

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. Samori, 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.

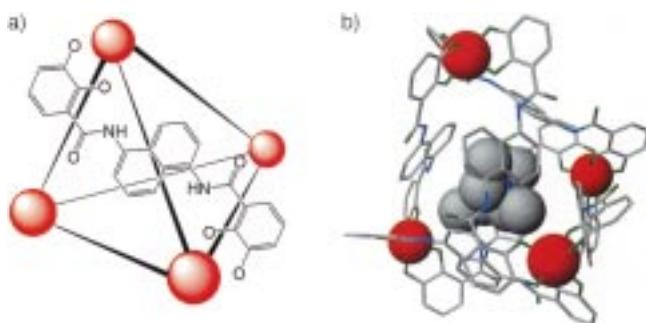


Abbildung 1. a) Schematische Darstellung des tetraedrischen $[Ga_4L_6]^{12-}$ -Wirts in Anlehnung an die Kristallstruktur des $K_5(Et_4N)_7[Fe_4L_6]$ -Salzes (die Liganden sind als Stäbe und die Metallionen als Kugeln dargestellt). b) Struktur von $[Ga_4L_6]^{12-}$ mit einem eingeschlossenen Et_4N^+ -Ion im Kristall (die übrigen Gegenionen sind der Übersicht halber weggelassen).

geschlossen werden. Die Erhöhung der Ladung eines Kations konstanter Größe von +1 auf +2 führt zu einer annähernd vierfachen Erhöhung der Solvationsenthalpie. Aus diesem Grunde werden einfach geladene Gäste in $[Ga_4L_6]^{12-}$ eingeschlossen, während solche mit höherer Ladung nicht und einfach geladene Kationen mit großer Solvathülle (z. B. K^+ , Na^+ oder Li^+) nur sehr schlecht eingelagert werden.^[6] ^{39}K -NMR-Untersuchungen bestätigen, dass der $[Ga_4L_6]^{12-}$ -Wirt Kaliumionen nicht einschließt; die solvatisierten Kationen bleiben sämtlich außerhalb des Hohlraums.^[6]

Es ist bekannt, dass Kronenether gute Wirtmoleküle für kleine supramolekulare kationische Gäste sind.^[7] Die hohen Desolvationsenthalpien der Kationen werden durch starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem Kronenether kompensiert, sodass insgesamt negative Reaktionsenthalpien resultieren.^[8] Daher sollten kleine, mit Kronenether komplexierte Kationen geeignete Gäste für den Einschluss in den Hohlraum des $M_{12}[Ga_4L_6]$ -Clusters sein, da der Enthalpiebetrag für die Desolvatation bereits aufgebracht wurde. Wir berichten hier über den Einschluss kationischer Komplexe von [12]Krone-4, [15]Krone-5 und [18]Krone-6 in den $[Ga_4L_6]^{12-}$ -Cluster.

Die drei Salze von $M_{12}[Ga_4L_6]$ ($M = Li^+$, Na^+ oder K^+) wurden nach einer kürzlich beschriebenen Methode synthetisiert;^[6] ihre 1H -NMR-Spektren in D_2O oder $[D_4]Methanol$ sind identisch. Die Tatsache, dass die Spektren unabhängig vom Kation sind, stimmt mit einem früheren Befund überein, dass sich die Kationen außerhalb des Hohlraums befinden.^[6] Elektrospray-Ionisierungs(ESI)-Massenspektren eines ähnlichen Clusters belegen, dass sich die Metallkationen außerhalb des Clusters befinden und mit den Sauerstoffatomen an den Ecken des tetraedrischen Clusters wechselwirken.^[9]

Nach Zugabe von $M_{12}[Ga_4L_6]$ ($M = Li^+$, Na^+ oder K^+) zu Lösungen von [12]Krone-4, [15]Krone-5 oder [18]Krone-6 nehmen die Intensitäten der Kronenether- 1H -NMR-Signale ab und neue Signale treten bei höherem Feld auf.^[10] Diese neuen Hochfeld-NMR-Signale sind ein deutlicher Hinweis für einen Einschluss: Aufgrund der magnetischen Abschirmung in dem von Naphthalin- und Phenylgruppen des Liganden abgegrenzten Clusterhohlraums sind die Protonensignale des eingeschlossenen Gastes zu wesentlich höherem

Feld verschoben.^[11] Einen zusätzlichen Nachweis für die Bildung des Wirt-Gast-Komplexes liefern die 2D-NOESY-NMR-Spektren, die Kreuzsignale zwischen den Naphthalin-Signalen des Clusters und den neuen Hochfeldsignalen zeigen und damit die räumliche Nachbarschaft dieser Protonen belegen (Abbildung 2).

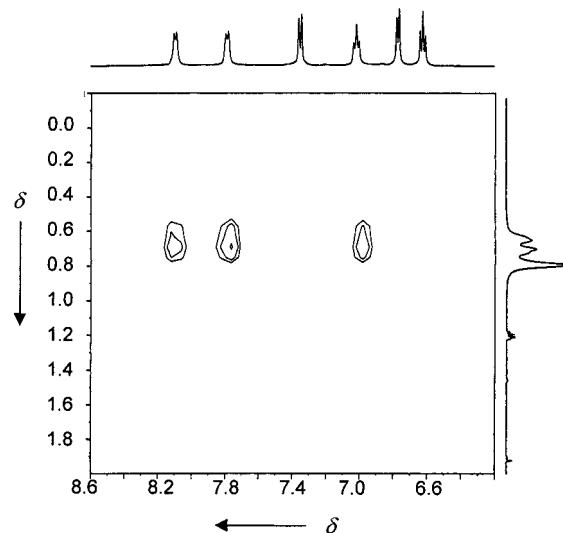


Abbildung 2. 2D-NOESY-Spektrum einer Lösung von $K_{12}[Ga_4L_6]$ und [12]Krone-4 in D_3COD . Horizontal sind die Protonensignale des Naphthalinliganden im Metallcluster aufgetragen und vertikal die des eingeschlossenen Kronenethers.

Bemerkenswerterweise wird bei jedem der $M_{12}[Ga_4L_6]$ -Salze der Kronenether in den Hohlraum eingeschlossen, obwohl der Lösung keine zusätzlichen Metallkationen zugegeben wurden. Da ausschließlich positiv geladene Moleküle in den Cluster eingelagert werden können,^[5, 6] muss der Kronenether eines der zwölf Kationen des $M_{12}[Ga_4L_6]$ -Wirtes komplexiert haben, wodurch ein positiv geladener Gast entsteht, der dann in den Cluster eintritt. Einen spezifischen Nachweis für die Bildung des Kation-Kronenether-Komplexes liefern die 7Li -NMR-Spektren des Li^+ -Kronenether-Komplexes: In Abwesenheit des Clusters tritt für das solvatisierte Lithiumion nur ein Signal auf, da in Lösungen von D_2O und D_3COD der Austausch von komplexiertem und solvatisiertem Li^+ schnell bezüglich der NMR-Zeitskala verläuft. Demgegenüber weisen die 7Li -NMR-Spektren von Lösungen von [12]Krone-4 und [15]Krone-5 nach Zugabe von $Li_{12}[Ga_4L_6]$ (Abbildung 3) ein intensives Signal für solvatisiertes Li^+ (als interne Referenz bei 0 ppm) und ein zusätzliches Signal bei $\delta = -3.20$ bzw. -4.05 auf. Das Auftreten neuer 7Li -Signale bei höherem Feld steht in Einklang mit der Li^+ -Komplexierung durch den Kronenether.^[12] Durch den Einschluss des Li^+ -Kronenether-Komplexes in den Clusterhohlraum wird der Austausch zwischen komplexiertem und aquotisiertem Li^+ in Lösung verlangsamt, sodass im 7Li -NMR-Spektrum die Signale beider Spezies zu sehen sind.

Die Gleichgewichtskonstanten für den Einschluss von Kronenethern in den Wirt wurden nach der in Schema 1 dargestellten Reaktionssequenz bestimmt. Im ersten Schritt wird das aquotisierte Kation durch den Kronenether unter

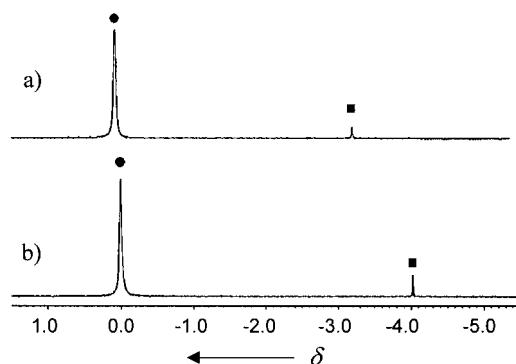
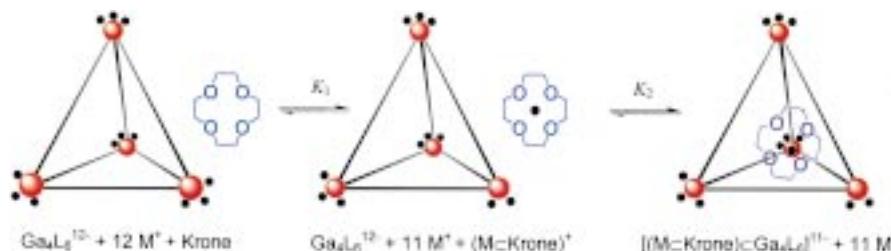


Abbildung 3. ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von a) $\text{Li}_{11}[(\text{Li}^+ \subset [12]\text{Krone-4}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]$ und b) $\text{Li}_{11}[(\text{Li}^+ \subset [15]\text{Krone-5}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]$. Ausgefüllte Kreise kennzeichnen Signale von vollständig solvatisierten Lithiumionen außerhalb des Clusters und ausgefüllte Quadrate die Signale der durch den Kronenether komplexierten und im Clusterhohlraum eingeschlossenen Lithiumionen.



Schema 1. Auf den Einschluss eines Alkalimetallkations von $\text{M}_{12}[\text{Ga}_4\text{L}_6]$, ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ oder K^+) durch einen Kronenether (Gleichgewichtskonstante K_1) folgt der Einschluss des Kronenether-Komplexes in den Clusterhohlraum (K_2).

Bildung des Metall-Kronenether-Komplexes $\text{M}^+ \subset \text{Krone}$ ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$) koordiniert (Gleichgewichtskonstante K_1) [Gl. (1)]. Wir haben die Literaturwerte für K_1 benutzt.^[13]

$$K_1 = \frac{[\text{M}^+ \subset \text{Krone}]}{[\text{Krone}] [\text{M}^+]} \quad (1)$$

Obwohl die Wechselwirkung zwischen M^+ und den Sauerstoffatomen der Catecholateinheiten anhand der ESI-Massenspektren nachgewiesen wurde, besteht eine solche Bindung aber nicht zu allen der zwölf Gegenionen. Zudem ist die zugehörige Wechselwirkung in jedem Fall beträchtlich schwächer als die Komplexierung der makrocyclischen Ether. Daher setzen wir bei unseren Berechnungen voraus, dass die Konzentration an M^+ durch Ionenpaarbildung nicht wesentlich verringert wird. Der anschließende Einschluss von $\text{M}^+ \subset \text{Krone}$ in den tetraedrischen Wirtcluster (Ga_4L_6) liefert $[(\text{M}^+ \subset \text{Krone}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]^{11-}$ (Gleichgewichtskonstante K_2) [Gl. (2)].

$$K_2 = \frac{[(\text{M}^+ \subset \text{Krone}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]}{[\text{Ga}_4\text{L}_6] [\text{M}^+ \subset \text{Krone}]} \quad (2)$$

Die Konzentrationen aller beteiligten Komponenten wurden ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt und daraus die Beträge von K_2 ermittelt.^[14] Wie die in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse zeigen, wird K_2 mit zunehmender Größe der Kronenether kleiner. Dieser Trend ähnelt dem, der für den Einschluss von Ammoniumkationen beobachtet wurde: Die

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten [$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$] für den Einschluss verschiedener M^+ -Kronenether-Komplexe ($\text{M} = \text{Na}^+$ oder K^+) in $[\text{Ga}_4\text{L}_6]^{12-}$ in D_3COD bei 298 K. Zur Definition von K_1 und K_2 siehe Schema 1.

Gast	$K_1^{[a]}$		K_2	
	Na^+	K^+	Na^+	K^+
[12]Krone-4	29	38	3400	2700
[15]Krone-5	1400	3900	21	18
[18]Krone-6	2300	1.4×10^6	< 0.1	< 0.1

[a] Die K_1 -Werte stammen aus Lit. [13]. Die Werte für Li^+ sind nicht aufgeführt, da die Differenzen zwischen den in der Literatur angegebenen Werten zu groß sind, als dass diese als verlässlich gelten könnten.

entsprechenden Gleichgewichtskonstanten nehmen in der Reihenfolge $\text{Et}_4\text{N}^+ > \text{Pr}_4\text{N}^+$ ab (Bu_4N^+ wird gar nicht eingeschlossen). Die schwächere Bindung der größeren Kronenether-Gastkomplexe wird darauf zurückgeführt, dass diese nicht in den Wirthohlräum passen.^[5]

Die konformative Freiheit von Kronenethern in Lösung kommt in den NMR-Spektren der freien Liganden und der kationischen Komplexe von [12]Krone-4, [15]Krone-5 und [18]Krone-6 in einem einzigen, dynamisch gemittelten Protonensignal zum Ausdruck. Der Einschluss eines Kation-Kronenether-Komplexes in den Hohlraum von $[\text{Ga}_4\text{L}_6]^{12-}$ führt jedoch zu einer Aufspaltung dieses Singulets in mehrere Signale, was nahelegt, dass der eingeschlossene Kation-Kronenether-Komplex konformativen Zwängen unterliegt. Diese Aufspaltung der NMR-Signale ist unabhängig vom beteiligten Kation ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ oder K^+). Offensichtlich ist der M^+ -Kronenether-Komplex wegen der räumlichen Begrenztheit des Clusterinneren in einer starren Konformation fixiert. Die in Abbildung 4 dargestellten Studien zur

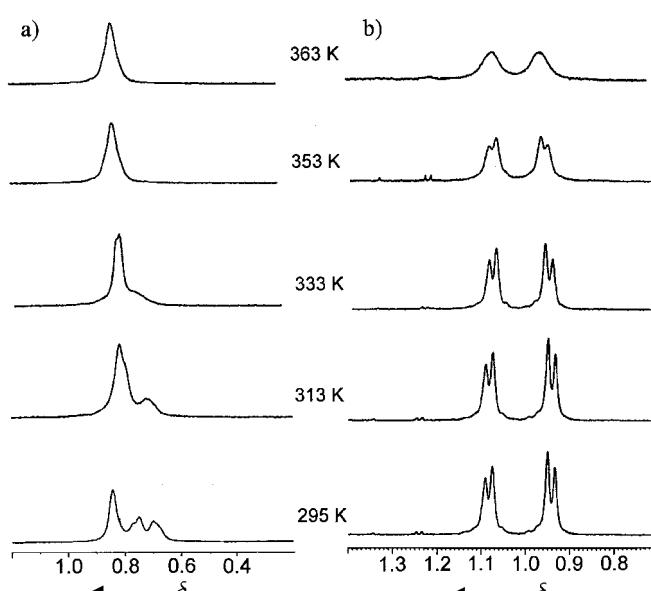


Abbildung 4. Temperaturabhängige ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a) $\text{Li}_{11}[(\text{Li}^+ \subset [12]\text{Krone-4}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]$ und b) $\text{Li}_{11}[(\text{Li}^+ \subset [15]\text{Krone-5}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]$ in D_2O . Nur die NMR-Signale des eingeschlossenen Kronenethers sind gezeigt.

Temperaturabhängigkeit zeigen einen generellen Trend auf: Die starre Konformation des eingeschlossenen [12]Krone-4-Komplexes wird bei 353 K vollständig aufgehoben (Koaleszenz der Signale zu einem Singulett), während der eingeschlossene [15]Krone-5-Komplex sogar bei 363 K in der starren Konformation vorliegt. Aufgrund seines größeren Volumens ist [15]Krone-5 innerhalb der Wirtcavität offenbar konformativ stärker eingeschränkt.

Die Koordination von solvatisierten Kationen durch Kronenether erfordert eine vollständige oder partielle Desolvatation des Kations. Es ist bekannt, dass bei der Kationenkomplexierung durch kleine Kronenether wie [12]Krone-4 und [15]Krone-5 die Solvathülle des Kations nicht vollständig entfernt wird.^[15] Um herauszufinden, ob Solvensmoleküle Bestandteil der eingeschlossenen Kation-Kronenether-Komplexe sind, wurden die Einschlussreaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Abbildung 5 zeigt, dass die

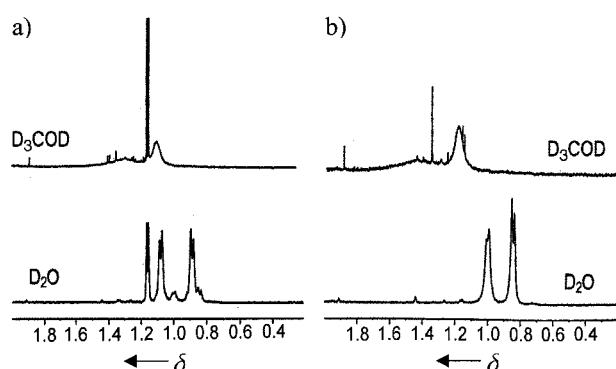


Abbildung 5. ^1H -NMR-Spektren von a) $\text{Li}_{11}[(\text{Li}^+ \subset [12]\text{Krone-4}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]$ und b) $\text{Na}_{11}[(\text{Na}^+ \subset [15]\text{Krone-5}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]$ in D_2O und in D_3COD . Nur die NMR-Signale des eingeschlossenen Kronenethers sind gezeigt.

Lage der ^1H -NMR-Signale der eingeschlossenen Kronenether signifikant vom Lösungsmittel abhängen. Während das Spektrum von $\text{M}_{11}[(\text{M}^+ \subset [15]\text{Krone-5}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]$ in D_2O eine Reihe scharfer Dubletts und Doublets von Doublets für den eingeschlossenen Kronenether zeigt, weist das Spektrum in D_3COD lediglich ein scharfes Dublett und ein sehr breites Signal für den eingeschlossenen Kronenether auf. Ähnliches zeigen die ^1H -NMR-Spektren von $\text{M}_{11}[(\text{M}^+ \subset [12]\text{Krone-4}) \subset \text{Ga}_4\text{L}_6]$. In allen untersuchten Fällen beeinflusst das Lösungsmittel sowohl die chemische Verschiebung als auch die Konformation der jeweiligen Kronenether, was auf eine Wechselwirkung zwischen dem eingeschlossenen Metall-Kronenether-Komplex und dem Lösungsmittel hinweist und darauf schließen lässt, dass Solvensmoleküle in die innere Koordinationssphäre des Alkalimetallionen-Kronenether-Komplexes eingebaut worden sind. Das Volumen des Clusterhohlraums, ca. 350 \AA^3 ,^[6] sollte neben einem [12]Krone-4- oder [15]Krone-5-Molekül auch einem oder zwei Solvensmolekülen Platz bieten. Die Fähigkeit der verbrückenden Naphthalingeruppen des Wirtes, sich nach außen zu beugen, ermöglicht offenbar sogar den Einschluss von so großen Gästen wie $[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2\text{Co}]^+$.^[16]

Die hier vorgestellte Wirt-Gast-Chemie beinhaltet Mehrfach-Erkennungsprozesse: Zunächst werden die Kationen des

Metalclusters vom Kronenether-Wirt komplexiert und anschließend wird der Kation-Kronenether-Wirt-Gast-Komplex in den Metalcluster eingeschlossen. Während der erste Erkennungsschritt wohlbekannt und hinreichend untersucht ist, ist der zweite das erste Beispiel für einen selektiven Einschluss eines Kations in Form eines Kation-Kronenether-Komplexes in einen Metalcluster-Wirt: ein Wirt in einem Wirt.

Experimentelles

Der Ligand L und der supramolekulare Cluster $\text{M}_{12}[\text{Ga}_4\text{L}_6]$ ($\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ oder K^+) wurden nach bekannten Synthesevorschriften hergestellt.^[5, 6] Die Kronenether wurden käuflich erworben und direkt verwendet. Die NMR-Experimente wurden mit einem 500-MHz-Bruker-DRX-Spektrometer durchgeführt. Für die Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten wurden Lösungen von $\text{M}_{12}[\text{Ga}_4\text{L}_6]$ ($1 \times 10^{-6} \text{ mol}$) in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ($200 \mu\text{L}$) mit einer äquimolaren Menge Kronenether ($10 \mu\text{L}$ einer 100 mM Lösung in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$) versetzt und das Gesamtvolumen durch Zugabe von $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ auf $600 \mu\text{L}$ erhöht. Die Proben für die 2D-NOESY-Messungen wurden analog hergestellt, allerdings mit dem Kronenether in zweifachem molarem Überschuss. Die 2D-NOESY-Spektren wurden bei 300 K mit Standard-NOESY-Sequenzen ($d_1 = 2 \text{ s}$ und $d_2 = 100 \text{ ms}$) aufgenommen.

Eingegangen am 6. Oktober 1999 [Z 14117]

- [1] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185.
- [2] J.-M. Lehn in *Supramolecular Chemistry*, VCH, New York, **1995**, zit. Lit.
- [3] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1838; b) A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1379; c) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2808; d) R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Muther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1621; e) R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reih, N. Low, F. Hampel, H. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 993.
- [4] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1649.
- [5] D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1840.
- [6] T. N. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8003.
- [7] a) A. V. Bajaj, N. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 87, 65; b) L. F. Lindoy in *The Coordination Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [8] a) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 271; b) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1721.
- [9] S. König, C. Brückner, K. N. Raymond, J. A. Leary, *J. Am. Soc. Mass. Spec.* **1998**, 9, 1099.
- [10] Die Kronenether und Metalcluster wurden im Molverhältnis 2:1 gemischt.
- [11] I. O. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, 15, 63, zit. Lit.
- [12] a) K. Aalmo, J. Krane, *Acta Chem. Scand. Sect. A* **1982**, 36, 219; b) A. J. Smetana, A. I. Popov, *J. Solution Chem.* **1980**, 9, 183.
- [13] G. Michaux, J. Reisse, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6895.
- [14] Da die Werte von K_1 lösungsmittel- und temperaturabhängig sind, wurden die Einschlussreaktionen für die Bestimmung von K_2 unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, die für die Bestimmung der K_1 -Werte beschrieben wurden.
- [15] H. Hoiland, J. A. Ringseth, T. S. Brun, *J. Solution Chem.* **1979**, 8, 779.
- [16] M. Scherer, T. N. Parac, S. Petoud, K. N. Raymond, noch unveröffentlichte Ergebnisse.