

Aufbau supramolekularer Nanostrukturen an Oberflächen über Wasserstoffbrückenbindungen**

Johannes V. Barth,* Jens Weckesser, Chengzhi Cai, Peter Günter, Lukas Bürgi, Olivier Jeandupeux und Klaus Kern*

Selbstorganisierte supramolekulare Strukturen aus molekularen Bausteinen sind vielversprechende Materialien für zukünftige Technologien.^[1-3] Für ihren Aufbau sind insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen geeignet,^[4] die hochgradige Selektivität und Direktionalität aufweisen.^[5] Über Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaute Architekturen finden sich vielfach in biologischen Systemen, wodurch letztendlich ihr Einsatz in der Supramolekularen Chemie angeregt wurde.^[6] Dies wurde bislang insbesondere für Systeme in Lösung, molekulare Kristalle und zweidimensionale Schichten gezeigt.^[1, 3, 4, 7-10] Hier beschreiben wir, wie mit diesem Konzept neuartige supramolekulare Nanostrukturen an Oberflächen gebildet werden können. 4-[*trans*-2-(Pyrid-4-yl)vinyl]benzoësäure^[11, 12] wurde auf Metalloberflächen adsorbiert und die dabei entstandenen Strukturen mit Rastertunnelmikroskopie untersucht. Auf der Ag(111)-Oberfläche wurde ein eindimensionales supramolekulares Nanogitter durch kooperative Selbstorganisation gebildet.

Die Selbstorganisation von Molekülen an Oberflächen wird durch das empfindliche Wechselspiel von intermolekularen und Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungen bestimmt, das durch eine geeignete Wahl von Oberflächenmaterial und -symmetrie eingestellt werden kann. Vielversprechende Resultate wurden diesbezüglich bereits berichtet.^[13-16] Für die vorliegenden Untersuchungen wurde 4-[*trans*-2-(Pyrid-4-yl)vinyl]benzoësäure (PVBA, Abbildung 1a) verwendet, eine zur Selbstorganisation durch starke H-Brücken konzipierte Verbindung, die für dünne Filme in der nichtlinearen Optik eingesetzt wird.^[11, 12] Eine Pyridyl- und eine Carboxygruppe bilden das vordere bzw. hintere Ende des ebenen und starren Moleküls. Geringe Mengen dieser Substanz wurden im Ultrahochvakuum mit organischer Molekülstrahlepitaxie (organic molecular beam epitaxy, OMBe) auf verschiedene wohldefinierte Einkristallmetalloberflächen aufgedampft.^[17, 18] Die sich ergebenden molekularen Anordnungen

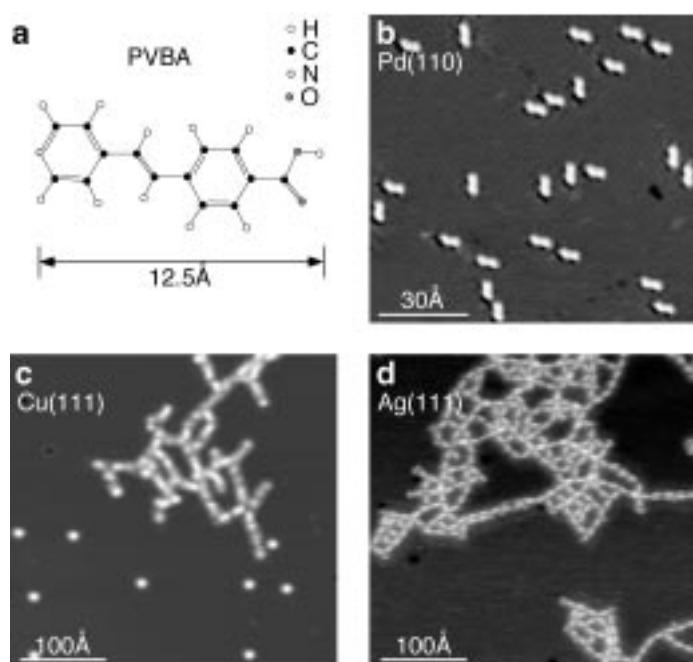


Abbildung 1. a) Struktur von 4-[*trans*-2-(Pyrid-4-yl)vinyl]benzoësäure (PVBA) mit endständiger Pyridyl- und Benzoësäuregruppe. Abbildungen b–d zeigen STM-Aufnahmen von PVBA auf verschiedenen Einkristallmetallsubstraten: b) Starke Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung auf einer Pd(110)-Oberfläche: Einzelne, immobilisierte PVBA-Moleküle sind in zwei verschiedenen Orientierungen flach adsorbiert (gemessen bei 325 K). Die statistische Verteilung bleibt nach Tempern bis 450 K erhalten. c) Auf Cu(111) werden nach der Adsorption bei 160 K mehrheitlich flach liegende Moleküle in dendritischen Inseln gefunden; daneben existieren einzelne Moleküle, die in einer aufrechten Anordnung gebunden sind (isolierte Erhebungen). d) Die komplexe Aggregation flach liegender PVBA-Moleküle auf Ag(111) bei 125 K spiegelt die Oberflächenmobilität und attraktive Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen wider.

wurden danach *in situ* durch temperaturkontrollierte Rastertunnelmikroskopie (STM) charakterisiert.

Bei der Adsorption der Moleküle werden bestimmte Adsorptionsgeometrien durch die atomare Struktur des Metallsubstrats energetisch begünstigt. Die Oberflächenmobilität, d.h. das Wechseln der Adsorptionsplätze durch translatorische Prozesse oder Rotation, ist ein wesentlicher Parameter bei der Anordnung von Molekülen an Oberflächen. Gleichermaßen bedeutsam sind Stärke und Art der intermolekularen Wechselwirkungen, die mit den Molekül-Substrat-Wechselwirkungen konkurrieren. Als dritter Parameter bestimmt die thermische Energie den erreichbaren Grad der Ordnung. Das Wechselspiel dieser Faktoren steuert die molekulare Selbstorganisation an Oberflächen. Die STM-Aufnahmen in Abbildung 1b–d zeigen, wie die Selbstorganisation für ein bestimmtes Molekül durch die Auswahl von Substratmaterial und -symmetrie eingestellt werden kann. Anhand von Abbildung 1b wird die Wechselwirkung von PVBA mit der Übergangsmetalloberfläche Pd(110) verdeutlicht. Die beiden Arenringe bestimmen die Doppelscheiben-*h*-gestalt der einzeln aufgelösten Moleküle. Die starke π -Bindung mit Pd-Oberflächenatomen erzwingt eine flache Adsorptionsgeometrie. Es existieren ausschließlich zwei Molekülorientierungen, bei denen die Ringe auf Hochsymme-

[*] Priv.-Doz. Dr. J. V. Barth, Prof. Dr. K. Kern,^[+] J. Weckesser, Dr. L. Bürgi, Dr. O. Jeandupeux
Institut de Physique Expérimentale
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
PHB-Ecublens, 1015 Lausanne (Schweiz)
Fax: (+41) 21-693-3604
E-mail: johannes.barth@epfl.ch, kern@kern.mpi-stuttgart.mpg.de

Dr. C. Cai, Prof. Dr. P. Günter
Institut für Quantenelektronik
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)

[+] Weitere Adresse:
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Wir danken A. de Vita, B. Müller und H. Brune für fruchtbare Diskussionen.

trieplätzen des anisotropen Substrats sitzen.^[19, 20] Bei kleinen Bedeckungen ergibt sich selbst für den Fall beträchtlicher thermischer Mobilität ($T > 300$ K) eine statistische Verteilung einzelner Moleküle. Dies verdeutlicht die Dominanz der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen bei diesem System.^[19, 20] Hingegen werden infolge eines besseren Abgleichs von Oberflächenmobilität und lateralen Wechselwirkungen auf der weniger reaktiven Cu(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen Aggregation und Wachstum dendritischer Molekülinseln beobachtet (Abbildung 1c). Jedoch ist die PVBA-Adsorptionsgeometrie nicht eindeutig, wie aus den Unebenheiten in den dendritischen Armen hervorgeht sowie aus der Koexistenz flach adsorbiert Moleküle mit einzelnen in aufrechter Orientierung,^[21] die als runde Erhebungen abgebildet werden. Durch Tempern werden zwar nur flach liegende Spezies erzeugt, doch verhindern starke laterale Wechselwirkungen mit Cu-Adatomen, die von atomaren Stufen abgedampft werden, eine regelmäßige Anordnung der Moleküle. Diese Schwierigkeiten bestehen bei der Adsorption auf der Ag(111)-Oberfläche nicht. In der STM-Aufnahme wird die flache PVBA-Adsorptionsgeometrie auf Ag(111) ersichtlich (Abbildung 1d). Wiederum setzt die Inselbildung bereits bei tiefen Temperaturen ein, und die nähere Betrachtung der Inselformen lässt erkennen, dass ihre Bildung aus attraktiven Wechselwirkungen zwischen Molekülengruppen resultiert. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den gerichteten Wechselwirkungen, die bei H-Brücken zu erwarten sind. Molekülstränge bilden sich somit auf der Oberfläche, und aus ihrer Kurvenform folgt, dass die Oberflächenkorrugation, welche die Moleküle spüren, gering ist. Dies resultiert aus der Flachheit der dichtgepackten Substratgeometrie sowie der schwachen Bindung zwischen dem Adsorbat und der Edelmetalloberfläche. Der beobachtete Wachstumsmodus kann als diffusionslimitierte Aggregation stabförmiger Teilchen mit Beteiligung anisotroper Wechselwirkungen verstanden werden. Dementsprechend deutet die Unregelmäßigkeit der gebildeten Aggregate darauf hin, dass deren Gestalt durch eine gehemmte Kinetik bedingt ist, wodurch das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht wird.

Die in Abbildung 2 gezeigten Aufnahmen belegen, dass bei erhöhten thermischen Energien durch Tempern oder Adsorption bei 300 K wohlgeordnete supramolekulare Strukturen auf Ag(111) entstehen. Das Übersichtsbild (Abbildung 2a) zeigt regelmäßige, eindimensionale supramolekulare Anordnungen, die über zwei benachbarte Terrassen verlaufen. Die Molekülstreifen sind entlang einer $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung des Ag-Gitters ausgerichtet. Entsprechend der dreizähligen Symmetrie von Ag(111) existieren drei Rotationsdomänen dieser Struktur, die sich gewöhnlich über μm -Bereiche auf der Oberfläche erstrecken. Die Detailansicht einiger Molekülstreifen (Abbildung 2b) zeigt, dass die eindimensionale Überstruktur aus PVBA-Doppelketten besteht.^[22] Die Molekülachse ist dabei entlang der Kettenrichtung orientiert, was im Einklang mit der erwarteten Bildung von H-Brücken zwischen den PVBA-Endgruppen ist. Die Periodizität p der Kette beträgt 15.0 \AA , d.h., $p = 3\sqrt{3}a$, wobei $a = 2.89 \text{ \AA}$ die Oberflächengitterkonstante von Ag(111) ist. Die einzelnen PVBA-Reihen einer Doppelkette sind gegeneinander um

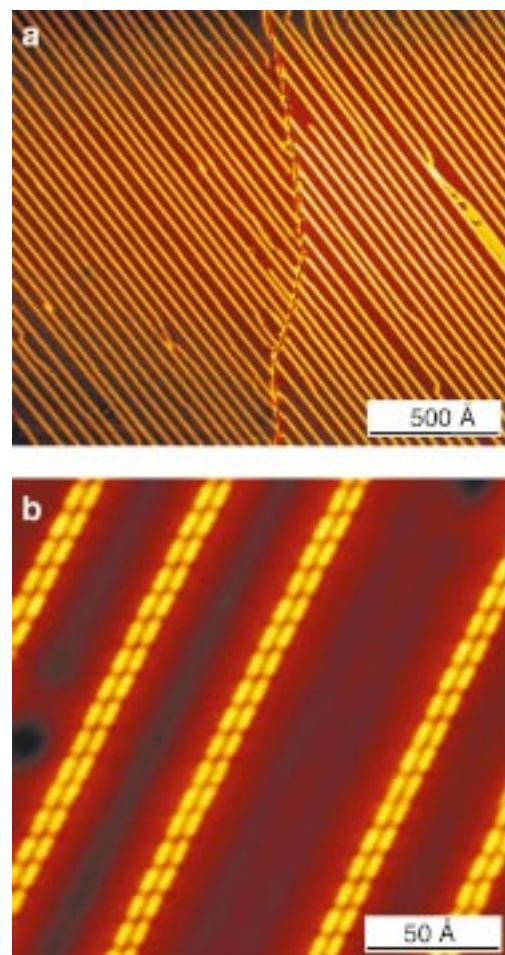


Abbildung 2. Bildung einer eindimensionalen PVBA-Überstruktur durch Selbstorganisation unter Bildung von H-Brücken auf der Ag(111)-Oberfläche bei 300 K (gemessen bei 77 K). a) Das STM-Übersichtsbild einer einzelnen Domäne, die sich über zwei Terrassen erstreckt, zeigt die Ordnung im μm -Bereich. b) Aus der Detailaufnahme der selbstorganisierten Doppelketten wird ersichtlich, dass sie aus gekoppelten PVBA-Reihen bestehen.

$\Delta p \approx 3.7 \text{ \AA}$ verschoben. Dies deutet auf einen komplizierten Kopplungsmechanismus zwischen den benachbarten Reihen hin, deren Abstand $d \approx 2.4a$ beträgt. Die hohe Stabilität des verwendeten Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops ermöglicht die Auflösung feinster Strukturdetails,^[23, 24] wie anhand der in Abbildung 3 gezeigten Daten veranschaulicht wird. Zum einen wird eine leichte Asymmetrie der Moleküle in der topographischen Darstellung (Abbildung 3a) offenbar, d.h., in der oberen Reihe erscheint der rechte Teil aller Moleküle deutlich oval, im Unterschied zur runderen Gestalt der linken Molekülteile. Diese Ungleichheit wird anhand der STM-Konturlinien in Abbildung 3b deutlich. Der längere, ovale Teil wird der Benzoesäuregruppe zugeschrieben. Folglich liegen tatsächlich H-Brücken zwischen den verschiedenen PVBA-Endgruppen in den Ketten vor. Weiterhin zeigen die Daten, dass in der unteren PVBA-Reihe jeweils der linke Teil der Moleküle länger ist, gerade umgekehrt wie in der oberen Reihe. Folglich sind Moleküle in gekoppelten Reihen antiparallel orientiert.

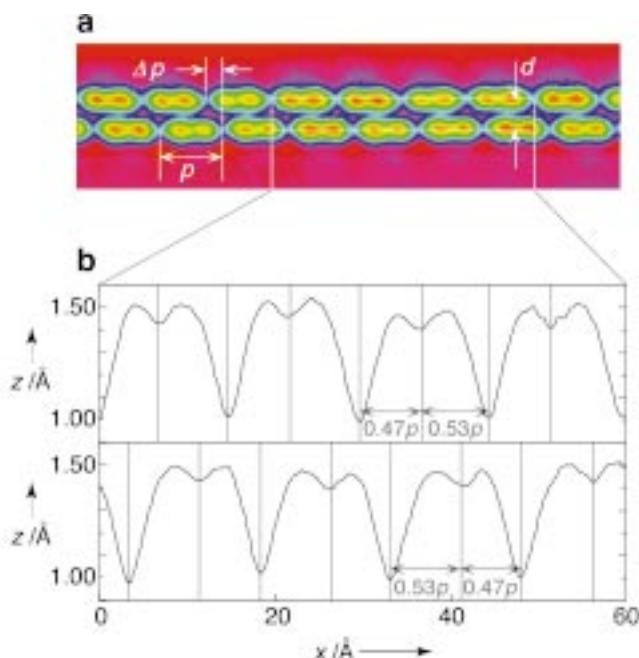


Abbildung 3. Charakteristika einer PVBA-Doppelkette. a) Die Kettenperiodizität p in einer $[11\bar{2}]$ -Richtung beträgt $3a\sqrt{3}=15$ Å, der PVBA-Zwischenreihenabstand $d \approx 2.4a$. b) Die in Abbildung a markierten STM-Konturlinien verdeutlichen die Kopplung der verschiedenen PVBA-Endgruppen innerhalb der Reihen und die antiparallele Molekülorientierung in benachbarten Reihen.

Die gefundenen Merkmale der supramolekularen Struktur können mit dem in Abbildung 4a dargestellten Modell verstanden werden, das eine Montage aus einer Aufnahme

der Ag(111)-Oberfläche bei atomarer Auflösung und einer selbstorganisierten Doppelkette im entsprechenden Größenmaßstab ist. Die Orientierung der Doppelketten wird der Bindung der PVBA-Ringe auf hochsymmetrischen Gitterpositionen zugeschrieben. Dies begründet auch die Periodizität, die ein Vielfaches der Ag-Gitterkonstanten beträgt. Unter Annahme einer unrelaxierten Molekülkonfiguration^[25] beträgt die Bindungslänge der OH···N-Brücke 2.5 Å. Sie ist damit größer als jene vergleichbarer H-Brücken in Kristallen aus Nucleinsäuren oder Isonicotinsäure (einem niederen Analogon von PVBA), für die Werte im Bereich von 1.5 bis 2.1 Å berichtet wurden.^[26, 27] Trotzdem lässt diese Länge auf die Bildung schwacher H-Brücken schließen (Abbildung 4b).^[5] Möglicherweise wird die H-Brücke durch die Metallocberflächenelektronen empfindlich beeinflusst. Festkörper-¹⁵N-NMR-Messungen zeigen, dass ein Protonentransfer bei PVBA-Kristalliten nicht auftritt.^[11] Die laterale Kopplung der PVBA-Moleküle in einer Kette beruht vermutlich auf schwachen intermolekularen Wechselwirkungen. Die antiparallele Anordnung und die relative Verschiebung ermöglichen eine komplementäre Anordnung zweier äquivalenter PVBA-Moleküle mit gleichen Adsorptionsgeometrien. Zusätzlich zu den erwarteten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den polaren Molekülen ist ein Beitrag einer schwachen CH···OC-Wasserstoffbrückenbindung möglich. Der entsprechende CH···OC-Abstand ist mit ca. 2.9 Å für eine schwache Kopplung ausreichend.^[28] Die geometrische Anordnung insgesamt wird damit sowohl von den intermolekularen Wechselwirkungen als auch von der Bindung zum Substrat bestimmt.^[29] Weil der Zwischenreihenabstand 2.4 a beträgt, liegt eine geringfügige Auswärtsrelaxation der Reihen weg von den Zentren der Potentialmulden vor. Diese Relaxation und die angenommene Orientierung der C=O-Gruppe nach innen verhindern ein zweidimensionales Wachstum und bewirken somit die gerichtete Selbstorganisation der Doppelketten. Die regelmäßige mesoskopische Anordnung der supramolekularen Ketten in einem Gitter, die an mesoskopische Überstrukturen erinnert, die durch Relaxation von Oberflächenspannung hervorgerufen werden,^[30, 31] kann durch die Wirkung schwacher Dipol-Dipol-Abstößungen von langer Reichweite zwischen den Doppelketten verstanden werden.^[32]

Von Interesse ist auch die Chiralität der adsorbierten PVBA-Moleküle, bei denen augenscheinlich eine spontane Racematspaltung bei der Selbstorganisation erfolgt. Das in Abbildung 4 dargestellte Modell enthält nur ein Enantiomer (Anordnungen mit einer Kombination verschiedener Enantiomere sind möglich, jedoch energetisch unvorteilhaft^[33]). Dies führt zu einer bestimmten gerichteten Verschiebung der Reihen innerhalb der Doppelketten. Es ist also immer die rechte PVBA-Reihe, die um Δp in Kettenrichtung verschoben erscheint. Beim anderen Enantiomer liegt eine entgegengesetzte Verschiebung vor, was auch tatsächlich beobachtet wurde.^[33]

Unsere Resultate lassen schließen, dass die Selbstorganisation von Verbindungen mit nichtkovalenten Bindungen zwischen entsprechend konzipierten Molekülen neue Wege zur Anordnung funktioneller Gruppen in supramolekularen Architekturen an Oberflächen durch organische Moleküle

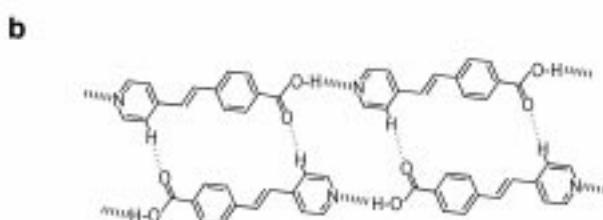
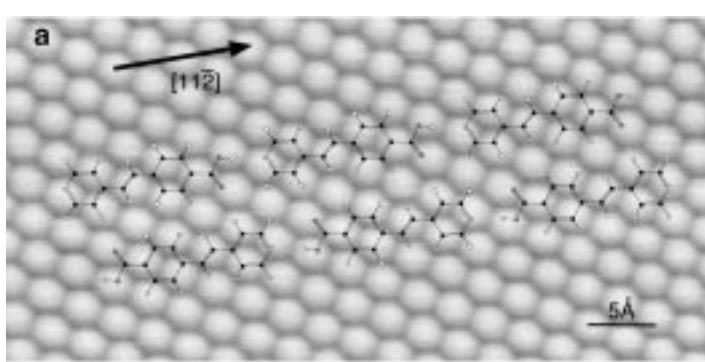


Abbildung 4. a) Anhand der Montage eines STM-Bilds der Ag(111)-Oberfläche bei atomarer Auflösung und einer Darstellung der selbstorganisierten Doppelkette im entsprechenden Größenmaßstab wird die Anordnung der Arenringe auf hochsymmetrischen Substratpositionen erkennbar. b) Im Doppelkettenwiederholungsmotiv sind schwache OH···N- und mögliche schwache CH···O=C-Wasserstoffbrückenbindungen markiert.

strahlepitaxie eröffnet. Diese Vorgehensweise kann in einer auf supramolekularen Prinzipien aufbauenden Nanotechnologie gewinnbringend eingesetzt werden.

Eingegangen am 23. September 1999,
veränderte Fassung am 12. November 1999 [Z 14056]

- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *154*, 1312–1319.
- [2] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180.
- [3] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
- [4] J. R. Fredericks, A. D. Hamilton in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, New York, **1996**, S. 565–594.
- [5] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [6] *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, New York, **1996**.
- [7] J. Veciana, J. Cirujeda, C. Rovira, E. Molins, J. J. Novoa, *J. Phys. I* **1996**, *6*, 1967.
- [8] K. Eichhorst-Gerner, A. Stabel, G. Moessner, D. Declerq, S. Valiyaveettil, V. Enkelmann, K. Müllen, P. Rabe, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1599–1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1492–1495.
- [9] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsved, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601–1603.
- [10] K. A. Jolliffe, P. Timmermann, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 983–986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 933–937.
- [11] C. Cai, M. Bösch, B. Müller, Y. Tao, A. Kündig, C. Bosshard, Z. Gan, I. Biaggio, I. Liakatas, M. Jäger, H. Schwer, P. Günter, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 745–749.
- [12] C. Cai, B. Müller, J. Weckesser, J. V. Barth, Y. Tao, M. M. Bösch, A. Kündig, C. Bosshard, I. Biaggio, P. Günter, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 750–754.
- [13] T. Kawai, H. Tanaka, T. Nakagawa, *Surf. Sci.* **1997**, *386*, 124–136.
- [14] J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* **1999**, *283*, 1683–1688.
- [15] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. D. Vita, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 324–327.
- [16] P. Samorì, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2312–2317.
- [17] E. Umbach, M. Sokolowski, R. Fink, *Appl. Phys. A* **1996**, *63*, 565–576.
- [18] S. R. Forrest, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1793–1896.
- [19] J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5351–5354.
- [20] J. Weckesser, J. V. Barth, C. Cai, B. Müller, K. Kern, *Surf. Sci.* **1999**, *431*, 268–173.
- [21] C. C. Perry, S. Haq, B. G. Frederick, N. V. Richardson, *Surf. Sci.* **1998**, *409*, 512–520.
- [22] Die dunklen Streifen zwischen den PVBA-Ketten sind ein Muster stehender Elektronenwellen.
- [23] A. Hirstein, Dissertation, EPF Lausanne, **1998**.
- [24] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15926–15934.
- [25] Die Geometrie des Moleküls wurde mit AM1 (implementiert im MOPAC-Programmpaket Cerius 2 von BIOSYM/Molecular Simulations) berechnet.
- [26] G. A. Jeffrey in *Landolt-Börnstein Series*, Vol. VII:1b (Hrsg.: W. Saenger), Springer, Berlin, **1989**, S. 277–348.
- [27] F. Takusagawa, A. Shimada, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1925–1927.
- [28] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441.
- [29] Dies ist vermutlich der Grund für den kleineren C–H···O-Abstand beim β -Pyridyl-H-Atom anstelle des α -Pyridyl-H-Atoms, was für eine uneingeschränkte Anordnung auf einer ideal flachen Oberfläche erwartet werden könnte. Derzeit werden Rechnungen zur genaueren

Charakterisierung der Art der molekularen Wechselwirkungen durchgeführt.

- [30] J. V. Barth, H. Brune, R. J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9307–9318.
- [31] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. George, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 855–858.
- [32] D. Vanderbilt, *Surf. Sci.* **1992**, *268*, L300–L304.
- [33] A. de Vita, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, unveröffentlichte Ergebnisse.

Ein Wirt innerhalb eines Wirts: Einschluss von Alkalimetallionen-Kronenether-Komplexen in einen supramolekularen $[\text{Ga}_4\text{L}_6]^{12-}$ -Cluster**

Tatjana N. Parac, Markus Scherer und Kenneth N. Raymond*

Wir haben der Natur nachempfundene, supramolekulare Strukturen konstruiert und gezeigt, dass solche Cluster Molekülkationen einschließen können.^[1] Die Ursprünge der supramolekularen Chemie gehen auf die Synthese von Wirtmolekülen für einfache ionische Spezies zurück. Beispiele hierfür sind unter anderem Kronenether, acyclische Podanden, Calixarene, makrocyclische Cryptanden und Sphäranden.^[2] Im Folgenden berichten wir über die Kombination zweier Wirt-Gast-Wechselwirkungen: Alkalimetallkationen werden als Kronenetherkomplexe in einen großen anionischen Wirt eingeschlossen.

Es gibt einige Beispiele für supramolekulare Metallcluster, die als Wirtmoleküle für kleine anorganische Ionen wie Li^+ , Na^+ , Cl^- , NH_4^+ oder BF_4^- dienen.^[3] Fujita et al. zeigten ferner, dass größere Gäste den Selbstaufbau von dreidimensionalen, käfigartigen Komplexen induzieren können.^[4] Ein Beispiel für den Entwurf eines sich selbstorganisierenden Metallclusters ist $\text{K}_5(\text{Et}_4\text{N})_7[\text{M}_4\text{L}_6]$ ($\text{M} = \text{Ga}^{\text{III}}$, Fe^{III} ; $\text{L} = 1,5\text{-Bis}(2,3\text{-dihydroxybenzamido})\text{naphthalin}$; Abbildung 1).^[5] So wohl in Lösung als auch im festen Zustand befindet sich eines der Et_4N^+ -Ionen innerhalb des tetraedrischen Clusterhohlraums. Die Triebkraft für diese Einschlussreaktion ist der mit der Freisetzung von Lösungsmittel einhergehende Entropiegewinn.^[6] Die positive Enthalpie dieser Wirt-Gast-Komplexbierung resultiert aus der Desolvatation des kationischen Gasts und des Clusterinneren, weshalb bevorzugt Kationen mit kleinen Solvationsenthalpien vom $[\text{Ga}_4\text{L}_6]^{12-}$ -Wirt ein-

[*] Prof. Dr. K. N. Raymond, Dr. T. N. Parac, Dr. M. Scherer
Department of Chemistry
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Fax: (+1) 510-486-1460
E-mail: raymond@socrates.berkeley.edu

[**] Coordination Number Incommensurate Cluster Formation, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-9709621, INT-9603212) und der NATO (SRG951516) gefördert. M.S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium. – 12. Mitteilung: D. W. Johnson, J. Xu, R. W. Saalfrank, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3058–3061; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2882–2885.