren Vergrößerungen ($\times 150$, $\times 1500$, $\times 6000$ und $\times 30000$) betrachtet, und die raue Struktur der Oberfläche wurde aufgezeichnet. Auf die aufgezeichneten Kurven wurde das Kastenzählverfahren angewendet, und so die fraktale Dimension des Querschnitts bestimmt. Die fraktale Dimension der Oberfläche wurde durch Hinzufügen von 1 zur obigen Dimension des Querschnitts bestimmt. Die anodisch oxidierte Aluminiumoberfläche wurde durch Behandeln mit den fluorierten Monoalkylphosphaten F_8 -MAP und F_{10} -MAP hydrophobisiert. Ein anodisch oxidiertes Aluminiumblech wurde mit reinem Wasser gewaschen und eine Woche bei Raumtemperatur in eine ethanolsche Lösung von F_8 -MAP oder F_{10} -MAP ($2.0\text{ Gew.}\%$) getaucht. Zur Behandlung mit der Silankuppelungssubstanz wurde das oxidierte Aluminiumblech 12 h bei 20°C in einer Atmosphäre aus trockenem N_2 in die Lösung der Silankuppelungssubstanz ($1\text{ mL } 1\text{ H,1 H,2 H,2 H-Perfluordecyl-trichlorsilan, } 300\text{ g Hexadecan, } 30\text{ g Chloroform, } 30\text{ g Kohlenstofftetrachlorid}$) ge-

geben. Das Lösungsmittel wurde vor der Verwendung sorgfältig getrocknet. Das behandelte Blech wurde mit Chloroform gut gewaschen und getrocknet und dann nochmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Messung der Kontaktwinkel (Kontaktwinkelmeßgerät der Firma Kyowa Interface Science, Typ CA-A) wurde ein flüssiger Öltropfen mit $1\text{--}3\text{ mm}$ Durchmesser aus 5 cm Höhe sorgfältig auf die feste Oberfläche getropft und dann zur Einstellung des Gleichgewichtskontaktwinkels durch Tippen mit einem Finger auf die Probenunterlage in leichte Schwingung versetzt.

Eingegangen am 14. Oktober 1996 [Z 9655]

Stichworte: Aluminiumoxid • Benetzung • Fraktale • Kontaktwinkel • Oberflächenchemie

- [1] N. Watanabe, Y. Tei, *Kagaku* **1991**, *46*, 477–481.
- [2] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* **1996**, *12*, 2125–2127.
- [3] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19512–19517.
- [4] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1990**, S. 387–389.
- [5] R. D. Hazlett, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *137*, 527–533.
- [6] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, New York, **1991**, S. 144–145.
- [7] Lit. [4], S. 400.

Supramolekulare Isomerie in Koordinationspolymeren: konformative Beweglichkeit von Liganden in $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(1,2\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{ethan}_{1.5})_n]$ **

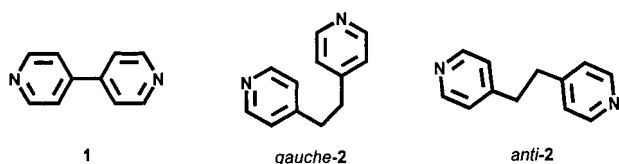
Tracy L. Hennigar, Donald C. MacQuarrie, Pierre Losier, Robin D. Rogers und Michael J. Zaworotko *

Der Aufbau von Koordinationspolymeren kann mit hinreichender Genauigkeit vorhergesagt werden, wenn man von der einfachen Überlegung ausgeht, daß die Koordinationsgeometrie der Metallzentren über starre Brückenliganden (Spacer) in jede Raumrichtung fortgeführt werden kann. Es überrascht daher nicht, daß bereits viele ein-,^[1] zwei-^[2] und dreidimensionale,^[3] unendlich ausgedehnte Netzwerke mit einfachen Spacern wie 4,4'-Dipyridin **1** hergestellt werden konnten. Bisher wurde jedoch noch nicht über Isomerie und ihre Manifestation in den Strukturen und den makroskopischen Eigenschaften derartiger Molekülverbände berichtet. Spacer, die konformativ beweglich sind und daher supramolekulare Isomere bilden könnten – im Koordinationspolymer könnten sie in Form unterschiedlicher Konformere vorliegen^[4] – wurden bisher kaum untersucht.^[5] Wir berichten hier über den drastischen Einfluß auf die Netzwerk-morphologie, den die konformative Beweglichkeit eines Liganden auf ein Koordinationspolymer haben kann. 1,2-Bis-(4-pyridyl)ethan **2** kann die *gauche*- (angular) oder die *anti*-Konformation (linear^[1]) einnehmen, und von $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(2)_{1.5}]_n$ **3** können mindestens drei deutlich unterschiedliche supramolekulare Isomere vorliegen, von denen zwei unseres Wissens für Koordinationspolymere neuartige Struktur-motive aufweisen.^[6]

[*] Prof. Dr. M. J. Zaworotko, T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, Dr. P. Losier
Department of Chemistry, Saint Mary's University
Halifax, Nova Scotia, B3H 3C3 (Kanada)
Telefax: Int. +902/496 8106
E-mail: mike.zaworotko@stmarys.ca

Prof. R. D. Rogers
Department of Chemistry, The University of Alabama

[**] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada) und von der Environmental Science and Technology Alliance of Canada unterstützt. Wir danken Prof. Simon G. Bott für hilfreiche Diskussionen über den Begriff supramolekulare Isomerie.



Limitierender Faktor für die Strukturvielfalt der durch Komplexierung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ mit **1** erhaltenen Koordinationspolymere ist das Verhältnis von Metallzentren zu Ligand; bisher sind einfache Ketten (1:1),^[1, 7] Leitern (1:1.5)^[2a, 8] und Netze^[2b–d, 7] bekannt. Die beiden letztgenannten Struktur motive können als polymere Formen „molekularer Kästen“ angesehen werden,^[9] und sie weisen quadratische, hydrophobe Hohlräume auf (effektive Porenöffnung ca. $8 \times 8 \text{ \AA}$), in denen bis zu vier organische Gastmoleküle aufgenommen werden können.^[18] Wir nahmen an, daß die Verwendung des größeren Spacers **2** zu Analoga mit größeren Hohlräumen führen würde. Die Reaktion von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit **2** in MeOH/MeCN-, MeOH/MeCN/Ferrocen- und MeOH/ CHCl_3 -Lösungen lieferte die drei Isomere **3a**, **3b** bzw. **3c**, die alle die gleichen Summenformeln und asymmetrischen Einheiten, jedoch drei vollkommen verschiedene Netzwerkstrukturen aufweisen, ein Ausdruck für die konformative Beweglichkeit von **2**. Röntgenstrukturanalysen von **3a–c**^[10] zufolge sind die Co^{II} -Zentren statistisch identisch siebenfach koordiniert (Abb. 1): Die drei Pyridyleinheiten sind

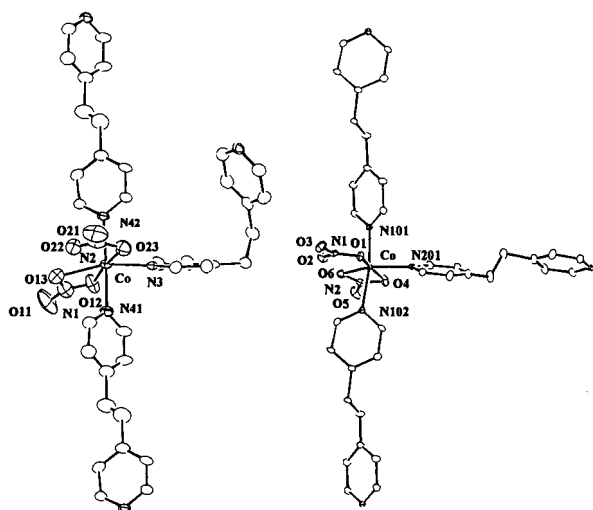


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der „T-förmigen“ Umgebung der Metallzentren in **3a** und **3b**. Die Bindungslängen ähneln sich: N–Co = 2.122–2.171 Å und O–Co = 2.157–2.239 Å und 2.251–2.477 Å.

„T-förmig“ oder meridional um das Metallzentrum angeordnet; die verbleibenden Koordinationsstellen werden von zwei zweizählig koordinierenden Nitrat-Ionen besetzt.^[11] **3a** ist mit dem Cadmiumanalogon $[\text{Cd}_2(\text{gauche-2})_2(\text{anti-2})(\text{NO}_3)_4]_n$ ^[6] isostrukturell und enthält zwei Spacer in der *gauche*-Konformation, die die Co^{II} -Zentren verbinden, wobei leere quadratische „Kästen“ entstehen, die ca. $7 \times 7 \text{ \AA}$ groß sind. Diese sind an den Metallzentren der Kanten über *anti*-Spacer zu linearen Ketten verbunden. Kristallisiert man in Gegenwart von Ferrocen, erhält man ein zweites supramolekulares Isomer, **3b**. Dies ist wahrscheinlich durch einen Templateffekt bedingt.^[12] Für jeden *gauche*-Spacer sind in **3b** zwei *anti*-Spacer vorhanden. Das resultierende Strukturmotiv könnte als durch koordinative Bin-

dungen gestützte, molekulare Doppelschicht bezeichnet werden (Abb. 2). Die Flächen der Doppelschicht werden von linearen

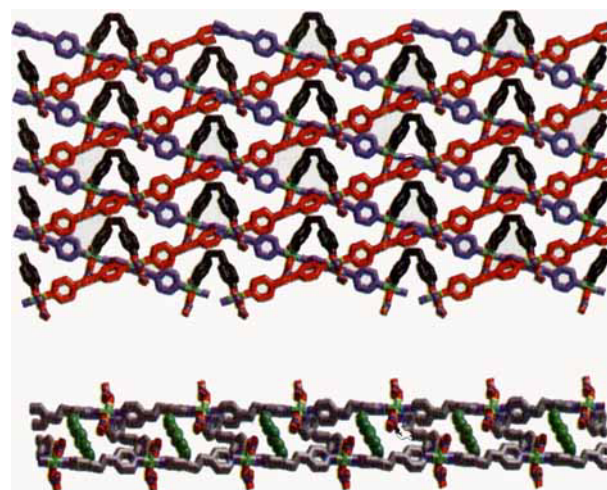


Abb. 2. Oben: Eine Ansicht der molekularen Doppelschicht in **3b**, die die kreuzweise übereinanderliegenden Ketten von *anti*-2-Spacern (rot und blau) zeigt, die von *gauche*-2-Spacern (schwarz) „gestützt“ werden. Diese Doppelschicht verläuft parallel zur kristallographischen *ab*-Ebene. Unten: Ansicht einer molekularen Doppelschicht von **3b** und den mit Solvens (grün, raumerfüllende Darstellung) gefüllten Kanälen, die die Struktur durchziehen.

Ketten gebildet, die aus zwei in der *anti*-Konformation vorliegenden, die Co^{II} -Zentren verbrückenden Liganden aufgebaut werden (Abb. 2 oben). Die Flächen sind „kreuzweise schraffiert“ und werden durch *gauche*-Spacer an jedem Metallzentrum „gestützt“ (Abb. 2 unten). Die resultierenden Doppelschichten weisen entlang der *b*-Achse mit MeCN-Molekülen gefüllte Kanäle auf und sind entlang der *c*-Achse über Wasserstoffbrücken zwischen den terminalen Nitratgruppen und der verbrückenden Liganden benachbarter Doppelschichten gestapelt ($\text{C(H)} \cdots \text{O} = 3.4\text{--}3.6 \text{ \AA}$). Unseres Wissens ist solch eine Doppelschicht einzigartig, und aus der Struktur leiten wir ab, daß sie sich durch Umwandeln der *gauche*- in *anti*-Spacer expandieren läßt. Bei **3c** handelt es sich um eine molekulare Leiter mit offener Netzwerkstruktur, in der alle Spacer *anti*-Konformation haben (Abb. 3). Eine ähnliche Struktur bildet sich aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und **1**,^[18] aber **3c** enthält wesentlich größere quadratische Hohlräume (effektive Porenöffnung ca. $10 \times 10 \text{ \AA}$), in denen sechs CHCl_3 -Moleküle eingeschlossen sind. Diese sind über schwache $\text{C(H)} \cdots \text{Cl}$ -Brücken ($3.5\text{--}3.9 \text{ \AA}$) gebunden. Im Kristallgitter erstrecken sich die Leitern entlang der *b*-Achse und sind wie Bücher auf einem Bücherregal entlang der *c*-Achse angeordnet. In dieser Ebene (*bc*-Ebene) sind benachbarte Leitern jeweils um die halbe Länge der *b*-Achse gegeneinander versetzt, und die Überlagerung dieser Schichten liefert große quadratische Kanäle, die entlang der *a*-Achse verlaufen und die mit CHCl_3 -Molekülen gefüllt sind.

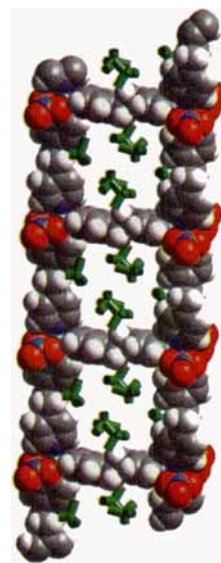


Abb. 3. Raumerfüllende Darstellung des offenen leiterartigen Gerüsts in **3c** mit den in jedem quadratischen Hohlraum gebundenen sechs CHCl_3 -Molekülen (grün.)

Zwei Aspekte dieser Arbeit sind von großer Relevanz für das Kristall-Engineering und für Koordinationspolymere: 1) Die stark verschiedenen Strukturmodelle in **3a–c** zeigen, wie supramolekulare Isomerie in Koordinationspolymeren die Kristallstruktur und daher auch die makroskopischen Eigenschaften signifikant beeinflusst als dies üblicherweise bei molekularen Polymorphen der Fall ist.^[1,3] 2) Die Art, wie das Kristallisationsmedium (Solvent und/oder Template) die Keimbildung und den Aufbau von Koordinationspolymeren beeinflussen kann. Ein Koordinationspolymer **3** mit all-*gauche*-Konformation der Liganden ist bisher noch nicht gefunden worden. Ein solcher käfigartiger makrocyclischer Komplex wäre aber von Interesse für Untersuchungen zur Selbstorganisation und für die Wirt-Gast-Erkennung.^[14]

Experimentelles

In einer typischen Reaktion wurde in ca. 5 mL wasserfreiem MeOH gelöstes $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.07 g, 0.25 mmol) zu einer Lösung von **2** (0.14 g, 0.75 mmol) im geeigneten Solvens (ca. 35 mL) gegeben (bei der Synthese von **3b** waren zusätzlich 0.50 g Ferrocen in der Lösung vorhanden). In allen drei Fällen bildeten sich innerhalb eines Tages rote Kristalle (Ausbeute: **3a** 0.08 g, 0.17 mmol, 72%; **3b** 0.06 g, 0.12 mmol, 50%; **3c** 0.14 g, 0.17 mmol, 74%). Kristalle von **3b** und **3c** scheinen leicht Lösungsmittel abzugeben; diese Neigung ist bei **3c** besonders ausgeprägt, bei dem sich die Kristalle bei Abwesenheit von Solvens innerhalb von Minuten zersetzen.

Eingegangen am 21. Oktober 1996,
veränderte Fassung am 22. Januar 1997 [Z 9677]

Stichworte: Cobalt · Isomerie · Kristall-Engineering · Mikroporosität · Supramolekulare Chemie

- von **3b**: monoklin, $C2/c$, $a = 25.726(8)$, $b = 8.910(2)$, $c = 20.0070(22)$ Å, $\beta = 96.054(20)^\circ$, $V = 4560.5(20)$ Å³, $Z = 8$. 1417 von 2558 Reflexen und 3035 von 3993 Reflexen mit $I_{\text{net}} > 3\sigma$ wurden für **3a** bzw. **3b** bei 290 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer im ω -Scan-Modus aufgenommen; Verfeinerung zu $R_f = 0.048$ und $R_w = 0.033$ mit GOF = 1.57 für **3a** und $R_f = 0.068$ und $R_w = 0.062$ mit GOF = 5.76 für **3b**. Strukturdaten von **3c**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.2879(7)$, $b = 13.4053(9)$, $c = 13.9371(10)$ Å, $\alpha = 109.650(10)^\circ$, $\beta = 108.790(10)^\circ$, $\gamma = 97.897(10)^\circ$, $V = 1647.33(20)$ Å³, $Z = 2$. 3703 von 5772 Reflexen mit $I_{\text{net}} > 3\sigma$ wurden bei 173 K auf einem Siemens-SMART/CCD-Flächendetektor im θ -Scan-Modus aufgenommen; Verfeinerung zu $R_f = 0.058$ und $R_w = 0.055$ mit GOF = 2.52. Die Gastmoleküle in **3b** und **3c** sowie der Ethylenteil im *anti*-Spacer in **3b** weisen hohe thermische Schwingungen auf. Eins der Chloroformmoleküle in **3c** war rotationsfehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-166“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] Diese Koordinationsweise tritt auch in $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{pyridin})_3]$ auf: A. F. Cameron, D. W. Taylor, R. H. Nuttall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1603.
- [12] M. Asakawa, P. R. Ashton, S. Menzer, M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 877.
- [13] Es lassen sich direkte Analogien zwischen supramolekularer Isomerie in Koordinationspolymeren und Polymorphie in Molekulkristallen feststellen. Tatsächlich ist die Bezeichnung „Superisomerie“ kürzlich zur Beschreibung von Polymorphie in Molekulkristallen verwendet worden: J. D. Dunitz in *The Crystal as a Supramolecular Entity* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Wiley, Chichester, **1996**.
- [14] a) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649; b) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Science* **1994**, *367*, 720; c) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69; d) M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574.

Nichtkovalenter Aufbau von Nanostrukturen durch Nutzen aus koordinationschemischer Methoden und von Wasserstoffbrückenbindungen**

Wilhelm T. S. Huck, Ron Hulst, Peter Timmerman,
Frank C. J. M. van Veggel* und David N. Reinhoudt*

Bei der Synthese von nanometergroßen Teilchen, die auf molekularer Ebene wohldefinierte Strukturen aufweisen, stoßen konventionelle Methoden wie die Mehrstufigensynthese unter Bildung kovalenter Bindungen an ihre Grenzen. Es werden daher Verfahren benötigt, die der Synthese unter Bildung kovalenter Bindungen in der Präzision nicht nachstehen, die allerdings über den Aufbau einfacher Untereinheiten ablaufen. Solche Methoden sollten unter den Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts selbstkorrigierend sein. Zimmerman et al.^[1] nutzten Wasserstoffbrückenbindungen zur Selbstorganisation von Dendrimeren um einen hexameren Kern, und wir haben kürzlich über eine divergente Synthese zum Aufbau von Dendrimeren berichtet, die sich der Koordinationschemie bedient.^[2,3] Die Kombination aus zwei kompatiblen, nichtkova-

[*] Dr. Ir. F. C. J. M. van Veggel, Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. W. T. S. Huck, Dr. P. Timmerman
Laboratory of Supramolecular Chemistry and Technology and MESA Research Institute
Dr. R. Hulst
Laboratory of Chemical Analysis
University of Twente
P. O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
Telefax: Int. +53/4894645
E-mail: smct@ct.utwente.nl

[**] Wir danken der holländischen Stiftung für chemische Forschung SON für die finanzielle Unterstützung.

- [1] Eine Suche in der Cambridge-Strukturdatenbank lieferte zwölf Strukturen, in denen mit **1** einfache, lineare, kettenförmige Polymere aufgebaut wurden (Referenzcodierungen: BELNEL, DEDJAX, DEDJAX10, DUDZOR, FINGEO, KIDGOT, LAPLET, SIZWAZ, VINBAV, VOGGON, WEJXOY, WEJZIU, YIBHEW). F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146–153.
- [2] a) M. Fujita, Y. J. Kwon, Y. O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7287; b) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *ibid.* **1994**, *116*, 1151; c) O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 207; d) R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architectures*, ACS publications, Washington, DC, **1992**, S. 256; e) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [3] a) F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295; c) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127; d) L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325; e) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283; f) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2755; g) J. W. Johnson, A. J. Jacobson, S. M. Rich, J. F. Brody, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5246.
- [4] Die hier diskutierten Beobachtungen sind eng mit dem Phänomen des Konformationspolymorphismus verwandt, der als eine andere Art von supramolekularer Isomerie angesehen werden kann: J. Bernstein, A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 673; J. Bernstein in *Organic Solid State Chemistry*, Vol. 32, Elsevier, Amsterdam, **1987**, Kap. 13, S. 471–518.
- [5] P. C. M. Duncan, D. M. L. Goodgame, S. Menzer, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 2127.
- [6] M. Fujita, Y. J. Kwon, M. Miyazawa, K. Ogura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1977.
- [7] Unendliche molekulare Ketten- und Netzstrukturen, die aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und **1** aufgebaut sind, konnten kürzlich erhalten werden: P. Losier, M. J. Zaworotko, unveröffentlicht. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779.
- [8] P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779.
- [9] a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 732; b) R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813; c) C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1079; d) P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981; e) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *ibid.* **1990**, *112*, 5645.
- [10] Strukturdaten von **3a**: monoklin, $P2_1/n$, $a = 9.3877(22)$, $b = 17.312(3)$, $c = 12.1175(17)$ Å, $\beta = 92.720(20)^\circ$, $V = 1967.1(6)$ Å³, $Z = 4$. Strukturdaten