

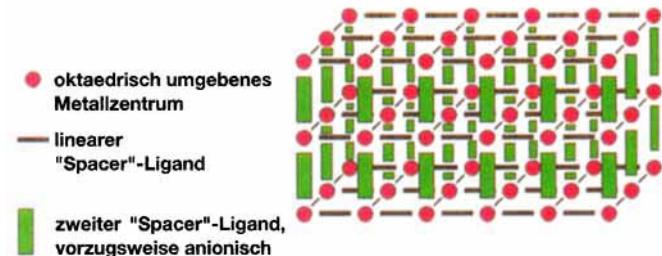
- [1] a) A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 849; b) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L. Dloczik, C. Menke, J. Meyer, R. Rohlfing, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 599. Das zugrunde liegende Prinzip besteht darin, hoch negativ geladene Fragmente in der Reaktionslösung zu generieren (z.B. durch Substitution von  $\{MoO\}^{4+}$  durch  $\{MoNO\}^{3+}$  oder  $Mo^{VI}$  durch  $V^{IV}$  sowie durch Reduktion), die durch eine hohe Hydratationsenthalpie stabilisiert werden. Letztere bewirkt, daß die Bildung und Kristallisation von Verbindungen mit typischen Festkörperstrukturen durch weitere Kondensationen – d.h. durch die Operation der Translationssymmetrie – verhindert wird und in der Lösung molekulare Wachstumsprozesse stattfinden können.
- [2] 4: Raumgruppe  $C2/m$ ;  $a = 4790.2(8)$ ,  $b = 4760.2(8)$ ,  $c = 2100.2(3)$  pm,  $\beta = 110.26(1)^{\circ}$ ,  $V = 44926(12) \times 10^6$  pm $^3$ , ( $\mu = 21.9$  cm $^{-1}$ );  $Z = 2$ ; Lösung mit Direkten Methoden,  $R = 0.098$  für 16431 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ); Siemens-R3m/V-Diffraktometer, Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit wurden die blauschwarzen, rautenförmigen Kristalle aus der Mutterlauge in Siliconöl eingebettet und die Messung bei  $-85^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Da das Kationengitter teilweise fehlgeordnet ist, ist es nicht möglich, allein aus röntgenographischen Daten zwischen H $_2$ O- und NH $_4^+$ -Zentren zu unterscheiden. Die Gesamtzahl der für diese beiden Gruppen gefundenen Gitterpositionen beträgt ca. 320 pro Formeleinheit, wobei jedoch davon ausgegangen werden muß, daß einige Einheiten so fehlgeordnet sind, daß sie durch Differenz-Fourier-Synthesen nicht detektierbar sind. So konnten z.B. in der Nähe des Clusterschwerpunktes – d.h. des Hohlraums – keine Gitterpositionen lokalisiert und verfeinert werden. Modellrechnungen ergaben, daß 50–70 weitere Positionen, die von H $_2$ O-Einheiten besetzt werden können, vorhanden sind. Elementaranalysen, Redoxtitrationen sowie die Bestimmung des NH $_4^+$ -Gehalts nach Kjeldahl führten zu der angegebenen Formel mit 375 H $_2$ O- bzw. NH $_4^+$ -Gruppen pro Formeleinheit. Aufgrund der sehr charakteristischen Bindungsvalenzsummen können die Protonierungspositionen zweifelsfrei lokalisiert werden. Die errechneten Werte liegen für die 70 zweifach protonierten Sauerstoffatome zwischen 0.15 und 0.45, für die 28 einfach protonierten hingegen zwischen 1.1 und 1.3. Dies entspricht unseren Erfahrungswerten von zahlreichen anderen relevanten Clusteranionen. Weiterhin zeigen signifikant erniedrigte Bindungsvalenzsummen (Mittelwert 5.66) für 70 keine H $_2$ O-Liganden tragende Mo-Atome, die in der Äquatorebene und oberhalb und unterhalb derselben auf der Peripherie des reisenförmigen Anions liegen, daß die 4d-Elektronen („Mo $V$ -Zentren“) ohne Berücksichtigung der  $\{Mo(NO)\}^{3+}$ -Einheiten) überwiegend hier lokalisiert sind. Dies korreliert mit dem aus der Formel hervorgehenden Reduktionsgrad, der auch durch manganometrische Redoxtitration ermittelt wurde (vgl. Lit. [1]). (Berechnung der Bindungsvalenzsummen nach I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1). Ein Teil der  $\{Mo(O_{br})_3(O_{term})_2(H_2O)\}$ - und der  $\{Mo(O_{br})_4(O_{term})(H_2O)\}$ -Oktaeder (br = verbrückend, term = terminal) ist in der Weise fehlgeordnet, daß zueinander transständige O $_{term}$ - bzw. H $_2$ O-Liganden ihre Positionen tauschen (durch jeweils zwei Mo-Positionen mit scheinbaren Abständen zwischen 0.7 und 0.8 Å in den einzelnen Oktaedern eindeutig feststellbar). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59058 angefordert werden.
- [3] Charakterisierung von 4: IR (KBr, unter Argon, einige charakteristische Banden):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1610$  (m, br,  $\delta_{as}(H_2O)$  und  $\nu(NO)$ ), 1407 (m,  $\delta_{as}(NH_4^+)$ ), 967 (m), 905 (m) ( $\nu(Mo=O)$ ), 812 (sh) 740 (s), 636 (s), 551 (s). Charakteristische Banden im Raman-Spektrum (Festkörper/ $\lambda_c = 1064$  nm):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 806$  (s), 536 (s), 462 (s), 326 (s), 221 (s). Vis/NIR (in H $_2$ O):  $\lambda[\text{nm}] (\epsilon_M[10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]) = 750$  (1.7, IVCT), 1080 (1.3, IVCT).
- [4] Die für das Vorliegen einer  $D_{7h}$ -Symmetrie erforderlichen Bedingungen werden annähert nur für die Mo-Atome erfüllt. Abweichungen beobachtet man in erster Linie für die O $_{term}$ - und H $_2$ O-Liganden der  $\{MoO_2(H_2O)(\mu_2-O)MoO_2(H_2O)\}$ -Einheiten, die sich durch Spiegelung an den Diederebenen nicht ineinander überführen lassen.
- [5] Über bemerkenswerte Vorgänge bei der Keimbildung im Falle von Ionenkristallen mit „Riesen-Ionen“ soll nach eingehender Untersuchung an anderer Stelle berichtet werden. Der relevante stochastische Prozeß führt im vorliegenden Fall außer zu „großen“ Kristallen auch zu nahezu nichtkristallinen Substanzanteilen oder zu solchen mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad, wobei deren Pulverdiagramm der Einhüllenden des aus Einkristalldaten berechneten entspricht. Die Raman-, IR-, UV/Vis/NIR-Spektren und die Analysen sind für alle Anteile identisch.

## Poröse Festkörper nach Plan: [Zn(4,4'-bpy) $_2$ (SiF $_6$ )] $_n$ · x DMF, ein Koordinationspolymer mit großen quadratischen Kanälen\*\*

S. Subramanian\* und Michael J. Zaworotko\*

In den letzten Jahren konnte eine Reihe von ein-, zwei- und dreidimensionalen polymeren Verbindungen durch Kristall-Engineering gezielt hergestellt werden<sup>[1]</sup>. Von besonderem Interesse im Hinblick auf Einschlüsseverbindungen sind dabei zwei- und dreidimensionale Koordinationspolymere, deren Porengrößen und -typen prinzipiell spezifisch einstellbar sind. Es gibt bereits Verbindungen, die als Beispiele für quadratische, zweidimensionale<sup>[2]</sup> oder hexagonale/wabenförmige Netze<sup>[3]</sup> eingestuft werden können. Sie werden von Metall-Ionen, die bevorzugt quadratisch-planar bzw. trigonal koordiniert vorliegen, mit linearen difunktionellen Liganden wie 4,4'-Bipyridin oder Pyrazin gebildet. Weiterhin existieren dreidimensionale, diamantartige Koordinationspolymere, die auf tetraedrischer oder S $_4$ -Koordination beruhen und entweder durch gerichtete kovalente Bindungen oder durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden<sup>[4]</sup>. Dagegen sind einfache dreidimensionale Polymere mit oktaedrisch umgebenen Metallzentren erstaunlich wenig erforscht<sup>[5]</sup>, obschon diese Koordinationsgeometrie allgegenwärtig ist. Tatsächlich kennt man unseres Wissens nur  $\mu$ -Cyano-Polymeren wie Fe $^{III}_4$ [Fe $^{II}(\text{CN})_6$ ] $_3$  (Berliner Blau)<sup>[6]</sup>, das schlecht charakterisierte [Cd(CN) $_2$ (chinoxalin)] $^{[7]}$  und das aus drei sich durchdringenden Komponenten bestehende [Cd(pyrazin){Ag $_2$ (CN) $_3$ } {Ag(CN) $_2$ }] $^{[8]}$  mit einer derartigen Struktur<sup>[9a]</sup>. Kürzlich konnte auch ein Koordinationspolymer aus Silber-Ionen und Pyrazin synthetisiert und strukturell analysiert werden<sup>[9b]</sup>. Wir berichten hier über eine potentiell allgemein anwendbare Strategie zur Synthese solcher Polymere.

In Schema 1 ist dargestellt, wie die Verknüpfung kationischer quadratischer Netze durch passende lineare difunktionelle anionische Liganden zu neutralen porösen Polymeren mit oktaedrisch umgebenen Metallzentren führen kann und wie sich dabei die Porengröße durch die Länge, das Volumen und den chemischen Typ des anionischen Liganden einstellen lassen sollte. Der



Schema 1. Aufbau eines dreidimensionalen Koordinationspolymers aus oktaedrisch koordinierenden Metallzentren und linearen Liganden.

[\*] Prof. Dr. M. J. Zaworotko

Department of Chemistry, Saint Mary's University  
Halifax, Nova Scotia, B3H 3C3 (Kanada)

Telefax: Int. + 902 420 5261

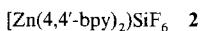
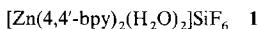
E-mail: mzaworot@science.smmarys.ca

Dr. S. Subramanian

Department of Chemistry, Sir Wilfred Grenfell College  
Memorial University of Newfoundland  
Corner Brook, Newfoundland, A2H 6P9 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der N. S. E. R. C. (Kanada) und von der Environmental Science and Technology Alliance Canada gefördert. – bpy = Bipyridyl, DMF = Dimethylformamid.

Zinkkomplex **1** polymerisiert unter Bildung quadratischer Baueinheiten mit 11.43 Å Kantenlänge<sup>[21]</sup>. Anders als in der Verbindung  $[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2$ , die einer Selbstdurchdringung ausweicht<sup>[22]</sup>, sind die Hohlräume in **1** mit Hexafluorosilicat-



Ionen gefüllt, die durch Wasserstoffbrücken an Wassermoleküle gebunden sind. Ebenso durchdringt ein zweites, vom ersten unabhängiges Polymernetzwerk die Hohlräume von **1**. Es schien uns, als könne eine wasserfreie Form der Verbindung **1** die in Schema 1 dargestellte hypothetische Struktur annehmen, da  $\text{SiF}_6^{2-}$ -Ionen als lineare Brücke zwischen Fragmenten, die Übergangsmetalle enthalten, fungieren können, z.B. bei  $[\text{Co}(\text{N-vinylimidazol})_4]^{2+}$ <sup>[10]</sup> oder  $[\text{Cu}(\text{5-phenylpyrazol})_4]^{2+}$ <sup>[11]</sup>. Wir synthetisierten daher die wasserfreie Form der Verbindung **1**, den Komplex **2**, und berichten hier über dessen bemerkenswerte Kristallstruktur.

Verbindung **2**·x Dimethylformamid kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4/mmm$  mit  $Z = 1$  und schließt sich um eine kristallographische  $4/mmm$ -Lage<sup>[12]</sup>. Diese Tatsache ist an und für sich bereits bemerkenswert, manifestiert diese Raumgruppe doch die maximale Punktgruppensymmetrie  $D_{4h}$ , die für Verbindungen vom Typ  $\text{MX}_4\text{Y}_2$  möglich ist. Sowohl die Raumgruppe als auch die Zelldimensionen folgen daher vollkommen logisch aus der chemischen Zusammensetzung von **2**, ja lassen sich aus ihr sogar vorhersagen. Ebenso bemerkenswert an **2** ist die Tatsache, daß keine, sich gegenseitig durchdringenden Polymere vorliegen<sup>[13]</sup>, so daß, wie in Abbildung 1 gezeigt, große quadratische Kanäle entstehen, die parallel zur kristallographischen *c*-Achse verlaufen. Wie zu erwarten war, haben diese Kanäle mit  $11.3959(11) \times 11.3959(11)$  Å nahezu dieselben Abmessungen wie jene in **1** und ihre effektive Porenöffnung ( $8 \times 8$  Å) entspricht den Öffnungsweiten großer Zeolithe<sup>[14]</sup>. Das Volumen der Kanäle beträgt ca. 50 % des Gesamtvolumens<sup>[15]</sup>. Die  $\mu\text{-SiF}_6^{2-}$ -Ionen bilden vollständig lineare Brücken, und die Zn-F-Abstände sind mit 2.082(10) Å kürzer als die M-F-Abstände in ähnlichen Verbindungen mit  $\mu\text{-SiF}_6^{2-}$ -Einheiten<sup>[10, 11]</sup>. Die Zn-N-Abstände liegen mit 2.157(8) Å im erwarteten Bereich. Daß sich in **2** nicht mehrere Polymernetze durchdringen, könnte mit der Orientierung der 4,4'-Bipyridinliganden erklärt werden (Abb. 2). Ihre Pyridinringe sind nahezu coplanar zueinander<sup>[16]</sup> sowie zur kristallographischen *ac*- bzw. *bc*-Ebene angeordnet. Ersteres ist ungewöhnlich, da diese Konformation für 4,4'-Bipyridin sterisch ungünstig ist; letzteres ist sehr wichtig, weil so Porosität und gegenseitiges Durchdringen sowohl entlang der kristallographischen *a*- als auch entlang der kristallographischen *b*-Richtung unterbunden werden. Wir erklären diese Konformation und Orientierung mit der Existenz von C—H···F-Wasserstoffbrücken zwischen den Pyridin- $\alpha$ -H-Atomen und Fluoratomen der  $\text{SiF}_6^{2-}$ -Anionen<sup>[17]</sup>.

Was die Stabilität in wässriger Lösung oder eine potentielle katalytische Aktivität angeht, kann **2** mit anderen mikroporösen Materialien nicht konkurrieren, dennoch halten wir die Verbindung aus folgenden Gründen für sehr bemerkenswert: 1) Verbindung **2** ist unseres Wissens das erste Beispiel für ein neutrales Koordinationspolymer mit oktaedrisch umgebenen Metallzentren, dessen Kanäle nicht von Gegenionen besetzt sind<sup>[18]</sup>. 2) Die Verbindung besteht aus Modulen, die – prinzipiell alle – gegen andere Synthesebausteine ausgetauscht werden können. 3) Die Strukturmerkmale der einzelnen Bausteine lassen eine Vorhersage der Kanalabmessungen zu. 4) Die Kanäle von **2** sind hydrophob. 5) Die Raumgruppe von **2** ergibt sich als

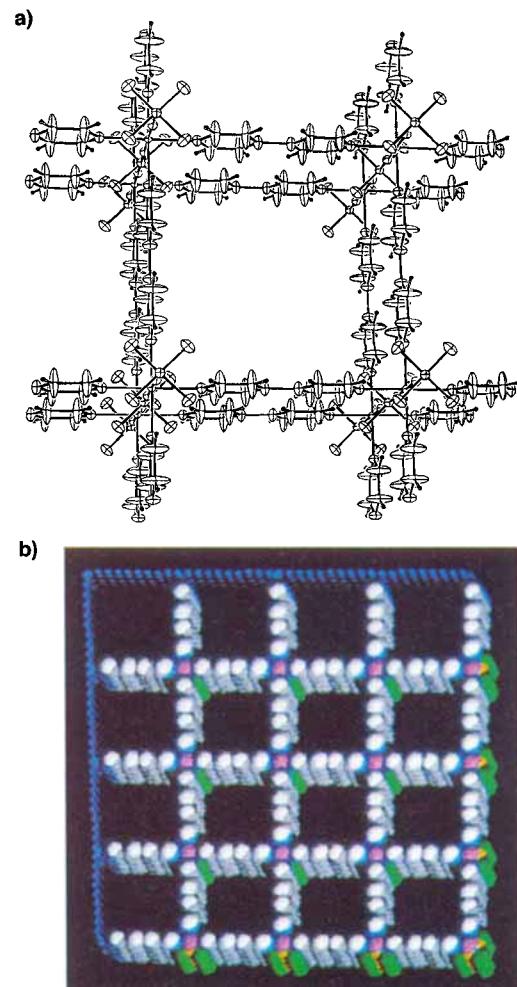


Abb. 1. ORTEP-Darstellung (a) und Kalottenmodell (b) von **2**. Aufsicht auf die *ab*-Ebene. Die quadratischen Kanäle haben dieselben Abmessungen wie die Elementarzelle ( $11.396 \times 11.396$  Å) und messen damit diagonal ca. 16 Å. Nach Abzug des van-der-Waals-Radius eines aromatischen Ringes (ca. 1.7 Å) auf beiden Seiten des Kanals erhält man mit ca.  $8 \times 8$  Å die effektive Größe der Öffnung.

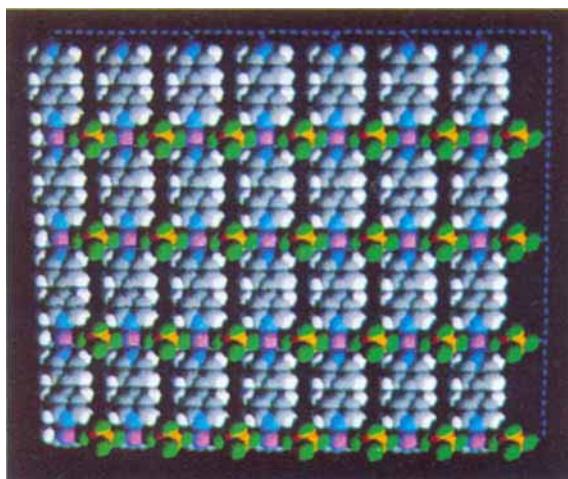


Abb. 2. Ansicht der *ac*-Ebene von **2**. Die 4,4'-Bipyridineinheiten sind in der *ac*-Ebene so aufgereiht, daß sie sowohl Porosität als auch Selbstdurchdringung in dieser Richtung verhindern. Die  $\alpha$ -H-Atome der 4,4'-Bipyridinliganden sind über Wasserstoffbrücken an die Fluoratome der  $\text{SiF}_6^{2-}$ -Anionen gebunden.

Folge der Punktgruppensymmetrie (die Struktur kann also sogar hinsichtlich der Raumgruppe als Beispiel für ein Kristall-Engineering angesehen werden).

Wir halten **2** für den Prototyp einer Verbindungsklasse mit oktaedrisch umgebenen Metallzentren und poröser Struktur und suchen derzeit nach neuen Vertretern. Ebenso gehen wir der Frage nach, ob sich hydrophobe Moleküle, die in die Poren von **2** passen, in die Verbindung einlagern lassen.

### Experimentelles

Synthese von **2**: 0.31 g (1.0 mmol)  $[Zn(OH_2)_6]SiF_6$  wurden in einer Mischung aus 25 mL 1,4-Dioxan und 25 mL Benzol suspendiert. Die Mischung wurde in einer Dean-Stark-Apparatur am Rückfluß gekocht, um Wasser azeotrop zu entfernen. Das entstandene  $ZnSiF_6$  Pulver wurde durch Zugabe von 25 mL DMF gelöst und Benzol und 1,4-Dioxan am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt. Die abgekühlte Mischung wurde mit einer Lösung aus 0.31 g (2.0 mmol) 4,4'-Bipyridin in 10 mL 1,4-Dioxan versetzt und 30 min am Rückfluß gekocht. Danach ließ man die blaßgold/gelbe Lösung abkühlen und bei Raumtemperatur 12 h lang stehen. Es kristallisierten 0.48 g farbloser Kristalle von **2**. Die Kristalle scheinen innerhalb von Minuten in ihnen enthaltenes Lösungsmittel und Kristallinität zu verlieren, wenn sie aus der Mutterlauge entfernt werden. Sie lösen sich ferner leicht in Wasser. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2985, 2872 (bpy-C-H), 1668 (DMF-C=O), 1609, 1457, 1379, 1236, 1086, 833, 770, 635  $\text{cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 30. Mai 1995 [Z8046]

**Stichworte:** Kristall-Engineering · Poröse Materialien · Wasserstoffbrücken · Zinkverbindungen

- [1] C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120; s.a. J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 107, 1555; G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, Nr. 19; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 107, Nr. 19.
- [2] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151; R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [3] L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4562.
- [4] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 284; X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119.
- [5] Wir definieren ein oktaedrisches Polymer als ein unendlich ausgedehntes dreidimensionales Gerüst, das von oktaedrisch umgebenen Metallzentren gebildet wird, die durch lineare difunktionelle Liganden miteinander verknüpft sind. Gerüste, die aus oktaedrisch und anders umgebenen Metallzentren aufgebaut sind, werden ausgeschlossen.
- [6] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2704, und dort zitierte Literatur.
- [7] B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1049.
- [8] T. Soma, H. Yuge, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **1994**, 33, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1665.
- [9] a) Clathrate vom Hoffmann-Typ enthalten zwar auch oktaedrisch umgebene Metallzentren, ihre Strukturen basieren aber auf zweidimensionalen  $\mu$ -Cyanonetzten: T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, Kap. 2, S. 29; b) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2037–2040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 107, 1895–1898.
- [10] R. A. J. Driessens, F. B. Huisbergen, W. J. Vermin, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3594.
- [11] F. S. Keij, R. A. G. deGraaff, J. H. Haasnoot, J. Reedijk, E. Pedersen, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 156, 65.
- [12] Strukturanalyse von  $2 \times x$  DMF:  $C_{20}H_{16}F_6N_4SiZn \times x$  DMF, farblose Würfel ( $0.30 \times 0.30 \times 0.40$  mm), tetragonale Raumgruppe  $P4/mmm$ ,  $a = 11.3959(11)$ ,  $c = 7.6775(9)$  Å,  $V = 997.05(15)$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho = 0.87$  Mg m $^{-3}$  (nur Koordinationspolymer) oder 1.27 Mg m $^{-3}$  (Polymer inklusive fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle). Die Datensammlung erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Die Nichtwasserstoffatome des Koordinationspolymers wurden anisotrop verfeinert. Die Lösungsmittelmoleküle konnten wegen Fehlordnung nicht vollständig aufgelöst werden. Ihre Atome wurden daher als Kohlenstoffatome behandelt und mit festgesetzten isotropen Parametern und variabler Besetzungszahl verfeinert. Für 426 Reflexe (von 569 Reflexen) mit  $I > 2.5\sigma(I)$  und 48 Parameter wurde die Struktur zu  $R = 0.063$  und  $R_w = 0.061$  verfeinert. Die Wasserstoffatome der 4,4'-Bipyridinliganden wurden auf berechnete Lagen positioniert ( $d_{C-H} = 1.00$  Å). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim

Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [13] Die Bildung von Selbsteinschlußsystemen durch Selbstdurchdringung ist dann unvermeidbar, wenn das Volumen der Hohlräume in zwei- oder dreidimensionalen Gerüststrukturen größer als 50% des Gesamtvolumens wird. Als Beispiel seien diamantartige Systeme genannt, in denen eine bis zu siebenfache Selbstdurchdringung auftritt: K. Sinzger, S. Hünig, M. Jopp, D. Bauer, W. Bietsch, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, R. K. Kremer, T. Metzenthin, R. Bau, S. I. Khan, A. Lindbaum, C. L. Lengauer, E. Tillmanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7696.
- [14] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. überarbeitete Auflage, Butterworth-Heinemann, Boston, **1992**.
- [15] Ohne Lösungsmittel beträgt die Dichte von 2 nur 0.87 Mg m $^{-3}$  im Vergleich zu 1.856 Mg m $^{-3}$  für das Dihydrat 1. Die Dichte wurde experimentell nicht bestimmt, da die Kristalle dazu neigen, schnell Lösungsmittel abzugeben.
- [16] Wie von einem Gutachter angemerkt wurde und in Abb. 1a gezeigt ist, sind die Schwingungsellipsoide der Kohlenstoffatome 2,3,5,6,2',3',5' und 6' des 4,4'-Bipyridinliganden beträchtlich verzerrt. Diese Beobachtung ist mit einer leichten Verdrehung der Pyridineinheiten und entweder statischer oder dynamischer Fehlordnung zwischen zwei Orientierungen in Einklang.
- [17] Die C—H···F und C···F Abstände, 2.342 bzw. 3.429(9) Å, liegen gut in dem für signifikante C—H···F-Wechselwirkungen erwarteten Bereich: L. Shimoni, H. L. Carroll, J. P. Glusker, M. M. Coombs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8162.
- [18] Über Verbindungen mit ähnlich großen oder größeren Poren ist kürzlich berichtet worden, aber entweder sind Kationen (T. J. McCarthy, T. A. Tanzer, M. G. Karatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1294) oder Anionen in den Poren dieser Verbindungen zwingend vorhanden (B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michall, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727).

### Synthese und Eigenschaften von Dendrimeren erster bis dritter Generation mit zwei- und dreifach verzweigenden chiralen Bausteinen\*\*

Peter Murer und Dieter Seebach\*

Professor Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen unserer Synthesen chiraler Dendrimere<sup>[1]</sup> haben wir – mit einer Ausnahme<sup>[2]</sup> – bisher nur chirale Zentralstücke und achirale Äste verwendet<sup>[2–5]</sup> (vgl. Lit.<sup>[6]</sup>). Wir berichten hier über Synthesen und Eigenschaften von Dendrimeren nuller bis dritter Generation<sup>[7]</sup> mit durchweg chiralen Bausteinen im Kern und an den Verzweigungen.

Das Vorgehen ist in unseren früheren Arbeiten skizziert<sup>[2, 5]</sup> und folgt dem für Dendrimere erstmals von Fréchet et al. begangenen Weg des konvergenten Aufbaus<sup>[8]</sup>. Für die zweifache Verästelung wird letztlich ein Benzylierungs-<sup>[9]</sup>, für die dreifache ein Hydroxybenzylierungsprodukt<sup>[10]</sup> der (R)-3-Hydroxybuttersäure eingesetzt, wobei von letzterem zwei Epimere zugänglich sind (siehe **1–3**). Für die Peripheriebausteine werden die OH-Gruppen der verzweigten Diole und Triole mit MeI verethert. Für den Aufbau der Äste wird die *tert*-Butyldiphenylsilyl-Schutzgruppe in **1–3** (R = Me) entfernt und ein benzylisches Bromid hergestellt, das dann zur Veretherung der OH-Gruppen des entsprechenden Diols oder Triols dient. Umsetzung der fertigen Astbromide mit den Triolen **4a** und **4b**<sup>[4]</sup> liefert schließlich die Dendrimere **5–7** mit nicht verlängertem bzw. **8–11** mit verlängertem Kernbaustein (Schema 1).

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. P. Murer  
Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632-1144  
E-mail: seebach@org.chem.ethz.ch

[\*\*] Teil der geplanten Dissertation von P. Murer.