

**Finessen mit Schwefel: Calixarene als Uranophile\*\***

Zouhair Asfari, Alexander Bilyk, John W. C. Dunlop,  
Annegret K. Hall, Jack M. Harrowfield,\*  
M. Wais Hosseini, Brian W. Skelton und  
Allan H. White

Hinweise darauf, dass mit Donoratomen versehene Calixarene als selektive Liganden für U<sup>VI</sup> (in Form von UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) dienen könnten,<sup>[1]</sup> haben das Interesse an den Koordinationsmodi von Uran in solchen Spezies geweckt.<sup>[2]</sup> In frühen Arbeiten<sup>[3, 4]</sup> über die Synthese von UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-spezifischen Liganden, so genannten „Uranophilen“,<sup>[5, 6]</sup> nahm man angesichts der Tatsache, dass für UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Komplexe übliche Geometrien für andere Metallionen kaum bekannt sind,<sup>[7]</sup> an, dass Liganden mit im Wesentlichen planaren pentagonalen oder hexagonalen Donoratomanordnungen am geeignetsten sind. Dieses Konzept<sup>[1]</sup> diente auch als Erklärung für die selektive Bindung von UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> durch eine Reihe von (wasserlöslichen) Calix[6]arenen, wobei bei dieser Betrachtung allerdings mehr die Geometrie, denn die Abmessungen der Donoratomanordnung und die Art der Donoren im Mittelpunkt standen. Der Vorschlag, dass hier möglicherweise sechs Phenoxiddonoren beteiligt sind, scheint von der allgemein bekannten Koordinationschemie von UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> mit Alkoxidliganden abzuweichen,<sup>[8]</sup> denn bislang wurden nur nahezu oktaedrische Spezies mit vier solcher Liganden gefunden. U<sup>VI</sup>-Alkoxide [U(OR)<sub>6</sub>] sind zwar bekannt,<sup>[8]</sup> aber sie sind nicht unter den Bedingungen stabil, unter denen Uranylionen/Calixaren-Komplexe durch Lösungsmittlextraktion hergestellt werden, wenngleich sich derartige Spezies mit einem Calix[6]arenliganden in seltenen Fällen bilden können. Bemerkenswerterweise ergab die Strukturaufklärung eines Pyridin-stabilisierten U<sup>VI</sup>-Derivates von *p*-tBu-Calix[6]aren,<sup>[9]</sup> dass für eine oktaedrische Koordination zwei Ligandmoleküle benötigt werden, die beide als dreizähnige Donoren in einer 1,2,3-*alternate*-Konformation fungieren.

In Kristallstrukturen von UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Komplexen mit Calixarenen, die ausschließlich Phenoxiddonoren enthalten, koordinieren maximal vier Phenoxidgruppen, die die äquatorialen

Positionen besetzen.<sup>[2]</sup> Eine trigonale Koordination tritt im Komplex des aufgeweiteten Calixarens *p*-tBu-Hexamethoxyacalix[3]aren auf,<sup>[10]</sup> der einen Zugang zu Uranophilen nahelegt, der nicht auf der sonst üblichen Erlangung ungewöhnlicher, hoher Koordinationsgeometrien beruht. Allerdings ist nicht bekannt, ob dieser Komplex stabiler ist als die Komplexe von *p*-tBu-Dihomooxacalix[4]aren,<sup>[11]</sup> *p*-tBu-Calix[6]aren<sup>[12]</sup> oder *p*-tBu-Calix[7]aren<sup>[13]</sup> mit annähernd quadratisch planarer Koordination. (Im Komplex von *p*-tBu-Calix[5]aren<sup>[14]</sup> fungiert als fünfter Donor eine Phenol-OH-Gruppe in einer stark fehlgeordneten, pentagonalen, planaren Anordnung). Möglicherweise ist der entscheidende Faktor für die UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Bindung durch Calixarene, lässt man einmal die Selektivität außen vor, der optimale U-O(Phenoxid)-Abstand. Strukturdaten von U<sup>VI</sup>-Verbindungen mit ungehinderten (einzähnigen) Alkoxidliganden ergeben einen idealen Abstand von ca. 2.2 Å.<sup>[2]</sup> Wir beschreiben hier Strukturen für das bisher nicht charakterisierte UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Calix[4]aren-System und den UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Komplex von *p*-tBu-Tetrathiocalix[4]aren. Sie veranschaulichen, wie sehr eine geringfügige Änderung der Ligandengeometrie die Form der Komplexe ändern kann. Im ersten Fall handelt es sich um den Uranylionen-Komplex von Calix[4]aren,<sup>[15a]</sup> dem kleinsten Methylen-verbrückten Calixaren, im zweiten um zwei Solvate<sup>[15b,c]</sup> des UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Komplexes von *p*-tBu-Tetrathiocalix[4]aren,<sup>[16]</sup> das Metallionen offenbar besser binden kann als das CH<sub>2</sub>-verbrückte Analogon. Anhand der Strukturen wird deutlich, dass dies zumindest in einigen Fällen auf die Koordination durch die Thioether-Schwefelatome zurückzuführen ist.<sup>[17, 18]</sup> Paradoxalement sind die hier beschriebenen UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Komplexe die ersten aus einer Reihe von uns strukturell charakterisierter Verbindungen, in denen keine Metall-S-Wechselwirkung vorliegt.

Die Struktur der stöchiometrischen Einheit des UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Calix[4]aren-Komplexes ist in Abbildung 1 gezeigt. Ungeachtet der Fehlordnung, die mit dem Vorliegen neutraler, einzähniger (Solvans-) Liganden verbunden ist, ist der Grund dafür, dass Komplexe von *p*-tBu-Calix[4]aren, aber auch von Calix[4]aren bislang nicht isoliert wurden, vermutlich in der mangelnden Wechselwirkung mit dem Calixaren zu suchen, das nur einzähnig koordiniert. Trotz Wasserstoffbrückenbindungen zu den übrigen Phenolprotonen ist der 1,3-Sauerstoffatomabstand kleiner als das Doppelte des idealen U-O(Phenoxid)-Abstands (4.4 Å). Liegt der vollständig deprotonierte Ligand aber in der beobachteten Konformation vor, dann sollte UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> nicht durch vier „äquatorische“ Phenoxiddonoren eingeschlossen werden können. Für einfache Calixarene<sup>[19]</sup> mit Donoratomen an der Peripherie (wie sie einige biologische Systeme aufweisen<sup>[20]</sup>) können die Abstände zwischen den Donoratomen durch das Kippen der einzelnen donorsubstituierten Einheiten variiert werden.<sup>[21]</sup> Im vorliegenden Fall ist ein solches Kippen, das den Einschluss von UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> geometrisch erlauben würde, aus energetischen Gründen offenbar nicht möglich. Die relativ langen U-O(Phenoxid)-Bindungen deuten darauf hin, dass bei nicht vollständig deprotoniertem Calixaren die Donorstärke der formalen Phenoxiddonoren durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Phenolgruppen herabgesetzt wird.

Im *p*-tBu-Calix[4]aren-Analogon, in dem die CH<sub>2</sub>-Brücken durch Schwefel ersetzt sind, ist der Makrocyclus um ca. 0.5 Å

[\*] Prof. J. M. Harrowfield, Dr. A. Bilyk, J. W. C. Dunlop, A. K. Hall

Research Centre for Advanced Mineral and Materials Processing and  
Department of Chemistry  
University of Western Australia  
Nedlands, WA 6907 (Australien)  
Fax: (+61) 8-9380-1116  
E-mail: jmh@chem.uwa.edu.au

Dr. Z. Asfari  
ECPM  
25 rue Becquerel, 67087 Cronenbourg  
Strasbourg Cedex 2 (Frankreich)

Prof. M. W. Hosseini  
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique  
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur  
Strasbourg 67000 (Frankreich)

Dr. B. W. Skelton, Prof. A. H. White  
Crystallography Centre and Department of Chemistry  
University of Western Australia  
Nedlands, WA 6907 (Australien)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert.

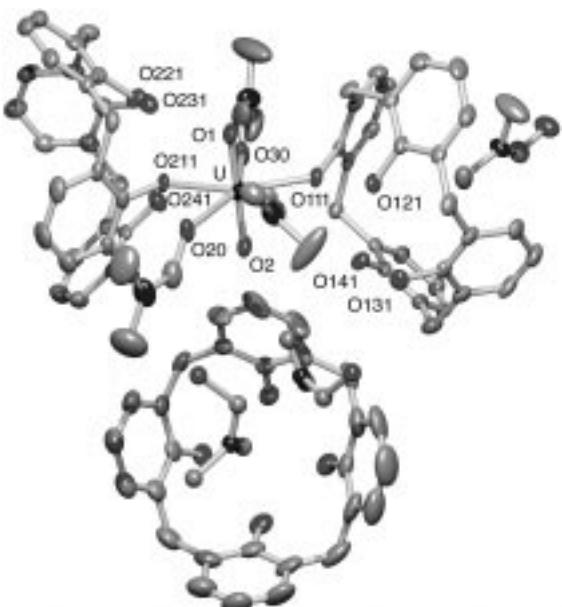


Abbildung 1. Struktur von  $[UO_2\{(calix[4]aren - H)(dmf)\}(calix[4]aren - H)(dmf)_{2.7}(dmso)_{0.3}] \cdot [calix[4]aren(dmf)] \cdot 1/2 DMF$  im Kristall. U-O(1,2;11,21;10,20,30) 1.753(3), 1.755(3); 2.358(3), 2.396(3); 2.399(3), 2.400(3), 2.368(3) Å. O···O-Abstände im Calixaren (cyclisch ausgehend von Om11): 2.747(4), 2.779(4), 2.912(4), 2.691(4) ( $m=1$ ); 2.718(4), 2.740(4), 2.978(4), 2.732(4) ( $m=2$ ); 2.658(5), 2.678(5), 2.626(5), 2.663(5) Å ( $m=3$ ).  $C_6$ -Diederwinkel zwischen den Sechsringen und den jeweiligen  $O_4$ -Ebenen:  $m=1$  ( $\chi^2 = 10^4$ ; Abweichungen von der mittleren Ebene:  $\delta(O_{n1})$  0.181(4), -0.189(4), 0.208(4), -0.196(4);  $\delta(U)$  2.382(3) Å): 63.1(1), 39.8(1), 72.0(1), 49.4(1) $^\circ$ ;  $m=2$  ( $\chi^2 = 6 \times 10^3$ ;  $\delta(O_{n1})$  0.129(4), -0.160(4), 0.154(4), -0.157(4);  $\delta(U)$  2.229(3) Å): 64.0(1), 40.0(1), 70.0(1), 55.8(1) $^\circ$ ;  $m=3$  ( $\chi^2 = 53$ ;  $\delta(O_{n1})$  0.014(4), -0.017(5), 0.018(5), -0.015(4) Å): 54.8(2), 60.0(2), 52.6(2), 55.0(2) $^\circ$ .

pro „Kante“, die durch die Verbindungsline zwischen zwei benachbarten Brückenatomen definiert ist, aufgeweitet, sodass genügend Platz für ein  $UO_2^{2+}$ -Ion zur Verfügung steht und ein 1:1-Komplex leicht gebildet wird. Die Synthese wird durch Wasser nicht beeinträchtigt, während mit *p*-*t*Bu-Calix[4]aren – und auch in gewissem Maße mit Calix[4]aren – unter den angewendeten basischen Bedingungen bereits Spuren von Wasser in den getrockneten Lösungsmitteln zur Ausfällung von  $UO_2(OH)_2$  führen.<sup>[2]</sup> Die Struktur des Thiocalixaren-Komplexes ist in Abbildung 2 gezeigt. Die Koordinationsgeometrie des Urans ähnelt der der beiden Uranzentren im zweikernigen  $UO_2^{2+}$ -Komplex mit *p*-*t*Bu-Calix[6]aren und ist nahezu regulär oktaedrisch wie in  $UO_2(OR)_4$ -Komplexen. Interessanterweise verhindert das in den Calixarenhohlraum ragende  $UO_2^{2+}$ -Sauerstoffatom nicht den Einschluss eines Lösungsmittelmoleküls. Die  $UO_2^{2+}$ -Sauerstoff-Bindungslängen sind bedeutend kürzer als in den entsprechenden Calix[4]arenspezies, was möglicherweise auf die effizientere Donorwirkung der vier Phenoxidgruppen in der äquatorialen Ebene zurückzuführen ist.

### Experimentelles

$[HNEt_3]_2[UO_2\{(p\text{-}tBu\text{-}Tetrathiocalix[4]aren - 4H)(MeCN)\}] \cdot ca. 1.7 DMSO$ :  $[HNEt_3]_2[UO_2\{(p\text{-}tBu\text{-}Tetrathiocalix[4]aren - 4H)(MeCN)\}] \cdot 2 DMF$ : *p*-*t*Bu-Tetrathiocalix[4]aren ·  $CHCl_3$  (0.10 g, 0.19 mmol) wurde in DMF (3 mL), das  $NEt_3$  (0.1 mL) enthielt, gelöst und mit einer Lösung von  $[UO_2(NO_3)_2(OH_2)] \cdot 5H_2O$  (0.17 g, 0.20 mmol) in DMF (3 mL) gemischt. Die tief orangefarbene Lösung wurde 3 d in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt, wo sich große, rote Plättchen bildeten. Ein Kristall wurde für die Kristallstrukturanalyse entnommen und die verbleibende Hauptmenge wie oben beschrieben isoliert (100 mg, 73%). Die Elementaranalyse deutet auf einen teilweisen Lösungsmittelverlust: ber. (%) für  $[CH_3CH_2)_3NH]_2[UO_2\{(C_{40}H_{44}O_4S_4)(C_3H_7NO)\}] \cdot C_3H_7NO$ : C 52.08, H 6.78, N 4.19, S 9.59; gef.: C 51.6, H 6.6, N 3.7, S 9.7. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3430$  (N-H), 2693 (C-H), 826, 797 cm $^{-1}$  (U=O).

$[UO_2\{(calix[4]aren - H)(dmf)\}(calix[4]aren - H)(dmf)_{2.7}(dmso)_{0.3}] \cdot [calix[4]aren(dmf)] \cdot 1/2 DMF$ : Calix[4]aren (106 mg) wurde in DMF (2 mL), dem eine ca. 1M Lösung von  $NMe_4OH$  in Methanol (0.5 mL) zugesetzt worden war, gelöst und mit einer Lösung von  $[UO_2(dmso)_5](ClO_4)_2$  (220 mg) in DMF (1 mL) gemischt. Durch Dampfdiffusion mit 2-Propanol bildete sich aus der erhaltenen, tief roten Lösung ein heterogener Niederschlag aus farblosem und orangefarbem Material. Nach einem Jahr wurde ein orangefarbener, für eine Strukturanalyse geeigneter Kristall entnommen, dessen Struktur die angegebene Zusammensetzung wider- spiegelt.

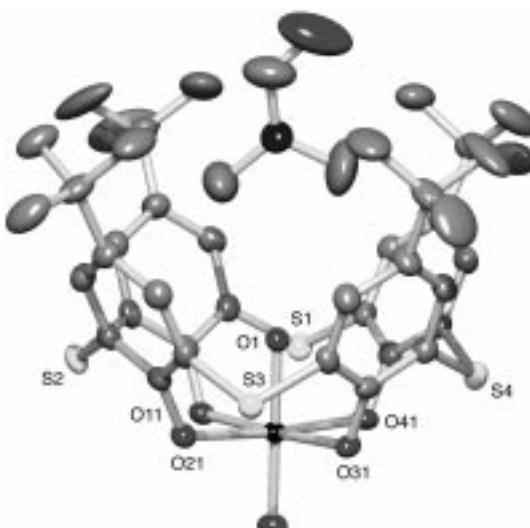


Abbildung 2. Struktur von  $[UO_2\{(p\text{-}tBu\text{-}tetrathiocalix[4]aren - 4H)(dmf)\}] \cdot 2 DMF$  im Kristall, Blick senkrecht zur Konusachse, deutlich zu erkennen ist das eingelagerte DMF-Moleköl. U-O(1,2;11-41) 1.788(2), 1.804(2); 2.300(2), 2.230(2), 2.293(2), 2.241(2) Å. Diederwinkel zwischen den Sechsringen und der  $O_4$ -Ebene ( $\chi^2 = 5 \times 10^2$ ;  $\delta(O_{n1})$  abwechselnd  $\pm 0.024(2)$ ;  $\delta(U)$  0.077(1) Å): 64.29(7), 59.98(7), 63.89(7), 62.05(7) $^\circ$ . Während die U-O-Abstände des MeCN/DMSO-Solvats innerhalb von  $3\sigma$  ( $\sigma$  = Standardabweichung) den Werten des DMF-Solvats entsprechen (Ausnahme: U-O(21) 2.260(4) Å), sind die  $C_6$ -O $_4$ -Diederwinkel deutlich größer (67.2(2), 64.4(2), 67.8(2), 64.6(2) $^\circ$ ), was darauf hindeutet, dass der Einschluss des „größeren“ DMF-Liganden zu einer Abflachung des Calixaren-Konus führt.

Durch Dampfdiffusion von MeCN in diese dunkelrote Lösung (geschlossenes Gefäß) wurden nach 3 d große, rote Plättchen erhalten. Ein Einkristall wurde für eine Kristallstrukturanalyse ausgewählt und der verbleibende Feststoff abfiltriert, mit MeCN gewaschen und an der Luft getrocknet (100 mg, 56%). Die Elementaranalyse ergab, dass die so erhaltenen Hauptmenge etwas weniger DMSO enthält als der vermessene Einkristall: ber. (%) für  $[(CH_3CH_2)_3NH]_2[UO_2\{(C_{40}H_{44}O_4S_4)(MeCN)\}] \cdot C_2H_6SO$ : C 51.32, H 6.54, N 3.21, S 12.23; gef.: C 51.4, H 6.0, N 3.2, S 11.2.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.0$  (s, *t*-Bu), 1.49 (t, Me,  $NEt_3$ ), 1.55 (s, MeCN), 2.57 (s, DMSO), 3.26 (q,  $CH_2$ ,  $NEt_3$ ), 7.62 (s, Aryl-H); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3429$  (N-H), 2693 (C-H), 826, 797 cm $^{-1}$  (U=O).

$[HNEt_3]_2[UO_2\{(p\text{-}tBu\text{-}Tetrathiocalix[4]aren - 4H)(dmf)\}] \cdot 2 DMF$ : *p*-*t*Bu-Tetrathiocalix[4]aren ·  $CHCl_3$  (0.10 g, 0.19 mmol) wurde in DMF (3 mL), das  $NEt_3$  (0.1 mL) enthielt, gelöst und mit einer Lösung von  $[UO_2(NO_3)_2(OH_2)] \cdot 5H_2O$  (0.17 g, 0.20 mmol) in DMF (3 mL) gemischt. Die tief orangefarbene Lösung wurde 3 d in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt, wo sich große, rote Plättchen bildeten. Ein Kristall wurde für die Kristallstrukturanalyse entnommen und die verbleibende Hauptmenge wie oben beschrieben isoliert (100 mg, 73%). Die Elementaranalyse deutet auf einen teilweisen Lösungsmittelverlust: ber. (%) für  $[CH_3CH_2)_3NH]_2[UO_2\{(C_{40}H_{44}O_4S_4)(C_3H_7NO)\}] \cdot C_3H_7NO$ : C 52.08, H 6.78, N 4.19, S 9.59; gef.: C 51.6, H 6.6, N 3.7, S 9.7. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3430$  (N-H), 2693 (C-H), 826, 797 cm $^{-1}$  (U=O).

$[UO_2\{(calix[4]aren - H)(dmf)\}(calix[4]aren - H)(dmf)_{2.7}(dmso)_{0.3}] \cdot [calix[4]aren(dmf)] \cdot 1/2 DMF$ : Calix[4]aren (106 mg) wurde in DMF (2 mL), dem eine ca. 1M Lösung von  $NMe_4OH$  in Methanol (0.5 mL) zugesetzt worden war, gelöst und mit einer Lösung von  $[UO_2(dmso)_5](ClO_4)_2$  (220 mg) in DMF (1 mL) gemischt. Durch Dampfdiffusion mit 2-Propanol bildete sich aus der erhaltenen, tief roten Lösung ein heterogener Niederschlag aus farblosem und orangefarbem Material. Nach einem Jahr wurde ein orangefarbener, für eine Strukturanalyse geeigneter Kristall entnommen, dessen Struktur die angegebene Zusammensetzung wider- spiegelt.

Eingegangen am 1. August 2000 [Z15566]

- [1] a) S. Shinkai, H. Koreishi, K. Ueda, T. Arimura, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6371–6376; b) T. Nagasaki, S. Shinkai, T. Matsuda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 2617–2618; c) S. Shinkai in *Calixarenes: a Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 173–198; d) T. Nagasaki, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1063–1066; e) T. Nagasaki, K. Kawano, K. Araki, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1325–1327; f) K. Araki, N. Hashimoto, H. Otsuka, T. Nagasaki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1993**, 829–832; g) S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1713–1734.
- [2] J. M. Harrowfield, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 663–671, zit. Lit.
- [3] A. H. Alberts, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 958–959; A. H. Alberts, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3880–3882; A. H. Alberts, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3545–3553.
- [4] a) I. Tabushi, Y. Kobuke, T. Nishiyama, *Nature* **1979**, *280*, 665–666; b) I. Tabushi, Y. Kobuke, T. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3515–3518; c) I. Tabushi, Y. Kobuke, K. Ando, M. Nishimoto, E. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5947–5948; d) I. Tabushi, Y. Kobuke, A. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2481–2482.
- [5] I. Tabushi, Y. Kobuke, *Isr. J. Chem.* **1985**, *25*, 217–227.
- [6] H. Taube, *Iwao Tabushi: Advances in Inclusion Science—Proceedings of the US-Japan Seminar on Host–Guest Chemistry* (Hrsg.: G. W. Gokel, K. Koga), Kluwer Academic, Dordrecht, **1989**, S. 3.
- [7] Siehe hierzu allerdings: A. F. Waters, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 27–34, 35–46, 87–98, 117–135, 147–154.
- [8] a) K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 969–995; b) W. G. van der Sluys, A. P. Sattelberger, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1027–1040.
- [9] P. C. Leverd, M. Nierlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1733–1738.
- [10] P. Thuéry, M. Nierlich, B. Masci, Z. Asfari, J. Vicens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3151–3152.
- [11] J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 979–985.
- [12] a) P. Thuéry, M. Lance, M. Nierlich, *Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 183–185; b) P. C. Leverd, P. Berthault, M. Lance, M. Nierlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1859–1862.
- [13] P. Thuéry, M. Nierlich, M. I. Ogden, J. M. Harrowfield, *Supramol. Chem.* **1998**, *9*, 297–303.
- [14] P. Thuéry, M. Nierlich, *J. Inclusion Phenom.* **1997**, *27*, 13–20.
- [15] Kristallstrukturanalysen: a)  $[\text{UO}_2\{\text{calix}[4]\text{aren} - \text{H}\}(\text{dmf})](\text{calix}[4]\text{aren}-\text{H})(\text{dmf})_{2.7}(\text{dmso})_{0.3}] \cdot [\text{calix}[4]\text{aren}(\text{dmf})] \cdot 1/2 \text{ DMF}$ :  $\text{C}_{100.2}\text{H}_{108.2}\text{N}_{5.2}\text{O}_{19.5}\text{S}_{0.3}\text{U}$ ,  $M_r = 1945.0$ ; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 29.970(3)$  Å,  $b = 18.180(3)$  Å,  $c = 33.802(3)$  Å,  $\beta = 97.073(2)$ °,  $V = 18277$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.413$  g cm<sup>-3</sup>;  $0.22 \times 0.14 \times 0.10$  mm;  $\mu_{\text{Mo}} = 18.6$  cm<sup>-1</sup>; 89915 gemessene Reflexe (Bruker-AXS-CCD-Diffraktometer,  $T \approx 153$  K, monochromatische Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å), eine Multi-Scan-Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.60/0.84;  $2\theta_{\text{max}} = 58$ °) lieferte 23359 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.037$ ), von denen 13875 als beobachtet eingestuft wurden ( $F > 4\sigma(F)$ ), Verfeinerung gegen  $|F|$  (Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern, Wasserstoffatome (x,y,z,  $U_{\text{iso}}$ ) wurden mit Constrained einbezogen (Reitermodell)), die Phenol-Wasserstoffatome wurden in der Differenzkarte lokalisiert),  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.043$  (statistisch gewichtet).<sup>[15d]</sup> b)  $[\text{HN}(\text{Et}_3)_2][\text{UO}_2\{(p-t\text{-Bu-tetrathiocalix}[4]\text{aren} - 4\text{H})(\text{dmf})\}] \cdot 2\text{ DMF}$ :  $\text{C}_{61}\text{H}_{97}\text{N}_5\text{O}_9\text{S}_4\text{U}$ ,  $M_r = 1410.8$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.309(2)$  Å,  $b = 21.524(3)$  Å,  $c = 25.719(3)$  Å,  $\beta = 103.828(2)$ °,  $V = 6616$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.416$  g cm<sup>-3</sup>;  $0.40 \times 0.20 \times 0.20$  mm;  $\mu_{\text{Mo}} = 26.4$  cm<sup>-1</sup>; min./max. Transmission 0.51/0.72. 72054 Reflexe, davon 16139 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.027$ ) und 13760 beobachtet ( $F > 4\sigma(F)$ );  $R = 0.025$ ,  $R_w = 0.037$ .<sup>[15d]</sup> c)  $[\text{HN}(\text{Et}_3)_2][\text{UO}_2\{(p-t\text{-Bu-tetrathiocalix}[4]\text{aren} - 4\text{H})(\text{Me-CN})\}] \cdot \text{ca. } 1.7 \text{ DMSO}$  (isomorph mit dem DMSO-Addukt):  $\text{C}_{57.46}\text{H}_{89.38}\text{N}_3\text{O}_{7.73}\text{S}_{5.73}\text{U}$ ,  $M_r = 1367.7$ ;  $a = 11.6912(7)$  Å,  $b = 21.612(1)$  Å,  $c = 25.543(2)$  Å,  $\beta = 101.275(1)$ °,  $V = 6329$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.435$  g cm<sup>-3</sup>;  $0.45 \times 0.40 \times 0.15$  mm;  $\mu_{\text{Mo}} = 28.0$  cm<sup>-1</sup>; min./max. Transmission 0.48/0.72. 69598 Reflexe, davon 15779 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.044$ ) und 11866 beobachtet ( $F > 4\sigma(F)$ );  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.053$ . Die Messung unter c) ist weniger gut als die unter b), da das Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>-Ion fehlgeordnet ist und damit einhergehend insgesamt höhere thermische Bewegungen vorliegen; das DMF-Solvat ist daher fehlgeordnet.<sup>[15d]</sup> d) Die Strukturen wurden mit dem Xtal3.6.1-Softwarepaket gelöst (Xtal3.6.1 System (Hrsg.: S. R. Hall, D. J. du Boulay, R. Olthof-Hazekamp), University of Western Australia, **1999**). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-147758, -147759 und -147760 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] a) H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3971–3972; b) T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Kumada, K. Ito, *Tetrahedron* **1997**, *38*, 10689–10698; c) Y. Ohba, K. Moriya, T. Sone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 576–582.
- [17] N. Iki, M. Morohashi, C. Kabuto, S. Miyano, *Chem. Lett.* **1999**, 219–220.
- [18] G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1999**, 373–374.
- [19] C. D. Gutsche in *Calixarenes* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; C. D. Gutsche in *Calixarenes Revisited* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998** (Monographs in Supramolecular Chemistry, No. 1).
- [20] M. Dobler, *The Ionophores and Their Structures*, Wiley, New York, **1980**, Kap. 6.
- [21] C. E. Daitch, P. D. Hampton, E. N. Duesler, T. M. Alam, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7769–7773.

## Synthese von Amino[2.2]paracyclophanen – viel versprechende Monomere für die bioaktive Beschichtung von Medizinimplantaten\*\*

Jörg Lahann, Hartwig Höcker und Robert Langer\*

Substituierte [2.2]Paracyclophane haben in den letzten Jahren in zunehmendem Maße auf sich aufmerksam gemacht.<sup>[1]</sup> Neben ihrem Einsatz als chirale Auxiliare in der asymmetrischen Synthese<sup>[2]</sup> und als Liganden in Metallclustern<sup>[3]</sup> fanden sie Verwendung als Monomere bei der Polymerisation nach dem Verfahren der Chemischen Dampfscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD).<sup>[4]</sup> Da auf diese Weise funktionelle Gruppen in die Polymerstruktur integriert werden können, sind derartige CVD-Polymerbeschichtungen für biomedizinische Anwendungen interessant (Schema 1). Über die funktionellen Gruppen können Bio-

[\*] Prof. Dr. R. Langer, Dr. J. Lahann  
Department of Chemical Engineering  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge 02139 (USA)  
Fax: (+1) 617-258-8827  
E-mail: rlanger@mit.edu

Prof. Dr. H. Höcker  
Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie  
Deutsches Wollforschungsinstitut  
RWTH Aachen, Aachen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.