

TEM-Messungen: Die Proben wurden mit einem Jeol-100CX-Instrument bei 80 kV vermessen. Dazu wurden mit einer Formvar-Schicht überzogene Kupfernetze (400 mesh) einem Argonplasma ausgesetzt (30 s bei 50 mTorr) und anschließend mit den Lösungen der Nanokristallmoleküle (0.1–0.01  $\mu\text{M}$ ) 1 min in Kontakt gebracht. Überschüssige Lösung wurde dann mit einem Docht aufgesaugt, und die Netze wurden an der Luft getrocknet. Die Durchmesser der 5 nm Nanokristalle in Abbildung 2D–G sind wegen der Kontrastunterschiede, die aus der uneinheitlichen Dicke der zur Vermessung der Proben benötigten Formvar-Schicht resultieren, nicht einheitlich.

UV/Vis-Messungen: UV/Vis-Spektren wurden mit einem HP8453 UV-Vis-Spektrophotometer in maskierten 40- oder 100- $\mu\text{L}$ -Quarzküvetten aufgenommen. Die Monomer- und Dimerbanden wurden aus der gleichen Spur im Gel in 1X-TBE-Puffer aufgenommen. Typischerweise wurden die Dimere noch ein zweites Mal gereinigt. Die Spektren der Proben mit dem Monomer und dem Dimer wurden aufgenommen, nachdem sie mit 1X verdünnt worden waren, so daß beide Proben bei 520 nm eine ähnliche, aber nicht notwendigerweise gleiche Absorption aufwiesen. Um die Spektren des Dimers mit dem des Monomers vergleichen und voneinander abziehen zu können, wurden sie bei 450 und 900 nm normiert.

Eingegangen am 21. Dezember 1998 [Z12812]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1808–1812

**Stichwörter:** DNA-Strukturen • Gold • Selbstorganisation

- [1] a) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933–937; b) A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13226–13239.
- [2] a) X. Peng, T. E. Wilson, A. P. Alivisatos, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 113–115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 145–147; b) L. Cusack, R. Rizza, A. Gorelov, D. Fitzmaurice, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 887–890; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 848–851; c) M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 795–797.
- [3] a) S. M. Marinakos, L. C. Brousseau, A. Jones, D. L. Feldheim, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1214–1219; b) J. R. Heath, R. S. Williams, J. J. Shiang, S. J. Wind, J. Chu, C. D'Emic, W. Chen, C. L. Stanis, J. J. Bucchnano, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3144–3149.
- [4] a) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335–1338; b) S. A. Harfenist, Z. L. Wang, R. L. Whetten, I. Vezmar, M. M. Alvarez, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 817–822.
- [5] a) C. M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 603–606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 585–587; b) C. M. Niemeyer, W. Burger, J. Peplies, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2391–2395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2265–2268; c) W. Shenton, D. Pum, U. B. Sleytr, S. Mann, *Nature* **1997**, 389, 585–587; d) E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, *Nature* **1998**, 391, 775–778.
- [6] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, 382, 607–609.
- [7] A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, P. G. Schultz, *Nature* **1996**, 382, 609–611.
- [8] G. Schmid, A. Lehnert, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 773–4; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 780–781.
- [9] **2a** und **2b** weisen, wenn man sie mit mit Thiol-modifizierter ssDNA in großem Überschuß mischt, die Eigenschaften der in Lit. [6] beschriebenen, mit DNA modifizierten Au-Nanokristalle auf.
- [10] Um bei der DNA-Modifikation zu hohen Ausbeuten zu gelangen, mußte der Puffer mindestens 0.1M NaCl enthalten, vermutlich weil man damit die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Phosphatgerüst der DNA und der Ligandenhülle des Nanokristalls möglichst schwach hält. Modifizierte man Gold-Nanokristalle mit weniger als 0.9 Äquivalenten ssDNA, war die Ausbeute niedrig. Gold-Nanokristalle, die man hingegen mit mehr als 0.9 Äquivalenten modifizierte, bildeten durch Quervernetzungen Aggregate, die größer waren als die gewünschten Moleküle.
- [11] Die Gelelektrophorese erwies sich zur Analyse der Zahl der ssDNAs pro Nanokristall im Vergleich zur UV-Spektroskopie wegen des großen Extinktionskoeffizienten des Phosphan-komplexierten Nanokristalls bei 260 nm als zuverlässigere Methode.

- [12] J. S. Bradley in *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, New York, **1994**, S. 459–544.
- [13] U. Kreibitz, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, New York, **1995**, S. 155–160.
- [14] Die Spektren des Monomers und des Dimers wurden bei 450 und 900 nm normiert, da man davon ausgeht, daß sie sich bei diesen Wellenlängen nicht unterscheiden.<sup>[13]</sup>
- [15] E. Winfree, F. Liu, L. A. Wenzler, N. C. Seeman, *Nature* **1998**, 394, 539–544.
- [16] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin, *Science* **1997**, 277, 1078–1081.
- [17] G. T. Hermanson, *Bioconjugate Techniques*, Academic Press, San Diego, **1996**, S. 652–654.
- [18] T. Maniatis, E. F. Frisch, J. Sambrook, *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, Cold Spring Harbor Lab, Cold Spring Harbor, NY, **1989**, Kap. 6.

## Koordinationschemie von Lanthanoiden bei „hohen“ pH-Werten: Synthese und Struktur eines fünfzehnkernigen Tyrosin/Europium(III)-Komplexes\*\*

Ruiyao Wang, Zhiping Zheng,\* Tianzhu Jin und Richard J. Staples

Professor M. Frederick Hawthorne gewidmet

Design und Synthese von vielkernigen Metallkomplexen gehören fraglos zu den derzeit interessantesten Forschungsgebieten der Chemie.<sup>[1]</sup> Derartige Komplexe sind wegen der im Nanometerbereich liegenden Molekülgrößen und der vielfältigen Redox- und magnetischen Eigenschaften der enthaltenen Metallzentren für die Herstellung von neuartigen Materialien mit vielversprechenden elektronischen, magnetischen, optischen und katalytischen Eigenschaften von Bedeutung. In der üblicherweise zur Synthese vielkerniger Metallkomplexe genutzten Strategie verwendet man geeignete Chelatliganden, um die Hydrolyse der verwendeten metallhaltigen Reaktanten zu kontrollieren;<sup>[2]</sup> die als Auxiliäre dienenden Liganden verhindern eine übermäßige Hydrolyse – die zur Bildung nicht verwendbarer Metallhydroxide und/oder -oxide führen würde –, so daß vielkernige Metallkomplexe endlicher Größen kristallisiert und strukturell charakterisiert werden können. Viele verschiedene Ligan-

[\*] Prof. Dr. Z. Zheng, Dr. R. Wang  
Department of Chemistry, The University of Arizona  
Tucson, AZ 85721 (USA)  
Fax: (+1) 5206218407  
E-mail: zhiping@u.arizona.edu

Prof. T. Jin  
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University  
Beijing 100871 (China)

Dr. R. J. Staples  
Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University  
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Staat Arizona, von der University of Arizona, von den National Institutes of Health (1S10RR11937-01) sowie von der chinesischen National Natural Science Foundation unterstützt. Wir danken den Professoren J. H. Enemark und F. A. Walker für hilfreiche Hinweise.

densorten sind dafür verwendet worden, hauptsächlich aber Carboxylate,<sup>[3]</sup> Polyketonate<sup>[4]</sup> sowie Alkoxide.<sup>[5]</sup> Spektakuläre Cluster wie Polyoxovanadate,<sup>[6]</sup> Eisenräder<sup>[3b]</sup> und Mangancuster<sup>[7]</sup> wurden beschrieben, und es ließ sich zeigen, daß diese interessante magnetische Eigenschaften aufweisen.<sup>[5, 7, 8]</sup>

Trotz aller Fortschritte bei der Steuerung der Hydrolyse während der Bildung von Metallclustern ist immer noch keine geeignete und allgemein verwendbare Ligandsorte beschrieben worden, die zur Herstellung von lanthanoidhaltigen Clustern genutzt werden kann.<sup>[5]</sup> Von derartigen Clustern erwartet man noch interessantere magnetische Eigenschaften, die eine Folge der hauptsächlich durch die  $4f^n$ -Elektronenkonfigurationen bedingten einzigartigen spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften sein sollten.<sup>[9]</sup> In der Absicht, neuartige Lanthanoidcluster und lanthanoidhaltige magnetische Materialien<sup>[9]</sup> herzustellen, haben wir vor kurzem begonnen, die Koordinationschemie von Aminosäure-lanthanoidkomplexen zu untersuchen, da wir hofften, daß Aminosäuren neuartige stabilisierende Liganden sein könnten. Die Koordinationschemie von Aminosäurelanthanoidkomplexen wurde zwar bereits untersucht,<sup>[10]</sup> man beschränkte sich allerdings ausschließlich auf Untersuchungen bei niedrigen pH-Werten, typischerweise unterhalb von vier. Dies ist verständlich, da Lanthanoidverbindungen derart stark zur Hydrolyse neigen, daß sie bei höheren pH-Werten unweigerlich die Hydroxide und/oder Oxide geben. Es überrascht nicht, daß bei allen beschriebenen Strukturen die Metallzentren nur von Sauerstoffatomen der Carboxylateinheiten koordiniert werden. Die Aminogruppen sind protoniert und dienen lediglich als „Zuschauerfragmente“, die die Strukturen der Komplexe nur durch elektrostatische und/oder sterische Wechselwirkungen beeinflussen.<sup>[10]</sup> Bei „hohen“ pH-Werten könnten die Lanthanoidzentren durch die Aminosäuren (genauer  $\alpha$ -Aminocarboxylate) mehrfach koordiniert werden, wobei sowohl die Amino- als auch die Carboxylatgruppen an der Koordination beteiligt sind. Wir gehen davon aus, daß derartige Chelateffekte der unerwünschten Hydrolyse entgegenwirken, die Metallkomplexe auf diese Weise stabilisiert werden und so vielkernige lanthanoidhaltige Cluster entstehen können.

Um die Gültigkeit dieser Annahme zu überprüfen, haben wir einige Tyrosin-Lanthanoid(III)-Komplexe durch Mischen von  $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$ ) und Tyrosin in wäßrigen Lösungen und Einstellen der pH-Werte auf etwa sechs hergestellt. Einkristallstrukturanalysen<sup>[11]</sup> zufolge liegt bei allen Komplexen eine interessante fünfzehnkernige Struktur vor, und soweit wir wissen, sind dies die bislang größten Komplexe einer faszinierenden Gruppe gleichkerniger Lanthanoidcluster.<sup>[12]</sup> Da die Moleküle abgesehen von den Lanthanoidionen ähnliche Zusammensetzungen aufweisen und im festen Zustand isostrukturell sind, beschreiben wir im folgenden nur den Tyrosin-Europium(III)-Komplex  $[\text{Eu}_{15}(\text{Cl})(\mu_3\text{-Tyr})_{10}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_5(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{ClO}_4]_2 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$  **1** und dessen neuartige Eigenschaften sowie die Bedeutung dieser Ergebnisse.

Wie in Abbildung 1 gezeigt ist, enthält der Komplex 15  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Ionen und 10 Tyrosinliganden sowie wegen der einhergehenden Hydrolyse Hydroxo- und Aquoliganden. Die Metallionen bilden eine schichtartige Struktur, und jede der

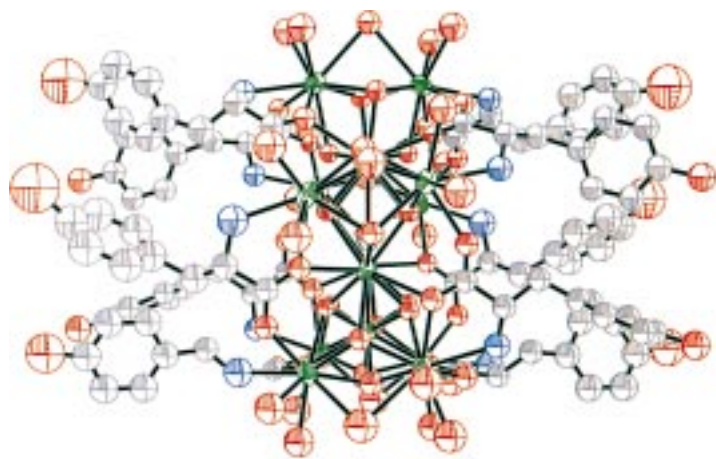
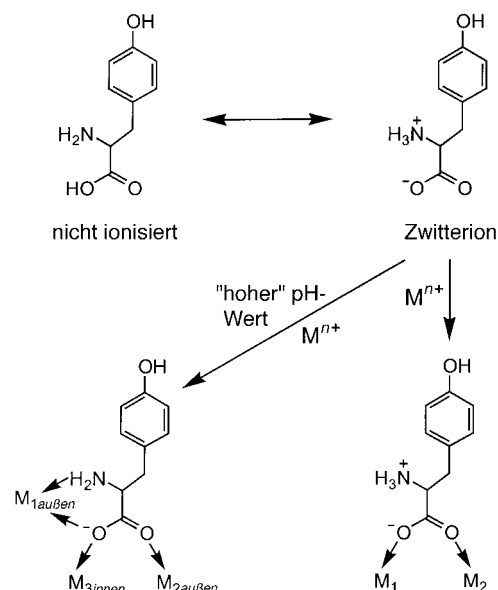


Abbildung 1. Perspektivische Ansicht der Struktur von **1** im Kristall (Kohlenstoff-, Chlor-, Europium-, Stickstoff- und Sauerstoffatome sind grau, schwarz, grün, blau bzw. rot wiedergegeben. Kristallwassermoleküle und Perchlorationen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

drei parallelen Schichten enthält fünf  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Ionen, die die Ecken eines nahezu idealen Fünfecks besetzen. Die beiden äußeren Schichten sind kristallographisch äquivalent, wobei der durchschnittliche Eu-Eu-Abstand  $6.331 \text{ \AA}$  beträgt. Die mittlere Schicht ist mit einem durchschnittlichen Eu-Eu-Abstand von  $3.896 \text{ \AA}$  einzigartig und „eingepackt“. Die zehn Tyrosinatliganden können in zwei äquivalente Gruppen unterteilt werden, wobei die 4-Hydroxybenzylseitenketten der Liganden beider Gruppen senkrecht zur kristallographischen  $C_2$ -Achse gerichtet sind. Die Seitenketten sind nicht an der Koordination beteiligt und beeinträchtigen diese auch nicht nennenswert. Die Koordination der  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Ionen durch die Tyrosinatliganden ist in diesen Komplexen auffallend: Jede der zehn Tyrosinatgruppen fungiert als vierzähliger Ligand, wobei sowohl die Amino- als auch die Carboxylatgruppen koordinieren (Schema 1). Der Ligand kann als  $\mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1$ -Anion beschrieben werden, das nicht nur zwei benachbarte  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Zentren derselben (äußeren)



Schema 1. Zwei Möglichkeiten der Koordination von Lanthanoidionen durch einen Tyrosinliganden.

Schicht miteinander verbindet, sondern auch über eines der Carboxylatsauerstoffatome ein drittes, in der mittleren Schicht befindliches  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Ion koordiniert. Offensichtlich sind derartige schichtübergreifende Chelatwechselwirkungen zur Bildung dieser Clusterstruktur essentiell. In vorangegangenen Untersuchungen der Koordination von Lanthanoidionen durch Aminosäuren binden die Zwitterionen die Metallzentren ausschließlich über die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen. Derartige Wechselwirkungen sind in Schema 1 zum Vergleich ebenfalls aufgeführt. Die Koordinationssphäre der  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Zentren wird durch Hydroxo- und Aqualiganden vervollständigt (Abbildung 2). So weist jedes der zehn  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Ionen der äußeren Schichten die Koordinationszahl 9 auf, und

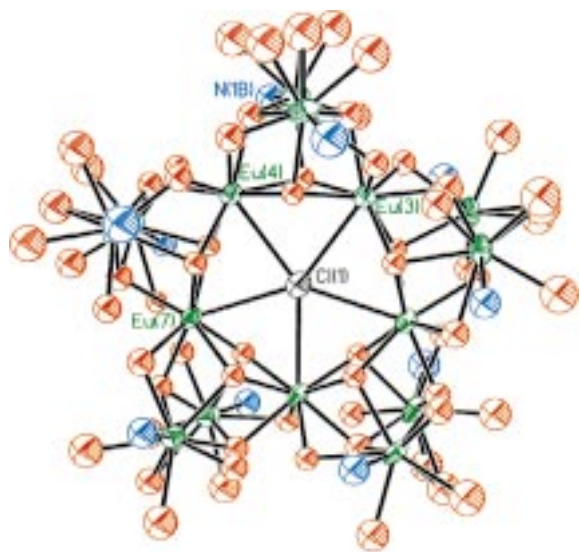


Abbildung 2. Perspektivische Darstellung der  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Koordinationssphäre in 1.

die Struktur läßt sich am besten als einfach überdachtes quadratisches Antiprisma beschreiben. Auch die  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Zentren der inneren Schicht sind neunfach umgeben, sie bilden unregelmäßige quadratische Antiprismen, die vom zentralen Chloridion einfach überdacht sind (siehe unten). Aus einer anderen Perspektive kann man den Clusterkern als Rad aus fünf eckenverknüpften Würfeln ansehen, von denen jeder aus vier  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Ionen und vier  $\mu_3\text{-OH}$ -Liganden besteht (Abbildung 3).

Eine besonders hervorstechende Eigenschaft der Struktur ist ein im Innern des faßförmigen Moleküls eingeschlossenes Chloridion, das als Bolzen für das Rad aus Würfeln dient. Das Chloridion koordiniert die fünf  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Ionen der inneren Schicht ideal planar, wobei der durchschnittliche  $\text{Eu-Cl}$ -Abstand 3.314 Å beträgt. Es ist unwahrscheinlich, daß sich zunächst ein leeres Faß bildet, in dem das Chloridion dann eingeschlossen wird, statt dessen kann die Bildung des fünfzehnkernigen Komplexes am besten als chloridinduzierte, tyrosinvermittelte Selbstorganisation von Lanthanoidionen angesehen werden. Mit anderen Worten: Das Chloridion dient bei der Bildung dieses neuartigen Clusters als Templat, so daß diese Reaktion ein neues Beispiel für die recht seltene Anionentemplatsynthese ist.<sup>[13]</sup>

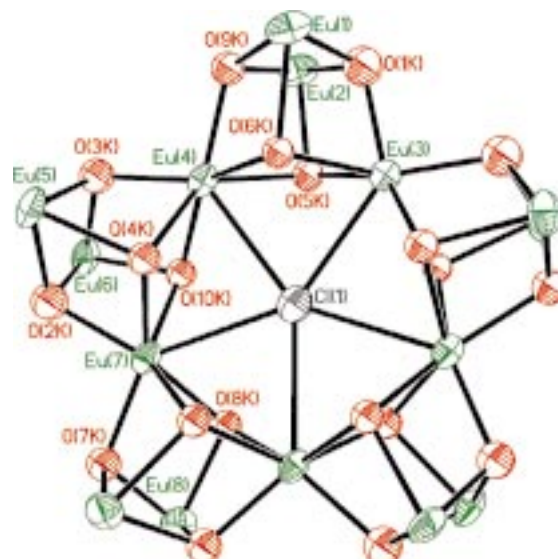


Abbildung 3. Ansicht der radförmig angeordneten Würfel in 1.

Wir konnten zeigen, daß Aminosäuren effiziente Hilfs-liganden bei der Synthese von Lanthanoidclustern sind. Die hier beschriebene Reaktion unterscheidet sich erheblich von der bislang beschriebenen Koordinationschemie von Lanthanoidionen mit Aminosäuren, bei der, wie allgemein angenommen wird, ein niedriger pH-Wert nötig ist, um die Bildung unlöslicher Hydroxyseprodukte zu vermeiden. Hier ist es der ungewöhnlich hohe pH-Wert, der die Bildung der großen molekularen Cluster ermöglicht und ein neues Paradigma in der Lanthanoidkoordinationschemie bildet. Das von uns hier experimentell belegte Konzept sollte auf andere Metallsorten erweitert werden können. Mischmetallcluster, die sowohl Lanthanoidionen als auch Übergangsmetallionen des d-Blocks wie Kupfer, Eisen und Mangan enthalten, lassen sich möglicherweise ebenfalls herstellen.<sup>[14]</sup> Bedenkt man, wieviele Aminosäuren, Übergangsmetalle und Lanthanoide es gibt, so darf man eine große Vielzahl von Synthesemöglichkeiten erwarten. Diese fünfzehnkernigen Cluster weisen überdies beispiellose Schichtstrukturen auf, die komplex und ästhetisch ansprechend sind. Die hohe Ordnung der Metallzentren in diesen nanometergroßen Clustern sollte nützliche magnetische Eigenschaften bedingen.<sup>[5, 7, 8]</sup> Es ist davon auszugehen, daß das neuartige Strukturmuster (sowie die daraus folgenden physikalischen/chemischen Eigenschaften) zusammen mit der Herstellbarkeit einer großen Vielfalt von Lanthanoidclustern zweifelsohne das Verständnis von molekularen Magneten auf Lanthanoidbasis erweitern wird.

### Experimentelles

Tyrosin (0.181 g, 1.0 mmol) wurde zu einer wäßrigen Lösung von  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  gegeben, die durch Auflösen von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (1.408 g, 4.0 mmol) in 70proz. Perchlorsäure erhalten wurde. Zu dieser klaren Lösung wurde ein Tropfen einer 1.0 M wäßrigen  $\text{HCl}$ -Lösung gegeben und die Mischung bei 80°C 5 min gerührt. Der pH-Wert dieser Lösung wurde dann sorgfältig durch langsame Zugabe von 0.5 M wäßriger  $\text{NaOH}$ -Lösung so eingestellt, daß sich der dabei gebildete Niederschlag nicht wieder auflöste. Die Mischung wurde dann filtriert, und man ließ das Filtrat bei Raumtemperatur stehen. In etwa einer Woche kristallisierten Parallelepipede der Lanthanoidkomplexe aus. Die Komplexe wurden typischerweise in Ausbeuten von 60%

erhalten (bezogen auf Tyrosin). Elementaranalyse (%): ber.: Eu 37.41; gef.: Eu 37.36; ESI-MS:  $m/z$  (%): 1936.1 (30)  $[(M^+ + H) - 5H_2O - 2ClO_4^-]^{3+}$ , 1474.7 (100)  $[(M^+ + 2H) - 2ClO_4^-]^{4+}$ , 1150.9 (40)  $[(M^+ + 3H) - 8H_2O - 2ClO_4^-]^{5+}$ .

Eingegangen am 4. Januar 1999 [Z12870]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1813–1815

**Stichwörter:** Aminosäuren • Clusterverbindungen • Koordinationschemie • Lanthanoide • Templatsynthesen

- [1] D. Gatteschi, A. Caneschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 101.
- [2] G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3759.
- [3] a) R. C. Squire, S. M. J. Aubin, K. Folting, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6463; b) S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2774.
- [4] A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 467.
- [5] G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1430.
- [6] D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller, J. Döring, *Nature* **1991**, 354, 463.
- [7] a) „Magnetism: A Supramolecular Functions“: G. Christou, *NATO ASI Ser.* **1996**, 484, 383; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3963.
- [8] a) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145; b) S. M. J. Aubin, Z. Sun, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **1997**, 2239.
- [9] „Magnetic Molecular Materials“: C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, *NATO ASI Ser.* **1991**, 198, 233.
- [10] J. Legendziewicz, E. Huskowska, G. Y. Argay, A. Waśkowska, *J. Less-Common Met.* **1989**, 146, 33, zit. Lit.
- [11] Kristallstrukturbestimmung von **1**: Ein farbloser Kristall (ca.  $0.15 \times 0.15 \times 0.20 \text{ mm}^3$ ) wurde mit einem Bruker-SMART-CCD-Diffraktometer bei 213 K mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) vermessen. Monoklin, Raumgruppe  $C2$ ,  $a = 32.259(3)$ ,  $b = 20.926(2)$ ,  $c = 22.037(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 130.956(4)^\circ$ ,  $V = 11234(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.801 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.254 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 5956$ .  $\omega$ -2 $\theta$ -Scans. Von 29805 gemessenen Reflexen ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ) waren 13780 unabhängig, und alle galten als beobachtet [ $I = 2\sigma(I)$ ]. Es wurden 528 Parameter verfeinert,  $R = 0.0182$ ,  $wR2 = 0.2096$ , max./min. Restelektronendichte  $2.229 / -1.294 \text{ e \AA}^{-3}$ , max./min. Transmission  $0.9583 / 0.7456$ . Die Datenreduktion wurde mit dem SAINT-Programmpaket durchgeführt, das Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie Zerkfallskorrekturen vornimmt. Absorptionskorrekturen wurden mit SADABS (G. Sheldrick) eingeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und mit Kleinste-Fehlerquadrat-Methoden gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97; die Programme sind in der SHELXTL-PC-Version 5.10 enthalten). Nur die Metallatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Liganden wurden auf berechneten Lagen eingeführt und nach einem Reitermodell verfeinert. Die solvatisierten Wassermoleküle wurden unter Verwendung des im SHELXTL implementierten Programmes XWAT lokalisiert. Für die Hydroxidionen und die im Cluster oder sonst in der Struktur enthaltenen Wassermoleküle wurden keine Wasserstoffatome eingeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410601 angefordert werden.
- [12] R. Anwender, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 599.
- [13] J. L. Sessler, P. I. Sansom, A. Andrievsky, V. Kral in *Supramolecular Chemistry of Anions* (Hrsg.: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana), WILEY-VCH, New York, **1997**, S. 355.
- [14] X. Chen, S. M. J. Aubin, Y. Wu, Y. Yang, T. C. W. Mak, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9600.

## Ein vielseitiger Weg zu porösen Feststoffen: organisch-anorganische Hybridmaterialien, die sich über H-Brücken aufbauen\*\*

Christer B. Aakeröy,\* Alicia M. Beatty und Destin S. Leinen

Eine der zahlreichen vielversprechenden Anwendungen der supramolekularen Chemie ist der Entwurf von kristallinen Wirt-Gast-Materialien, der über zwei grundlegende Wege angegangen wurde. Erstens wurde gezeigt, daß Koordinationspolymere<sup>[1]</sup> poröse Materialien bilden können, deren Wirtgitter auch bei Entfernen oder Hinzufügen von Gastmolekülen stabil sind<sup>[2]</sup> oder die eine hohe Gestaltselektivität bei der Clathratbildung aufweisen.<sup>[3]</sup> Zweitens wurden organische Netzwerke durch gerichtete intermolekulare Kräfte<sup>[4]</sup> zu porösen Gerüsten aufgebaut, die bei homogenen und heterogenen<sup>[5, 6]</sup> Trennverfahren Anwendung fanden. Bemerkenswerterweise sind einige dreidimensionale (3D) organische, über Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaute Gerüste zerfurcht genug für einen reversiblen Einschluß von Gästen.<sup>[6]</sup> Während es aber unwahrscheinlich ist, daß molekulare Wirt-Gast-Komplexe so robust wie natürlich vorkommende Zeolithe sein werden, bieten diese Systeme den Vorteil, daß sie durch Veränderung von Porenart und -größe „maßgeschneidert“ werden können.<sup>[7]</sup> Wir sind an einer Strategie zum Kristall-Engineering interessiert, die auf einer Kombination der beiden oben erwähnten Ansätze beruht.<sup>[8]</sup> Obwohl wir vorzugsweise Wasserstoffbrückenbindungen als Hilfsmittel<sup>[9]</sup> zum Kristallaufbau verwenden (sie können sich verformen, um ein- oder austretenden Gastmolekülen Platz zu machen), erkennen wir sehr wohl auch die Vorteile der Verwendung von Metallzentren (quadratisch-planare oder oktaedrische Strukturen sind in der Organischen Chemie nicht leicht zu verwirklichen). Das Ziel ist es, Metallkomplexe über Wasserstoffbrückenbindungen so aufzubauen, daß poröse Materialien entstehen, die für Einschluß- oder Trennverfahren geeignet sind.

Der Aufbau der hier beschriebenen Materialien beruht auf der Fähigkeit von  $\text{Pt}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen, in einer quadratisch-planaren Anordnung vier Liganden zu koordinieren, die Pyridinfragmente enthalten. Die Liganden sind mit Oxim-(**A**), Carbonsäure- (**B**) und Carboxamidgruppen substituiert (**C**) (Schema 1); mit solchen funktionellen Gruppen können Störungen durch konkurrierende Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen vermieden werden, so daß lineare Silber(I)-Komplexe durch komplementäre Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden.<sup>[10]</sup> Ein erfolgreicher Aufbau von quadratisch-planaren Komplexen durch über H-Brücken vermittelte Kopf-Kopf-Wechselwirkungen zwischen den Ligan-

[\*] Dr. C. B. Aakeröy, Dr. A. M. Beatty, D. S. Leinen  
Department of Chemistry, Kansas State University  
Manhattan, KS 66506 (USA)  
Fax: (+1) 785-532-6666  
E-Mail: aakeroy@ksu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Kansas State University, von der NSF-EPSCoR (OSR-9550487) und von DuPont gefördert. Wir danken Dr. R. Rogers und L. Rogers, University of Alabama, Tuscaloosa (USA), für die Röntgenstrukturdaten von **4**.