

**Eine metallhaltige supramolekulare Kapsel mit der Topologie eines Tetraeders,  $3^3$ , aufgebaut aus vier Guanidinliganden und zwölf Cadmiumzentren\*\***

Iris M. Müller, Richard Robson\* und Francis Separovic

Die Koordinationschemie bietet durch das Prinzip der Selbstorganisation Möglichkeiten zum Aufbau einer schier unbegrenzten Zahl verschiedenartigster Strukturen,<sup>[1]</sup> unter anderem von metallhaltigen polyedrischen Käfigverbindungen.<sup>[2]</sup> Wir berichten hier über eine Koordinationsverbindung

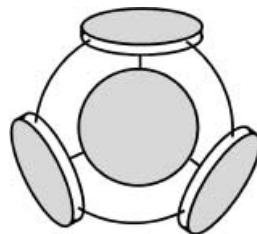
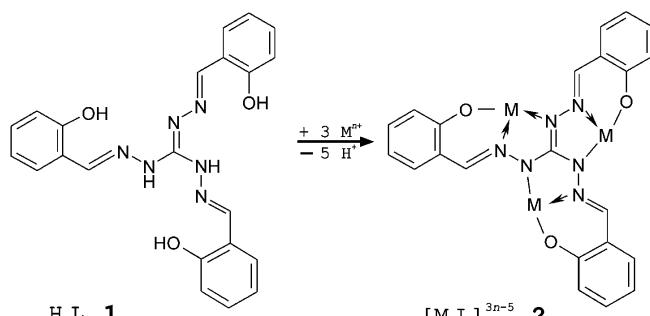


Abbildung 1. Schematische Darstellung des Käfigs. Die vier nahezu flachen Liganden sind als Scheiben gezeigt, die mittlere liegt auf der Rückseite. Durch die Mitte jeder Scheibe verläuft eine dreizählige Achse.

mit der Topologie eines Tetraeders. Die vier dreifach verbrückenden Knoten werden durch ausgedehnte, annähernd planare Liganden gebildet, welche jeweils drei dreizähnige Metallbindungsstellen aufweisen, und die sechs Verknüpfungen der Knoten untereinander durch Paare von Metallzentren. Diese Anordnung ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

Der Ligand  $H_3L$  **1** (Schema 1) ist sehr einfach herzustellen und nur eines aus der großen Familie der Schiff-Base-Derivate des einfach erhältlichen Triaminoguanidins.

Wie zuvor berichtet kann in Gegenwart von geeigneten Metallkationen die zentrale  $CN_3H_2$ -Einheit von **1** sehr leicht deprotoniert werden (sogar durch so schwache Basen wie  $NH_3$ ), um so das carbonatartige, dianionische Gerüst für die



Schema 1.

[\*] Dr. R. Robson, Dr. F. Separovic  
School of Chemistry  
University of Melbourne  
Parkville, Victoria 3052 (Australien)  
Fax: (+61) 3-9347-5180  
E-mail: r.robson@chemistry.unimelb.edu.au  
  
Dr. I. M. Müller  
Lehrstuhl für Analytische Chemie  
NC 4/27, Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-321-4420

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Australian Research Council gefördert. Die Autoren danken Dr. B. F. Abrahams für die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse.

gleichzeitige Chelatisierung von drei Metallzentren in kurzem Abstand voneinander wie in **2** zu bilden (Schema 1).<sup>[3]</sup>

Die Reaktion des Hydrochlorids von **1**,  $[H_3L]Cl$ , mit Cadmiumchlorid in DMF führt in Gegenwart von  $Et_4NOH$  zur Bildung von leuchtend gelben, rhombisch-dodekaedrischen Kristallen von  $(Et_4N)_8[(CdCl)_3L]_4 \cdot 4DMF$  **3** in hoher Ausbeute. Die Struktur wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.<sup>[4]</sup> Abbildung 2 zeigt die unmittel-

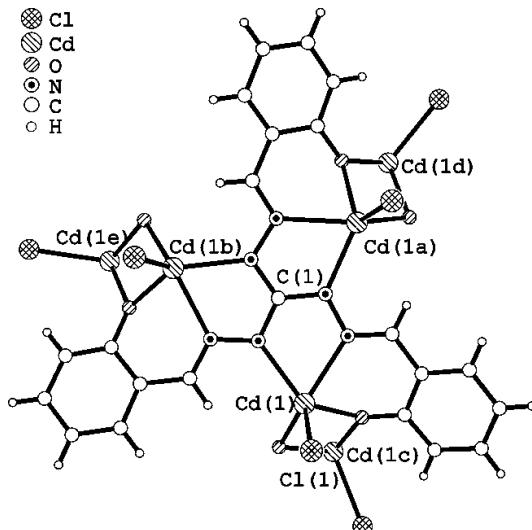


Abbildung 2. Die direkte Umgebung eines jeden Liganden.

bare Umgebung einer von vier symmetrieequivalenten Ligandeneinheiten. Die vier  $[(CdCl)_3L]^{2-}$ -Fragmente sind durch viergliedrige  $(-Cd-O-)_2$ -Ringe zu einem Käfig mit der Topologie eines Tetraeders verknüpft (Abbildung 3). Alle zwölf Cd-Zentren sind äquivalent und weisen eine fünffache Koordination mit nach außen gerichtetem Chlorliganden auf (Abbildung 2 und 3). Der Käfig ist ein Oktaanion und eines der acht  $Et_4N^+$ -Gegenkationen ist sicher im Inneren des Tetraeders eingeschlossen. Die anderen sieben Kationen sowie die vier DMF-Solvansmoleküle befinden sich außerhalb der Käfige und sind fehlgeordnet. Die einzelnen Käfige sind chiral, aber der Kristall als solcher ist racemisch.

Das Festkörper- $^{13}C$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt alle Banden, die für den Liganden und die DMF-Solvansmoleküle erwartet werden sowie unterschiedliche Signale für die äußeren und das eingeschlossene  $Et_4N^+$ -Kation. Das Kation im Käfig zeigt ein Methylenignal bei  $\delta = 59.3$  und ein Methyignal bei  $\delta = 12.5$ , die entsprechenden Signale der äußeren Kationen sind bei  $\delta = 53.9$  bzw. 9.1 zu finden. Ein Vergleich mit einem Single-Pulse- $^{13}C$ -MAS-NMR-Experiment mit langen Relaxationszeiten bestätigt diese Zuordnungen. Die Verbindung weist leider in allen untersuchten Lösungsmitteln nur eine geringe Löslichkeit auf. In  $[D_6]DMSO$  bei  $100^\circ C$  kann jedoch ausreichend Substanz gelöst werden, um ein  $^1H$ -NMR-Spektrum zu erhalten. Dieses zeigt, dass selbst unter diesen relativ harten Bedingungen die Löslichkeit nicht auf eine mögliche Zersetzung des Tetraeders zurückzuführen ist. Der Käfig bleibt intakt und das eingeschlossene  $Et_4N^+$ -Ion ( $\delta = 0.72$ ,  $CH_3$ ) lässt sich deutlich von

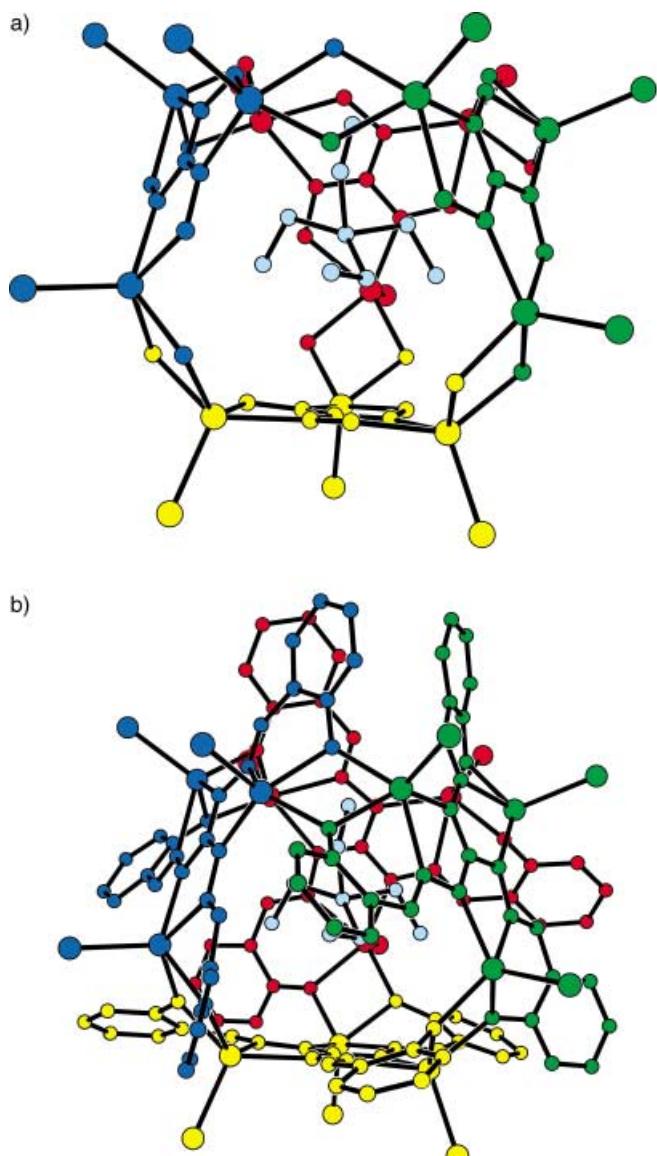


Abbildung 3. a) Darstellung der Verknüpfung der vier  $[(\text{CdCl})_3\text{L}]$ -Einheiten untereinander. Der Übersichtlichkeit halber sind von jedem Liganden nur die zentralen  $\text{CN}_6$ -Einheiten sowie die drei verbrückenden Phenoxy-Sauerstoffatome gezeigt. Das eingeschlossene  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Ion ist ebenfalls abgebildet (hellblau). b) Darstellung aller Nichtwasserstoffatome in  $[(\text{CdCl})_3\text{L}]_4 \cdot \text{Et}_4\text{N}^+$  aus derselben Blickrichtung wie in a).

den äußeren  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Ionen ( $\delta = 1.13, \text{CH}_3$ ) unterscheiden. Die relativen Intensitäten dieser Signale weisen das erwartete 1:7-Verhältnis auf. Der Käfig erscheint als sehr stabile Einheit. Wie aus Abbildung 3b hervorgeht, sind jeweils drei Benzolgruppen der Salicylaldehydreste dreier unterschiedlicher Liganden über jeder Fläche des imaginären Tetraeders dicht beieinander angeordnet und blockieren so die Tetraederspitze, die der durch das zentrale Guanidin-C-Atom des vierten Liganden verkörperten Tetraederfläche gegenüberliegt. Auf diese Weise ist der Käfig dicht um das eingefangene  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Ion verschlossen. Analoge Verbindungen, in denen Chlorid gegen Bromid ausgetauscht und  $\text{Me}_4\text{N}^+$  anstelle von  $\text{Et}_4\text{N}^+$  eingeschlossen ist, können ebenfalls isoliert werden.

### Experimentelles

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_8[(\text{CdCl})_3(\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}_3)]_4 \cdot \text{DMF}$  **3:** Zu einer Lösung von Tris(2-hydroxybenzylidin)triaminoguanidinium-chlorid<sup>[3]</sup> [ $\text{H}_6\text{L}\text{Cl}$ ] (23.1 mg, 0.051 mmol) in DMF (2 mL) wurde eine Lösung von  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (35.3 mg, 0.161 mmol) in DMF (2 mL) gegeben. Eine wässrige Lösung von  $\text{Et}_4\text{NOH}$  (40-proz., 1 mL) wurde vorsichtig darunter geschichtet. In 3 d bildeten sich leuchtend gelbe Kristalle von **3**. Ausbeute: 56.4 mg (0.012 mmol, 93%). Elementaranalyse (%): gef. (ber.): C 37.50 (37.18), H 5.01 (5.86), N 9.56 (9.52), Cd 25.45 (25.46), Cl 7.78 (8.03). Festkörper-MAS-NMR: Zusätzlich zu den Signalen des Liganden (alle zwölf Salicylaldehydeinheiten sind äquivalent, wie auch die Röntgenstrukturanalyse belegt) bei  $\delta = 168.0$  (mit Schülter), 147.5, 133.3, 131.7, 125.7, 123.6 und 117.7 findet man die Signale des DMF bei  $\delta = 164.0$ , 38.6 und 33.6, die Signale des eingeschlossenen  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Ions bei  $\delta = 59.3$  und 12.5 und die der äußeren  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Ionen bei  $\delta = 53.6$  und 9.1.

Kristallstrukturanalyse: Die Kristalle von **3** waren klein und haben nur schwach gestreut. Die Intensitätsdaten wurden mit  $\omega$ -2θ-Scans auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen und hinsichtlich Lorentz- und Polarisationseffekten korrigiert. Die Struktur von **3** wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)<sup>[5]</sup> und nach der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode verfeinert (SHELXL-97).<sup>[6]</sup> Die aromatischen Protonen der Liganden wurden an geometrisch berechneten Positionen platziert. Die Atome des Käfigs und des eingeschlossenen  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Ions waren wohl definiert, die Lösungsmittelmoleküle und die äußeren Kationen sind hingegen fehlgeordnet und befinden sich in den Bereichen zwischen den Käfigen; diese Fehlordnung konnte nicht ausreichend modelliert werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-165718 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).

Eingegangen am 25. Juni 2001 [Z 17351]

- [1] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483.
- [2] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.
- [3] I. M. Müller, R. Robson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4357.
- [4] Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.37 \times 0.21 \text{ mm}^3$ , kubisch, Raumgruppe  $Pn\bar{3}$ ,  $a = 21.257(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 9605(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.532 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 130 \text{ K}$ , 1867 gemessene Reflexe, 1598 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0355$ ), numerische Absorptionskorrektur,  $\mu = 1.532 \text{ mm}^{-1}$ , min./max. Transmissionsfaktor 0.588/0.653, 128 Parameter,  $R_1 = 0.0607$ ,  $wR2 = 0.1722$ , max. Restelektronendichte 0.609 e  $\text{\AA}^{-3}$ .
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.