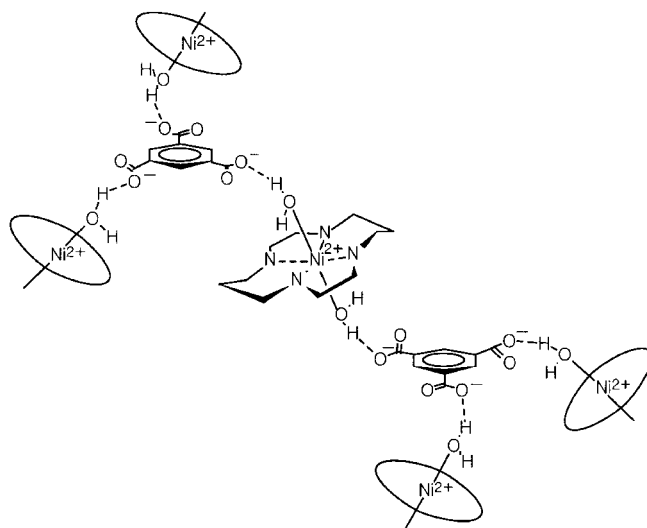


- 12003–12004; e) M. de Loos, J. van Esch, I. Stokroos, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12675–12676.
- [9] a) J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 281–284; b) J. van Esch, S. De Feyter, R. M. Kellogg, F. De Schryver, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1238–1243.
- [10] a) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133–3159; b) K. Hanabusa, K. Shimura, K. Hirose, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1996**, 885–886.
- [11] a) Y. Mido, *Spectrochim. Acta A* **1973**, *29*, 431–438; b) J. Jadzyn, M. Stockhausen, B. Zywicki, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 754–757.
- [12] a) R. Kasha, H. R. Rawls, M. Asraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392; b) V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 11–14; c) V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207–210.
- [13] O. Wörz, G. Scheibe, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 381.
- [14] M. Rubio, M. Merchán, E. Ortí, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1995**, *102*, 3580–3586, zit. Lit.
- [15] A. Gavezotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4622–4629.
- [16] B. R. Brooks, R. E. Brucoleri, D. B. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 187–217.
- [17] J. M. Warman, M. P. de Haas in *Pulse-Radiolysis* (Hrsg.: Y. Tabata), CRC, Boca Raton, FL, USA, **1991**, S. 101.
- [18] M. P. de Haas, G. P. van der Laan, B. Wegewijs, D. M. de Leeuw, P. Bäuerle, D. B. A. Rep, D. Fichou, *Synth. Met.*, im Druck.
- [19] G. P. van der Laan, M. P. de Haas, A. Buik, B. de Ruiter, *Synth. Met.* **1993**, *55–57*, 4930.



Schema 1. Vorschlag zu den Bindungsverhältnissen bei der Bildung des Netzes.

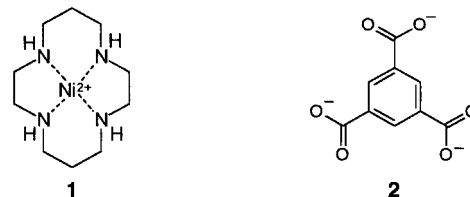
und auf der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den koordinierten Wassermolekülen und den Carboxylatsauerstoffatomen des Trianions von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure **2** ( $\text{BTC}^{3-}$ ). Einige makrocyclische Nickel(II)-Komplexe mit planar-quadratischer Koordinationsgeometrie

## Selbstassoziation eines molekularen Blumenbandes unter Bildung eindimensionaler Kanäle und Einschluß von Glucose\*\*

Hye Jin Choi, Taek Soon Lee und  
Myunghyun Paik Suh\*

Die supramolekulare Chemie hat ein Stadium erreicht, das den Entwurf und die Realisierung molekularer Feststoffe mit spezifischer Netztopologie<sup>[1]</sup> und potentiell interessanten Eigenschaften<sup>[2]</sup> ermöglicht. Die Selbstassoziation organischer Moleküle mit Metallionen-Bausteinen kann zur Bildung mehrdimensionaler Netze führen, die Kanäle oder Hohlräume unterschiedlicher Größe und Form aufweisen.<sup>[3, 4]</sup> Zwar wurden makrocyclische Komplexe selten zum Aufbau supramolekularer Netze verwendet, doch könnten sie durchaus als multifunktionelle Bausteine dienen.<sup>[5]</sup>

Wir stellen hier ein neuartiges dreidimensionales Netz vor, das aus einem Nickel(II)-Komplex gebildet wird und eindimensionale Kanäle enthält. Unsere Aufbaustrategie (Schema 1) beruhte auf der Fähigkeit des Nickel(II)-Komplexes von Cyclam **1**, Wassermoleküle als axiale Liganden<sup>[6, 7]</sup> zu binden,



stehen in wäßriger Lösung mit der sechsfach koordinierten Spezies im Gleichgewicht, die zwei Wassermoleküle in der *trans*-Position gebunden hat. Diese sechsfache Koordination wird durch den Liganden Cyclam am stärksten begünstigt.<sup>[6]</sup> Darüber hinaus kann **2** als trigonaler Dreifachverbinder zum Aufbau supramolekularer Strukturen verwendet werden.<sup>[3b, 5, 8]</sup> Obwohl  $\text{H}_3\text{-2}$  selbst unendliche zweidimensionale Gitter in Wabenform bildet, sind deren Poren üblicherweise infolge gegenseitiger Gitterdurchdringung oder -verkettung gefüllt, weshalb bisher nur selten über nichtcatenierte Strukturen von **2** berichtet wurde, deren Hohlräume durch organische Gastmoleküle besetzt sind.<sup>[9]</sup> Werden **1** und **2** in Wasser zur Selbstassoziation gebracht, wird jeder Nickel(II)-Makrocyclus mit zwei Einheiten **2** ober- und unterhalb der jeweiligen Makrocyclusebene wechselwirken, und jede Einheit **2** wird mit drei Nickel(II)-Einheiten wechselwirken, da **2** drei Carboxylatgruppen enthält. Nach diesem Bauplan sollte der Aufbau zu einem dreidimensionalen Netz führen.

Ein dreidimensionales supramolekulares Netz  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  **3**, das als ein molekulares Blumenband bezeichnet werden kann, wurde aus **1** und **2** in Wasser aufgebaut. Die supramolekulare Verbindung **3** ist äußerst stabil. Sie ist sowohl in den gängigen organischen Lösungsmitteln als auch in kaltem Wasser unlöslich und behält seine Kristallmorphologie auch nach Erhitzen des

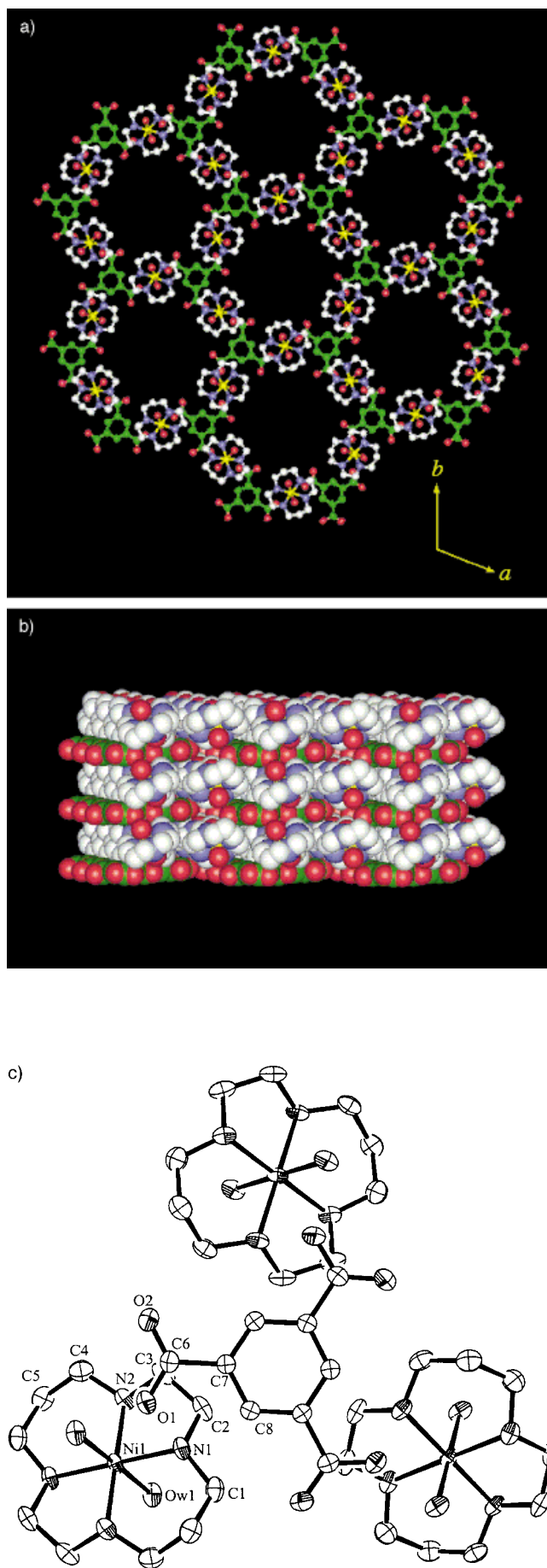
[\*] Prof. Dr. M. P. Suh, H. J. Choi, T. S. Lee  
Department of Chemistry Education and Center for Molecular Catalysis  
Seoul National University  
Seoul 151–742 (Republik Korea)  
Fax: (+82) 2-8890749  
E-mail: mpsuh@plaza.snu.ac.kr  
mpsuh@snu.ac.kr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Korea Science and Engineering Foundation (96-0501-03-01-3) und vom Center for Molecular Catalysis unterstützt.

Kristalls auf 140 °C. Die Röntgenstrukturanalyse von **3**<sup>[10, 11]</sup> lieferte die in Abbildung 1 dargestellte Struktur. Bei Betrachtung entlang der *c*-Achse stellt es sich aus Ringen zusammengesetzt dar, von denen jeder aus sechs makrocyclischen Nickel(II)-Komplexen und sechs Anionen von **2** besteht, die jeweils über eine  $S_6$ -Symmetrie miteinander in Beziehung stehen. Jeden makrocyclischen Nickel(II)-Komplex teilen sich zwei Ringe und jedes Anion **2** drei Ringe, was der Stöchiometrie des Netzes von  $\text{Ni}^{\text{II}}/2 = 3/2$  entspricht. Das Netz weist auffällige Kanäle parallel zur *c* Achse auf. Die makrocyclischen Nickel(II)-Komplexe liegen in dem dreidimensionalen Netz in einer Lage in der *ab*-Ebene. Die Anionen **2** liegen in einer weiteren Lage parallel zur *ab*-Ebene. Diese positiv geladenen anorganischen und negativ geladenen organischen Schichten sind alternierend angeordnet. Der Abstand zwischen den Zentren der positiven und negativen Schichten beträgt 3.70 Å, es besteht also kein freier Raum in der *bc*- oder der *ac*-Ebene. Jeder Cyclam-Nickel(II)-Komplex bildet Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei der Anionen **2**, die sich ober- und unterhalb der Koordinationsebene befinden, mit dem Nickel(II)-Ion als Inversionszentrum.<sup>[11]</sup> Zusätzlich bildet jedes Anion **2** Wasserstoffbrückenbindungen mit drei Cyclam-Einheiten. Die Makrocyclus-Koordinationsebenen sind um einen Diederwinkel von 40.7° gegenüber den Benzolebenen der wechselwirkenden Anionen **2** gekippt. Die Ebenen der drei an das Anion gebundenen Makrocyclen weisen zueinander jeweils einen Diederwinkel von 69.1° auf. Der Durchmesser des Hohlraums der Kanäle beträgt 10.3 Å, verwendet man den Abstand der van-der-Waals-Oberflächen gegenüberliegender Makrocycluswände als Maß. Die Kanäle sind mit Wassermolekülen gefüllt, von denen einige Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen von **2** bilden.<sup>[12]</sup>

Molekular aufgebaute Materialien, die auch nach der Entfernung der Gastmoleküle stabil sind, haben besondere Bedeutung für die Entwicklung neuer Klassen poröser Substanzen. Im allgemeinen sind organische Netze, die über Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, weniger stabil als ihre über kovalente Bindungen geknüpften anorganischen Analoga. Dennoch gibt es einige offene Netze, die stabil genug sind, das Grundgerüst auch nach teilweiser oder vollständiger Entfernung der Gäste aufrecht zu erhalten.<sup>[4b, 13]</sup> Die thermogravimetrische Analyse (TGA) einer kristallinen Probe von **3** zeigt drei stufenweise Gewichtsverluste bei 54, 85 und 135 °C. Dies entspricht jeweils dem Verlust von 12 einfachen und 12 wasserstoffbrückengebundenen Gastmolekülen (Wasser) sowie zuletzt zwei koordinierten Wassermolekülen pro Formeleinheit. Die verbliebene Substanz ließ sich ohne weiteren Gewichtsverlust bis auf 210 °C erhitzen. Die

Abbildung 1. a) Ansicht der *ab*-Ebene von **3**. Zur besseren Übersicht sind die in den Kanälen eingeschlossenen Wassermoleküle nicht dargestellt. (gelb: Nickel(II), rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, weiß: Kohlenstoffatome des Makrocyclus, grün: Kohlenstoffatome von **2**). b) CPK-Darstellung der *ac/bc*-Ebene von **3**. c) ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **3** mit der verwendeten Numerierung. Die Bindungslängen und -winkel sind in Lit. [11] angegeben. Die Atome sind als thermische Ellipsoide (30% Wahrscheinlichkeit) dargestellt. Das  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Atom liegt auf dem Symmetriezentrum.



differenzkalorimetrische Messung (DSC) ergab Phasenübergänge bei 95, 106 und 130 °C. Die Kristallmorphologie von **3** blieb während aller Erhitzungsvorgänge bis 140 °C erhalten.

Abbildung 2 zeigt die Röntgenbeugungs(XRD)-Spektren der getrockneten Feststoffe und die von **3**. Im XRD-Spektrum des Feststoffs, der nach Erhitzen von Kristallen von **3** auf 55 °C erhalten wurde, sind die Positionen und Intensitäten einiger Linien gegenüber denen der Originalprobe leicht verändert. Wurden Kristalle von **3** zwei Stunden auf 90 °C erhitzt, zeigten sie XRD-Spektren mit verbreiterten Linien,

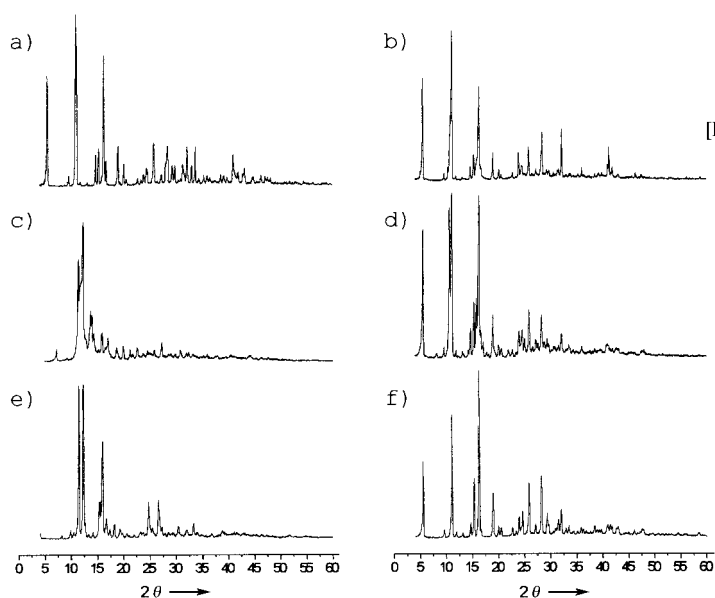


Abbildung 2. XRD-Muster vom ursprünglichen Kristall **3** (a), nach Erhitzen auf 55 °C (b) und auf 90 °C (2 h; c) sowie vom Feststoff, der nach dem Suspendieren der auf 90 °C erhitzten Probe in H<sub>2</sub>O erhalten wurde (d), vom Feststoff nach Erhitzen auf 135 °C (e) und von dieser Probe nach dem Suspendieren in H<sub>2</sub>O.

deren Positionen gegenüber denen von **3** leicht verändert waren. Wurde dieser Feststoff anschließend in Wasser suspendiert, ergaben sich wieder dieselben XRD-Muster wie beim ursprünglichen Kristall. Weiteres Erhitzen des getrockneten Feststoffs auf 135 °C führte zum Auftreten scharfer XRD-Linien, deren Positionen sich aber von denen der Originalprobe unterschieden. Auch hier wurde wieder das gleiche XRD-Muster wie für **3** erhalten, wenn dieser Feststoff einige Minuten in Wasser suspendiert wurde.

D-Glucose und Maltose, ein Dimer von Glucose, wurden auf ihre Einschließbarkeit in **3**<sup>[14]</sup> hin untersucht. Die Bindungsversuche wurden in Methanol, das 5 % Wasser enthielt, bei 30 °C durchgeführt; der Wirt wurde zuvor zwei Stunden bei 90 °C getrocknet.<sup>[15]</sup> D-Glucose wurde als Gastmolekül für **3** ausgewählt, da die molekularen Abmessungen gut zur Kanalgröße passen und die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit **2** in den Kanälen möglich schien. Maltose ist dagegen zu groß, um in die Kanäle eingeschlossen zu werden.<sup>[14]</sup>

Die Bildungskonstante  $K_f$  eines Komplexes aus einem Gastmolekül (G) und der Bindungsstelle (BS) eines unlöslichen Wirtes lässt sich analog zur Langmuir-Isotherme für die

Adsorption von Gasmolekülen auf Feststoffoberflächen<sup>[16]</sup> nach Gleichung (1) als  $k_{ad}/k_{de}$  definieren.



Die graphische Darstellung der Konzentration an G, das an BS gebunden ist ( $[BS \cdot G]$ ), als Funktion der Gesamtkonzentration an G ( $[G]_0$ ) ist in Abbildung 3 am Beispiel der

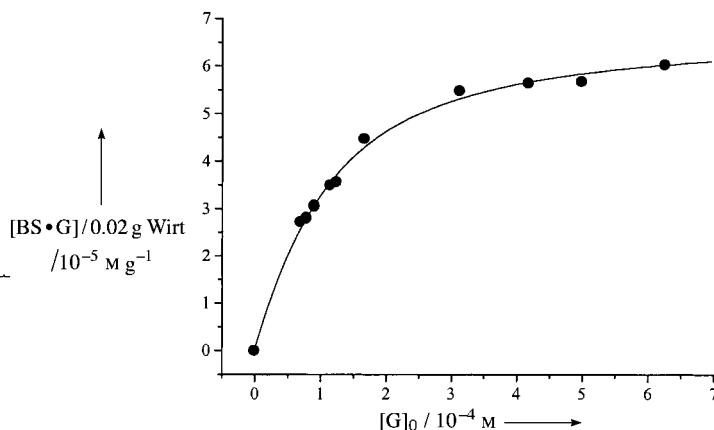


Abbildung 3. Bindung von D-Glucose an **3**.

Bindung von Glucose an **3** dargestellt. Die Analyse der Komplexbildungsdaten für Glucose anhand einer früher beschriebenen Methode<sup>[17]</sup> lieferte  $K_f = (1.38 \pm 0.01) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ .<sup>[18, 19]</sup> Die Zahl der von Glucose besetzten Bindungsstellen in **3** wurde für die in den Bindungsstudien verwendeten Feststoffe zu  $0.405 \pm 0.004 \text{ Mol-%}$  bestimmt (bezogen auf die Summenformel  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]_2$ ). Die geringe Zahl besetzter Bindungsstellen lässt den Schluß zu, daß der Einschluß eines Glucosemoleküls den Einschluß weiterer Glucosemoleküle in die tiefergelegenen Bereiche der Kanäle von **3** verhindert. Dagegen konnte bei Maltose keine Komplexbildung durch **3** festgestellt werden, was darauf schließen läßt, daß die Bindung der Zuckermoleküle durch den Einschluß in Kanäle und nicht durch Adsorption auf der Oberfläche zustande kommt.<sup>[15]</sup> Die selektive Bindung von **3** an Glucose muß also auf die passende Größe von Glucose für die Kanäle zurückzuführen sein.

Wir haben damit gezeigt, daß wir ein molekulares Gebilde durch Kristall-Engineering aufbauen konnten und daß ein makrocyclischer Komplex zum Aufbau eines wasserstoffbrückengebundenen dreidimensionalen Netzes mit eindimensionalen Kanälen verwendet werden kann. Auf diesen Ergebnissen aufbauend werden wir uns jetzt der Herstellung offener Molekülgerüste mit Poren unterschiedlicher Größe durch die Verwendung unterschiedliche Makrocyclen und Brückenmoleküle zuwenden.

### Experimentelles

**3:** Eine wäßrige Lösung (5 mL) Na<sub>3</sub>BTC (0.21 g) wurde zu einer heißen wäßrigen Lösung (15 mL) [Ni(cyclam)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[20]</sup> (0.52 g) gegeben. Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur wurden lange, stabförmige, blaßviolette Kristalle in guter Ausbeute (ca. 75 %) erhalten.<sup>[21, 22]</sup> Die Verbindung **3** ist in gängigen organischen Lösungsmitteln und in kaltem

Wasser unlöslich und behält dabei ihre Kristallmorphologie (nur in Alkohol wandelt sie sich in ein Pulver um).

Bindungsstudien: Kristalle von **3** wurden in einem Mörser bis zur Mikrokristallinität zerrieben und anschließend in einem Ofen 2 h bei 90 °C getrocknet.<sup>[15]</sup> Die durchsichtige, blaßviolette Probe verlor dabei ihre Durchsichtigkeit. Der getrocknete Feststoff wurde in einem Exsiccator über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Zur Herstellung unterschiedlich konzentrierter Glucoselösungen wurde eine Stammlösung von Glucose in Wasser mit einer 5proz. Lösung von Wasser in MeOH verdünnt. Die Glucoselösungen unterschiedlicher Konzentration (je 1 mL) wurden in Reagensgläser mit jeweils 0.020 g getrocknetem Wirt gegeben und 3 h bei 25 °C in einem Schüttelapparat inkubiert. Der Anteil nichtkomplexierter Glucose wurde mit Glucose-Oxidase bestimmt.<sup>[23, 24]</sup> Die Bindung von Maltose an **3** wurde unter identischen Bedingungen untersucht. Zur Bestimmung der Menge an nichtkomplexierter Maltose wurde diese mit  $\alpha$ -Glucosidase in Glucose umgewandelt, und diese wie beschrieben bestimmt.

Eingegangen am 3. November 1998 [Z 12609]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1405–1408

**Stichwörter:** Einschlußverbindungen • Kristall-Engineering • Makrocyclen • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 611–612; b) P. J. Stang, N. E. Persky, J. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4777–4778; c) P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Menzer, S. Fyfe, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 760–763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 735–739.
- [2] a) O. Kahn, C. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44–48; b) C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1499–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1431–1434.
- [3] a) O. M. Yaghi in *Access in Nanoporous Materials* (Hrsg.: T. J. Pinnavaia, M. F. Thorpe), Plenum, New York, **1995**, S. 111; b) O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2861–2868; O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9096–9101; c) D. Venkataraman, S. Lee, J. S. Moore, P. Zhang, K. A. Hirsch, G. B. Gardner, C. A. Covey, C. L. Prentice, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2030–2040; d) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127–2129; e) T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1044–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 972–973.
- [4] a) W. T. A. Harrison, L. Hannooman, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 663–665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 640–641; b) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11 600–11 601; c) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1844–1846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725–1727; d) B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2952–2953.
- [5] H. J. Choi, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10 622–10 628.
- [6] M. P. Suh, *Adv. Inorg. Chem.* **1996**, 44, 93–146.
- [7] a) L. Fabbri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1857–1861; b) K. Mochizuki, T. Kondo, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6241–6243.
- [8] a) C. V. K. Sharma, C. B. Bauer, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1997**, 1559–1560; b) C. V. K. Sharma, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1996**, 2655–2656.
- [9] F. H. Herstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *J. Incl. Phenom.* **1987**, 5, 211–214.
- [10] Kristallstrukturdaten von **3**:  $\text{Ni}_3\text{C}_{48}\text{H}_{138}\text{N}_{12}\text{O}_{42}$ ,  $M_r = 1731.84$ , violetter, stabförmiger Kristall ( $0.6 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ), trigonal, Raumgruppe  $P\bar{3}$ ,  $a = 18.4234(3)$ ,  $b = 18.4234(3)$ ,  $c = 7.3944(2) \text{ Å}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 2173.57(8) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.323 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71037 \text{ nm}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ; von 9384 gemessenen Reflexen ( $2.6 < 2\theta < 47^\circ$ ) waren 2104 unabhängig.  $R = 0.0493$  ( $4\sigma$ -Daten),  $wR(F^2) = 0.1214$ , GOF(alle Daten) = 1.129. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crys-data@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410409 angefordert werden.
- [11] Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1–N2 2.057(3), Ni1–N1 2.070(3), Ni1–OW1 2.160(3), O1–C6 1.266(4), C6–O2 1.249(4), C7–C8 1.383(5); N1–Ni1–N2 85.50(12), N2–Ni1–OW1 87.66(12), N1–Ni1–OW1 91.39(11), O2–C6–O1 124.9(3), C8–C7–C6 120.6(3). Wasserstoffbrückenbindungen: O1–OW1' 2.701 Å, O1–HW1A–OW1' 171°.
- [12] Von den 24 Gast-Wassermolekülen pro Summenformel sind 12 über Wasserstoffbrückenbindungen an Carboxylatsauerstoffatome von **2** gebunden, die nicht an den Wasserstoffbrückenbindungen zu koordiniertem Wasser beteiligt sind; O–O 2.743–2.748 Å.
- [13] a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703–706; b) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737–2738; c) T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8539–8540; d) A. T. Ung, F. Gizachew, R. Bishop, M. L. Scudder, I. G. Dance, D. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8745–8756.
- [14] Die Größen von D-Glucose und Maltose betragen  $9.4 \times 8.2 \times 6.7$  bzw.  $11.5 \times 10.4 \times 8.2 \text{ Å}^3$ . Die  $\text{N}_2$ -Adsorption des getrockneten Feststoffs (90 °C, 2 h) deutet darauf hin, daß der Durchmesser der Kanäle 10.9 Å beträgt, dieser Wert ähnelt dem aus der Röntgenstrukturanalyse abgeschätzten von 10.3 Å. Die kristalline Probe wurde vor der Bestimmung der Gasadsorptionsisotherme ca. 14 h im Hochvakuum erhitzt. Unter diesen Hochvakuumbedingungen schienen die zweidimensionalen Ebenen des Feststoffs deformiert zu werden; der Feststoff zeigte breite XRD-Muster. Die Gasadsorptionsdaten wiesen auf eine geringe Porenoberfläche ( $21.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) dieser evakuierten Probe hin. Trotzdem zeigte der Feststoff die XRD-Muster der Ausgangskristalle, nachdem er in Wasser suspendiert worden war.
- [15] D-Glucose wurde nicht an die ursprünglichen Wirtkristalle gebunden, da diese Wassermoleküle als Gäste enthielten. Dies deutet darauf hin, daß Glucose in den Kanälen gebunden wird und keine Wasserstoffbrückenbindungen zur Oberfläche des Feststoffs bildet.
- [16] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1990**, S. 885–888.
- [17] a) J. Suh and H. S. Park, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 1197–1210; b) B.-B. Jang, K.-P. Lee, D.-H. Min, J. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12 008–12 016.
- [18] Da sich in der Literatur keine  $K_F$ -Werte für die Wechselwirkung zwischen ähnlichen porösen Feststoffwirten und organischen Gästen finden, können wir die von uns erhaltenen  $K_F$ -Werte nicht mit anderen vergleichen. Ausgewählte Bindungskonstanten von Wirtmolekülen mit verschiedenen Gästen bewegen sich jedoch je nach den verschiedenen Wirt- und Gaststrukturen<sup>[19]</sup> zwischen  $10^3$  und  $10^5 \text{ m}^{-1}$  und ähneln damit dem hier gefundenen  $K_F$ -Wert.
- [19] a) T. Fujimoto, C. Shimizu, O. Hayashida, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6676–6677; b) T. N. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8003–8004.
- [20] E. K. Barefield, A. Bianchi, E. J. Billo, P. J. Connolly, P. Paoletti, J. S. Summers, D. G. Van Derveer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4197–4202.
- [21] Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{Ni}_3\text{C}_{48}\text{H}_{138}\text{N}_{12}\text{O}_{42}$ : C 33.29, H 8.03, N 9.71; gef.: C 32.90, H 7.82, N 9.88; FT-IR (Nujol):  $\bar{\nu} = 3365$  (br.) (OH), 3231, 3201 (NH), 1606, 1358 (COO<sup>−</sup>), 1558 (C=C), 1428  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis (diffuse Reflexion):  $\lambda_{\text{max}} = 300, 503, 652 \text{ nm}$ .
- [22] Wurde die Synthese in wasserfreien Lösungsmitteln wie MeCN oder DMF unter Verwendung von Benzoltricarbonsäure und Triethylamin (statt  $\text{Na}_3\text{BTC}$ ) durchgeführt, bildete sich direkt nach dem Vermischen der beiden Komponenten ein rosafarbenes Pulver.
- [23] H. U. Bergmeyer, *Methods Enzym. Anal.* **1974**, 1, 459.
- [24] D. A. T. Southgate, *Determination of Food Carbohydrates*, Applied Science, London, **1976**, S. 143–148.