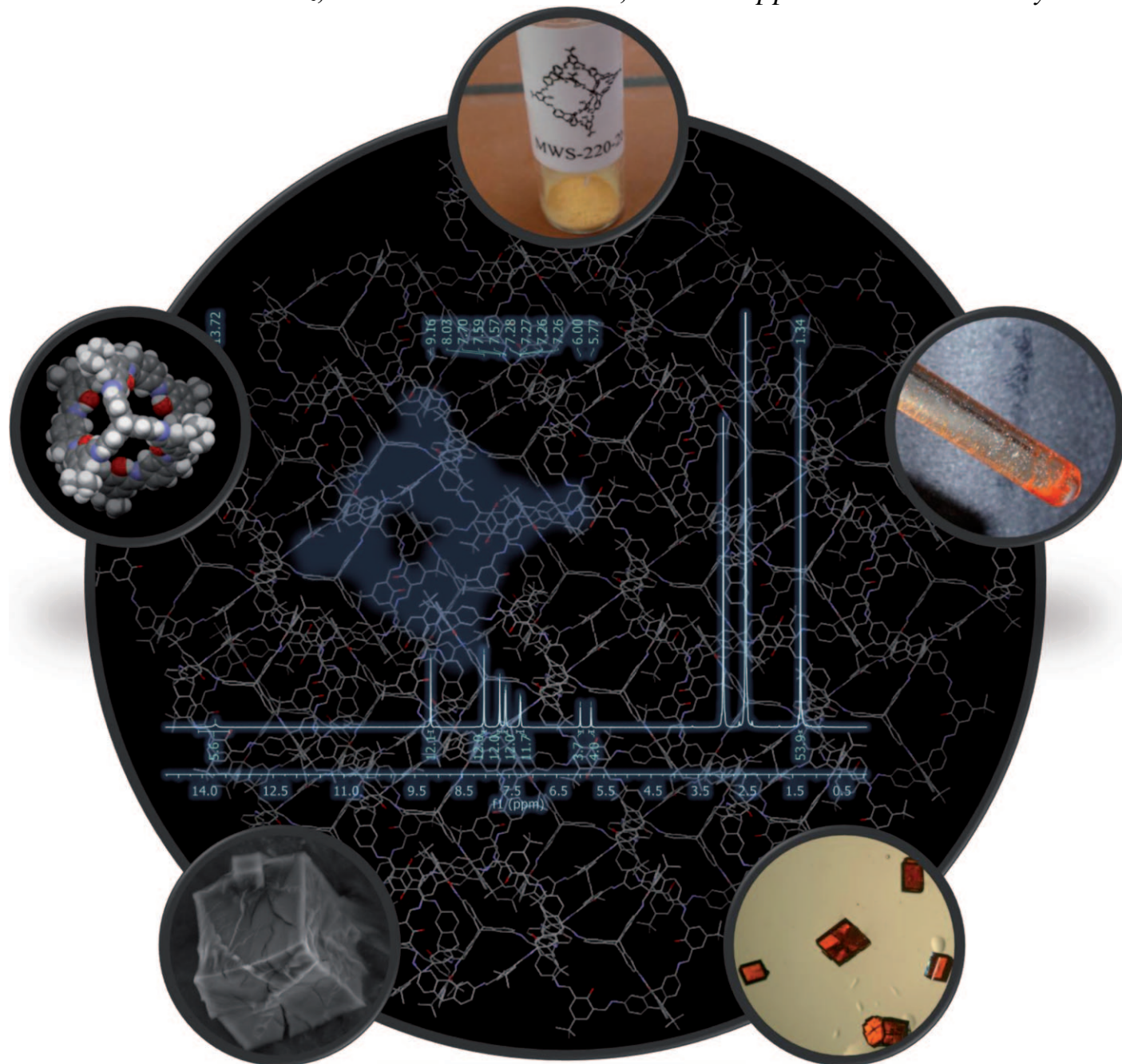


Eine Salicylbisimin-Käfigverbindung mit großer spezifischer Oberfläche und selektiver CO₂/CH₄-Adsorption**

Michael Mastalerz,* Markus W. Schneider, Iris M. Oppel und Oliver Presly



Poröse organische Verbindungen^[1] stellen neben den gut untersuchten Zeolithen^[2] und Metall-organischen Gerüstverbindungen^[3] (MOFs) eine neue Materialklasse dar. Sie können unter milden Reaktionsbedingungen synthetisiert werden, was prinzipiell die Einbindung empfindlicher funktioneller Gruppen in die Gerüststruktur zulässt. Weil es sich bei porösen organischen Verbindungen a priori um „leichtgewichtige“ Verbindungen handelt, sind sie vielversprechende Materialien für die Speicherung von Gasen wie Wasserstoff oder Methan. Des Weiteren können sie zur Trennung von Gasgemischen eingesetzt werden, etwa zur Abtrennung von CO₂ aus methanreichen Erdgasen.^[4] Neben Untersuchungen zur Gasadsorption wurden kürzlich einige katalytische Anwendungen dieser Materialien vorgestellt.^[5]

Allgemein lassen sich zwei Klassen poröser organischer Verbindungen unterscheiden: zum einen ausgedehnte polymere Strukturen und zum anderen solche, in denen sich diskrete Moleküle über schwache supramolekulare Wechselwirkungen zu porösen Materialien anordnen.

Ausgedehnte dreidimensionale polymere Strukturen mit sehr großen spezifischen Oberflächen und enger Porengrößenverteilung wurden sowohl über thermodynamisch als auch über kinetisch kontrollierte Reaktionen hergestellt. Durch reversible Kondensation von Boronsäuren und Diolen,^[6] Aminen und Aldehyden^[7] oder durch Trimerisierung von Nitrilen^[8] lassen sich (meist) kristalline kovalent-organische Gerüstverbindungen (COFs) erzeugen. Diese Gerüstverbindungen weisen außergewöhnlich große Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberflächen auf (bis 3620 m² g⁻¹) und haben eine enge Porengrößenverteilung. Die Reversibilität der Reaktion ermöglicht es dem Material, sich selbst zu korrigieren, bis die thermodynamisch stabilste Struktur erreicht ist; oftmals handelt es sich dabei um eine kristalline Form.

Irreversible Reaktionen, z. B. Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen, wurden ebenfalls verwendet, um poröse Materialien herzustellen.^[9] Obwohl hierbei keine Korrekturprozesse möglich sind, sind die Materialeigenschaften (spe-

zifische Oberfläche und Porengrößenverteilung) vergleichbar mit denen der oben erwähnten COFs. Auch wenn die nach diesen Methoden erhaltenen Materialien in der Regel amorph sind, können sie spezifische Oberflächen bis 5600 m² g⁻¹ aufweisen.^[9f]

Der zweite Typ poröser organischer Materialien besteht aus diskreten Molekülen, die sich über bestimmte supramolekulare Wechselwirkungen im Kristall anordnen und dabei definierte Poren bilden.^[10] Kürzlich wurde gezeigt, dass solche Kristalle über vielversprechende Eigenschaften im Hinblick auf spezifische Oberflächen und selektive Gasadsorptionen verfügen.^[11] Eines der ersten Beispiele für einen porösen Kristall aus einer niedermolekularen Verbindung, der seine Kanalstruktur auch nach dem Entfernen eingeschlossener Gastmoleküle beibehält, ist Tris(o-phenylendioxy)cyclophosphazen (TPP).^[11a-c] TPP adsorbiert CO₂ und Methan sogar unter Umgebungsbedingungen (ca. 4 bzw. 0.6 Gew.-% bei 800 mbar und 298 K).^[11b] McKeown und Mitarbeiter haben einen weiteren porösen Kristall durch eine systematische Suche in der Kristallstrukturdatenbank in Cambridge (CSD) ausfindig gemacht: 3,3',4,4'-Tetra(trimethylsilylethynyl)biphenyl (TTEB)^[11d] hat eine größere BET-Oberfläche (278 m² g⁻¹) als TPP und adsorbiert 0.8 Gew.-% Wasserstoff bei 10 bar und 77 K.

Die präzise Voraussage der Anordnung kleiner Moleküle in der kristallinen Phase ist eine der größten Herausforderungen beim „Kristall-Engineering“. Deshalb ist es sinnvoller, organische Verbindungen zu konstruieren, die formtreue Spalten oder Hohlräume mit einem hohen intrinsischen molekularen freien Volumen aufweisen.^[12] Zum Beispiel zeigten Metall-Salphen-Derivate eines starren Triptycens BET-Oberflächen bis 499 m² g⁻¹.^[13] Cucurbiturile und Calix[4]aren-Derivate wurden als Speichermaterialien für verschiedene Gase untersucht, darunter z. B. Methan, Wasserstoff, CO₂ und Acetylen.^[14]

Formtreue organische Käfigverbindungen mit definierten Hohlräumen beinhalten a priori intrinsische Volumina,^[15] was diese Verbindungen zu idealen Kandidaten für die Konstruktion von Materialien mit definierten Poren macht. In dieser Hinsicht wurden bisher nur einige wenige Verbindungen studiert. Beispielsweise zeigten Atwood und Mitarbeiter, dass eine organische Käfigverbindung namens „Noria“^[16] auch als amorphes Material beachtliche Gasmengen adsorbiert. Die gemessene BET-Oberfläche (350 m² g⁻¹) und das gemessene Porenvolumen (0.13 cm³ g⁻¹) sind relativ klein, doch die Verbindung nimmt bevorzugt CO₂ statt N₂ auf (2.5 mmol g⁻¹ bei 30 bar und 298 K).^[17] Zhang et al. synthetisierten die Käfigverbindung ZC, die Kristalle mit eindimensionalen Kanälen bildet. Auch ZC adsorbiert CO₂ (0.2 mmol g⁻¹ bei 1 bar und 298 K) bevorzugt gegenüber N₂.^[18] Cooper et al. zeigten in einer detaillierten Studie den Einfluss der peripheren Seitenketten kleiner organischer Käfigmoleküle (CC1–CC3) auf die Anordnung im Kristall. Je nach Seitenketten wurden BET-Oberflächen bis 624 m² g⁻¹ erreicht. Ebenso zeigten die Materialien gute Eigenschaften bei der Adsorption verschiedener Gase (z. B. adsorbiert CC2 3.0 mmol CO₂ pro Gramm bei 273 K und 1 bar).^[19]

Kürzlich erhielten wir die funktionalisierte adamantoide Käfigverbindung **3** in einer Eintopfsynthese aus dem Triamin

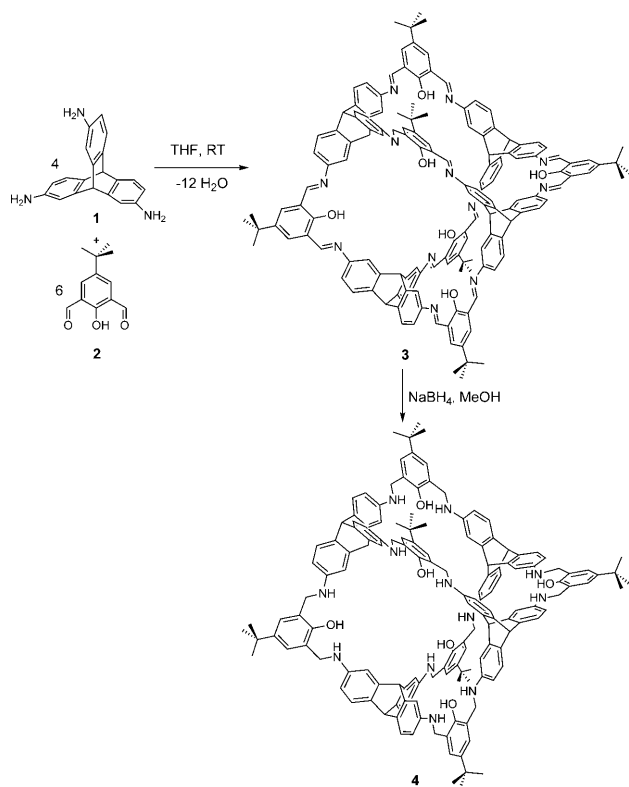
[*] Dr. M. Mastalerz, Dipl.-Chem. M. W. Schneider
Institut für Organische Chemie II & Neue Materialien
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-50-22840
E-Mail: michael.mastalerz@uni-ulm.de

Prof. Dr. I. M. Oppel
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)
Dr. O. Presly
Agilent Technologies, Yarnton (Großbritannien)

[**] Wir danken C. Eggers für die Gasadsorptionsmessungen, S. Blesing für die Aufnahme der PXRD-Spektren (beide Institut für Anorganische Chemie I, Universität Ulm) und H. Sievers von Quantachrome GmbH (Deutschland) für hilfreiche Diskussionen. Wir bedanken uns bei G. Weber (Organische Chemie III, Universität Ulm) für die Durchführung der TGA-Messungen. Des Weiteren danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt MA4061/4-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung sowie der Solvay Fluorochemicals GmbH für eine Chemikalienspende.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005301> zu finden.

1 und dem Salicylbisaldehyd **2** (58 % Ausbeute; Schema 1).^[20] Die Iminbindungen können mit Natriumborhydrid reduziert werden, was zu der Käfigverbindung **4** führt. Eine genauere Betrachtung eines AM1-optimierten Modells der Käfigverbindung **3** offenbart, dass die ins Käfiginnere ragenden Hydroxygruppen ein regelmäßiges Oktaeder mit einem geschätzten Volumen von 678 Å³ bilden. Der für den Hohlraum in der Käfigverbindung **3** berechnete Wert übersteigt die Werte für CC1–CC3 und Noria, was uns dazu bewegte, die Porosität, die spezifische Oberfläche und das Gassorptionsverhalten unserer Käfigverbindungen zu untersuchen.



Schema 1. Synthese der Käfigverbindungen **3** und **4**.^[20]

Durch langsames Abkühlen einer 100 °C heißen gesättigten DMSO-Lösung wurden von der Verbindung **3** rote Kristalle erhalten, die aber sofort zerbrachen, sobald sie der Mutterlauge entnommen wurden (siehe Abbildungen S1 und S2). Die Kristalle brechen auch innerhalb weniger Minuten, wenn sie in einer Perfluoralkan-Matrix mit einem Stickstoffstrom abgekühlt werden. Dies ist bereits ein Hinweis, dass erhebliche Mengen schwach gebundener Lösungsmittelmoleküle in den Hohlräumen des Kristallgitters vorhanden sind. Die hohe Beweglichkeit und Verdampfbarkeit der eingelagerten Lösungsmittelmoleküle wurden auch durch thermogravimetrische Analyse (TGA, siehe Abbildung S3) bestätigt: Frisch hergestellte Kristalle, die unter Anlegen eines schwachen Vakuums abfiltriert wurden, zeigten beim Aufheizen auf 200 °C einen Masseverlust von ca. 22 %. Dies entspricht ca. acht Molekülen DMSO pro Käfigmolekül.^[21]

Obwohl die Kristalle schnell zerfielen, waren wir in der Lage, in einem sehr kurzen Zeitraum mithilfe eines hoch-

empfindlichen Detektors einen Röntgenbeugungsdatensatz aufzunehmen, der ausreichend zur Strukturlösung war.^[22] Die trigonale Elementarzelle ($a = b = 29.149(3)$, $c = 58.518(5)$ Å, $V = 43060(7)$ Å³, Raumgruppe $R\bar{3}$) enthält sechs Käfigmoleküle. Jedes Molekül ist auf einer dreizähligen Achse lokalisiert, sodass nur ein Drittel von **3** in der asymmetrischen Einheit gefunden wird (Abbildung 1). Auch wenn nur eine Auflösung von etwa 1 Å erreicht wurde, kann man in Anbe-

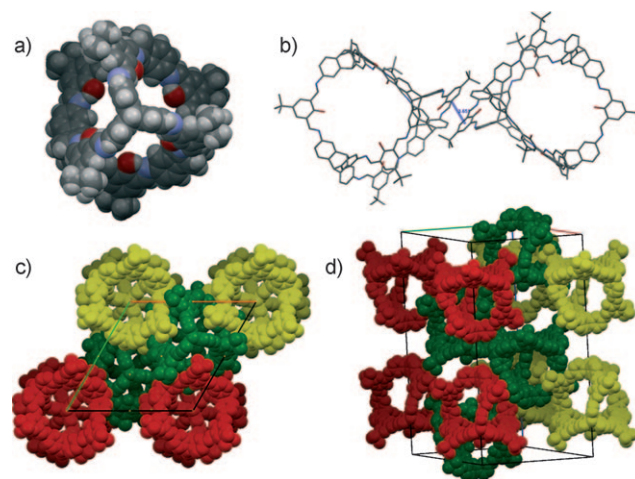


Abbildung 1. Kristallstruktur der Käfigverbindung **3**: a) ein einzelnes Molekül entlang der kristallographischen c -Achse (grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff); b) Anordnung zweier benachbarter Moleküle über π - π -Stapelung; c) und d) Packung der Käfigmoleküle in der Elementarzelle. In b)–d) sind die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen.

tracht der erhaltenen R -Werte ($R1 = 0.3603$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.7525$) davon ausgehen, dass die Konnektivitäten so sind wie gezeigt. Aufgrund der großen Menge ungeordneter Lösungsmittelmoleküle und der daraus resultierenden schwachen Streuung der Kristalle von **3** haben wir die Daten mit der SQUEEZE-Routinefunktion in PLATON^[23] korrigiert. Dabei wurden 8477 Elektronen in 29150 Å³ gefunden, was bedeutet, dass die Elementarzelle zu ungefähr 67.7 % mit ungeordneten Lösungsmittelmolekülen gefüllt ist. Anschließend waren wir in der Lage, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop zu verfeinern, was sich in den R -Werten bemerkbar macht ($R1 = 0.0585$ und $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1642$).^[22] Jedes Käfigmolekül ist C_3 -symmetrisch und kann als regelmäßiges Tetraeder angesehen werden, in dem drei benachbarte Kanten um 32° um die gemeinsame Ecke verdreht sind (Abbildung 1 a). Im kristallinen Zustand können zwei Arten von Iminbindungen unterschieden werden; eine bildet einen sechsgliedrigen Ring, der durch eine Wasserstoffbrücke geschlossen wird, die andere nicht.^[24] Die Hydroxygruppen sind ins Innere des Hohlräume gerichtet und bilden ein leicht verzerrtes Oktaeder mit einer mittleren Kantenlänge $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 10.53$ Å und einem Volumen von ca. 550 Å³. Die Käfige ordnen sich über π - π -Wechselwirkungen der Phenoleinheiten an. Diese sind coplanar zueinander angeordnet mit einem Abstand von 3.65 Å, der typisch ist für π - π -Wechselwirkungen (Abbildung 1 b). Zusätzlich werden die Aggregate

durch schwache Wechselwirkungen der phenolischen Hydroxygruppen mit den Protonen der *tert*-Butyl-Einheiten benachbarter Käfigmoleküle stabilisiert ($d(\text{OH}\cdots\text{H}^{\text{Bu}}) = 2.26 \text{ \AA}$). Durch die Anordnung von acht benachbarten Käfigmolekülen entstehen weitere Hohlräume mit einem Durchmesser von ca. 22.3 \AA . Alle Hohlräume sind in allen drei Raumrichtungen miteinander verbunden, sodass ein poröses Netzwerk resultiert (Abbildung 1 c und 1 d). Die berechnete Dichte des Netzwerks, nach Abzug verbliebener Elektronendichte der Lösungsmittelmoleküle, ist mit 0.51 g cm^{-3} sehr niedrig für einen Festkörper, was wiederum ein Hinweis auf die große Oberfläche des Materials ist.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM) der Kristalle belegen den raschen Zerfall zu einem mikrokristallinen Pulver (Abbildung S2). MALDI-TOF-Massen-, ^1H -NMR- und IR-Spektren einer bei 200°C und $6 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ mehrere Stunden getrockneten Probe zeigten keine Unterschiede zum unbehandelten Material, was die Stabilität der Verbindung bestätigt.

Die in THF synthetisierte Käfigverbindung **3** ist ebenfalls mikrokristallin, auch wenn das Röntgen-Pulverdiffraktogramm (PXRD) andere Reflexe zeigt, als aus der Einkristallstrukturanalyse für ein entsprechendes PXRD abgeleitet werden können. Eventuell handelt es sich bei der frisch synthetisierten Verbindung um ein thermodynamisch stabiles Polymorph, wohingegen die Kristalle aus DMSO ein kinetisch bevorzugtes Polymorph sein könnten.

Eine TGA der frisch synthetisierten Käfigverbindung **3** zeigt beim Erhitzen keinen Masseverlust bis 450°C (siehe die Hintergrundinformationen). Wir bestimmten die Stickstoffadsorption bei 77 K durch eine Probe, die zuvor 3 h bei 200°C und $6 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ behandelt worden war (Abbildung 2). Die Isotherme kann am besten als Hybrid einer Typ-I-Isotherme (typisch für mikroporöse Materialien) und eines kleinen Anteils einer Typ-II-Isotherme angesehen werden.^[25] Die *t*-Plot-Analyse der Messung offenbarte einen Beitrag der Mikroporen an der Gesamtoberfläche von 80% . Die berechneten Werte für die spezifische Oberfläche des Materials (Langmuir: $1566 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, BET: $1375 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sind unseres Wissens die größten, die bisher für ein Material berichtet wurden, das aus diskreten organischen Molekülen besteht; sie übertreffen sogar die des diskreten Metall-organischen Polyeders MOP-28 (Langmuir: $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, BET: $919 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).^[26] Des Weiteren sind die Werte höher als für die meisten konju-

gierten mikroporösen Polymere (CMPs)^[9] und vergleichbar mit Ergebnissen für COF-8,^[6d] COF-300^[7a] oder SNW-1.^[7b] Eine Mikroporenanalyse ergibt eine Porenverteilung mit einem Maximum bei 8.8 \AA (Horvath-Kawazoe-Modell, siehe Abbildung S14), was in guter Übereinstimmung ist mit der anhand des AM1-Modells geschätzten Porengröße und mit dem Durchmesser des Käfighohlraums, der durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Das Mikroporenvolumen beträgt $0.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Ein Vergleich der IR- und ^1H -NMR-Spektren sowie der Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Materials, das bei $6.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ mehrere Stunden auf 200°C erhitzt wurde, mit denen des frisch synthetisierten Materials zeigt, dass diese identisch sind. Dies verdeutlicht wiederum die thermische Stabilität des mikrokristallinen Materials. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass eine im Schraubdeckelgläschen an Luft gelagerte, zwei Jahre alte Probe der ersten Käfigverbindung **3** keinerlei Zersetzung oder Alterung zeigte, was durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie, ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie belegt wurde.

Die Verbindung **3** enthält polare funktionelle Gruppen im Hohlraum, die bei der selektiven Gasadsorption von Vorteil sein könnten. Erste Experimente wurden mit H_2 , CO_2 und Methan als Adsorbate durchgeführt (Abbildung 3). **3** adsorbiert 5.6 mmol H_2 pro Gramm bei 77 K und 1 bar , was $1.1 \text{ Gew.}\%$ entspricht. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Aufnahme von H_2 durch die Käfigverbindungen CC2 und CC3, die Cooper et al. kürzlich vorgestellt haben (siehe Tabelle 1),^[19] und höher als für die porösen TTEB-Kristalle, wo die Daten sogar bei höherem Druck ermittelt wurden (3.9 mmol g^{-1} bei 77 K und 10 bar).^[11d] Für CO_2 maßen wir eine Adsorption von 2.1 mmol g^{-1} bei 273 K und 1 bar , was $9.4 \text{ Gew.}\%$ entspricht. Dieser Wert ist wieder vergleichbar mit denen für CC2 und CC3 und übersteigt die Aufnahmekapazität des kürzlich vorgestellten Iminkäfigs ZC der Gruppe von Zhang ungefähr um den Faktor zehn (Tabelle 1).^[18]

Bei 273 K und 1 bar wurde nur 0.6 mmol g^{-1} ($0.98 \text{ Gew.}\%$) des weniger polaren Methans adsorbiert, bedeutend weniger als in CC2 (1.13 mmol g^{-1}) und CC3 (1.53 mmol g^{-1}). Wichtiger als die absoluten Werte ist die gute Selektivität für CO_2 im Vergleich zu Methan. Natürliches Erdgas enthält neben Methan ungefähr 40% CO_2 und N_2 , die vor der Verbrennung idealerweise entfernt werden sollten.^[4d] Prinzipiell ließe sich die Käfigverbindung **3** nutzen, um CO_2 aus natür-

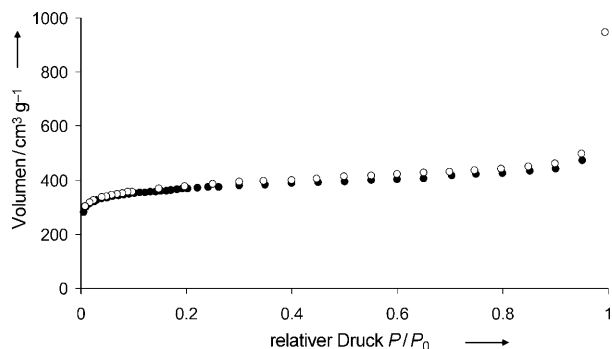


Abbildung 2. Adsorptions- (●) und Desorptionsisothermen (○) für N_2 in **3** bei 77 K .

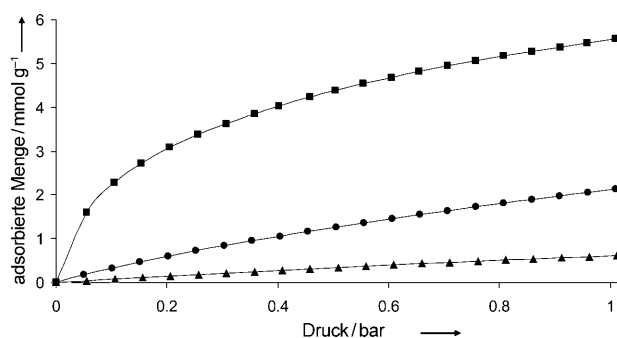


Abbildung 3. Adsorptionsisothermen von **3** für H_2 (■, 77 K), CO_2 (●, 273 K) und CH_4 (▲, 273 K).

Tabelle 1: Vergleich von spezifischer Oberfläche (SO), Mikroporenvolumen (V_{Mikro}) und Gasadsorptionen für ausgesuchte Materialien, die aus diskreten organischen Molekülen bestehen.

Verbindung	SO _{Langmuir} [m ² g ⁻¹]	SO _{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ g ⁻¹] N ₂ , $P/P_0 \approx 1$	CO ₂ [mmol g ⁻¹] bei 1 bar, 273 K	CH ₄ [mmol g ⁻¹] bei 1 bar, 273 K	H ₂ [mmol g ⁻¹] bei 1 bar, 77 K
3	1566	1377	0.42	2.1	0.61	5.6
CC2 ^[19]	600	533	0.26	3.0	1.13	5.9
CC3 ^[19]	730	624	0.28	2.5	1.53	5.0
ZC ^[18]	— ^[a]	— ^[a]	— ^[a]	0.2 ^[b]	— ^[a]	— ^[a]
Noria ^[17]	— ^[a]	350	0.13	2.5 ^[c]	— ^[a]	— ^[a]
TTEB ^[11a]	— ^[a]	278	0.16	— ^[a]	— ^[a]	3.9 ^[d]

[a] Nicht erwähnt. [b] Bei 298 K. [c] Bei 30 bar und 298 K. [d] Bei 10 bar.

lichem Erdgas zu entfernen und so Methan anzureichern. Die höhere CO₂/CH₄-Selektivität (10:1 w/w) im Vergleich zu ähnlichen Systemen kann möglicherweise auf die polaren Hydroxygruppen zurückgeführt werden, die ins Innere der Hohlräume ragen. Diese Annahme wird zurzeit durch weitere Experimente geprüft, indem das Innere der Käfigverbindungen durch diverse Derivatisierungen der Hydroxygruppen funktionalisiert wird.

Wir haben auch das Adsorptionsverhalten der Käfigverbindung **4** untersucht, in der die Iminbindungen zu Aminbindungen reduziert sind. Weil die Verbindung weniger temperaturstabil ist, führten wir die Stickstoffsorptions- und BET-Messungen zur Oberflächenbestimmung an einer Probe durch, die sechs Stunden bei 80 °C im Vakuum getrocknet worden war. Für verschiedene Proben betrug die spezifische Oberfläche weniger als 1 m² g⁻¹, was offenbart, dass die flexiblere Käfigstruktur **4** im Festkörper kollabieren kann und somit die Einlagerung von Gasen verhindert wird. Dies zeigt auch, dass eine formtreue starre Struktur möglicherweise für die Gasaufnahme besser geeignet ist.

Die Verbindung **3** hat die größte spezifische Oberfläche, die bisher für ein Material beschrieben wurde, das nur aus diskreten organischen Molekülen besteht. Der Wert von 1566 m² g⁻¹ ist vergleichbar mit denjenigen für ausgedehnte Netzwerke wie CMPs^[9] oder COFs.^[6] Das Material adsorbiert 9.4 und 0.98 Gew.-% Methan, was einer CO₂/CH₄-Selektivität von 10:1 (w/w) entspricht. Vermutlich wird die Selektivität durch in die Hohlräume ragende funktionelle Gruppen beeinflusst. Der Einfluss des Käfiginneren auf die Gassorptionseigenschaften wird zurzeit von uns im Detail untersucht. Des Weiteren synthetisieren wir Käfigverbindungen mit verschiedenen Substituenten in der Peripherie, um deren Packungsverhalten und die daraus resultierende Porosität zu studieren.^[19]

Eingegangen am 25. August 2010

Online veröffentlicht am 25. November 2010

Stichwörter: Adsorption · Gasspeicherung · Käfigverbindungen · Mikroporöse Materialien · Schiff-Basen

[1] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163–5176.[2] C. Baerlocher, L. B. McCusker, <http://www.iza-structure.org/databases/>.[3] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; b) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.[4] a) R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5044–5059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966–4981; b) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504; c) L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314; d) D. M. D'Allessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6194–6219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082.[5] a) R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7042–7045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909–6912; b) L. Chen, Y. Yang, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9138–9143; c) H. J. Mackintosh, P. M. Budd, N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 573–578.[6] a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170; b) R. W. Tilford, R. Gemmil, H.-C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296–5301; c) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272; d) A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914–12915; Übersichten: e) M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445–447; f) K. Severin, *Dalton Trans.* **2009**, 5254–5264.[7] a) F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570–4571; b) M. G. Schwab, B. Fassbender, H. W. Spiess, A. Thomas, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7216–7217.[8] a) P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3499–3502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453; b) P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333–13337; c) P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426–4429; d) H. Ren, T. Ben, E. S. Wang, X. F. Jing, M. Xue, B. B. Liu, Y. Cui, S. L. Qiu, G. S. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, *46*, 291–293.[9] a) C. Weder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 456–458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 448–450; b) J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8728–8732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574–8578; c) J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710–7720; d) R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809–8816; e) J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426–4429; f) T. Ben, H. Rao, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qui, G. Zhu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621–9624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460.[10] a) N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, DOI: 10.1039/c0m01867h; b) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915–920.

- [11] a) P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersmann, J. W. Logan, A. Pines, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2807–2810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2695–2698; b) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1850–1854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1816–1820; c) G. Couderc, T. Hetzsch, N. R. Behrnd, K. Krämer, J. Hulliger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 170–175; d) K. J. Msayib, D. Book, P. M. Budd, N. Chaukura, K. D. M. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. E. Warren, M. Xu, N. B. McKeown, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3323–3327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3273–3277.
- [12] a) T. M. Long, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 601–604; b) N. T. Tsui, A. J. Paraskos, L. Torun, T. M. Swager, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3350–3357.
- [13] J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11824–11828.
- [14] Beispiele: a) S. Lim, H. Kim, N. Selvapalam, K. J. Kim, S. J. Cho, G. Seo, K. Kim, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3400–3403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3352–3355; b) P. K. Thallapally, B. P. McGrail, J. L. Atwood, C. Gaeta, C. Tedesco, P. Neri, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3355–3357.
- [15] Übersichten: a) M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053. Ausgewählte aktuelle Beispiele: b) D. Xu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7520–7521; c) X. Liu, Y. Liu, G. Li, R. Warmuth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 915–918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 901–904; d) X. Liu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14120–14127; e) Y. Liu, X. Liu, R. Warmuth, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8953–8959; f) P. Skowronek, J. Gawronski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4755–4758; g) O. Francesconi, A. Ienco, G. Moneti, C. Nativi, S. Roelens, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6845–6848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6693–6696; h) M. Aranuchalam, I. Ravikumar, P. Ghosh, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9144–9147; i) P. Mateus, R. Delgado, P. Brandão, V. Félix, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8638–8646; j) X.-N. Xu, L. Wang, G.-T. Wang, J.-B. Lin, G.-Y. Li, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5763–5774; k) N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1874–1878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1848–1852; l) B. İçli, N. Christinat, J. Tönnemann, C. Schüttler, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3154–3155; m) A. Granzhan, T. Riis-Johannessen, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2010**, *121*, 5647–5650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5515–5518; n) M. Hutin, G. Bernardinelli, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4585–4593; o) T. Hasell, X. Wu, J. T. A. Jones, J. Basca, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 750–755.
- [16] H. Kudo, R. Hyashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, T. Nishikubo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8116–8120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7948–7952.
- [17] J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5600–5603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5492–5495.
- [18] Y. Jin, B. A. Voss, R. D. Noble, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6492–6495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6348–6351.
- [19] T. Tozawa, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973–978.
- [20] M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756–4758.
- [21] Im ¹H-NMR-Spektrum von an der Luft getrockneter Verbindung **3** wurden vier THF-Moleküle pro Käfigmolekül gefunden, die möglicherweise im Hohlraum der Käfigverbindung eingelagert sind.
- [22] Daten wurden auf einem Oxford-Diffraction-SuperNova-Atlas-DualSystem mit einer Cu-Mikrofokusquelle und fokussierender Mehrschichtspiegeloptik gesammelt. Die Struktur wurde mithilfe von Direkten Methoden gelöst und durch Kleinste-Quadrat-Anpassung (gegen die volle Matrix) an F^2 verfeinert (SHELXTL-97).^[27] Alle Nichtwasserstoffatome wurden unter Verwendung anisotroper thermischer Parameter verfeinert. Kristallstrukturdaten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-789520 hinterlegt und können kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden. Daten für **3a**: $T = 120(2)$ K, $C_{152}H_{128}N_{12}O_6$, $M = 2218.66$, trigonale Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 29.149(3)$ Å, $c = 58.518(5)$ Å, $V = 43060(7)$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.513$ g cm⁻³, $\mu = 0.246$ mm⁻¹, $3.03^\circ < \theta < 62.14^\circ$, 49155 gemessene und 14857 unabhängige Reflexe [$R(\text{int}) = 0.0454$], Zahl der Daten/Parameter 14857/517, $\text{GOF} = 0.866$, resultierender $R[I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0585$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1642$; min./max. Restelektronendichte 0.131/–0.192 e Å⁻³.
- [23] a) P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194; b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148.
- [24] P. M. Dominiak, E. Grech, G. Barr, S. Teat, P. Mallinson, K. Woźniak, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 963–970.
- [25] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouqu  rol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [26] a) D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214–5225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136–5147; MOP-28; b) Z. Ni, A. Yassar, T. Antoun, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12752–12753.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXTL-97, Universität Göttingen, **1997**.