

Ein kristallines supramolekulares Kleinod**

Bruce C. Gibb*

Stichwörter:

Calixarene · Einschlussverbindungen · Kristall-Engineering · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie

Kristalle haben eine Ausstrahlung, der schwer zu widerstehen ist. Der Schimmer eines Diamanten kann atemberaubend sein, und sogar bescheidene Tafelsalzkristalle haben dieses gewisse Etwas, das mit ihrer Symmetrie, ihrem sauberen Schnitt oder ihrer „Reinheit“ zusammenhängt. Von der Ästhetik abgesehen, liefern auch ihre Funktionen Gründe, Kristalle herzustellen. Ignorieren wir für einen Moment die heilenden Kräfte, die Wahrsager Kristallen zuschreiben mögen, und erinnern wir uns, dass die Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse einen großen Beitrag zur Attraktivität von Kristallen leistete, indem sie sie zum Träger von Strukturinformation beförderte. Langsam, aber sicher verlangten fast alle Chemiker und Biochemiker nach Kristallen, wiewohl sie bald am dringendsten in der Supramolekularen Chemie, also von den Kristall-Ingenieuren, benötigt wurden.^[1–5] Diese wünschen sich, über Strukturinformation und Ästhetisches hinaus, Kristalle, die komplexe Funktionen ausführen können.

Zwei Forschungsschwerpunkte beim Kristall-Engineering umfassen die Synthese von polaren Feststoffen mit nicht-linearen optischen oder piezooptischen Eigenschaften und die Herstellung von

Kristallen, die poröse Netzwerke für Reinigungs- und Speicherzwecke aufweisen. Solche komplexen Funktionen erfordern notwendigerweise auch komplexe Strukturen, und deshalb richtet sich das Augenmerk im Kristall-Engineering auf das vielseitigste unter den vielseitigen Elementen: den Kohlenstoff. Bedauerlicherweise sorgt die Komplexität molekularer Strukturen zusammen mit der Komplexität der Kristallisationsprozesse dafür, dass es niemals zu einer leichten Übung wird, vorauszusagen, welche Kristallstruktur(en) aus einer bestimmten Untereinheit, dem „Tecton“, entstehen.^[6] Dennoch gelangen in den letzten Jahren einige bemerkenswerte Durchbrüche, etwa bei der Synthese polarer Kristalle: Um einer der Hauptschwierigkeiten in diesem Bereich, der Ausrichtung der molekularen Dipole, zu begegnen, wurden eigens neuartige allgemeine Designprinzipien zur Herstellung polarer Feststoffwirtgerüste entwickelt.^[7] Fortschritte wurden jüngst auch hinsichtlich der Verwendung von Kristallen als Speichermedien erzielt.^[8] So haben etwa zinkorganische Gerüste mit hoher Methanspeicherkapazität^[9] den Appetit der Automobilindustrie geweckt. Ähnlich sind Forschungen an platinorganischen Kristallen, die reversibel Schwefeldioxid aufnehmen und dies durch einen Farbwechsel von farblos nach orange anzeigen,^[10] interessant für neue Detektionssysteme.

Mit diesen Fortschritten wurden notwendigerweise zwei allgegenwärtige Probleme überwunden, die mit der „Abneigung“ der Natur gegen Vakuen zusammenhängen. Erstens können Tectone, die zum Aufbau einer Abfolge benachbarter Hohlräume gedacht waren, sich gegenseitig durchdringen und

so kanalfreie Strukturen erzeugen. Zweitens spielt das Solvens oder andere Gastmoleküle, die Hohlräume in Kristallen füllen, eine bedeutende Rolle bei der Stabilisierung der Gesamtarchitektur. In diesen Fällen wird das Kristallgitter beim Entfernen des Solvens oder anderer Gäste häufig zerstört. Wie viele von uns haben nicht schon behutsam diesen einen besonderen Kristall aus der Mutterlauge entnommen, nur um anschließend zusehen zu müssen, wie er sich in Staub verwandelte. Schlimmer noch lässt der Anblick des zu Staub gewordenen Kristalls in uns oft die Erkenntnis reifen, dass es praktisch unmöglich ist, das Solvens völlig loszuwerden. Ganz gleich wie hoch die Rückstände erhitzt werden oder welches Vakuum angelegt wird: Das Solvens verharrt am Platze! Das ist der Grund, warum Supramolekularchemiker, deren Moleküle so häufig Hohlräume, verborgene Winkel und jede Form von Verstecken enthalten, die Ergebnisse von Elementaranalysen meist sehr nachsichtig beurteilen.

Was sind also die Richtlinien, an denen sich die Synthese poröser Feststoffe orientiert? Welche Gesetzmäßigkeiten müssen wir beachten, wenn wir die erwähnten Fallen vermeiden und darüber hinaus die Thermodynamik und Kinetik von Aufnahme und Austausch von Gästen steuern wollen? Noch ist man ein gutes Stück von der lückenlosen Beantwortung dieser Fragen entfernt. In einer neueren Studie jedoch legten Atwood et al.^[11] ein weiteres Stück des Weges zurück, indem sie zeigten, dass Kristalle erhalten werden können, die ihre Gäste so gut festhalten, dass sogar längeres Erhitzen über die Siedetemperatur der Gastverbindung nicht ausreicht, um den Gast zu entfernen und

[*] Prof. B. C. Gibb
Department of Chemistry
University of New Orleans
New Orleans LA 70148 (USA)
Fax: (+1) 504-280-6860
E-mail: bgibb@uno.edu

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von der National Science Foundation (CHE-0111133) und dem Petroleum Research Fund (unter Verwaltung der American Chemical Society) unterstützt. Ich danke Leonard J. Barbour für das Überlassen von Abbildung 1.

den Kristall zu zerstören. Die Studie schlägt somit eine Brücke zwischen solchen Kristallen, die beim Entfernen der Gäste zerfallen, und kristallinen Feststoffen, deren Gäste sich nicht entfernen lassen.

Das Kristallgitter, um das es sich dabei dreht, ist aus dem Calix[4]aren **1** aufgebaut. Schüsselförmige Calixarene sind in der Supramolekularen Chemie keine Seltenheit,^[12] und bei **1** wird die Schüsselform durch eine cyclische Anordnung von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten OH-Gruppen verstärkt. Atwood et al. bestimmten die völlig Gast-freie Struktur von **1** im Kristall als annähernd hexagonal dichteste Packung (hcp) von quasi-kugelför-

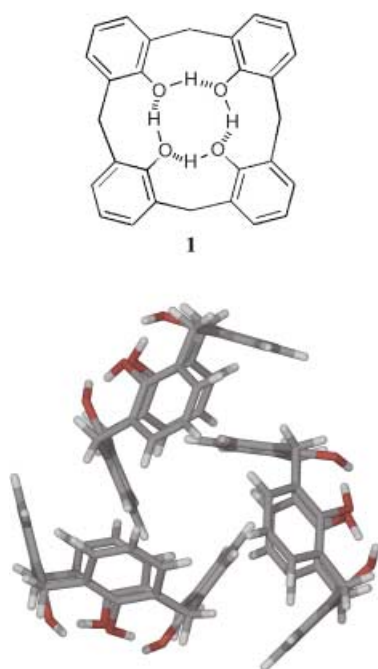


Abbildung 1. Struktur des Calixaren-Trimers **1** im Kristall.

migen Trimeren (Abbildung 1). Es gibt keine intermolekularen Wasserstoffbrücken, und beide Strukturebenen werden ausschließlich durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Die Struktur weicht in zwei bedeutenden Punkten von der Idealstruktur ab: Erstens sind die bei hexagonal dichtesten Packungen gewöhnlich auftretenden

Kanäle verengt, sodass ein nichtporöses Gitter entsteht; zweitens führt diese Abweichung zu einer Streckung eines der nichtkontinuierlichen Kanäle, die in der Idealform vorliegen. Das bemerkenswerte Charakteristikum dieses Gitters kann jedoch nicht anhand dieser einen Kristallstruktur demonstriert werden. Es ist vielmehr die Tatsache, dass die gleiche Struktur wiederholt gefunden wird, wenn unterschiedliche Gastmoleküle die zuvor genannten nichtkontinuierlichen Hohlräume besetzen. Die Autoren weisen darauf hin, dass dieses Phänomen der identischen Gastfreien und Gast-haltigen Wirtgitter nur bei einer Handvoll Verbindungen auftritt.

Aus diesen Ergebnissen folgt zwangsläufig, dass das Gitter sehr stabil ist und die Aufnahme von Gästen, die perfekt in die Hohlräume passen, zu stabilen Kristallen führt. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden unterschiedliche Gäste in die hcp-Struktur von **1** eingeschlossen und die Differenz zwischen der Temperatur, bei der die Freisetzung der Gastmoleküle beginnt (T_{on}), und der Siedetemperatur (T_{b}) gemessen. Für gewöhnlich sind diese Werte klein oder sogar negativ. Beispielsweise weisen strukturell nicht verwandte Kristalle von **1**, die durch langsames Verdampfen von Acetonlösungen gezüchtet wurden, einen $T_{\text{on}}-T_{\text{b}}$ -Wert von -8°C auf.^[11] Dieses 1:1-Solvat verliert beim Entfernen aus der Mutterlauge $2/3$ des enthaltenen Acetons, und die Kristalle zersetzen sich. Mit CCl_4 , BrF_3 , CF_4 und CH_4 als Gäste im hcp-Gitter ergibt sich jedoch ein völlig anderes Bild: Bei diesen Kristallen wurden bemerkenswerte $T_{\text{on}}-T_{\text{b}}$ -Werte von 120, 260, 370 bzw. 320°C erhalten. Methan konnte erst beim Erhitzen der Kristalle auf etwa 150°C ausgetrieben werden! Gemäß einer Analyse dieser und anderer Strukturen wurden einige Leitlinien gefunden, die für die Bildung stabiler Kristalle mit hcp-Gitter maßgeblich sind. Unter anderem wurde festgehalten, dass eine bemerkenswerte Strukturstabilisierung durch Gastmoleküle erreicht werden kann, wenn eine ideale Packung im Kristall vorliegt.

Es existieren nun Beispiele für Systeme, bei denen die Gäste entfernt und inseriert werden können, ohne dass die Periodizität des Kristalls unterbrochen wird, sowie Beispiele für Kristallgitter-Gast-Verbindungen, die so stabil sind, dass die Gäste im Kristall wie angeketet festgehalten werden.^[11] Diese Systeme bilden die beiden Extrema in der Reihe stabiler Gast-Kristall-Gitterkomplexe. Das Geheimnis besteht nun darin, die Bereiche dazwischen zu füllen und herauszufinden, wie die thermodynamische und/oder die kinetische Stabilität solcher Komplexe maßgeschneidert werden kann. Gelingt dies, sollten viele funktionale Kristalle zugänglich sein, die Gäste auf Wunsch speichern oder freisetzen. Wer weiß, an welche Grenzen uns die Entwicklung führen wird. Vielleicht behalten am Ende doch die Wahrsager Recht. Und vielleicht, eines Tages, werden Kristalle Krebs heilen.

- [1] G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, 412, 397–400.
- [2] Siehe: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, New York, 1996.
- [3] M. D. Hollingsworth, *Science* **2002**, 295, 2410–2413.
- [4] „Design of Organic Solids“: *Top. Curr. Chem.* **1999**, 198.
- [5] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 565–573.
- [6] G. R. Desiraju, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 77–79.
- [7] a) K. T. Holman, A. M. Pivovarov, M. D. Ward, *Science* **2001**, 294, 1907–1911; b) J. Hulliger, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4578–4586.
- [8] D. V. Soldatov, E. V. Grachev, J. A. Ripmeester, *Cryst. Growth Des.* **2002**, 2, 401–408.
- [9] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472.
- [10] M. Albrecht, M. Lutz, A. Spek, G. van Koten, *Nature* **2000**, 406, 970–974.
- [11] J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *Science* **2002**, 296, 2367–2369.
- [12] C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, Royal Society of Chemistry, London, 2000.