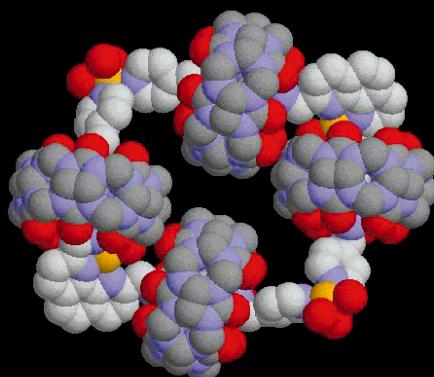
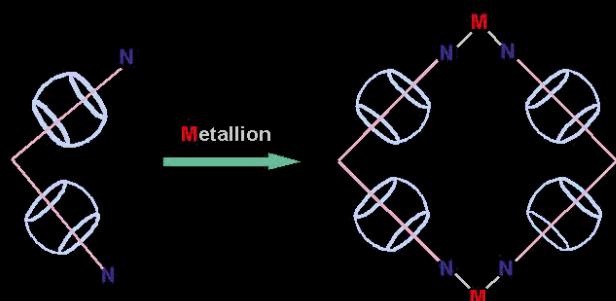
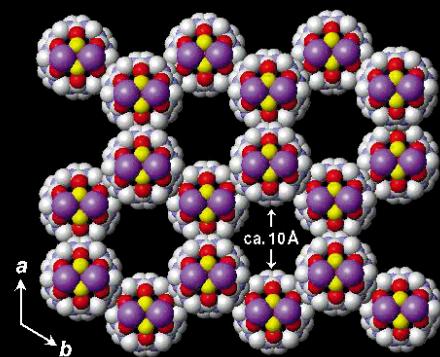


Cucurbituril und Rubidiumionen bilden eindimensionale Polymere, die so angeordnet sind, daß eine Honigwabenstruktur mit großen linearen hexagonalen Kanälen entsteht.

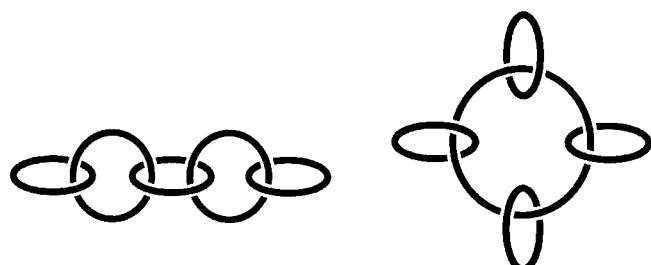


Mehr hierzu finden Sie in den folgenden beiden Beiträgen.

Synthese einer fünfgliedrigen molekularen „Perlenkette“ nach einem 2+2-Konzept**

Soo-Gyun Roh, Ki-Min Park, Gil-Jae Park, Shigeru Sakamoto, Kentaro Yamaguchi und Kimoon Kim*

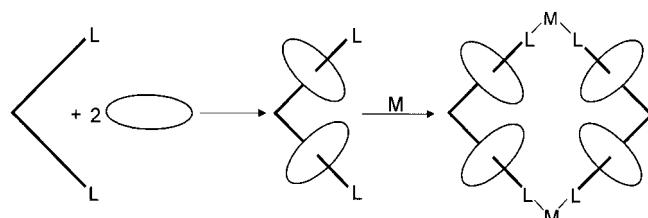
Unser Interesse gilt der effizienten Synthese von verknüpften Supramolekülen^[1] wie Rotaxanen, Polyrotaxanen und molekularen „Perlenketten“ ($[n]MN$, MN = molecular necklace).^[2] Diese enthalten $n - 1$ kleine Ringe, die auf einen großen Ring aufgefädelt sind. Es handelt sich somit um cyclische Topomere linearer Oligocatenane; in diesen sind mehrere Ringe wie Kettenglieder aneinander gereiht (Schema 1).^[3] Als erste berichteten Sauvage et al.^[4] über die



Schema 1. Schematische Darstellung eines linearen [5]Catenans (Olympian; links) und einer molekularen Perlenkette [5]MN (rechts).

Bildung eines Gemisches aus molekularen Perlenketten $[n]MN$ ($n = 4–7$), von denen einige isoliert und durch Ektrospray-Ionisations(ESI)-MS charakterisiert wurden. Kürzlich berichteten wir über eine Verbindung des Typs [4]MN, der kleinsten molekularen Perlenkette,^[5] bei der drei molekulare „Perlen“ auf einem molekularen Dreieck aufgefädelt sind.^[2d] Diese supramolekulare Verbindung entstand in einer Eintopf-Reaktion in nahezu quantitativer Selbstorganisation aus neun Einzelteilen: drei Perlen, drei „Schnüren“ und drei „Winkelstücken“. Diese Methode eignet sich auch für die Synthese von fünfgliedrigen molekularen Perlenketten ([5]MN), in der vier molekulare Perlen auf einem molekularen Quadrat aufgefädelt sind.^[6] Sie liefert aber oft ein Gemisch aus [4]MN und [5]MN.^[7] Daher haben wir nun

eine andere Strategie gewählt, einen 2+2-Weg, um [5]MN zu erhalten. Hierbei synthetisieren wir mit einem vorgefertigten L-förmigen Baustein zunächst ein Pseudorotaxan mit zwei molekularen Perlen, das wir dann mit einem Metallion (oder einem Metallkomplex mit zwei freien, *cis*-orientierten Koordinationsstellen) zu [5]MN cyclodimerisieren lassen (Schema 2). Wir beschreiben hier eine solche Synthese und die Kristallstruktur des dabei erhaltenen Produkts.



Schema 2. Schematische Darstellung des 2+2-Weges zur Synthese der [5]MN. Die beiden Enden L der gewinkelten Bausteine sind Ligandenatome (z.B. Pyridin-Stickstoffatome), die ein Metallzentrum M koordinieren. Die Ellipsen symbolisieren molekulare Perlen, z.B. Cucurbituril 1.

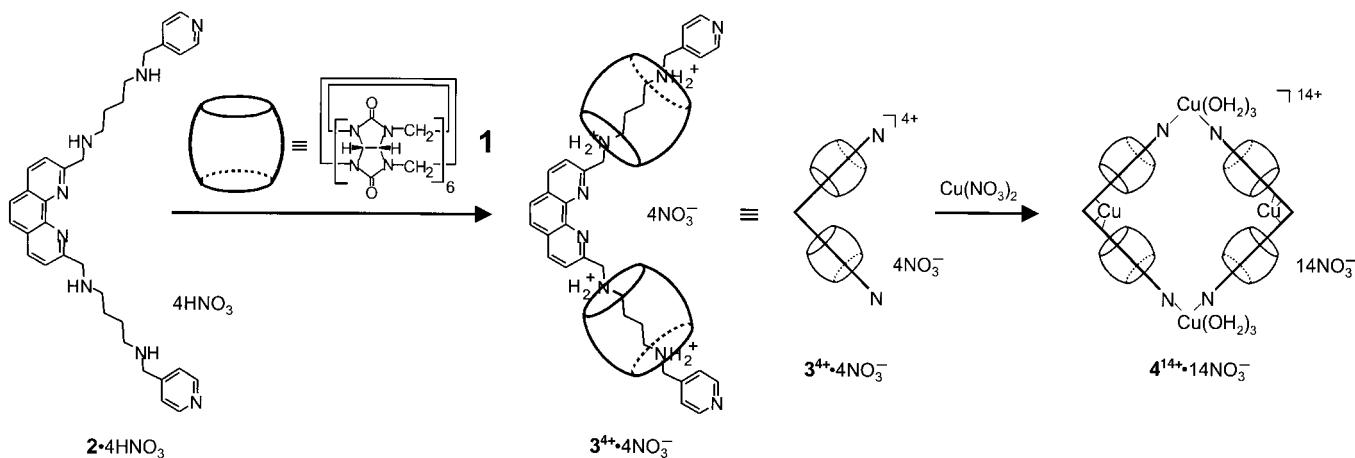
Der Aufbau der [5]MN $\text{4}^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$ erfolgt durch Auffädeln zweier Äquivalente Cucurbituril **1**^[8] auf das L-förmige Phenanthrolinderivat **2** und Umsetzung des dabei entstehenden Pseudorotaxans $\text{3}^{4+} \cdot 4\text{NO}_3^-$ mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Schema 3). Wie die Kristallstrukturanalyse^[9] von $\text{4}^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$ ergab, sind darin vier molekulare Perlen auf einem molekularen Quadrat aufgefädelt, in dem zwei diagonal gegenüberliegende Eckpunkte von Kupferionen (Cu(1) und Cu(3)) besetzt sind (Abbildung 1). Jedes dieser beiden Kupferionen hat eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre aus zwei Pyridylgruppen der 3^{4+} -Ionen und drei Wassermolekülen, wobei die Pyridylgruppen zwei benachbarte basale Positionen besetzen. Zwei weitere Kupferionen (Cu(2) und Cu(4)) sind in den von Phenanthrolin-Einheiten gebildeten Ecken gebunden. Die Koordinationssphären dieser beiden Kupferionen bestehen jeweils aus zwei Phenanthrolin-Stickstoffatomen, einem Amin-Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatomen von **1** und weisen wiederum eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie auf. An der apicalen Position befindet sich ein Sauerstoffatom (O(201) bei Cu(2) und O(401) bei Cu(4)). Wegen der Koordination der Amin-Stickstoffatome N(225) und N(425) an die Kupferatome (Cu(2) bzw. Cu(4)) sind zwei Seiten des molekularen Quadrates merklich verkürzt, so daß das Grundgerüst der Perlenkette genauer gesagt als Rechteck mit Abmessungen von ca. $19.3 \times 17.0 \text{ \AA}$ zu bezeichnen ist.^[10] Die auf den längeren Seiten aufgefädelten Cucurbituril-Perlen sind durch H-Brücken zwischen ihren Carbonyl-Sauerstoffatomen und den protonierten Aminogruppen von **2** in ihrer Position fixiert. Die Perlen auf den kürzeren Seiten sind an einem Ende ebenfalls durch H-Brücken und am anderen Ende zusätzlich durch koordinative Bindung an ein Metall-Zentrum (Abbildung 1) fixiert. Eine Kalottenmodell-Darstellung der Struktur von 4^{14+} ist in Abbildung 2 zu sehen. Der durch

[*] Prof. K. Kim, Dr. S.-G. Roh, Dr. K.-M. Park, G.-J. Park
National Creative Research Initiative Center
for Smart Supramolecules and Department of Chemistry
Pohang University of Science and Technology
San 31 Hyojadong, Pohang 790-784 (Südkorea)
Fax: (+82) 562-279-8129
E-mail: kkim@postech.ac.kr

S. Sakamoto, Prof. K. Yamaguchi
Chemical Analysis Center, Chiba University
Yayoicho, Inage-ku, Chiba 2638522 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom koreanischen Ministerium für Wissenschaft und Technologie gefördert. Wir danken Prof. Jong Hoon Hahn und Frau Young Ah Kim für die Aufnahme der ESI-Massenspektren, Herrn Eunsung Lee für technische Unterstützung und Prof. G. V. Smith für hilfreiche Anmerkungen zum Manuscript.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können vom Autor angefordert werden.



Schema 3. Synthese der molekularen Perlenkette 4^{14+} auf dem 2+2-Weg unter Einbau von Cu^{2+} -Ionen.

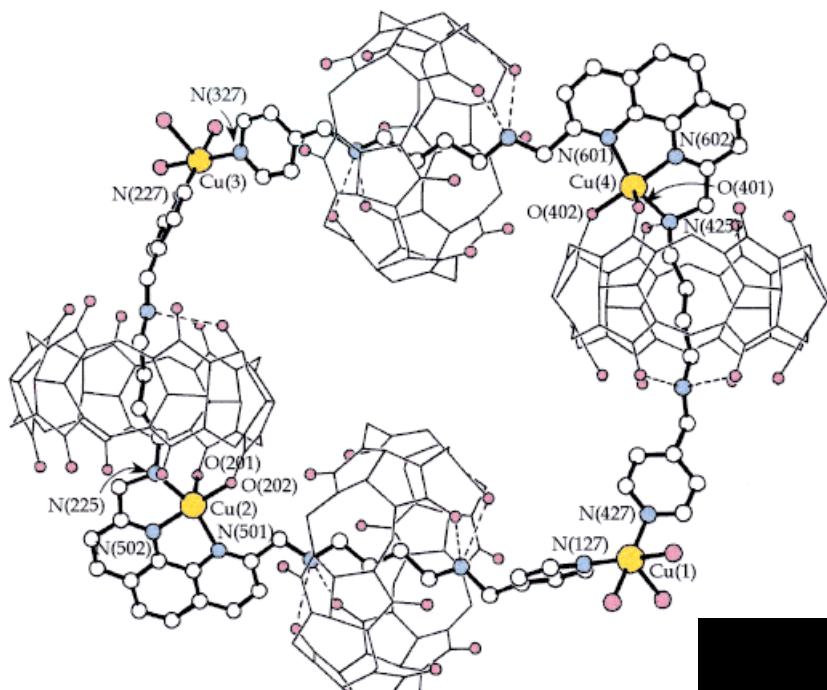


Abbildung 1. Struktur von 4^{14+} im kristallinen $4^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$ -Hydrat. H-Brücken sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Cu}(1)\text{-N}(127)$ 2.014(5), $\text{Cu}(1)\text{-N}(427)$ 2.029(6), $\text{N}(127)\text{-Cu}(1)\text{-N}(427)$ 93.2(2); $\text{Cu}(3)\text{-N}(227)$ 2.020(6), $\text{Cu}(1)\text{-N}(327)$ 2.010(5), $\text{N}(227)\text{-Cu}(3)\text{-N}(327)$ 91.2(2), $\text{Cu}(2)\text{-N}(501)$ 2.146(5), $\text{Cu}(2)\text{-N}(502)$ 1.911(5), $\text{Cu}(2)\text{-N}(225)$ 2.058(5), $\text{Cu}(2)\text{-O}(201)$ 2.275(5), $\text{Cu}(2)\text{-O}(202)$ 1.953(4); $\text{Cu}(4)\text{-N}(601)$ 2.141(5), $\text{Cu}(4)\text{-N}(602)$ 1.903(5), $\text{Cu}(4)\text{-N}(425)$ 2.063(5), $\text{Cu}(4)\text{-O}(401)$ 2.258(5), $\text{Cu}(4)\text{-O}(402)$ 1.952(4).

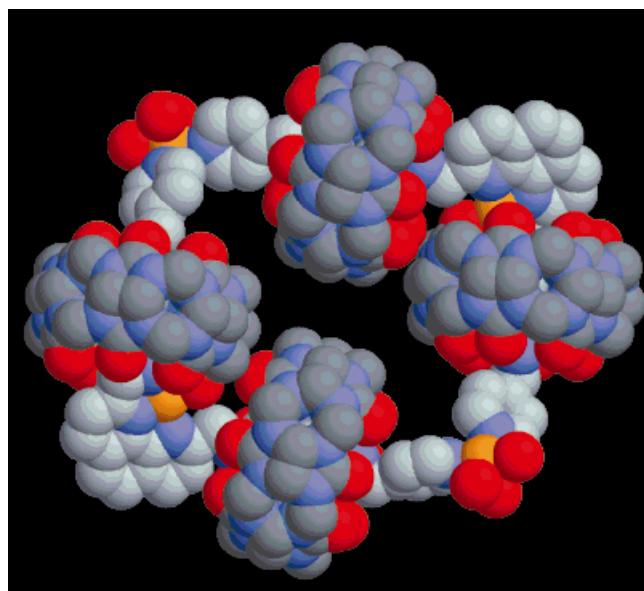
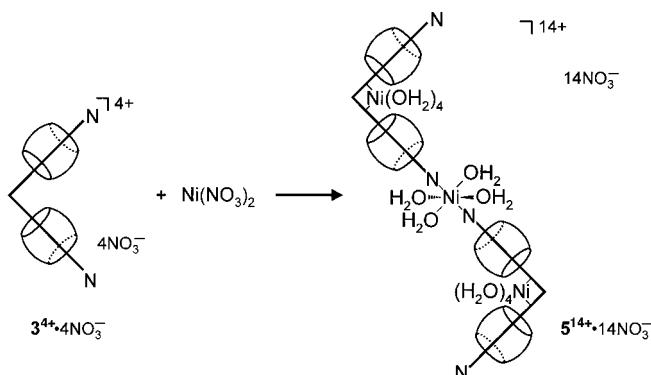


Abbildung 2. Kalottenmodell der molekularen Perlenkette 4^{14+} in $4^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$. Farbcodierung der Atome: Kohlenstoff im „molekularen Rechteck“: grau; Kohlenstoff in den Cucurbituril-Perlen: dunkelgrau; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Kupfer: orange.

die molekulare Perlenkette umschlossene Innenraum ist mit Nitrat-Ionen und Wassermolekülen gefüllt.

Die molekulare Perlenkette 4^{14+} ist als $4^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$ in Wasser löslich und nach Ionenaustausch als $4^{14+} \cdot 14\text{PF}_6^-$ auch in Acetonitril. Da die Kupferionen paramagnetisch sind, liefert das NMR-Spektrum von $4^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$ keine verwertbare Information. Das ESI-MS von $4^{14+} \cdot 14\text{PF}_6^-$ ist jedoch im Einklang mit der Perlenketten-Struktur von 4^{14+} (siehe *Experimentelles*), so daß zu vermuten ist, daß diese in Lösung erhalten bleibt.

Nitrate anderer Metallionen wie Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Ag^+ liefern bei der Umsetzung mit der Pseudorotaxan-Vorstufe $3^{4+} \cdot 4\text{NO}_3^-$ keine molekularen Perlenketten. So entsteht z.B. durch allmähliche Diffusion einer wäßrigen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in eine Lösung von $3^{4+} \cdot 4\text{NO}_3^-$ das [5]Rotaxan (oder [5]Pseudorotaxan) $5^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$ (Schema 4). Dessen Kristallstrukturanalyse ergab, daß hier eine $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2+}$ -Einheit zwei 3^{4+} -Ionen durch koordinative Bindungen zu je einer von

Schema 4. Bildung des Rotaxans 5^{14+} unter Einbau von Ni^{2+} -Ionen.

deren Pyridylgruppen verbindet, wobei diese die axialen Positionen an dem hiermit oktaedrisch koordinierten Nickelion besetzen (siehe Hintergrundinformationen).^[9] Die Koordination der beiden Pyridylgruppen in *trans*-Stellung am Metallion ergibt das [5]-Pseudorotaxan, das eine sigmoide Gestalt hat. Genauere Angaben zu dieser und weiteren supramolekularen Verbindungen, die aus $3^{4+} \cdot 4\text{NO}_3^-$ und Übergangsmetall-Ionen (und anderen Metallkomplexen)^[11] entstehen, werden an anderer Stelle veröffentlicht werden. Wir haben somit ein effizientes Verfahren zur Synthese einer fünfgliedrigen molekularen Perlenkette entwickelt, das von einer L-förmigen Pseudorotaxan-Vorstufe und einem Metall-Ion ausgeht. Wie bereits in früheren Arbeiten^[2] haben wir dargelegt, daß sich solche topologisch interessanten supramolekularen Verbindungen leicht aus geeigneten organischen Bausteinen und bestimmten Metall-Ionen oder -Komplexen zusammensetzen lassen.

Experimentelles

2: Eine Lösung von *N*-(4-Pyridylmethyl)-1,4-diaminobutan-trihydrobromid (4.50 g, 10.7 mmol) und Triethylamin (9 mL) in Methanol (60 mL) wurde unter Argon tropfenweise zu einer wasserfreien Lösung von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd^[12] (1.26 g, 5.34 mmol) und wasserfreiem Magnesiumchlorid (1.01 g, 10.68 mmol) in Methanol (80 mL) gegeben. Anschließend wurde 18 h gerührt. Bei 0°C wurde der Lösung in kleinen Portionen (Vorsicht: Gasentwicklung!) 0.722 g (19.1 mmol) Natriumborhydrid zugesetzt. Nach weiterem Rühren (15 h) wurden 150 mL Wasser zugefügt. Die Mischung wurde auf 150 mL eingeengt und mit Dichlormethan (3×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das hellrote Öl wurde in Ethanol gelöst. Durch langsames Hinzufügen von konz. HCl wurden 0.80 g **2**·4HCl erhalten (Ausbeute: 21%). Schmp.: 170°C (Zers.); ¹H-NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 1.92$ (8H, br. s), 3.33 (8H, m), 4.62 (4H, s), 4.73 (4H, s), 7.93 (4H, d, $J = 8.2$ Hz), 8.06 (2H, d, $J = 6.7$ Hz), 8.16 (2H, s), 8.64 (2H, d, $J = 8.2$ Hz), 8.78 (4H, d, $J = 6.7$ Hz). Die Massenspektren wurden vom freien Amin **2** aufgenommen, das aus **2**·4HCl und NaOH gebildet wurde. FAB-MS: $m/z = 563.2$ [$M + H^+$]. Das Nitrat **2**·4HNO₃ wurde hergestellt durch Auflösen von **2**·4HCl in Wasser, Einstellen des pH-Wertes der Lösung auf ca. 12 mit 40proz. NaOH, Extraktion mit Dichlormethan, Einengen der organischen Phase und Hinzufügen von Ethanol und konz. HNO₃ zum erhaltenen Konzentrat. Die NMR-Spektren des Nitrats und des Chlorids sind weitgehend identisch. Beide Salze sind sehr hygroskopisch und instabil; das Nitrat wurde daher sofort zum stabilen Produkt $3^{4+} \cdot 4\text{NO}_3^-$ weiterverarbeitet.

3⁴⁺·4NO₃⁻: In einer Lösung von 0.59 g (0.73 mmol) **2**·4HNO₃ in 50 mL Wasser wurden bei Raumtemperatur 1.79 g (1.52 mmol, leichter Überschuß) **1**·10H₂O suspendiert. Nach 16 h Rühren wurde das noch nicht gelöste **1** abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeengt und das Produkt durch Hinzufügen von Ethanol gefällt. Der nicht ganz farblose Feststoff wurde

abgetrennt und getrocknet, wobei 1.90 g **3**·4NO₃⁻ erhalten wurden (Ausbeute: 87%). Aus dem ¹H-NMR-Spektrum geht hervor, daß 3^{4+} zwei Moleküle Cucurbituril enthält. ¹H-NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 0.71$ (8H, br. s), 2.49 (4H, br. s), 2.80 (4H, br. s), 4.40 (24H, d, $J = 15.70$ Hz), 4.62 (4H, s), 4.91 (4H, s), 5.66–5.77 (48H, m), 8.11 (2H, s), 8.15 (4H, d, $J = 8.91$ Hz), 8.63 (2H, d, $J = 8.43$ Hz), 8.72 (2H, d, $J = 8.37$ Hz), 8.79 (2H, m); ESI-MS: $m/z = 1425.2$ [**3**·2PF₆]²⁺, 901.7 [**3**·PF₆]³⁺, 640.7 [**3**]⁴⁺ (für die Aufnahme der Massenspektren wurden die Anionen gegen PF₆⁻-Ionen ausgetauscht); Elementaranalyse (%) für C₁₀₆N₅₆O₂₄H₁₁₈·4NO₃·10H₂O: ber.: C 42.60, H 4.65, N 28.12; gef.: C 42.24, H 4.56, N 28.50.

4¹⁴⁺·14NO₃⁻: Eine Lösung von 0.196 g (0.0656 mmol) $3^{4+} \cdot 4\text{NO}_3^-$ in 21 mL Wasser ($c = 3.1 \times 10^{-3}$ M) wurde in sieben Portionen aufgeteilt. Jede Portion wurde in einem Diffusionsröhren über 3 mL einer 0.3 M Lösung von Cu(NO₃)₂ in Wasser geschichtet. Nach einer Woche entstanden insgesamt 32 mg (13%) himmelblauer Täfelchen von **4¹⁴⁺·14NO₃⁻**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Elementaranalyse (%) für Cu₄(C₂₁₂N₁₁₂O₄₈H₂₃₄)(H₂O)₆(NO₃)₁₄·64H₂O: ber.: C 33.94, H 5.02, N 23.52; gef.: C 34.10, H 5.22, N 23.60. Das hochaufgelöste ESI-MS wurde an einer Probe gemessen, bei der die Gegenionen durch PF₆⁻-Ionen ersetzt worden waren. ESI-MS: Kation mit $m/z = 3025.8$ (ber.: 3026.2) [$(4 - 8\text{H}^+)^{6+} \cdot 4\text{PF}_6^-$]²⁺ oder [Cu₄(C₂₁₂N₁₁₂O₅₄H₂₃₈)(PF₆)₄]²⁺; Anionen mit $m/z = 3461.9$ (ber.: 3462.1) [$(4 - 6\text{H}^+)^{8+} \cdot 10\text{PF}_6^-$]³⁻, 3388.8 (ber.: 3389.1) [$(4 - 7\text{H}^+)^{7+} \cdot 9\text{PF}_6^-$]²⁻. Die Isotopenmuster stimmen gut mit den berechneten überein.

Eingegangen am 25. August 1998 [Z12337]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 638–641

Stichwörter: Catenane • Kupfer • N-Liganden • Rotaxane • Supramolekulare Chemie

- [1] Übersichtsartikel: a) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319; b) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154; d) H. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843; e) R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 930.
- [2] a) Y.-M. Jeon, D. Whang, J. Kim, K. Kim, *Chem. Lett.* **1996**, 503; b) D. Whang, Y.-M. Jeon, J. Heo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11333; c) D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 451; d) D. Whang, K.-M. Park, J. Heo, P. Ashton, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4899.
- [3] Die molekularen Perlenketten (MN) bilden eine Untergruppe der Catenane. Die Topologie einer molekularen Perlenkette ist für eine gegebene Anzahl von Ringen eindeutig definiert. Eine molekulare Perlenkette $[n]MN$ aus insgesamt n Ringen ist in topologischer Hinsicht stereoisomer zu einem $[n]\text{Catenan}$. Läßt man die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der beteiligten Ringe außer acht, besteht eine solche Beziehung z. B. zwischen der hier beschriebenen [5]MN und dem von Stoddart et al. synthetisierten Olympiadon (D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 433). Die einfachste molekulare Perlenkette ist die aus vier Ringen bestehende; die aus zwei oder drei Ringen bestehenden Formen sind nichts anderes als [2]Catenane bzw. [3]Catenane.
- [4] a) F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khemiss, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4023; b) F. Bitsch, G. Hegy, C. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaer, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 801.
- [5] Vor kurzem haben Stoddart et al. bei der Synthese von Oligocatenanen auch eine viergliedrige Perlenkette isoliert und charakterisiert: D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, J. Y. Lee, S. Menzer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4295.
- [6] Übersichtsartikel über molekulare Quadrate: a) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1471; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502.
- [7] J. Heo, K.-M. Park, K. Kim, unveröffentlichte Ergebnisse.

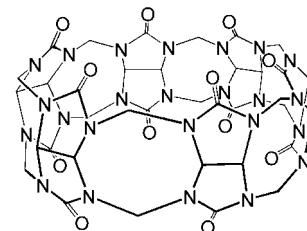
- [8] Übersichtsartikel: a) W. L. Mock in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 477; b) W. L. Mock, *Top. Curr. Chem.* **1995**, 175, 1; c) P. Cintas, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, 17, 205.
- [9] Kristallstrukturanalyse von $\text{4}^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\{(\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_8)\text{Cu}\} \cdot (\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 76\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 7718.72$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 23.284(1)$, $b = 25.189(1)$, $c = 29.835(1)$ Å, $\alpha = 100.7458(6)$, $\beta = 107.8604(7)$, $\gamma = 93.5909(4)$ °, $V = 16228(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.580$ g cm⁻³, $T = 188$ K, Diffraktometer: Siemens SMART CCD, Mo_{Kα} ($\lambda = 0.71073$), $\mu = 3.88$ cm⁻¹. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. Alle Alkyamin-Stickstoffatome mit Ausnahme derjenigen, die koordinativ an die durch Phenanthrolin-Einheiten komplexierten Kupferionen gebunden sind (N(225) und N(425)), sind der Differenzelektronendichteverteilung sowie unseren früheren Beobachtungen^[2] zufolge protoniert. Die Ladungssumme der Perlenketten-Spezies wurde deshalb mit +14 beziffert. Von den 14 Gegenionen verursachen zwölf Nitrat-Ionen bei der Verfeinerung keine Komplikationen. Ein Nitrat-Ion weist große thermische Parameter und eine von der idealen Geometrie beträchtlich abweichende Struktur auf, und ein Nitrat-Ion wurde nicht gefunden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Abschließendes Verfeinern gegen F^2 nach der Blockdiagonalmatrix-Kleinste-Quadrat-Methode mit allen 46961 Reflexen und 4611 Variablen konvergierte bis $R1 (I > 2\sigma(I)) = 0.086$, $wR2$ (alle Daten) = 0.271 und $\text{GOF} = 1.07$. Kristallstrukturanalyse von $\text{5}^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\{(\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_8)\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_2\}]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 82\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 7642.70$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 16.1173(2)$ Å, $b = 21.0397(3)$ Å, $c = 24.2956(2)$ Å, $\alpha = 96.3974(10)$ °, $\beta = 103.6400(4)$ °, $\gamma = 94.2966(8)$ °, $V = 7912.7(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.604$ g cm⁻³, $T = 188$ K, Diffraktometer: Siemens SMART CCD, Mo_{Kα} ($\lambda = 0.71073$), $\mu = 3.09$ cm⁻¹. Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 mit allen 23393 Reflexen und 2311 Variablen konvergierte bis $R1 (I > 2\sigma(I)) = 0.144$, $wR2$ (alle Daten) = 0.389 und $\text{GOF} = 1.10$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-102726 ($\text{4}^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$) und -102727 ($\text{5}^{14+} \cdot 14\text{NO}_3^-$) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser 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).
- [10] Die Angaben entsprechen den Abständen zwischen dem mittleren Ring der Phenanthrolin-Einheit und den durch Kupferionen gebildeten Ecken.
- [11] Die Umsetzung der Metallkomplexe $[\text{Pt}(\text{en})(\text{NO}_3)_2]$ und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{NO}_3)_2]$ mit $\text{3}^{14+} \cdot 4\text{NO}_3^-$ führt ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen zufolge zu einem Gemisch; aus diesem konnten wir bisher keine reine Verbindung isolieren (en = Ethylendiamin).
- [12] a) C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, 18, 599; b) U. Lüning, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 367.

Forminduzierte, offene, hexagonale Gerüste: von Rubidiumionen komplexiertes Cucurbituril**

Jungseok Heo, Soo-Young Kim, Dongmok Whang und
Kimoon Kim*

Metallorganische Feststoffe, die große Poren oder Kanäle mit definierten Abmessungen, Formen und chemischer Zusammensetzung aufweisen, haben in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erregt, da sie für Trennverfahren, als Katalysatoren sowie in optoelektronischen Bauteilen verwendet werden könnten. Der Aufbau aus Modulen hat sich zur Synthese metallorganischer Materialien mit offenen Gerüsten als erfolgreich erwiesen; viele verschiedene organische Baueinheiten und Metallionen sind zur Herstellung unterschiedlichster poröser dreidimensionaler Netze verwendet worden.^[1-6] Obwohl dadurch das Verständnis darüber, wie derartige Feststoffe aufgebaut werden müssen, beträchtlich erweitert wurde, müssen noch weitere neue Baueinheiten und Bauweisen untersucht werden, bevor man tatsächlich in der Lage ist, speziell im voraus entworfene Feststoffstrukturen gezielt zu synthetisieren. Wir berichten hier über einen kristallinen Feststoff, der das Ergebnis einer neuartigen Methode ist, metallorganische Materialien mit offenen Gerüsten und großen, hexagonalen Kanälen modular herzustellen.

Cucurbituril^[7,8] ist ein D_{6h} -symmetrischer makrocyclischer Cavitand, dessen Hohlraum einen Durchmesser ca. 5.5 Å aufweist und der zwei gleiche, von Carbonylgruppen umgebene Eingänge hat (Schema 1). Wir berichteten kürzlich über neuartige, aus molekularen Containern aufgebaute Assoziate, die aus Cucurbituril und Alkalimetallionen bestehen und in Lösung reversibel Gastmoleküle aufnehmen und abgeben können.^[9] Um die Wirt-Gast-Wechselwirkungen in diesen Assoziaten aus molekularen Containern zu verstehen, untersuchten wir deren Feststoffstrukturen röntgenographisch. Anders als bei den mit anderen Alkalimetallionen erhaltenen Produkten entsteht mit Rubidiumionen und Cucurbituril im festen Zustand ein eindimensionales Koordinationspolymer, in dem die Cucurbiturilmoleküle übereinander gestapelt sind, wobei deren Carbonylgruppen die zwischen den Molekülen befindlichen Rubidiumionen koordinieren. Die Ketten mehrerer Koordinationspolymere ordnen



Schema 1. Cucurbituril.

[*] Prof. K. Kim, J. Heo, S.-Y. Kim, Dr. D. Whang
National Creative Research Initiative Center for
Smart Supramolecules and Department of Chemistry
Pohang University of Science and Technology
San 31 Hyojadong, Pohang 790-784 (Südkorea)
Fax: (82) 562-279-8129
E-mail: kkim@postech.ac.kr

[**] Diese Arbeit wurde vom koreanischen Ministerium für Wissenschaft und Technologie gefördert (Creative Research Initiative Program). Wir danken Prof. M. J. Zaworotko sowie Prof. G. V. Smith für hilfreiche Anmerkungen.