

- [13] Die Reaktion des Aminphosphats mit Zn^{II} führt bei allen Temperaturen zuerst zu einem feinteiligen Zinkphosphat mit offenem Gerüst mit einer Kleinwinkel-XRD-Linie d_{hkl} bei 11.8 Å. Zeitabhängige XRD-Studien ergaben, daß die Kleinwinkellinie der Vorstufe in der Intensität abnimmt, wenn die charakteristischen Reflexe der Leiter-, Schicht- und dreidimensionalen Strukturen zu erscheinen beginnen. Die wäßrige Dispersion des feinteiligen Materials zeigt ein ^{31}P -NMR-Signal ($\delta = 3.82$), dessen Intensität zunächst mit der Zeit ansteigt und dann aufgrund der Bildung einer kantenverknüpften Leiter- oder Schichtstruktur abnimmt. Wir halten das zuerst gebildete Phosphatmaterial für die Vorstufe, da es bei weiterer Reaktion oder mit der Zeit die komplexeren Leiter-, Schicht- oder dreidimensionalen Strukturen gibt. Vermutlich handelt es sich bei der Vorstufe um ein eckenverknüpftes lineares Leiterphosphat, das wir aus einigen Reaktionen der Aminphosphate isoliert haben. Dem entspricht das Zn:P-Verhältnis von 1:1 in der Phosphatvorstufe (im Unterschied zu den kantenverknüpften Leiterphosphaten, in denen es 1:2 beträgt).
- [14] R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1002.
- [15] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature* **1997**, *388*, 735; X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, *278*, 2080.

Selbstanordnung eines radial funktionalisierten hexagonalen Moleküls: Hexakis(4-hydroxyphenyl)benzol**

Kenji Kobayashi,* Toshiaki Shirasaka, Azumi Sato,
Ernst Horn und Naomichi Furukawa

Supramolekulare Konzepte zur Selbstanordnung molekularer Feststoffe bauen in vorhersagbarer Weise auf gerichteten und komplementären nichtkovalenten Wechselwirkungen auf.^[1] Besondere Aufmerksamkeit richtete sich in letzter Zeit auf das rationale Design von mikroporösen Feststoffen mit spezifischen Eigenschaften, etwa selektive Adsorption^[2] und katalytische Aktivität.^[3] Allerdings führt die Bildung von wasserstoffverbrückten Netzwerken mit großen Hohlräumen oft zur Selbstdurchdringung, wodurch die Leerräume in der anfänglichen Wirtstruktur ausgefüllt werden.^[4] Die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten in trigonale Moleküle^[5, 6] und die Verwendung rigider hexagonaler Makrocyclen^[7] mit mehrfachen Wasserstoffbrücken-Bindungsstellen sind potentielle Methoden zur Vermeidung selbstdurchdringender Netzwerke. Kürzlich haben Aoyama und wir aromatische Triaden mit orthogonalen Resorcinresten für die Präorganisation von Wirtmolekülen beschrieben.^[8] Hochsymmetrische Hexaarylbenzolderivate^[9] können verschiedenartige, multifunktionelle radiale Substituenten tragen und

eine bezüglich der Kerngruppe orthogonale Anordnung der radialen Substituenten aufweisen.^[10, 11] Wir berichten hier über die porösen, zweidimensionalen und wasserstoffverbrückten Netzwerke von Hexakis(4-hydroxyphenyl)benzol **1**; die Topologie dieser Netzwerkstrukturen ist flexibel und hängt vom Gastmolekül ab.

Die Wirtverbindung **1** wurde durch die $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -katalysierte Cyclotrimerisierung^[9] von Bis(4-methoxyphenyl)acetylen (81% Ausbeute) und Abspaltung der Schutzgruppen des erhaltenen Hexakis(4-methoxyphenyl)benzols **2** mit BBR_3 (92% Ausbeute) hergestellt. Umkristallisieren von **1** aus verschiedenen Lösungsmitteln lieferte Einschluß-Cokristalle, deren Zusammensetzung durch ^1H -NMR-Spektroskopie in CD_3OD bestimmt wurde: **1**·3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ aus einem Gemisch aus Benzoesäuremethylester und Benzol; **1**·3 CH_3COOEt aus einem Gemisch aus Essigester und Hexan; **1**·4 Et_2O und **1**· CH_3COOEt im Verhältnis 4:1 aus dem Gemisch aus Essigester mit Diethylether; **1**·4 DMF aus einem Gemisch aus Essigester, Diethylether und DMF. Dies bedeutet, daß **1** im Festkörper die polareren Gäste bevorzugt einschließt. Die Kristallstrukturen von **1**·4 Et_2O und **1**·4 DMF (**3** bzw. **4**) wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1).^[12]

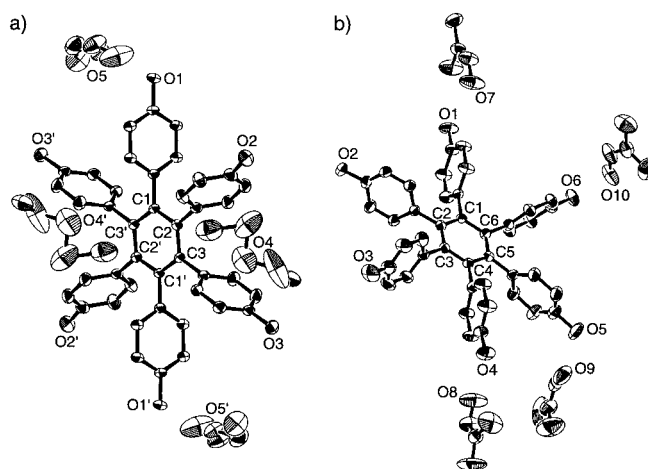
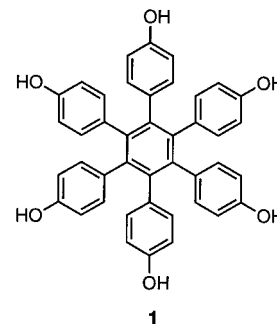


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen (thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit) von a) **3** und b) **4**. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Molekülstruktur von **3** enthält ein Symmetriezentrum (Abbildung 1a). Zwei der vier eingeschlossenen Diethylethermoleküle sind über Wasserstoffbrücken an die Hydroxygruppen HO1 von **1** gebunden ($\text{O1} \cdots \text{O5} = 2.69 \text{ Å}$). Die anderen beiden Diethylethermoleküle wechselwirken mit dem aromatischen Kern von **1**, wobei der Abstand zwischen der Methylgruppe etwa 3.6 Å beträgt. Die Diederwinkel zwischen den Phenolringen und dem aromatischen Kern bei C1–C3 betragen 102.8, 68.2 bzw. 96.7°.

[*] Dr. K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, Prof. Dr. N. Furukawa
Department of Chemistry and Tsukuba Advanced Research Alliance Center
University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571 (Japan)
Fax: (+81)298-53-6503
E-mail: kenjinor@staff.chem.tsukuba.ac.jp
Prof. Dr. E. Horn
Department of Chemistry, Rikkyo University
Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Kurata-Stipendium und durch die Universität von Tsukuba gefördert.

Alle Hydroxygruppen von **1** sind am zweidimensionalen wasserstoffverbrückten Netzwerk (molekulares Blatt) von **3** beteiligt (Abbildung 2a), in dem die intermolekularen Bindungsmuster $\text{O2H} \cdots \text{O3H} \cdots \text{O1H}$ mit $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abständen von 2.81 bzw. 2.74 Å sind. Dieses Netzwerk ist eine antiparallele Anordnung von eindimensionalen, leiterartigen Netzwerken

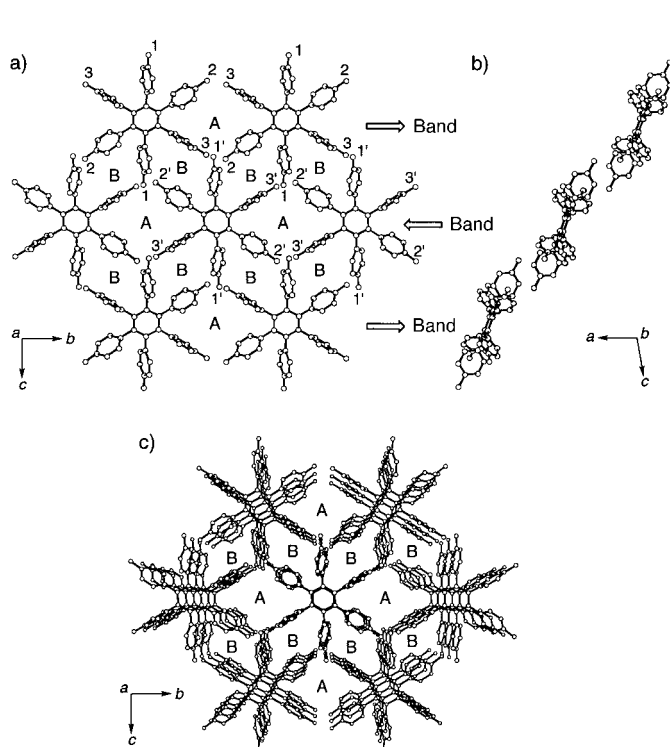


Abbildung 2. Ansichten der Struktur von **3** im Kristall: a) das zweidimensional wasserstoffverbrückte Netzwerk (ein Blatt), parallel zur *a*-Achse, b) ein Blatt, parallel zur *b*-Achse, c) drei benachbarte Blätter parallel zur *a*-Achse (perspektivische Darstellung). Die Diethylethermoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

(molekularen Bändern). Jedes Band wird durch Zweipunkt- $\text{O2H} \cdots \text{O3H}$ -Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Molekülen entlang der *b*-Achse gebildet, und diese Bänder sind treppenartig durch $\text{O3H} \cdots \text{O1H}$ -Wasserstoffbrücken angeordnet (Abbildungen 2a und b). Daher hat dieses molekulare Blatt zwei Arten von Kavitäten: Hohlräume **A** (ca. 7.6×7.6 Å) in den Bändern und Hohlräume **B** (ca. 6.0×7.6 Å) dazwischen. Ein Molekül **1** bildet einen Hohlraum **A** und zwei Hohlräume **B**.^[13] Die molekularen Blätter sind ohne Versatz geschichtet, so daß zwei Arten ausgedehnter Kanäle **A** und **B** entlang der *a*-Achse resultieren (Abbildung 2c). Der Blatt-zu-Blatt-Abstand (Kernzentrum zu Kernzentrum) entlang der *a*-Achse beträgt 9.87 Å.

Bei **4** betragen die Diederwinkel zwischen den Phenolringen und dem aromatischen Kern bei C1–C6 91.3, 99.6, 77.2, 83.6, 76.3 bzw. 97.7° (Abbildung 1b). Alle DMF-Moleküle (O7, O8, O9 und O10) sind mit den Hydroxygruppen HO1, HO4, HO5 und HO6 von **1** wasserstoffverbrückt mit $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abständen von 2.70, 2.69, 2.64 bzw. 2.55 Å.

Das zweidimensionale wasserstoffverbrückte Netzwerk von **4** unterscheidet sich beträchtlich von dem von **3**. Vier Hydroxygruppen von **1** sind am Netzwerk von **4** beteiligt

(Abbildung 3a), in dem die intermolekularen Bindungsmuster $\text{O2H} \cdots \text{O6H}$, ($\text{O} \cdots \text{O}$ 2.75 Å) und $\text{O3H} \cdots \text{O5H}$ ($\text{O} \cdots \text{O}$ 2.74 Å) sind. Das molekulare Blatt ist annähernd eben (Abbildung 3b). Die Konformationsasymmetrie von **1** (Abbildung 1b) macht diesen Wirt chiral, doch sind beide Enantiomere abwechselnd entlang der wasserstoffverbrück-

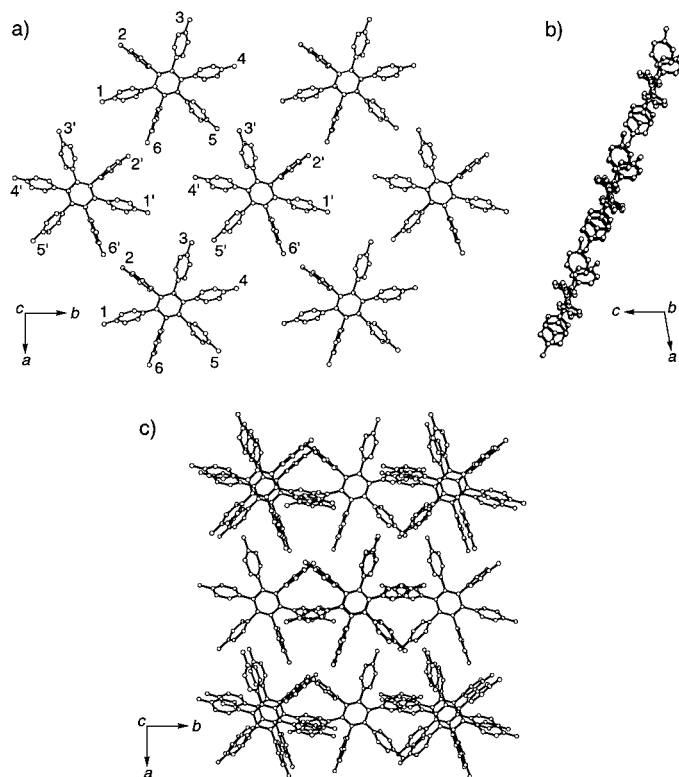


Abbildung 3. Ansichten der Struktur von **4** im Kristall: a) das zweidimensional wasserstoffverbrückte Netzwerk (ein Blatt), parallel zur *c*-Achse, b) ein Blatt parallel zur *b*-Achse, c) drei benachbarte Blätter parallel zur *c*-Achse (perspektivische Darstellung). Die DMF-Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

ten Ketten angeordnet und ergeben racemische Kristalle von **4**. Die Netzwerktopologie weist große Hohlräume auf (ca. 15.5×15.5 Å), die durch zwei Phenolringe von **1** unterteilt sind. Im Unterschied zu **3** sind die benachbarten Blätter von **4** lateral zueinander in einer ABAB-Sequenz um 11.58 Å entlang der *a*-Achse versetzt. Dadurch ist jeder Hohlraum eines Blattes zwischen zwei Wirtmolekülen der benachbarten Blätter als Boden und Decke eingepackt und bildet eine Kammer anstelle eines Kanals (Abbildung 3c).^[14] Der Blatt-zu-Blatt-Abstand beträgt etwa 5.9 Å. Der Wirt **1** nimmt in Einkristallen von **3** und **4** 40 bzw. 45 % des Gesamtvolumens der Elementarzelle ein. Das Verhältnis der Volumina, das von den Gästen in **3** bzw. **4** eingenommen wird, beträgt 0.51 bzw. 0.41, was vergleichbar mit 4-A- und 13-X-Molekularsieben ist.^[8b] Einkristalle von **4** sind ziemlich stabil, da alle DMF-Moleküle, die mit **1** wasserstoffverbrückt sind, im Innern einer Kammer untergebracht sind.^[15] Eine thermogravimetrische Analyse ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) von **4** zeigte den Verlust von drei DMF-Molekülen bei 143–180 °C und des verbliebenen Moleküls bei 201–228 °C an.

Wir haben hiermit gezeigt, daß sich Hexakis(4-hydroxyphenyl)benzol **1** als radial funktionalisierter hexagonaler Wirt zu zwei Arten von porösen, zweidimensional wasserstoffverbrückten Netzwerken ohne Selbstdurchdringung zusammenlagert. Diese sind in Schichten unter Bildung von Kanälen oder Kammern angeordnet, je nach Art der Gastmoleküle. Untersuchungen über die Funktionalisierung von Hexaphenylbenzol mit anderen Substituenten wie Carboxy- und Amidgruppen werden gegenwärtig durchgeführt.

Experimentelles

2: Bis(4-methoxyphenyl)acetylen (480 mg, 2.01 mmol) und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (70 mg, 0.20 mmol) wurden in trockenem 1,4-Dioxan unter Argon 24 h bei 100 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Diethylether (9:1) chromatographisch gereinigt. Das Rohprodukt wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ umkristallisiert. Man erhielt **2** (388 mg, 81 %). Schmp. 390 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.63$ (s, 18H), 6.43 (d, $J = 8.9$ Hz, 12H), 6.66 (d, $J = 8.9$ Hz, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 54.9$, 112.1, 132.4, 133.6, 140.2, 156.7; EI-MS: m/z (%): 714 (96) $[\text{M}^+]$; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C 79.65, H 5.99; gef.: C 79.73, H 6.16.

1: Eine Lösung von BBr_3 (0.75 mL, 7.93 mmol) in trockenem CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei –20 °C über 10 min zu einer Suspension von **2** (860 mg, 1.20 mmol) in trockenem CH_2Cl_2 gegeben. Man ließ das Gemisch innerhalb von 18 h auf Raumtemperatur erwärmen und goß es dann in 2 M NaOH (30 mL). Die wäßrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 gewaschen, mit 3 M HCl angesäuert und mit Essigester extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene weiße Feststoff aus Essigester/Diethylether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt **1** (696 mg, 92 %). Schmp. 250 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 6.29$ (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 6.57 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 115.3$, 134.5, 135.1, 142.5, 156.5; FAB-MS: m/z (%): 630 (35) $[\text{M}^+]$; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C 76.70, H 5.06; gef.: C 76.68, H 4.79.

Eingegangen am 22. Juni 1999 [Z13603]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3483–3486

Stichwörter: Cyclisierungen • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken • Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; b) J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2383–2420; c) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311–2327.
- [2] a) C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1499–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1431–1434; b) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737–2738; c) V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, 276, 575–579; d) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 474–484; e) T. Dewa, K. Endo, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8933–8940.
- [3] a) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151–1152; b) K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hayashida, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4117–4122.
- [4] a) D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 5–19; b) O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3747–3754; c) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1460–1494.
- [5] S. V. Kolotuchin, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2873–2876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2654–2657.
- [6] Zu Koordinations-Netzwerken von trigonalen Molekülen siehe: a) G. B. Gardner, Y.-H. Kiang, S. Lee, A. Asgaonkar, D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6946–6953; b) Lit. [2d].

- [7] D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, 371, 591–593.
- [8] a) K. Kobayashi, K. Endo, Y. Aoyama, H. Masuda, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7929–7932; b) K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8341–8352; c) K. Kobayashi, M. Koyanagi, K. Endo, H. Masuda, Y. Aoyama, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 417–424.
- [9] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1609–1611.
- [10] Zu Hexakis-Wirtclathraten auf der Basis von Benzolringen, die sechsfach mit flexiblen, aber sperrigen Seitengruppen substituiert sind, siehe: D. D. MacNicol, G. A. Downing in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Oxford, **1996**, Kap. 14, S. 421–464.
- [11] Zu einem Koordinationsnetzwerk auf Grundlage der Hexakis-Wirt-Strategie siehe: B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2861–2863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2752–2755.
- [12] Die Datensammlung erfolgte auf einem Rigaku-AFC-7R-Vierkreisdiffraktometer (MoK_α , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) im $\omega/2\theta$ -Scan-Modus bei $T = 296 \text{ K}$. Alle Daten wurden für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert. Das teXsan-Programmpaket (1992) wurde für die Strukturlösung (SIR92) und eine Volle-Matrix-keinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F eingesetzt. Die Wasserstoffatome wurden auf fixierten Positionen eingesetzt, aber nicht verfeinert. Kristalldaten für **3**: $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{O}_5$, Kristallabmessungen $0.80 \times 0.50 \times 0.30 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.873(6)$, $b = 13.72(1)$, $c = 20.408(6) \text{ \AA}$, $\beta = 102.43(4)^\circ$, $V = 2699(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.141 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.77 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$. Von 6545 beobachteten Reflexen waren 2749 unabhängig ($I > 3.0\sigma(I)$; min./max. Transmission 0.68/1.00) und in der endgültigen Verfeinerung berücksichtigt (308 Variablen), die mit $R = 0.079$, $R_w = 0.071$ konvergierte mit einer maximalen Restelektronendichte von 0.58 e \AA^{-3} . Kristalldaten für **4**: $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{10}$, Kristallabmessungen $0.35 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe Pc , $a = 11.579(6)$, $b = 18.550(9)$, $c = 11.685(7) \text{ \AA}$, $\beta = 96.11(5)^\circ$, $V = 2495(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.228 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.85 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 60.0^\circ$. Von 8910 unabhängigen Reflexen wurden 5217 ($I > 2.0\sigma(I)$; min./max. Transmission 0.63/1.00) in der endgültigen Verfeinerung berücksichtigt (613 Variablen), die mit $R = 0.069$, $R_w = 0.059$ und einer maximalen Restelektronendichte von 0.35 e \AA^{-3} konvergierte. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127431 (**3**) und CCDC-127432 (**4**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] In **3** nimmt jeder Hohlraum **A** zwei wasserstoffverbrückte Diethylethermoleküle auf und jeder Hohlraum **B** ein nicht H-Brücken gebundenes Diethylethermolekül.
- [14] In **4** ist jede Kavität in einem Blatt mit zwei DMF-Molekülen gefüllt, die im gleichen Blatt mit H-Brücken gebunden sind, sowie mit zwei Molekülen DMF (O9, O10), die zu jedem der benachbarten Blätter Wasserstoffbrücken bilden.
- [15] Einkristalle von **3** werden rasch trübe, wahrscheinlich aufgrund des Verlusts von nicht wasserstoffverbrücktem Diethylether.