

sich durch die β -CDs zieht, auf einer echten Einschlußposition im Hohlraum des Cyclodextrins.

Die Packung der β -CD-Moleküle bildet ebenfalls eine neue Form von zwei „antiparallelen“, über die Kristallsymmetrie in Beziehung stehenden, helicalen Ketten aus Monomeren in Kopf-Schwanz-Anordnung. Die β -CD-Monomere sind zwischen zwei benachbarte anorganische Schichten eingebettet (Abb. 3), wobei sich die anorganische Struktur durch die intramolekularen CD-Hohlräume windet (Abb. 5).

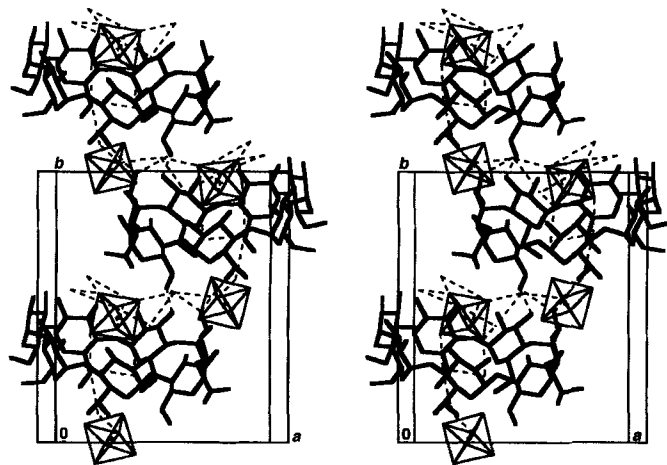


Abb. 5. Die Stereodarstellung entlang der c -Achse zeigt die Kopf-Schwanz-Kette von β -CD-Monomeren, durch deren Hohlräume sich die Kette der anorganischen Komponente zieht.

Die Grundstruktur besteht also aus zwei getrennten, miteinander verzahnten, unendlichen, helicalen Ketten, die parallel zur b -Achse verlaufen. Eine Kette besteht aus β -CD-Monomeren, die andere entspricht der anorganischen Komponente (Abb. 1 links). Die Gesamtstruktur besteht aus zwei dieser „organisch-anorganischen Ketten“ in antiparalleler Anordnung, die alternierend entlang der c -Achse angeordnet sind (Abb. 3).

Die Struktur läßt sich aus zwei Blickwinkeln beschreiben: entweder als eine neuartige Anordnung von β -CD-Monomeren, in die ein anorganisches Strukturmotiv eingefügt ist, oder als eine zwischenraumauffüllende Anordnung von β -CD innerhalb eines anorganischen Gitters.

Eingegangen am 14. Oktober 1994,
veränderte Fassung am 2. August 1995 [Z 7402]

Stichworte: Composite · Cyclodextrine · Strukturaufklärung · Wasserstoffbrücken

- [1] J. J. R. Frausko da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon, Oxford, 1991.
- [2] A. Veis, B. Sabsay, C. B. Win, *ACS Symp. Ser.* **1990**, 444, Kap. 1.
- [3] G. C. Ford, P. M. Harris, D. W. Rice, J. M. A. Smith, A. Treffy, J. L. White, *Philos. Trans. R. Soc. London B* **1984**, 304, 551.
- [4] S. J. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1–9.
- [5] W. Saenger in *Hydrogen Bonding in Biological Structures* (Hrsg.: G. A. Jeffrey, W. Saenger), Springer, Berlin, Kap. 18, S. 309–350; K. Harata, *Inclusion Comp.*, **1991**, 5, 311–344; P. Charpin, I. Nicolis, F. Villain, C. de Rango, A. W. Coleman, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 1829–1833; K. Geßler, T. Steiner, G. Koellner, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1993**, 249, 327–344.
- [6] I. Nicolis, A. W. Coleman, P. Charpin, C. de Rango, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, im Druck.

[7] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten MgCl_2/β -CD-Lösung gewonnen; kristallographische Daten: Formel $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$, $2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $3.5(\text{H}_2\text{O})$; $P2_12_12_1$, $a = 15.947(3)$, $b = 8.610(1)$, $c = 23.361(6)$ Å, $V = 6933(2)$ Å³; $Z = 4$; $R_F = 0.052$ für 6458 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Eine vollständige Beschreibung der Struktur wird an anderer Stelle erscheinen.

[8] P. A. Agron, W. R. Busing, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, 41, 8–10; K. Waizumi, H. Masuda, H. Ohtaki, K. A. Burkov, Y. Scripkin, *ibid.* **1991**, 47, 251–254; X. Solans, M. Font-Altaba, M. Aguiló, J. Solans, V. Domenech, *ibid.* **1983**, 39, 1488–1490.

Kinetische Selektion bei der templatgesteuerten Selbstorganisation von [2]Catenanen**

David B. Amabilino, Peter R. Ashton,
Lluïsa Pérez-García und J. Fraser Stoddart*

Da natürliche Systeme die Selbstorganisation^[1,2] chemischer Komponenten während ihres Wachstums und ihrer Regenerierung selektiv einsetzen, könnte es für präparativ arbeitende Chemiker eine interessante Herausforderung sein, vollkommen unnatürliche Komponenten zu schaffen, die die faszinierenden, bei der Konstruktion biologischer Systeme ablaufenden Selektionsprozesse nachahmen. Die Arbeitsgruppen um Lehn^[3,4] und Whitesides^[5] haben bereits über Verbindungen berichtet, die sich nach dem Prinzip der strengen Selbstorganisation^[1] unter thermodynamischer Kontrolle selbst organisieren. Wir haben kürzlich über die Selbstorganisation einer großen Zahl von Catenanen berichtet^[6], die aus zwei bis fünf Ringen bestehen. Diese vollkommen synthetischen Verbindungen bestehen aus makrocyclischen Polyethern mit elektronenreichen aromatischen Einheiten, die als Template^[7] bei der Bildung von tetrakationischen Cyclophanen mit elektronenarmen aromatischen Einheiten^[8] fungieren. Der Selbstorganisationsmechanismus verläuft dabei periodisch, d. h. eine kovalente Bindung wird geknüpft, und die molekulare Erkennung – das „Einfädeln“ der noch geöffneten Cyclophankette in das „Nadelöhr“ des Polyethers – schließt sich an, bevor die Bildung der zweiten kovalenten Bindung zum Ringschluß führt.

Wir beschreiben hier eine Serie konkurrierender Selbstorganisationsprozesse, in denen die Vorläufer der [2]Catenane eine gewisse Auswahlmöglichkeit bezüglich der Komponenten haben, die sie letztlich einschließen wollen. Als makrocyclische Polyether setzten wir 1,5-Dinaphtho-[38]Krone-10 (**DN38C10**)^[9] und Bis-*para*-phenylen-[34]Krone-10 (**BPP34C10**)^[10] ein und prüften sie hinsichtlich ihrer Wirkung als Template für die Catenanbildung mit den Komponenten der tetrakationischen Cyclophane^[11–14] **A**, **B**, **C** und **D**. Diese enthalten zweifach positiv geladene 4,4'-Bipyridin- und/oder Bis(4-pyridyl)ethylen-Einheiten, die entweder durch *meta*- oder durch *para*-Xylyl-Spacer verbunden sind^[15].

Die Experimente zur konkurrierenden Bildung der Catenane wurden alle unter gleichen Bedingungen mit äquimolaren Mengen an **BPP34C10**, **DN38C10** und den Komponenten von **A**, **B**, **C** oder **D** durchgeführt (siehe *Experimentelles*). Die Mischung der [2]Catenane wurde anschließend quantitativ von

[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. B. Amabilino, Dr. L. Pérez-García, P. R. Ashton School of Chemistry, University of Birmingham Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien) Telefax: Int. +121/4143531

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerio de Educación y Ciencia (Spanien) in Form eines Fleming-Postdoktoranden-Stipendiums für L. P.-G. und durch den Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC, Großbritannien) unterstützt.

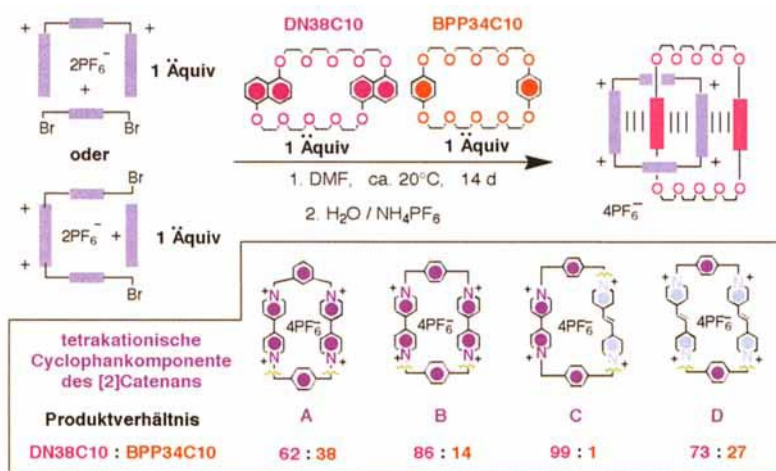


Abb. 1. Ergebnisse der konkurrierenden Selbstorganisationsexperimente mit den tetrakationischen Cyclophanen **A**, **B**, **C** und **D** sowie den makrocyclischen Polyethern **DN38C10** und **BPP34C10** zur Bildung von [2]Catenanen. Die Komponenten der tetrakationischen Cyclophane, die in diesen Experimenten verwendet wurden, können wie folgt abgeleitet werden: Man unterbricht die markierten kovalenten Bindungen und füge je ein Bromatom an die Methylengruppen an.

den anderen in der Reaktionslösung vorhandenen Verbindungen abgetrennt und ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert. Jedes der entstandenen [2]Catenane hat mindestens eine unverwechselbare und gut aufgelöste Protonenresonanz, die es von den Signalen der anderen entstandenen [2]Catenane unterscheidbar macht. Die Integration dieser Signale lieferte das Mengenverhältnis der Produkte. Es stellte sich heraus, daß der naphthalinhaltige Polyether bei der Catenanbildung bevorzugt wird. Das Ausmaß dieser Bevorzugung ist von der Natur des tetrakationischen Cyclophans abhängig: Die Selbstorganisation verläuft in Gegenwart des Cyclophans **A**^[12] mit der geringsten und in Gegenwart des Cyclophans **C**^[13] mit der höchsten Selektivität (Abb. 1)^[16].

Werden nur die einzelnen Polyether mit den Komponenten eines Cyclophans (nicht konkurrierende Bedingungen) eingesetzt, ist die Catenanbildung interessanterweise mit den Komponenten von Cyclophan **B** und dem Polyether **DN38C10** am effektivsten (Ausbeute 80%)^[17]. Unter Konkurrenzbedingungen, also bei Anwesenheit beider Polyether und den Komponenten von **B**, ist diese Reaktion allerdings nicht die selektivste. Entscheidend für die Selektivitäten sind die relativen

Geschwindigkeiten der Reaktionen, in denen die Kronenether als Template fungieren.

Die Selbstorganisation der [2]Catenane, mit den tetrakationischen Cyclophanen **A** und **C**, wurde auf zwei Wegen durchgeführt. Die Selektivitäten, mit denen sich die [2]Catenane mit **A** bilden, hängen von den Konstitutionen der Vorläufer des tetrakationischen Cyclophans ab^[12]. Die Selbstorganisation zum [2]Catenan mit **C** (Abb. 2) kann ebenfalls von zwei verschiedenen Eduktgruppen ausgehend durchgeführt werden: Eine Gruppe enthält Bis(4-pyridyl)-ethylen-Dikationen und 4,4'-Bipyridin und die andere 4,4'-Bipyridyl-Dikationen und Bis(4-pyridyl)ethylen. Obwohl die Assoziationskonstante^[13] für die Komplexbildung zwischen dem ethylenhaltigen Bipyridin-Dikation und **BPP34C10** wesentlich niedriger ist, als die der Komplexbildung von Bipyridin-Dikationen und **BPP34C10**, wird für beide Reaktionen nur eine leicht unterschiedliche Ausbeute beobachtet. Dies ist vom Template unabhängig und gilt daher ebenso für **DN38C10**. Die Effizienz des Selbstorganisationsprozesses ist demnach vorwiegend kinetisch kontrolliert.

Um besser zu verstehen, wie die Selektivitäten bei den Versuchen unter Konkurrenzbedingungen zustandekamen, wurden die Komponenten des tetrakationischen Cyclophans **A** in einem NMR-Röhrchen umgesetzt. Die Bedingungen glichen denen der Konkurrenzreaktionen, der einzige Unterschied bestand darin, daß [D₇]Dimethylformamid ([D₇]DMF) mit einem Tropfen D₂O als Lösungsmittel verwendet wurde. Bevor die Ergebnisse dieses NMR-Experimentes interpretiert werden können, muß zunächst bedacht werden, wie der Selbstorganisationsprozeß, der zur Catenanbildung führt, abläuft. Er kann entweder kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert sein. Die Verhältnisse sind am Beispiel des Cyclophans **A** in Abbildung 3

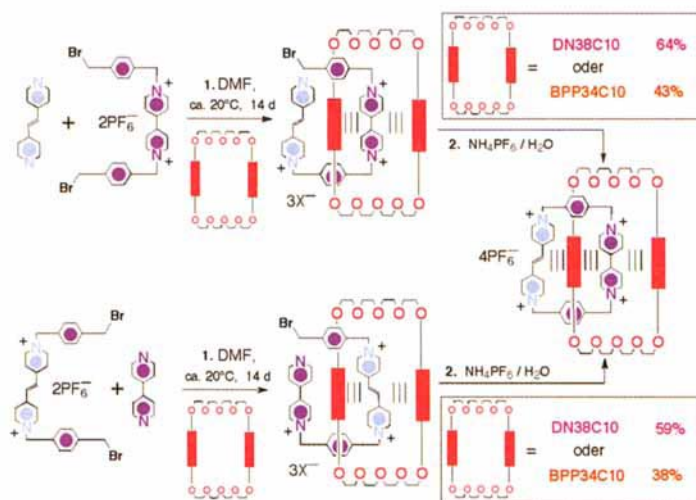


Abb. 2. Zwei Wege zu den [2]Catenanen mit Cyclophan **C** und den Templaten **DN38C10** oder **BPP34C10**.

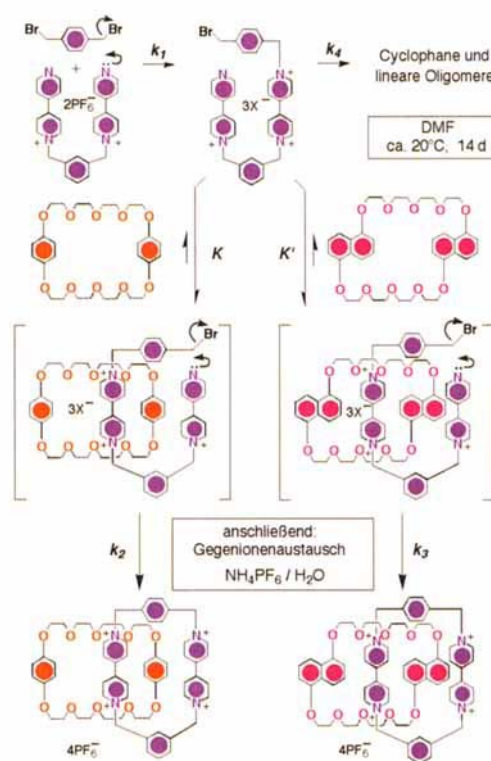


Abb. 3. Die kinetisch (k_1 , k_2 , k_3 und k_4) und thermodynamisch (K und K') kontrollierten Schritte auf dem Weg zu den [2]Catenanen mit dem Cyclophan **A** und den Templaten **BPP34C10** oder **DN38C10**.

illustriert. Man würde erwarten, daß die sich zuerst bildenden (k_1) trikationischen Intermediate der Cyclophane **A–C** gleich gut in einen Polyether einfädeln (K und K'), da diese Cyclophanvorläufer alle eine 4,4'-Bipyridin-Dikation-Einheit besitzen, die von den Polyethern stark gebunden wird. Die dikationischen zwei Pyridyl-pyridinium-Einheiten enthaltenden Vorstufen werden dagegen nur sehr schwach vom Rezeptor gebunden^[13]. Die entscheidenden Faktoren sind die Geschwindigkeitskonstanten der Ringschlußreaktion (k_2 und k_3), von den komplexierten trikationischen Intermediaten zu den Cyclophanen. Diese Geschwindigkeitskonstanten werden von der Fähigkeit des jeweiligen Polyethers abhängen, die Gibbs-Energie der Ringschlußreaktionen zu verringern. Die Reaktionsverläufe, die ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt wurden, zeigten, daß die Geschwindigkeitskonstante für den Ringschluß von **A** unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen deutlich kleiner ist als die von **B**^[18]. Im Konkurrenzexperiment werden die Signale der beiden makrocyclischen Polyether zu höherem Feld verschoben, wenn ein Bipyridinium-Dikation gebildet wird, was die molekulare Erkennung anzeigt. Die Gegenwart beider Komplexe der trikationischen Intermediate **G** und **H** wurde auch durch FAB-Massenspektrometrie (FAB = Fast Atom Bombardment) bestätigt^[19] (Abb. 4). Danach enthielt die Reaktionslösung die beiden [2]Catenane **E** und **F** und ebenso die Komplexe **G** und **H** aus den trikationischen Intermediaten und den Polyethern.

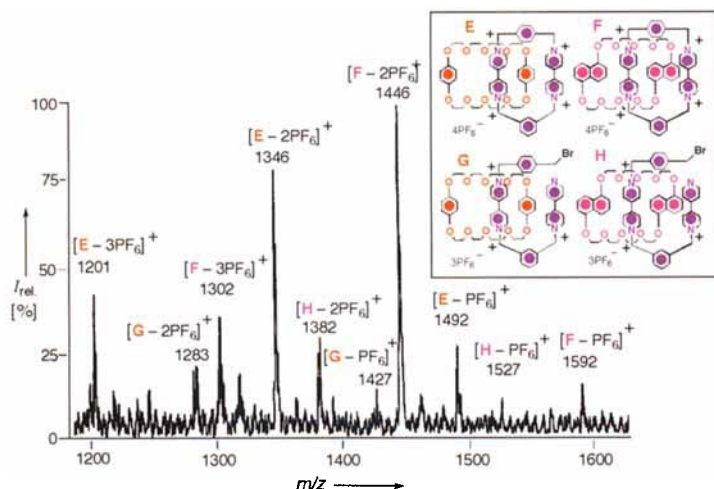


Abb. 4. FAB-Massenspektrum der Produktmischung aus der in der Legende zu Abb. 3 angegebenen Reaktion. Die Signale, die sich identifizieren lassen, korrespondieren mit den Produkten des Selbstorganisationsprozesses – den [2]Catenanen **E** und **F**, sowie den Intermediaten **G** und **H**. Ungebundene trikationische Intermediate der Bildung des tetrakationischen Cyclophans **A** konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse deuten stark darauf hin, daß die beobachteten Bevorzugungen von **DN38C10** gegenüber **BPP34C10** die Konsequenz davon ist, daß **DN38C10** den Übergangszustand für den Ringschluß zum tetrakationischen Cyclophan besser stabilisiert. Wäre die Selbstorganisation ausschließlich durch die thermodynamisch kontrollierte Bindung der Komponenten bestimmt, würde man ungefähr die gleichen Selektivitäten für den Einschluß von **A**, **B** und **C** in die [2]Catenane erwarten. Dies ist nicht so, und das Curtin-Hammett-Prinzip^[20] gilt. Diese Hypothese wird dadurch unterstützt, daß beide Komplexe der trikationischen Intermediate auftreten, die zum [2]Catenan mit **BPP34C10** und **DN38C10** führen. Die Auswahl hängt von den Dimensionen des Cyclophans ab, das gebildet wird^[15]. Der-

artige kinetisch kontrollierte Reaktionen wurden bei templatgesteuerten Reaktionen von Makrocyclen mit Metallionen beobachtet und dort *kinetischer Templateffekt* genannt^[21, 22]; sie traten ferner bei der templatgesteuerten Bildung von Carceplexen^[23] und bei der Selbstorganisation von Monoschichten auf^[24]. Diese Resultate lassen sich anhand der relativen Stabilisierung von Übergangszuständen verstehen^[25]. Die effektiven Molaritäten^[26, 27] der reaktiven Termini der acyclischen Vorläufer sind in komplexierter Form größer als in unkomplexierter.

Lehn et al.^[4] und Whitesides et al.^[5] haben die Selektion bei Selbstorganisationsprozessen als Resultat der thermodynamisch kontrollierten Bindung in Lösung beschrieben. Die Selektivitäten der hier präsentierten Selbstorganisationsprozesse werden anscheinend nicht durch die Thermodynamik^[28] nicht-kovalenter Wechselwirkungen kontrolliert, sondern von den relativen Geschwindigkeiten der Bildung einer kovalenten Bindung während des letzten Cyclisierungsschritts bei der Catenanherstellung bestimmt. Die Synthese von [2]Catenanen mit komplementären Erkennungsregionen in den Ringen ihrer Komponenten ist damit ein faszinierendes und seltenes Beispiel für kinetische Selektion während der stufenweise verlaufenden Selbstorganisation^[1] von nicht-natürlichen Verbindungen.

Experimentelles

Eine Lösung der Reaktionskomponenten (zwei für das tetrakationische Cyclophan und zwei makrocyclische Polyether, alle 20 mM in DMF) wurde in einem Rundkolben vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde 14 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung aus [2]Catenanen mit dem tetrakationischen Cyclophan **A** wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 , Methanol: $\text{NH}_4\text{Cl}(2\text{M})$: MeNO_2 (7:2:1)). Alle Fraktionen, die [2]Catenane enthielten, wurden nach Literaturvorschriften aufgearbeitet^[12]. Die Mischung aus [2]Catenanen mit den Cyclophanen **B**, **C** und **D** wurde durch fraktionierende Fällung aus Diethylether (Et_2O) und nachfolgendem Waschen mit Et_2O und Dichlormethan (DCM) isoliert; alle Catenane wurden gravimetrisch bestimmt. Die ^1H -NMR-Spektren (CD_3CN , 400 MHz) der Catenanmischungen wurden bei Temperaturen aufgenommen, bei denen die relevanten Signale am wenigsten durch Austauschprozesse verbreitert waren. Die weitere Verarbeitung der Spektren wurde so durchgeführt, daß sich auch dabei die Linien nicht verbreiterten. Die Spektren wurden durch Vergleichen mit Spektren reiner Catenane (**BPP34C10** oder **DN38C10** mit **A**, **B**, **C** oder **D**), die in Einzelversuchen synthetisiert worden waren, ausgewertet.

Eingegangen am 3. Juni 1995 [Z8057]

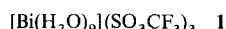
Stichworte: Catenane · Curtin-Hammett-Prinzip · Molekulare Erkennung · Selbstorganisation · Templateffekt

- [1] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153–180.
- [2] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312–1319.
- [3] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 5394–5398.
- [4] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, 260, 1760–1763; siehe auch: J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [5] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37–44.
- [6] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Godinez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1271–1293, zit. Lit.
- [7] a) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 469–475; b) R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 375–384.
- [8] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193–218.
- [9] P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, J. P. Mathias, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6367–6370.
- [10] a) R. C. Helgeson, T. L. Tarnowski, J. M. Timko, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6411–6418; b) B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1061–1064.

- [11] P. R. Ashton, R. Ballardini, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1399.
- [12] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1358–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1297–1301.
- [13] a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, D. J. F. Marquis, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 177–180; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credos, M. T. Gandolfi, S. Menzer, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, im Druck.
- [14] P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 607–610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 571–574.
- [15] Die tetrakationischen Cyclophane **A–D** sind ungefähr gleich tief, aber unterschiedlich lang und breit. Die Querschnittsflächen von **A**, **B**, **C** und **D** betragen ungefähr 69, 72, 81 bzw. 88 Å². Diese Werte wurden durch Röntgenstrukturanalysen von [2]Catenanen erhalten, in denen diese Cyclophane enthalten sind (**A**, **B** und **C** siehe Lit. [11], [12] bzw. [14]; **D** siehe Lit. [13b]).
- [16] Wir schätzen, daß die absoluten Fehler der Produktverhältnisse nicht größer als 2% sind. Dieser Wert setzt sich aus der geringen Unsicherheit (<1%) bei der Integration der NMR-Signale und den Fehlern zusammen, die während des Experiments auftreten.
- [17] D. B. Amabilino, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, unveröffentlicht.
- [18] C. L. Brown, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 61–67.
- [19] Ein Tropfen der Reaktionslösung wurde entnommen und mit der Matrix (3-Nitrobenzylalkohol) für die FAB-Massenspektrometrie vermischt. Diese Lösung wurde massenspektrometrisch (Krypton-Atome, Kratos-MS-80-FAB-Massenspektrometer) untersucht.
- [20] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 647–655.
- [21] M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3651–3656.
- [22] L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, New York, **1989**.
- [23] a) R. G. Chapman, N. Chopra, E. D. Cochien, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 369–370; b) J. R. Fraser, B. Borecka, J. Trotter, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1207–1213.
- [24] D. A. Offord, J. H. Griffin, *Langmuir* **1993**, *9*, 3015–3025.
- [25] Y. Hung, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4977–4984.
- [26] A. J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, *17*, 183–278.
- [27] A. D. Cort, G. Ercolani, A. L. Iamicieli, L. Mandolini, P. Mencarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7081–7087.
- [28] Könnte man eine kontrollierte Reversibilität bei den hier vorgestellten template-gesteuerten Reaktionen erreichen, wäre eine thermodynamische Kontrolle der Catenanbildung möglich. Damit würde ein Korrekturmechanismus in Selbstorganisationsprozesse, die zur Synthese mechanisch verknüpfter molekularer Verbindungen führen, eingebaut werden.

10⁻⁵ mol L⁻¹ und pH-Werten kleiner 2 Aqua-Ionen enthalten sollten^[6], konnten bislang nur basische Salze mit mehrkernigen Kationen^[7] oder einkernige Komplexe mit koordinierten Anionen^[8] isoliert werden. Bei Untersuchungen zum Solvationsverhalten von Bismut(III)-trifluormethansulfonat ist es uns nun gelungen, eine Verbindung mit hydratisiertem Bi³⁺-Ion zu isolieren, deren Festkörperstruktur einschließlich der Wasserstoffatompositionen zu bestimmen und damit die letzte Lücke in der Systematik der Aquakomplexe von Hauptgruppenmetallen zu schließen.

Aus einer gesättigten Lösung von Bismut(III)-trifluormethylsulfonat (-triflat) in ca. 0.5 M wäßriger Trifluormethansulfonsäure kristallisiert bei Raumtemperatur die farblose Substanz **1**, die nach schwingungsspektroskopischem Befund keine Hy-



droxygruppen enthält und elementaranalytisch als Enneahydrat des Bismut(III)-triflats identifiziert wurde. Bereits aus der Isotypie mit Verbindungen des Typs [Ln(H₂O)₉](SO₃CF₃)₃ (Ln = Lanthanoid)^[9] folgt direkt, daß alle Wassermoleküle in **1** an das Metallatom gebunden sind, d. h. es liegt eine Verbindung mit einem für die Hauptgruppenelementchemie einzigartigen homoleptischen Komplexkation mit neun einzähnigen Liganden vor.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Nonaaquabismut(III)-Kations von **1** im Kristall bei -140 °C^[10]. Es weist kristallographische C_{3h}-Symmetrie auf, wobei die Sauerstoffatome in guter

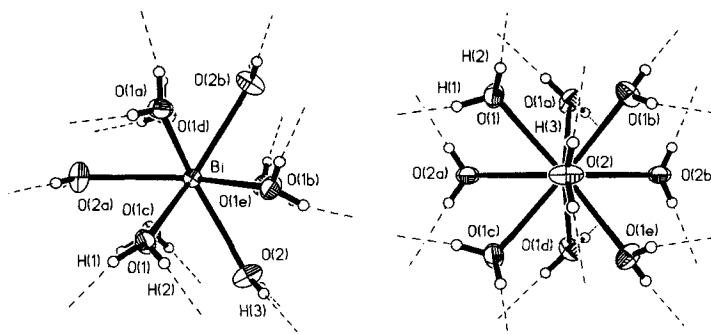


Abb. 1. Das Nonaaquabismut(III)-Kation, Blickrichtung [001] (links) bzw. [-1 -1 0] (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen jeweils einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%; die Radien der H-Atome sind willkürlich gewählt, bezeichnet sind nur die symmetrieunabhängigen. Die Richtungen der Verknüpfung des Kations im Kristall sind angedeutet. Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Bi-O(1) 2.448(2), Bi-O(2) 2.577(2), O(1)-H(1) 0.85(3), O(1)-H(2) 0.82(2), O(2)-H(3) 0.81(2); O(1)-Bi-O(2) 73.4(1), O(1)-Bi-O(1a) 73.3(1), O(1)-Bi-O(1c) 92.9(1), O(1)-Bi-O(1d) 139.7(1), O(1)-Bi-O(2a) 66.4(1), O(1)-Bi-O(2b) 133.3(1); H(1)-O(1)-H(2) 111(3), H(3)-O(2)-H(3c) 109(2), Bi-O(1)-H(1) 114(2), Bi-O(1)-H(2) 125(2), Bi-O(2)-H(3) 124(2).

Das Nonaaquabismut(III)-Kation**

Walter Frank*, Guido J. Reiß und Jürgen Schneider

Vor beinahe 100 Jahren hat Alfred Werner im Rahmen seiner Coordinationstheorie der hydratisierten Salze zum ersten Mal das Wasser in seiner Funktion als Aqualigand an Metall-Ionen beschrieben^[1]. Heute, mehr als 60 Jahre nach der ersten röntgenographischen Charakterisierung eines Aquakomplexes^[2], liegen für die hinreichend metallischen Elemente mit wenigen Ausnahmen schlüssige Beweise für die Existenz von M(H₂O)_n^{m+}-Ionen in Lösung^[3] oder im Festkörper^[4] vor. Die letzte Kenntnislücke im Bereich der Hauptgruppenmetalle, auf die vielfach hingewiesen worden ist^[5], betrifft das Element Bismut. Aus Bi^{III}-haltigen Säurelösungen, die bei Bi-Konzentrationen kleiner

[*] Prof. Dr. W. Frank, Dipl.-Chem. G. J. Reiß, Dipl.-Chem. J. Schneider
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern
Telefax: Int. +631/205-2187

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. R. Eujen, Universität-Gesamthochschule Wuppertal, danken wir für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

Näherung die Eckposition eines dreifach überdachten trigonalen Prismas einnehmen, so daß die Symmetrie des Koordinationspolyeders des Bismutatoms D_{3h} nahe kommt. Die Molekülstruktur wird damit den Erwartungen für einen Komplex mit Koordinationszahl 9 ohne erkennbare stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaars gerecht. Die Bi-O-Abstände liegen bei einem Bi-O(2)/Bi-O(1)-Verhältnis von 1.05^[11] und einer Summe der Brownschen Bindungsordnungen von 3.12^[12] im Erwartungsbereich. Jedes der im Kristall entlang [001] gestapelten Kationen ist über O-H...O-Wasserstoffbrücken mittlerer Stärke [O(1)···O 2.811(3) bzw. 2.762(2), O(2)···O 2.755(2) Å] mit neun Triflat-Anionen verknüpft. Die konformationsbestimmende Wirkung der Festkörperassoziation auf die