

Stabilisierung von atomarem Stickstoff im Innenraum von C₆₀**

Harald Mauser, Nicolaas J. R. van Eikema Hommes, Timothy Clark, Andreas Hirsch,* Björn Pietzak, Alois Weidinger und Lothar Dunsch

Endohedrale Fullerenkomplexe enthielten bisher entweder Kationen elektropositiver Metalle^[1,2] oder Edelgasatome.^[3,4] Eine neue Klasse endohedraler Komplexe, bei denen die Gastverbindung ein sehr reaktives Nichtmetall ist, wurde mit dem kürzlich beschriebenen N@C₆₀ erschlossen.^[5]

Mit ESR- und Electron-nuclear-double-resonance (ENDOR)-spektroskopischen Untersuchungen an diesem Komplex wurde eine unerwartete, präzedenzlose Situation festgestellt: Das Stickstoffatom liegt im Grundzustand (⁴S_{3/2}) vor und geht keine kovalenten Bindungen mit C-Atomen des Fullerenengerüsts ein.^[5] Die innere, konkave Oberfläche von C₆₀ muß also sehr inert sein. Mit der vorliegenden Studie, in der erstmals der Einfluß der Form eines Kohlenstoffnetzes auf seine Reaktivität untersucht wird, geben wir eine Erklärung für dieses Ergebnis. Ferner sagen wir voraus, daß die Energiebarriere für den Durchtritt eines N-Atoms durch das Fullerengerüst sehr niedrig ist, und bestätigen dies experimentell.

Zur Deutung der Tatsache, daß der Stickstoff in N@C₆₀ atomar vorliegt und keine kovalenten Bindungen zu den Gerüstatomen des Fullerenkäfigs gebildet werden, haben wir semiempirische (PM3-UHF^[6a,b]) und Dichtefunktionalrechnungen (UB3LYP/D95*/PM3^[6c]) am System N/C₆₀ mit den Programmen VAMP 6.1^[7a] und Gaussian 94^[7b] durchgeführt. Die Struktur von N@C₆₀, bei der sich das N-Atom im Quartettzustand genau im Zentrum des Fulleren befindet, entspricht dem globalen Minimum der endohedralen Komplexierung (Tabelle 1, Abb. 1). Die Bildung von N@C₆₀ aus den freien Komponenten verläuft nahezu thermoneutral; die PM3-UHF-Rechnungen ergeben $\Delta\Delta H_f = +10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, und die relative, mit B3LYP/D95* berechnete Energie für die mit PM3-UHF optimierte Geometrie beträgt $-0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelle 2). Die Coulson- oder Mulliken-Ladungen am Stickstoffatom sind nach den PM3- und Dichtefunktionalrechnungen vernachlässigbar klein, wobei die Spindichte nahezu ausschließlich am Stickstoffatom lokalisiert ist. Daß keine Ladung vom Stickstoffatom auf das Fulleren übertragen wird, ist leicht einsehbar, denn die niedrige und sogar negative Elektronenaffinität^[8] von N (-0.32 eV) ist der von He (-0.59 eV) ähnlich. Für

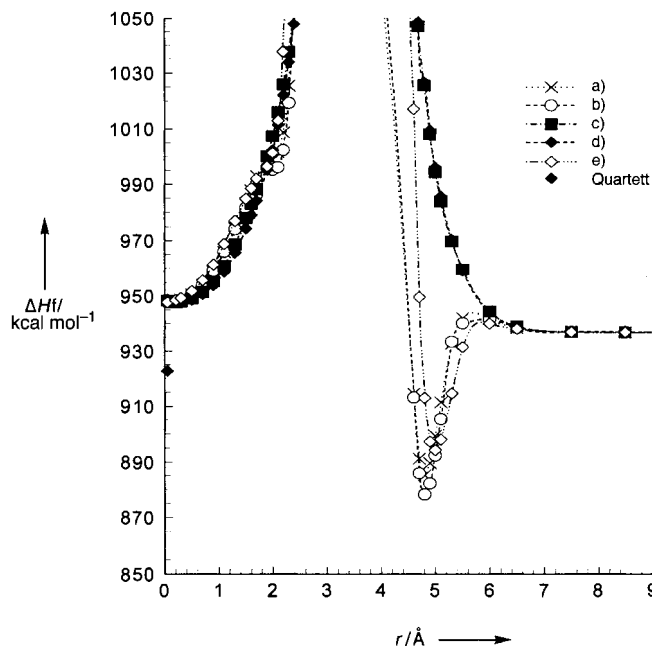


Abb. 1. Bildungsenthalpien ΔH_f (nach PM3-UHF-Rechnungen) von N-C₆₀-Komplexen in Abhängigkeit des Abstandes r des Stickstoffatoms vom Fullerenzentrum unter Beibehaltung der unverzerrten Gerüstgeometrie. Auslenkung vom Käfigzentrum in Richtung a) einer [5,6]-Bindung, b) einer [6,6]-Bindung, c) des Zentrums eines Fünfrings, d) des Zentrums eines Sechsrings und e) eines C-Atoms.

Tabelle 1. Geometrien und Dipolmomente (nach PM3-UHF-Rechnungen) von exo- und endohedralen N-C₆₀-Komplexen

Verbindung	Position von N	Dipolmoment [D]	$d(\text{C-N}) [\text{\AA}]$	$d(\text{C-C}) [\text{\AA}]$
N@C ₆₀ (exo)	[5,6]-Azabrücke [a] (offen)	1.22	1.42	2.23
N@C ₆₀ (exo)	[6,6]-Azabrücke [a] (offen)	1.12	1.41	2.24
N@C ₆₀ (exo)	[6,6]-Azabrücke [a] (geschlossen)	1.46	1.46	1.54
N@C ₆₀ (endo)	[5,6]-Azabrücke [a] (geschlossen)	0.71	1.53	1.48
N@C ₆₀ (endo)	[6,6]-Azabrücke [a] (geschlossen)	0.91	1.52	1.46
N@C ₆₀ (endo)	im Zentrum [a] (Dublett)	0.0	3.33	–
N@C ₆₀ (endo)	im Zentrum [a] (Quartett)	0.0	3.33	–
N@C ₆₀ (ÜZ) [b]	Zentrum → endo gebunden ([5,6])	1.30	1.99	1.44
N@C ₆₀ (ÜZ) [b]	Zentrum → endo gebunden ([6,6])	1.28	2.06	1.39
N@C ₆₀ (ÜZ) [b]	[5,6]-endohedral → exohedral	0.39	1.36	1.75
N@C ₆₀ (ÜZ) [b]	[6,6]-endohedral → exohedral	0.53	1.35	1.75

[a] Energieminimierte Struktur. [b] ÜZ = Übergangszustand.

den Übergang vom Quartett- zum Dublettzustand des eingeschlossenen N-Atoms sind 22 kcal mol^{-1} (PM3-UHF) erforderlich; durch die endohedrale Komplexierung wird der Energieunterschied zwischen Dublett- und Quartettzustand um ca. 20 kcal mol^{-1} verringert.

Die Reaktionskoordinaten für die Annäherung des N-Atoms von innen und außen an das unverzerrte oder energiminimierte Fullerengerüst in Richtung eines C-Atoms, einer [6,6]-Doppelbindung, einer [5,6]-Einfachbindung, des Zentrums eines Sechsrings sowie des Zentrums eines Fünfrings sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt. Die Berechnungen wurden an den N-Atomen im Dublettzustand durchgeführt, weil nur dann ein Vergleich der Energien der Strukturen sinnvoll ist, bei denen das N-Atom gebunden oder

[*] Prof. Dr. A. Hirsch, Dipl.-Chem. H. Mauser
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-6864
E-mail: hirsch@organik.uni-erlangen.de

Dr. N. J. R. van Eikema Hommes, Priv.-Doz. Dr. T. Clark
Computer-Chemie-Centrum, Universität Erlangen-Nürnberg
Dipl.-Phys. B. Pietzak, Prof. Dr. A. Weidinger
Hahn-Meitner-Institut, Berlin
Dr. L. Dunsch
Institut für Festkörper- und Werkstofforschung, Dresden

[**] Diese Arbeit wurde vom BMBF und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 2. Bildungsenthalpien, Spindichten sowie totale und relative Energien der exo- und endohedralen N-C₆₀-Komplexe.

Verbindung	Position von N	PM3-UHF		Spin- dichte S ² [6b]	PM3/RHF[c]		UB3LYB/D95*/PM3[d] totale Energie [e]	relative Energie [b] [kcal mol ⁻¹]	Spin- dichte S ²
		Bildungs- enthalpie [kcal mol ⁻¹]	relative Bildungs- enthalpie [b] [kcal mol ⁻¹]		Bildungs- enthalpie [kcal mol ⁻¹]	relative Bildungs- enthalpie [b] [kcal mol ⁻¹]			
NC ₆₀ (exo)	[5,6]-Azabrücke [a] (offen)	828.3	-83.9	6.12	875.6	-49.1	-2341.02492	-50.4	0.776
NC ₆₀ (exo)	[6,6]-Azabrücke [a] (offen)	839.6	-72.6	5.74	891.1	-33.7	-2340.99040	-28.8	0.763
NC ₆₀ (exo)	[6,6]-Azabrücke [a] (geschlossen)	844.3	-67.9	5.53	867.8	-57.0	-2341.02170	-48.4	0.754
N@C ₆₀ (endo)	[5,6]-Azabrücke [a] (geschlossen)	954.6	42.5	6.50	1014.4	89.6	-2340.84762	60.8	0.776
N@C ₆₀ (endo)	[6,6]-Azabrücke [a] (geschlossen)	944.8	32.6	6.22	1004.6	79.9	-2340.89144	33.3	0.760
N@C ₆₀ (endo)	im Zentrum [a] (Dublett)	944.5	32.4	1.75	982.8	58.1			
N@C ₆₀ (endo)	im Zentrum [a] (Quartett)	922.7	10.5	3.75	962.9	38.1	-2340.94597	-0.9	3.753
N@C ₆₀ (ÜZ)[f]	Zentrum → endo gebunden ([5,6])	974.8	62.7	6.18	1017.3	92.6		-	
N@C ₆₀ (ÜZ)[f]	Zentrum → endo gebunden ([6,6])	973.9	61.7	6.08	1011.1	86.4		-	
N@C ₆₀ (ÜZ)[f]	[5,6]-endohedral → exohedral	993.7	81.5	6.70	1053.5	128.8	-2340.80645	86.7	1.549
N@C ₆₀ (ÜZ)[f]	[6,6]-endohedral → exohedral	985.7	73.6	6.19	1028.3	103.6	-2340.83958	65.9	0.761

[a] Energieminimierte Struktur. [b] Bezogen auf freies C₆₀ und N im Grundzustand (ΔH_f°). [c] Bezogen auf die jeweilige mit PM3-UHF berechnete Geometrie. [d] Um schneller zur SCF-Konvergenz zu gelangen, wurde mit fünf statt sechs d-Funktionen gerechnet. [e] Atomic units. [f] ÜZ = Übergangszustand.

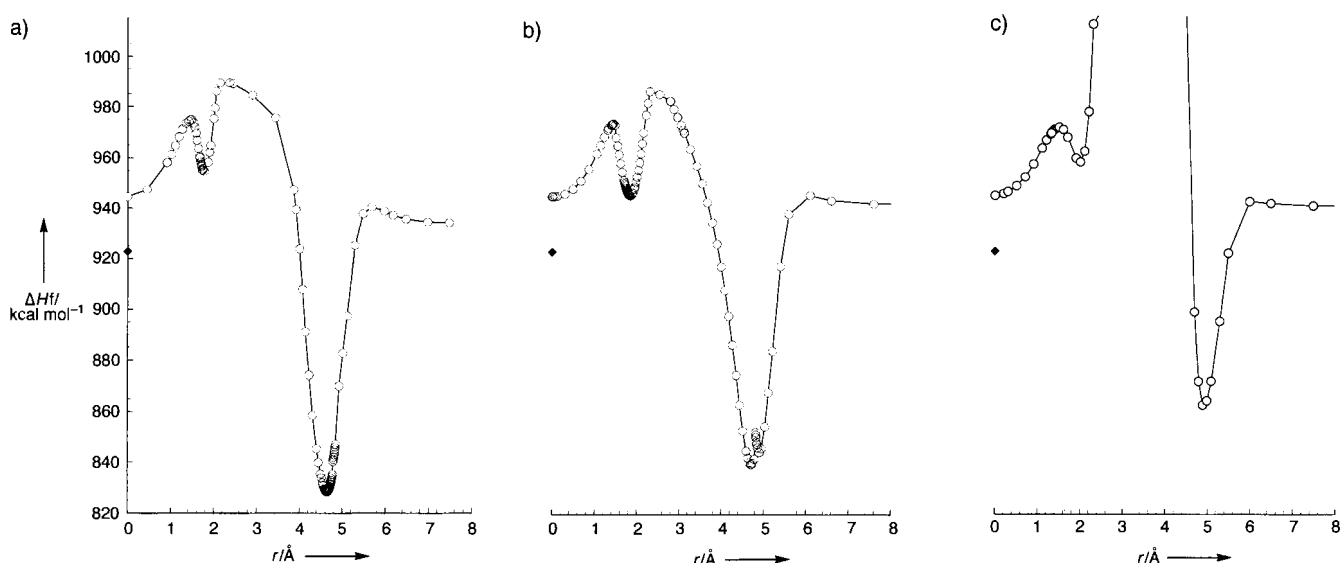


Abb. 2. Berechnete Bildungswärmen (PM3-UHF) von N-C₆₀-Komplexen mit relaxierter (optimierter) Gerüstgeometrie in Abhängigkeit des Abstandes r des Stickstoffatoms vom Fullerenzentrum. Auslenkung vom Käfigzentrum in Richtung a) einer [5,6]-Bindung, b) einer [6,6]-Bindung und c) eines C-Atoms. Die Reaktionskoordinaten wurden für das N-Atom im Dublettzustand berechnet, ♦ bezeichnet den Quartettzustand. Eine zusätzliche Analyse der Reaktionskoordinaten mit Configuration-interaction(CI)-Rechnungen ergab, daß der Grundzustand teilweise sehr dicht an den angeregten Zuständen gleicher Multiplizität liegt. Unstetigkeitsstellen in (a) und (b) sind daher auf interne Übergänge zwischen verschiedenen Hyperflächen zurückzuführen. Die Unstetigkeit in (b) im Bereich der exohedralen Minima entspricht der Öffnung der überbrückten [6,6]-Bindung (Tabellen 1 und 2). Diese Öffnung tritt, wie zu erwarten [10], bei den analogen verbrückten Verbindungen C₆₀NH nicht ein.

nicht gebunden vorliegt. Bei Beibehaltung der Käfiggeometrie steigt die Energie mit zunehmender Auslenkung des N-Atoms vom Zentrum kontinuierlich an, unabhängig davon, auf welche Gerüstposition es sich zubewegt (Abb. 1). Im Unterschied dazu treten starke attraktive Wechselwirkungen auf, wenn sich das N-Atom von außen einem C-Atom, einer [6,6]-Bindung oder einer [5,6]-Bindung nähert. Dieses Resultat ist mit der Pyramidalisierung der C-Atome von C₆₀ zu erklären, die zur Folge hat, daß die π -Orbitale keinen reinen p-Charakter mehr aufweisen. Die π -Orbital-axis-vector (POAV)-Analyse von Haddon^[9] liefert für C₆₀ eine durchschnittliche σ -Bindungshybridisierung von $sp^{2.278}$ und einen Teil-s-Charakter der „p-Orbitale“ von 0.085. Wegen der Abstoßung der Elektronenpaare ist die Ladungsdichte an der Außenseite des Fulleren höher als an der Innenseite. Dies hat zur Folge, daß gegenüber der reaktiven Außenseite im Inneren von C₆₀ die Überlappung der Orbitale des Fulleren und eines N-Atoms wesentlich ungünstiger ist und

außerdem bei einer Annäherung eine sehr ungünstige Abstoßung der Valenzelektronenpaare eintritt (Abb. 3).

Läßt man das Fullerenröhr bei der Annäherung des N-Atoms an ein C-Atom, eine [6,6]-Bindung oder eine [5,6]-Bindung relaxieren (Abb. 2), dann ergeben sich bei den

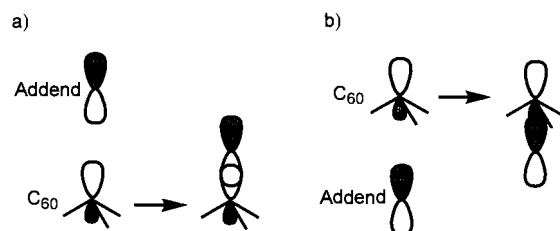


Abb. 3. Schematische Darstellung eines Angriffs des p-Orbitals eines Addenden an das Fullerenröhr a) von außen und b) von innen bei gleicher Gerüstgeometrie.

endohedralen Komplexen Nebenminima, die den Strukturen mit einer C-N-Bindung, einer Azabrücke über einer geschlossenen [6,6]-Bindung und einer Azabrücke über einer geschlossenen [5,6]-Bindung entsprechen (Abb. 4b). Diese Nebenminima liegen um 20–50 kcal mol⁻¹ über dem globalen

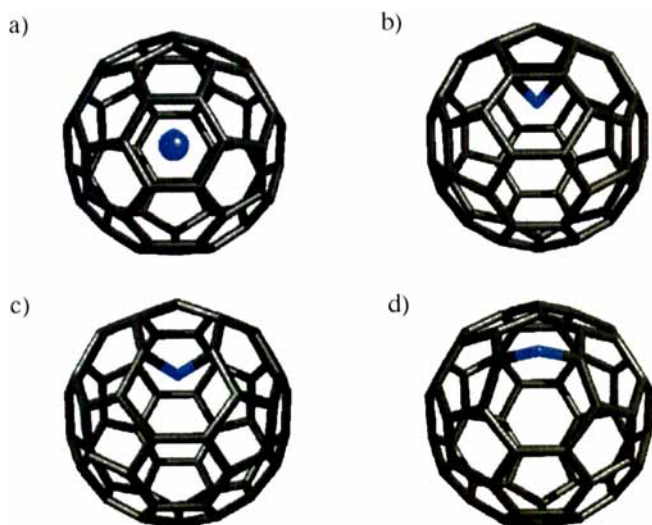


Abb. 4. Mit PM3-UHF berechnete Geometrien der Extremumstrukturen für die Bewegung eines N-Atoms aus dem Käfigzentrum nach außen durch eine [5,6]-Bindung (siehe auch Abb. 2a). a) Struktur für das globale Minimum von N@C₆₀; das N-Atom befindet sich im Käfigzentrum. b) Struktur für das lokale Minimum von N@C₆₀ mit einer [5,6]-Azabrücke. c) Struktur des Übergangszustands für den Durchtritt des N-Atoms durch eine [5,6]-Bindung und d) Struktur für das Minimum mit geöffneter [5,6]-Bindung.

Minimum von N@C₆₀, bei dem sich das N-Atom im Zentrum befindet (Tabelle 2). Im Unterschied zu den entsprechenden exohedralen Addukten wird bei den endohedralen Komplexen durch die Bildung kovalenter Bindungen und das anschließende Relaxieren des Fullerenengerüsts keine Energie gewonnen (Tabelle 2, Abb. 2). Dies ist darauf zurückzuführen, daß wegen der starren Käfigstruktur von C₆₀ bei den endohedralen Addukten starke Abweichungen vom Tetraederwinkel und untypische Bindungslängen im Bereich des gebundenen Addenden auftreten, die ungünstig sind (Abb. 4b, Tabelle 1). Das Gegenteil ist bei den exohedralen Addukten der Fall: Hier ermöglicht die Gerüststruktur des Fullerenes eine geringere Spannung im Bereich des Addenden (Abb. 4d, Tabelle 1). Bei endohedralen Additionen würde demnach die ohnehin beträchtliche σ -Spannung des Fullerenengerüsts noch erhöht werden, während bei exohedralen Additionen Gerüstspannung abgebaut wird. Die Tendenz zu Additionen an den Außenflächen von Fullerenen wird durch die zahlreichen Beispiele für die Bildung exohedraler Addukte eindrucksvoll bestätigt.^[10,11]

Die Energiebarrieren für den Austritt des N-Atoms im Dublettzustand durch eine [5,6]- oder eine [6,6]-Bindung betragen nach PM3-UHF-Rechnungen 49 bzw. 41 kcal mol⁻¹ (Abb. 2) und liegen damit wesentlich niedriger als der günstigste Wert von 225 kcal mol⁻¹, der unter Annahme eines Ein- oder Zwei-Bindungs-Fenstermechanismus für den Austritt von He-Atomen aus He@C₆₀ berechnet wurde.^[3,12] Auch der Energieaufwand der jeweils günstigsten Freisetzung von Stickstoff, ausgehend vom Quartettgrundzustand, liegt mit etwas über 60 kcal mol⁻¹ (PM3) oder 67 kcal mol⁻¹ (UB3LYP) noch deutlich niedriger (Tabelle 2). Dies ist

verständlich, denn bei N@C₆₀ wird das N-Atom über Addukte mit endohedralen [5,6]- oder [6,6]-Azabrücken (Abb. 2, 4) freigesetzt, in denen es kovalent an das Fullerenengerüst gebunden ist. Für die Öffnung der durch die Verbrückung verlängerten C-C-Bindung (Tabelle 1), das Durchschwingen des N-Atoms durch den Cluster (Abb. 4) und die anschließende Dissoziation muß weniger Energie aufgewendet werden als für den nicht autokatalysierten Bindungsbruch und die erhebliche Käfigverzerrung, die für den Austritt eines He-Atoms nötig sind. Die Freisetzung von He aus He@C₆₀ erfordert mehrstündiges Erhitzen auf 600 bis 850 °C und geht mit einer irreversiblen Zersetzung des Fullerenengerüsts einher.^[4] Dagegen zeigen wir hier, daß ein N-Atom unter wesentlich mildereren Bedingungen aus N@C₆₀ heraustreten kann. Im ESR-Spektrum von N@C₆₀ bei 260 °C (Abb. 5) nimmt die Intensität der Signale während der Messung kontinuierlich ab. Nach Abkühlen der Probe auf 220 °C und erneuter

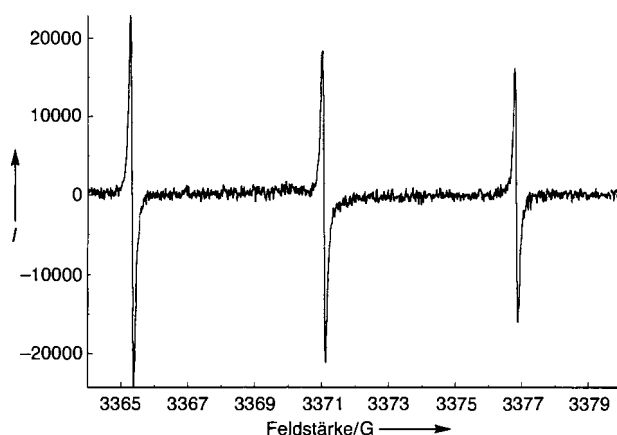


Abb. 5. ESR-Spektrum von N@C₆₀ bei 260 °C, Aufnahmedauer 84 s bei 16 G, Intensität *I* in willkürlichen Einheiten. In der Zeit (59.2 s) zwischen dem Auftreten des ersten und dritten Peaks ist die Konzentration von N@C₆₀ auf 68 % zurückgegangen.

Aufnahme des Spektrums detektiert man wieder ein symmetrisches Triplett, dessen Intensität aber gegenüber dem des ersten Spektrums deutlich vermindert ist. Dieses Experiment läßt erkennen, daß sich aus N@C₆₀ beim Erhitzen diamagnetische Folgeprodukte bilden. Bei diesen muß das N-Atom aus dem Käfig herausgetreten sein, denn nur an der Außenseite des Fullerenes können sich freie oder gebundene N-Radikale durch Folgereaktionen stabilisieren. Aus der Abnahme der Intensität der ESR-Signale mit der Zeit läßt sich die Lebensdauer der N-Atome in N@C₆₀ bei 260 °C bestimmen. Mit der Versuchsfrequenz von 10¹³ Hz läßt sich daraus nach dem Arrhenius-Gesetz die Aktivierungsenergie des N-Austritts auf ca. 40 kcal mol⁻¹ abschätzen.

Mit der vorliegenden Arbeit haben wir gezeigt, daß die starre, konkave Form der inneren Oberfläche von C₆₀ für deren erstaunlich inertes Verhalten gegenüber N-Atomen verantwortlich ist. Damit weisen wir erstmals darauf hin, daß die chemische Reaktivität eines Kohlenstoffnetzes maßgeblich von dessen Form abhängt. Wir werden in einer theoretischen Studie zeigen, daß sich C₆₀ auch als „chemischer Faraday-Käfig“ für andere reaktive Teilchen wie F- und H-Atome oder das Methylradikal eignet.

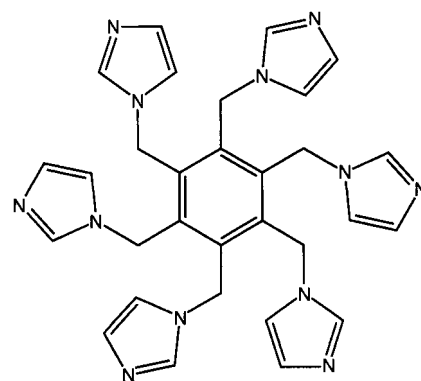
Eingegangen am 3. Juni 1997 [Z10504]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • ESR-Spektroskopie • Fullerene • Semiempirische Rechnungen

- [1] a) D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, 366, 123; b) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 981.
- [2] R. Tellmann, N. Krawez, S.-H. Lin, I. V. Hertel, E. E. B. Campbell, *Nature* **1996**, 382, 407.
- [3] a) T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrusak, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 884; b) T. Weiske, J. Hrusak, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 459; c) T. Weiske, D. K. Böhme, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8451; d) T. Weiske, T. Wong, W. Krätschmer, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 183; e) T. Weiske, H. Schwarz, A. Hirsch, T. Grösser, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 95, 5720.
- [4] M. Saunders, R. J. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **1996**, 271, 1693.
- [5] a) T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1075; b) C. Knapp, K.-P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272, 433–437.
- [6] a) J. I. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209, 221. b) Die PM3-Methode wurde mit Standardparametern und dem UHF-Formalismus verwendet. Obwohl für Fulleren-Radikal-Verbindungen (sowie auch für C_{60} selbst) der numerische Wert von S^2 sehr hoch ist, sind die energetischen und geometrischen Einflüsse der Spinkontamination klein, da ihre Ursache überwiegend in Zuständen sehr hoher Multiplizität liegt. c) B3LYP: P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [7] a) G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Steinke, W. Sauer, B. Beck, M. Hutter, P. Gedeck, T. Clark, VAMP 6.1, Oxford Molecular, Madawar Centre, Oxford Science Park, Standford-on-Thames, Oxford OX44GA, England, **1996**; b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomberts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian 94, Revision D.3, Gaussian, Pittsburgh (PA), USA, **1995**.
- [8] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.–90. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1976**, S. 106.
- [9] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 127.
- [10] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [11] R. C. Haddon, *Science* **1993**, 261, 1545.
- [12] S. Patchkovskii, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7164.

zwanzig Jahren von MacNicol et al. vorgestellt wurden.^[1] Dieser Ansatz, der auf sehr reizvolle Weise gezielte Variationen ermöglichte, führte zur Isolierung und strukturellen Charakterisierung vieler neuartiger, kristalliner Einschlußverbindungen. Dabei wurden Wirtmoleküle verwendet, die auf einem sechsfach mit sterisch anspruchsvollen, aber beweglichen Substituenten wie Arylthio-, Aryloxy- und Arylmethylgruppen substituierten Benzolring basierten. Als Folge schwacher van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den sechsfachigen Wirtverbindungen kristallisierten diese so, daß große Hohlräume für Gastmoleküle entstanden. Wir nutzten diesen Ansatz, verwendeten aber sechs Benzolsubstituenten, an deren Enden sich Imidazolreste als Donorliganden befinden, die an Metallionen koordinieren und so im Prinzip eine kristalline Struktur aufbauen könnten. Die Metall-Ligand-Bindungen könnten bei derartigen Systemen eine viel bessere Kontrolle bei der Zusammenlagerung der Wirtmoleküle zu Strukturen mit großen Hohlräumen ermöglichen und wegen größerer Bindungsstärken stabilere Verbindungen bedingen, als dies aller Wahrscheinlichkeit nach mit den schwächeren und strukturell ungerichteten van-der-Waals-Wechselwirkungen erreichbar ist.

Wir verwendeten Hexakis(imidazol-1-ylmethyl)benzol (hkimb) **1** als Ligand. Die Imidazol-Endgruppen wurden



1

bewußt gewählt, weil sie starke koordinative Bindungen eingehen und klein genug dafür sind, daß sechs von ihnen um ein oktaedrisch zu koordinierendes Metallion angeordnet werden können (im Gegensatz z. B. zu Pyridinliganden).

Ein weiterer erfolgreicher Ansatz von MacNicol beruht auf dem Piedfort-Konzept, nach dem die Flächen zweier, über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehender 1,3,5-trisubstituierter sechsgliedriger aromatischer Ringe über π -Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind und so ein einzelnes Wirtmolekül mit sechs Substituenten nachahmen.^[2] Auf den Ligand **1** stießen wir durch das gedankliche Umkehren des Piedfort-Konzeptes: Kürzlich wurde berichtet, daß mit dem Ligand 2,4,6-Tri-(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt) einige hochsymmetrische, unendliche ausgedehnte Koordinationsnetzwerke mit neuartigen Strukturen hergestellt werden können,^[3–5] darunter eine mit abgeschlossenen Hohlräumen von enormer Größe.^[3] Die tpt-Liganden liegen in diesen Verbindungen als eng benachbarte, über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehende Paare vor, die sich fast wie einzelne, sechsfach verbindende Einheiten verhalten. Ein hkimb-Ligand könnte deshalb in der Lage sein, diese vielseitig verwendbaren (tpt)₂-Paare zu ersetzen.

Die Verbindung **1** wurde durch Umsetzen von Hexakis(brommethyl)benzol mit Natriumimidazolat hergestellt, und

Ein unendlich ausgedehntes 3D-Netzwerk mit α -Polonium-artiger Struktur aus einem Liganden mit sechs Imidazolresten und oktaedrisch koordinierten Metallionen**

Bernard F. Hoskins, Richard Robson* und Damian A. Slizys

Die derzeit intensiven Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet des Kristall-Engineerings lassen sich auf einige grundlegende Arbeiten zurückführen, darunter eine wichtige über Clathrate aus sechsfachigen Wirtmolekülen, die vor etwa

[*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Hoskins, D. A. Slizys
School of Chemistry, University of Melbourne
Parkville, Victoria 3052 (Australien)
Telefax: Int. + 9/347-5180
E-mail: R.Robson@chemistry.unimelb.edu.au

[**] Die Autoren danken dem Australian Research Council und der American Chemical Society (Petroleum Research Fund) für finanzielle Unterstützung.