

Zwei Aspekte dieser Arbeit sind von großer Relevanz für das Kristall-Engineering und für Koordinationspolymere: 1) Die stark verschiedenen Struktur motive 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 Struktur faktoren) 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.

- [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

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*

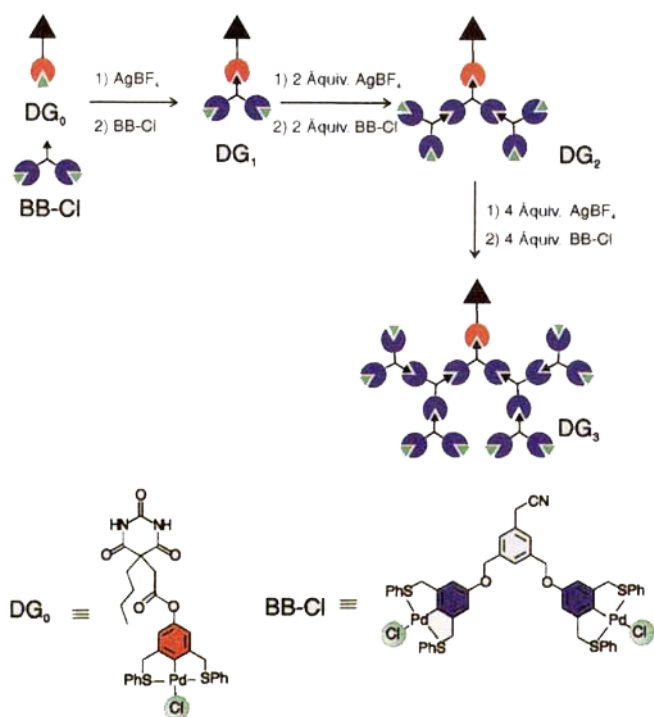
Bei der Synthese von nanometergroßen Teilchen, die auf molekularer Ebene wohldefinierte Strukturen aufweisen, stoßen konventionelle Methoden wie die Mehrstufensynthese unter Bildung kovalenter Bindungen an ihre Grenzen. Es werden daher Verfahren benötigt, die der Synthese unter Bildung kovalenter Bindungen 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.

lenten Wechselwirkungen wurde bislang nicht zum Aufbau begrenzter, nanometergroßer Strukturen eingesetzt.^[4] Wir beschreiben hier die Synthese nanometergroßer Metallodendrimere mit Molekulargewichten bis zu 28 kDa unter gleichzeitigem Einsatz von koordinationschemischen Methoden und Wasserstoffbrückenbindungen. Die Verknüpfung dreier Einheiten eines Metallodendrimers, das auf koordinationschemischem Weg hergestellt wurde, zu einer über Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen Rosette^[5,6] ermöglicht den raschen und kontrollierten Aufbau von nanometergroßen Strukturen sowohl über divergente^[7] als auch konvergente^[8] Strategien.

Die Dendrimerbausteine DG₀^[9,10] bis DG₃ (Schema 1), die einen zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigten Barbitursäurerest enthalten, wurden über gezielte Verknüpfung der entsprechenden Untereinheiten im Maßstab von 50 mg



Schema 1. Kontrollierter Aufbau der Dendrimer-Rosetten.

hergestellt. DG₁ wurde aus DG₀ durch Aktivierung des Palladiumzentrums mit AgBF₄ erhalten. Dabei entsteht zuerst ein kationischer Solvenskomplex, an den der Bis(Pd-Cl)-Baustein BB-Cl^[3] über die Cyanogruppe koordiniert. Die Dendrimerbausteine höherer Ordnung (DG₂ und DG₃) wurden in einer Eintopfsynthese durch Wiederholen des Aktivierungs- und Additionsschritts hergestellt. Die Aktivierung mit AgBF₄ und die Koordination der Untereinheiten verlaufen schnell und quantitativ; Reinigungsschritte sind nicht erforderlich und das ausgefallene AgCl lässt sich leicht durch Filtrieren entfernen. DG₁ bis DG₃ wurden ¹H-NMR-spektroskopisch, durch Elektrospray-Massenspektrometrie (ES-MS) sowie durch Elementaranalyse charakterisiert (Tabelle 1). In allen Fällen wurde die Koordination der Cyanogruppen an die Palladiumzentren durch FT-IR-Spektroskopie festgestellt (die C≡N-Streckschwingungsbande wird durch die Koordination von 2250 nach 2290 cm⁻¹ verschoben).^[11] Die ES-Massenspektren der jeweiligen Nitromethanolösungen belegen eindeutig die Bildung der Dendrimere mit den Molekulargewichten 1765.3 Da (DG₁, ber. für [M - BF₄]⁺ 1766.7), 3986.0 Da (DG₂, ber.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von DG₀ bis DG₃.

DG₀: Schmp. 143–144 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 8.40 (s, 2H, NH), 7.81–7.75 (m, 4H, Ar₃H), 7.42–7.23 (m, 6H, Ar₅H), 6.83 (s, 2H, Ar₆H), 4.53 (br. s, 4H, CH₂S), 3.40 (s, 2H, C(O)CH₂), 1.92–1.88 (m, 2H, CH₂), 1.6 (br. s, 2H, H₂O), 1.31–1.25 (m, 4H, CH₂), 0.87 (t, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 171.7, 150.4, 147.6, 132.0, 131.5, 130.3, 129.8, 115.2, 53.0, 51.6, 40.1, 38.8, 26.1, 22.4, 13.6; FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol, NBA): *m/z*: 669.2 ([M - Cl]⁺), ber. 667.9; Elementaranalyse ber. für C₃₀H₂₀O₅S₂N₂PdCl₂·H₂O: C 49.94, H 4.33, N 3.88; gef.: C 50.34, H 4.28, N 3.76.

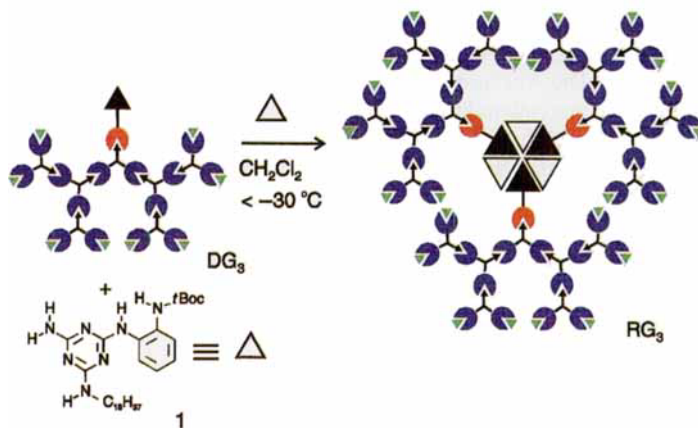
DG₁: Schmp. 146–147 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₃NO₂, 25 °C, TMS): δ = 8.77 (s, 2H, NH), 7.79–7.73 (m, 12H, Ar₃H), 7.50 (s, 2H, Ar₅H), 7.38–7.30 (m, 19H, Ar₃H, Ar₅H), 6.68 (s, 6H, Ar₆H), 5.06 (s, 4H, CH₂O), 4.6 (br. s, 12H, CH₂S), 3.94 (s, 2H, CH₂CN), 3.39 (s, 2H, C(O)CH₂), 1.96–1.93 (m, 2H, CH₂), 1.35–1.31 (m, 4H, CH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃); ES-MS: *m/z*: 1765.0 ([M - BF₄]⁺), ber. 1766.4; Elementaranalyse ber. für C₈₀H₇₀O₅S₂N₃Pd₃Cl₃BF₄·2H₂O: C 50.82, H 3.94, N 2.22, S 10.17, Cl 3.76; gef.: C 50.61, H 3.92, N 2.40, S 9.64, Cl 4.06.

DG₂: Schmp. 149–150 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₃NO₂, 25 °C, TMS): δ = 8.54 (s, 2H, NH), 7.69–7.64 (m, 28H, Ar₃H), 7.39 (s, 6H, Ar₅H), 7.33–7.28 (m, 45H, Ar₃H, Ar₅H), 6.67 (s, 14H, Ar₆H), 4.98 (s, 12H, CH₂O), 4.5 (br. s, 28H, CH₂S), 3.81 (s, 6H, CH₂CN), 3.27 (s, 2H, C(O)CH₂), 1.95–1.91 (m, 2H, CH₂), 1.35–1.32 (m, 4H, CH₂), 0.80 (t, 3H, CH₃); ES-MS: *m/z*: 3986.0 ([M - 2BF₄]⁺), ber. 3983.2; Elementaranalyse ber. für C₁₈₀H₁₅₂O₁₁S₁₄N₅Pd₅Cl₅B₃F₁₂: C 52.01, H 3.69, N 1.68, S 10.80, Cl 3.41; gef.: C 52.24, H 3.84, N 1.66, S 10.63, Cl 3.32.

DG₃: Schmp. 157–158 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₃NO₂, 25 °C, TMS): δ = 8.56 (s, 2H, NH), 7.70–7.66 (m, 60H, Ar₃H), 7.39 (s, 14H, Ar₅H), 7.31–7.25 (m, 97H, Ar₃H, Ar₅H), 6.65 (s, 30H, Ar₆H), 4.97 (s, 28H, CH₂O), 4.5 (br. s, 60H, CH₂S), 3.79 (s, 14H, CH₂CN), 3.28 (s, 2H, C(O)CH₂), 1.92–1.89 (m, 2H, CH₂), 1.35–1.31 (m, 4H, CH₂), 1.07 (t, 3H, CH₃); ES-MS: *m/z*: 8625.9 ([M - BF₄ - Cl]⁺), ber.: 8632.7; Elementaranalyse: gef.: C 52.41, H 3.74, N 1.42, S 10.77, Cl 2.85; ber. für C₃₈₀H₃₁₆O₁₉S₃₀N₉Pd₁₅Cl₈B₇F₂₈: C 52.09, H 3.64, N 1.44, S 10.98, Cl 3.24.

für [M - 2BF₄]⁺ 3983.2) und 8625.9 Da (DG₃, ber. für [M - BF₄ - Cl]⁺ 8632.7).

Anschließend wurden die rosettenförmigen Strukturen durch Zugabe von *N*-Octadecanyl-*N'*-(2-*N*-*t*-Boc-amino)phenylmelamin **1** zur Lösung von DG₁ bis DG₃ hergestellt; die Verknüpfung mit DG₃ ist in Schema 2 dargestellt. Die Barbitursäu-



Schema 2. Bildung der Rosette aus DG₃ und dem Melamin **1**.

reguppen binden über sechs Wasserstoffbrücken an das Melaminderivat (3 + 3) und ergeben die hexameren Rosetten. DG₁ bis DG₃ sind ausschließlich in Nitromethan löslich, die Aggregate hingegen lösen sich leicht in Methylenchlorid. Die bessere Löslichkeit ist eine bekannte Eigenschaft rosettenartiger Strukturen.^[12]

Die Strukturen von RG₁ bis RG₃ in Lösung (Konzentrationen > 4 mM) wurden durch Tieftemperatur-¹H-NMR-Messungen (400 MHz) in CD₂Cl₂ aufgeklärt. Im Bereich von –60 bis –30 °C liegen die für die Rosettenstrukturen^[13] charakteristi-

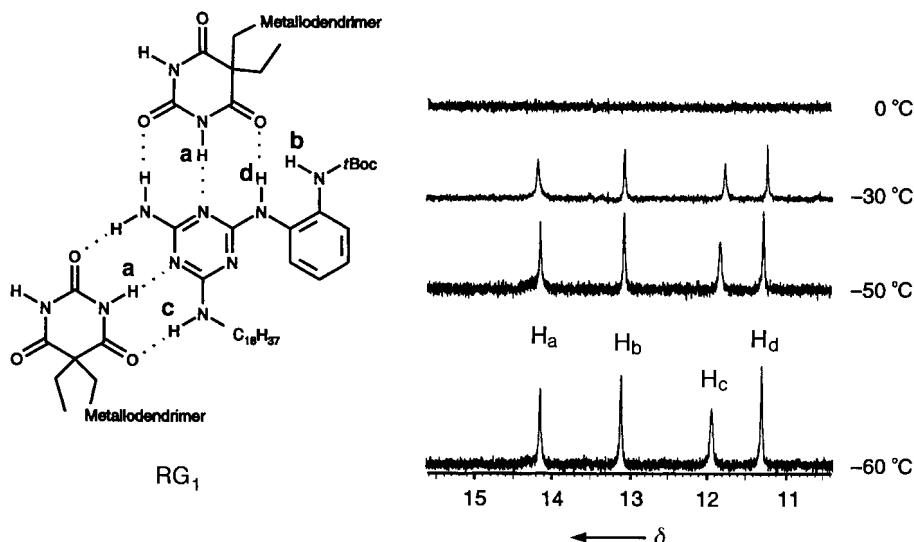


Abb. 1. 400MHz-Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von RG_1 in CD_2Cl_2 .

schen Signale vor (Abb. 1), bei $T > -20\text{ }^\circ\text{C}$ verschwinden sie. Aus Arbeiten von Whitesides et al.^[14] ist bekannt, daß Monorosetten in der NMR-Zeitskala kinetisch nicht stabil sind. Das charakteristische Signal bei $\delta = 14.15$ ist auf die über Wasserstoffbrücken gebundenen Imidprotonen der Barbitursäurereste (H_a) zurückzuführen. Anhand der 2D-NOESY- und TOCSY-Experimente können die Signale bei $\delta = 11.50$ (H_d) und 12.01 (H_c) den NH-Protonen der Melamineinheit zugeordnet werden (Abb. 1). Im 2D-NOESY-Spektrum kommen starke NOE-Kreuzsignale vor, die auf die Wechselwirkung der Imidprotonen der Barbitursäure H_a mit den zwei Protonen der sekundären Aminogruppen H_c und H_d (NH- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ und NH-Phenyl) des Melamins zurückgeführt werden können. Das stark tieffeldverschobene Signal des NH-/Boc-Protons H_b ($\delta = 13.10$) geht keine NOE-Kreuzkopplung mit den Protonen des Barbitursäurerests (H_a) ein. Long-range-COSY- und -TOCSY-Experimente ergaben ebenfalls, daß H_b , H_c und H_d an dasselbe Fragment gebunden sind. Die Abstände zwischen dem Imidproton H_a und den Protonen der sekundären Aminogruppen H_c und H_d wurden unter Verwendung der NOE-Anfangsgeschwindigkeitsnäherung^[15] ermittelt und sind in Einklang mit einer rosettenförmigen Struktur (Tabelle 2).^[16, 17] Die mit steigender Größe der Aggregate zunehmenden Abstände könnten ein Hinweis auf zunehmende sterische Hinderung in den Rosettenstrukturen sein.

Tabelle 2. Aus 2D-NOESY-Experimenten ermittelte Atomabstände in RG_1 bis RG_3 .

Rosette	$\text{H}_a\text{--H}_c$ (Å)	$\text{H}_a\text{--H}_d$ (Å)
RG_1	2.5 ± 0.1	2.8 ± 0.1
RG_2	2.6 ± 0.2	3.1 ± 0.2
RG_3	2.8 ± 0.4	3.4 ± 0.4

Tabelle 3. Rotationskorrelationszeiten τ_c und Molekulargewichte.

Rosette	$\tau_c \times 10^{-9}$ (s)	$M_{\text{ber.}}$ (Da)
RG_1	1.32	7266
RG_2	2.75	14177
RG_3	3.55	27972

Die Bildung der Rosetten wurde darüber hinaus durch Messung der NOE-Signale der Methylenbrücken- als auch anderer Protonen während des Aufbaus bestätigt. Durch diese Messungen wurden die Rotationskorrelationszeiten τ_c ermittelt.^[17] Unter der Annahme isotropischen Tauschens und einer Dipol-Dipol-Relaxation (keine interne Bewegung) wurden die Kreuzrelaxationszeiten τ_{12} ermittelt und daraus die entsprechenden τ_c -Werte berechnet.^[18] Wie erwartet, nehmen die τ_c -Werte mit steigender Größe der Dendrimerrosetten zu (Tabelle 3).^[19]

Die hier beschriebenen nanometergroßen Aggregate sind die ersten, die über zwei Arten ähnlicher, nicht-kovalenter Wechselwirkungen zusammengehalten werden: über Wasserstoffbrücken und Metall-Ligand-Bindungen.

Aus synthetischer Sicht ist es wichtig, daß diese beiden Wechselwirkungen „orthogonal“ sind, d. h. daß sich die nicht-kovalenten Wechselwirkungen gegenseitig nicht beeinflussen. Dies ist eine Voraussetzung für eine generell anwendbare Synthesemethode.

Eingegangen am 18. November 1996 [Z 9792]

Stichworte: Dendrimere • Nanostrukturen • NMR-Spektroskopie • Wasserstoffbrücken

- [1] S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, *271*, 1095–1099.
- [2] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, B. L. Kropman, D. H. A. Blank, E. G. Keim, M. M. A. Smithers, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8293–8294.
- [3] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1213–1215.
- [4] Beispiele für infinite Aggregate: M. M. Chowdry, D. M. P. Mingos, A. J. P. Smith, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 899–900; A. D. Burrows, C.-W. Chan, M. M. Chowdry, J. E. McGrady, M. D. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 331–339.
- [5] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37–44.
- [6] R. H. Vreekamp, J. P. M. van Duynhoven, M. Hubert, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1306–1309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1215–1218.
- [7] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175.
- [8] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7642.
- [9] Synthese von DG_0 : 5-(1-Butyl)-5-(2-hydroxycarbonylmethyl)barbitursäure [10] wurde über das Carbonsäurechlorid mit 3,5-Bis(phenylthiomethyl)phenol verknüpft. Das Produkt wurde nach Reinigung in 33% Ausbeute isoliert. Anschließend Cyclopalladierung mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2]$, Rühren in gesättigter, wäßriger Kochsalzlösung und Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5) ergab DG_0 .
- [10] P. Tecilla, V. Jubian, A. D. Hamilton, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 435–448.
- [11] B. N. Storhoff, H. C. Lewis, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1–23.
- [12] J. P. Mathias, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4326–4340.
- [13] C. T. Seto, J. P. Mathias, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1321–1329.
- [14] J. P. Mathias, E. E. Simanek, J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4316–4325.
- [15] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun in *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Vol. 14 (Hrsg.: R. Breslow, J. B. Goode-nough, J. Halpern, E. Rowlinson), Clarendon, Oxford, **1987**, S. 490.
- [16] Die für RG_3 erhaltenen Werte weisen wegen der größeren Ausmaße des Moleküls einen größeren Fehler auf.

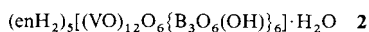
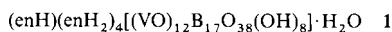
- [17] K. Wütrich, *NMR of Proteins and Nucleic Acids*, Wiley, New York, 1986, Kap. 6.
- [18] Für ein Zweispinsystem bestehend aus den Atomen 1 und 2 sind die Kreuzrelaxationskonstante τ_{12} und die Rotationskorrelationszeit τ_c über Gleichung (1) verknüpft. Isotropisches Tauseln und reine Dipol-Dipol-Relaxation wer-
- $$\tau_{12} = 1/10 \times (\mu_0/2\pi)^2 \times (\gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^2 / r^6 \times (\tau_c / (1 + 4\omega^2 \tau_c^2)) - \tau_c) \quad (1)$$
- den vorausgesetzt. μ_0 = Dielektrizitätskonstante, γ = gyromagnetische Konstante, r = Abstand zwischen den Atomen 1 und 2, ω = Larmor-Frequenz. Die Messungen wurden an einem 400MHz-Spektrometer durchgeführt.
- [19] T. L. James, G. B. Matson, I. D. Kuntz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3590–3594.

Neuartige, hydrothermal hergestellte Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Oxidcluster im System Alkylamin/Oxovanadium/Borat**

Job T. Rijssenbeek, David J. Rose, Robert C. Haushalter* und Jon Zubietta*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 66. Geburtstag gewidmet

Die Hydrothermalsynthese entwickelt sich zu einem Gebiet, dessen Bedeutung für die Synthese neuartiger, komplex aufgebauter Feststoffe, die Hybride aus organischen und anorganischen Materialien sind, rasch zunimmt. Wir machten uns die Fähigkeit polarer organischer Moleküle zunutze, durch über mehrere Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten, geometrisch spezifischen Einbau in anorganische Käfige deren Kristallisation zu steuern. So gelang es uns, mehrere völlig neuartige Klassen derartiger Materialien herzustellen. Dabei konnten synthetisierte organische Verbindungen auf vielfältige Weise eingesetzt werden, um Strukturinformationen auf die Gitterstruktur des anorganischen Oxids zu übertragen. Mikroporöse Festkörper mit den größten bisher bekannten Hohlräumen und mit Gerüsten geringster Dichte,^[1] lamellar aufgebaute Übergangsmetalloxide und -phosphate mit organischen Kationen^[2] oder Koordinationsverbindungen^[3] zwischen den Schichten, Polyoxometallate, die durch Koordinationsverbindungen zu zwei- und dreidimensionalen Feststoffen verbrückt werden,^[4] Materialien mit einander durchdringenden eindimensionalen organischen und anorganischen Ketten^[5] sowie mit organischen Templaten versehene Übergangsmetallhalogenide^[6] wurden mit dieser Methode hergestellt. Sogar Polyoxometallate^[7] wie das außergewöhnliche Polyoxovanadium-Organophosphonat-Ion $[H_{16}(VO)_2]_{16}(CH_3PO_3)_8^{8-}$ ^[8] sind durch Hydrothermalsynthese zugänglich. Wir berichten hier, wie sich dieses Verfahren einsetzen läßt, um die Boratcluster **1** (en = Ethylendiamin) und **2**



[*] Dr. R. C. Haushalter, J. T. Rijssenbeek
NEC Research Institute
4 Independence Way, Princeton, NJ 08540 (USA)
Telefax: Int. + 609/951-2483
Prof. J. Zubietta, D. J. Rose
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, NY 13244 (USA)
Telefax: Int. + 315/443-4070
E-mail: jazubiet@mailbox.syr.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant 9318824) gefördert.

herzustellen. Beide repräsentieren einen neuartigen Typ von Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Oxidclustern im System $RNH_3^+/Oxovanadium/Borat$ mit Oxovanadium-Untereinheiten und koordinierten Polyborat-Ionen mit bislang beispiellosen Strukturen. Obwohl zahlreiche Strukturen von Boratmineralien bekannt sind^[9] und hinsichtlich der Klassifizierung und des Verständnisses ihrer Strukturen enorme Fortschritte zu verzeichnen sind, gibt es nur wenige Beispiele für synthetisch hergestellte und strukturell charakterisierte Cluster dieses Typs.^[10, 11]

Die allgemeinen Bedingungen zur Synthese von **1** und **2** sowie weiteren Vanadiumboratclustern^[12] bestehen in der Umsetzung eines Vanadiumoxids (V_2O_3 oder V_2O_5) mit B_2O_3 oder H_3BO_3 und organischen Aminen bei 170 °C in hoher Konzentration, wobei spontan große und kompliziert aufgebaute Cluster in guten Ausbeuten und in hochkristalliner Form entstehen.

Die Struktur des $V_{12}B_{17}$ -Clusters in **1**^[13] (Abb. 1a) weist gleich mehrere, sehr interessante Charakteristika auf, das außergewöhnlichste darunter ist wohl der – wie die Naht eines Tennisballs – in sich verschlungene Vanadiumoxidring. Dieser läßt sich aus zwei Halbkreisen zusammensetzen, die jeweils aus fünf über *trans*-ständige Kanten verknüpfte, quadratische VO_5 -Pyramiden bestehen und deren Enden über zwei weitere quadratisch-pyramidale VO_5 -Einheiten zu einem V_{12} -Ring auf beispiellose Weise verbunden sind (Abb. 1b). Alle zwölf terminalen Vanadyl($V=O$)-Gruppen ragen radial aus der Clusteroberfläche heraus. In den Spalten dieser Ringstruktur befinden sich zwei neuartige B_8 - und B_9 -Polyboratketten (Abb. 1c). Die $B_8O_{17}(OH)_4$ -Kette besteht aus zwei miteinander verbundenen $B_3O_6(OH)$ -Grundbausteinen,^[7] die auf beiden Seiten von je einer tetraedrischen $BO_3(OH)$ -Einheit überkappt werden. Die zweite Kette, $B_9O_{18}(OH)_4(enH)$, weist ungefähr die gleiche Gestalt auf, allerdings sind die beiden OH-Gruppen der terminalen Boratome durch eine trigonal-planare $BO(OH)_2$ -Einheit bzw. durch ein enH^+ -Molekül ersetzt (dieses terminale Boratom wird somit von drei O- und einem N-Atom tetraedrisch koordiniert; Abb. 1a). Nicht genau lokalisierbare Elektronendichte im zentralen Hohlraum des Clusters ist vermutlich auf ein eingeschlossenes Wassermolekül zurückzuführen. enH_2^{2+} -Ionen und Wassermoleküle füllen den Raum zwischen den Clustermolekülen.

Die Struktur des $V_{12}B_{18}$ -Clusters in **2**^[14] besteht aus einem gewellten $B_{18}O_{36}(OH)_6$ -Ring. Dieser ist von zwei C_3 -symmetrischen Kappen aus je sechs quadratisch-pyramidalen VO_5 -Einheiten sandwichartig umgeben, die alternierend über *cis*- und *trans*-ständige Kanten verknüpft sind (Abb. 2a–c). Auch hier ragen sämtliche Vanadylgruppen radial aus der Clusteroberfläche heraus. Der B_{18} -Ring (Abb. 2d,e) setzt sich aus sechs $B_3O_6(OH)^{4-}$ -Grundbausteinen zusammen und weist eine cyclohexanähnliche Sesselkonformation mit einer B_3 -Einheit an jeder der sechs Ecken auf. Die beiden V_6 -Kappen sind über je sechs „axiale“ B-O-V- und drei $B_2-(\mu_3-O)$ -V-Brücken an die beiden Seiten des B_{18} -Rings koordiniert. Zehn der zwölf Vanadiumatome in jedem Cluster liegen im Mittel in der Oxidationsstufe + iv und zwei in der Oxidationsstufe + v vor, was die dunkelrote Kristallfarbe erklärt. Die Oxidationszahlen der Vanadiumzentren wurden unter Zugrundelegung der restlichen bekannten Ladungen in der Einheitszelle bestimmt und durch Valence-bond-Rechnungen bestätigt.^[15] Diese ergeben einen Wert von + 4.22 für jedes Vanadiumatom, der dem von + 4.17 sehr nahe kommt, den man für ein $V^{IV}:V^V$ -Verhältnis von 5:1 erwartet. Jede Vanadiumposition scheint mit gleicher Wahrscheinlichkeit durch ein V^{5+} -Ion besetzt zu sein.

In Übereinstimmung damit, daß Boratmineralien häufig im Boden ausgetrockneter Seen vorkommen,^[16] bleibt unseren Ergebnissen zufolge die Boratquelle einfach in Lösung, wenn bei