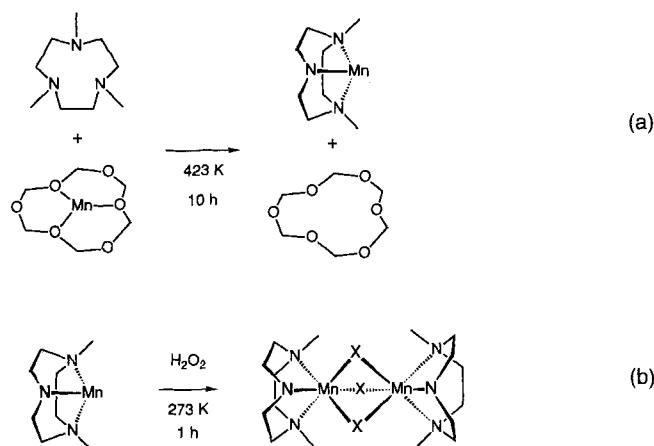


genau in den Faujasit-Superkäfig zu passen (Abb. 2). Schema 1 faßt die vorgeschlagene Komplexierung des Mn^{2+} -Ions durch tmtacn innerhalb des Zeoliths und die Bildung der großen Zweikernkomplexe bei Zugabe von H_2O_2 zusammen.



Schema 1. Vorgeschlagene Reaktionen von Mangan-Ionen und tmtacn innerhalb von Zeolith Y. Reaktion (a): Während der Chelatbildung wird die Koordination von Mn^{II} am Zeolith aufgehoben, und es bildet sich ein einkerniger $[Mn^{IV}(tmtacn)]^{2+}$ -Chelatkomplex. Reaktion (b): Aus $[Mn^{IV}(tmtacn)]^{2+}$ -NaY und H_2O_2 in einem Wasser/Aceton-Gemisch bilden sich zweikernige Mn^{III} - Mn^{IV} -Komplexe oder andere Dimerisierungsprodukte ($X = O^{2-}$, OH^- oder andere O-haltige Liganden).

Ein Filtrationsexperiment bestätigte letztendlich, daß die katalytische Reaktion tatsächlich am $[Mn(tmtacn)]^{2+}$ -NaY-Zeolith stattfindet. Bei zwei unter identischen Bedingungen durchgeführten Styroloxidationen wurde bei einer Probe nach etwa 5% Umsetzung der Katalysator entfernt. In dieser Probe veränderte sich die Ausbeute an Oxidationsprodukten nicht mehr, während sie in der Vergleichsprobe mit Katalysator auf 20% anstieg.

Die Bildung von Mangankomplexen mit cyclischen Aminliganden innerhalb von Zeolithhohlräumen führt zu neuen Katalysatoren mit hoher Epoxidierungsselektivität. Aus dem großen Einfluß der Ligandenstruktur und des Lösungsmittels auf die Reaktivität sowie der Muster der Substrat- und Produktselektivität^[21], ergibt sich das Bild eines Katalysators, dessen aktive Zentren, von sterisch anspruchsvollen Liganden abgeschirmt, in den Hohlräumen des Zeolith Y eingebettet sind.

Eingegangen am 19. März 1996 [Z 8945]

Stichworte: Alkene · Epoxidierungen · Katalyse · Komplexe mit Stickstoffliganden · Zeolith

- [1] A. Corma, M. A. Cambor, P. Esteve, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151.
- [2] K. M. Reddy, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1993**, *143*, 275.
- [3] P. P. Knops Gerrits, D. E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *369*, 543.
- [4] R. F. Parton, I. F. Vankelecom, M. J. Casselman, C. P. Bezoukhanova, J. B. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *370*, 541; T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *ibid.* **1995**, *378*, 159.
- [5] K. J. Balkus, M. Eissa, R. Levado, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10753.
- [6] N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *1521*.
- [7] M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71.
- [8] S. B. Kumar, S. P. Mirajkar, G. C. G. Pais, P. Kumar, R. Kumar, *J. Catal.* **1995**, *156*, 163.
- [9] G. H. Searle, R. J. Geue, *Austr. J. Chem.* **1984**, *37*, 959; K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3086.
- [10] T. I. Barry, L. A. Lay, *Nature* **1965**, *208*, 1312.
- [11] B. Bleaney, D. J. E. Ingram, *Proc. Royal Soc. London A* **1951**, *205*, 336.
- [12] D. E. De Vos, B. M. Weckhuysen, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

- [13] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [14] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 329.
- [15] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lemmers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. P. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, *369*, 637.
- [16] S. H. Jureller, J. L. Kerschner, R. Humphreys (Unilever), US Patent 5,329,024, 1994.
- [17] K. M. Thompson, W. P. Griffith, M. Spiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1203; *ibid.* **1993**, *89*, 4035.
- [18] A. A. Frimer, *Singlet Oxygen*, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985; R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.
- [19] K. Wieghardt, U. Bossek, L. Zsolnai, G. Huttner, G. Blondin, J.-J. Girerd, F. Babonneau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *651*; R. Hage, B. Krijnen, J. B. Warnaar, F. Hartl, D. J. Stufkens, T. L. Snoek, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4973.
- [20] Molecular-Modellierung-Rechnungen wurden mit dem Cerius²-Softwarepaket von Molecular Simulations Inc. durchgeführt. Plausible Koordinaten für den dimeren Mn-tmtacn-Komplex wurden folgender Arbeit entnommen: K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398.
- [21] D. E. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 917; *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Auf dem Weg zum Design poröser organischer Festkörper: durch Trimesinsäure-Anionen aufgespannte modulare Wabengitter **

Rosa E. Melendez, C. V. Krishnamohan Sharma, Michael J. Zaworotko*, Carey Bauer und Robin D. Rogers

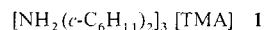
Das Design und das Kristall-Engineering von funktionellen Festkörpern beruhen darauf, die Packung in den Kristallen zu kontrollieren, wobei die ganze Bandbreite der zwischenmolekularen Kräfte von kovalenten Wechselwirkungen bis hin zu schwachen Wasserstoffbrückenbindungen genutzt wird^[1, 2]. Im Hinblick auf Porosität, einer angesichts der kommerziellen Bedeutung der Zeolithe besonders wichtigen Eigenschaft, wird zunehmend deutlicher, daß auch nichtkovalente Wechselwirkungen räumlich gerichtet und genügend stark sein können, um Porosität zu erzielen^[3]. Mehrere Arbeitsgruppen haben kürzlich gezeigt, daß eine modulare Strategie des Kristall-Engineering dazu geeignet ist, molekulare Symmetrien auf die Struktur des Kristall oder sogar auf seine Raumgruppensymmetrie zu übertragen^[4–9].

Mit zwei- oder dreidimensionalen Gerüsten läßt sich aber wegen des Selbsteinschlusses oder der Selbstdurchdringung identischer Gerüste meist doch keine Porosität erzielen^[4b, 7a, 9]. In diesem Zusammenhang interessiert Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure, H_3TMA) als Baustein, da sie in vorhersehbarer Weise über das bekannte Carbonsäuredimer-Wasserstoffbrücken-Motiv zu einem sich durchdringenden Waben-gitter aggregiert, das 11 Å große Hohlräume^[10] aufweist^[6, 11].

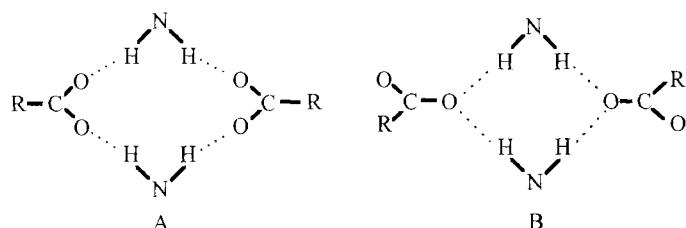
[*] Prof. M. Zaworotko, R. E. Melendez, Dr. C. V. K. Sharma
Department of Chemistry
Saint Mary's University
Halifax, Nov Scotia, B3H 3C3 (Kanada)
Telefax: Int. +902/420 5261;
Email: mzaworot@science. stmarys.ca
Dr. C. Bauer, Prof. R. D. Rogers
Department of Chemistry
Northern Illinois University
DeKalb, IL 60115-2862 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Research Council (NSERC) und von der Environmental Science and Technology Alliance of Canada (ESTAC) gefördert.

Hier berichten wir über zwei Verbindungen, die jeweils eine alternative modulare Strategie repräsentieren, die trigonale Symmetrie von H_3TMA auf einen Kristall zu übertragen: das Ammoniumsalz **1** bildet ein neutrales Wabengitter, und das Ammoniumsalz **2** hat ein auf Wasserstoff-bis(carboxylat)-Wasserstoff-Brücken basierendes anionisches Wabengitter.

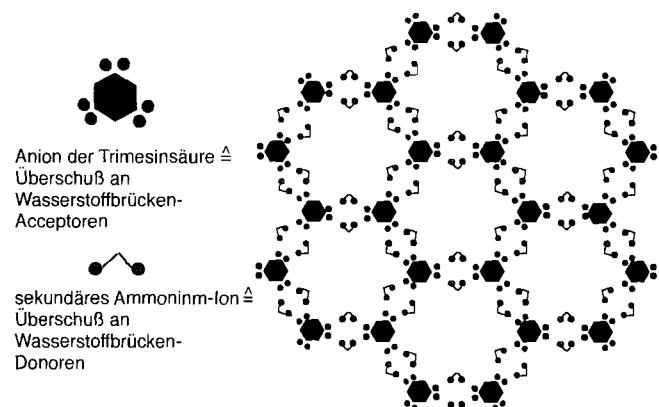


Die Verbindungen **1** und **2** enthalten die vollständig bzw. zu 50% deprotonierten Formen von H_3TMA . Diese Anionen bilden die Wabengitter aufgrund ihrer trigonalen Symmetrie und der Zahl und Komplementarität ihrer Stellen zur Bildung von Wasserstoffbrücken^[12]. Auf den ersten Blick mögen bei Verbindung **1** sekundäre Ammonium-Ionen ungeeignet erscheinen, die trigonale Symmetrie von H_3TMA auf die Kristallstruktur zu übertragen. Wie aber in Schema 1 gezeigt, gibt es zwei bekannte



Schema 1.

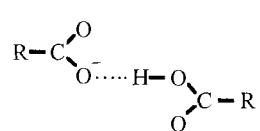
Motive für das Arrangement von sekundären Ammonium- mit Carboxylat-Ionen^[13]. Beide wären dazu geeignet, die Symmetrie der TMA^{3-} -Anionen auf ein Wabengitter zu übertragen (Schema 2). Im Falle von **2** verhindert die Abstufung der



Schema 2.

Stärke der Wasserstoffbrücken die Beeinflussung der Wabenstruktur, wie sie bei der Selbstorganisation der Wasserstoff-bis(carboxylat)-Einheiten entsteht, durch die Kationen (Schema 3)^[14].

Die Betrachtung der nichtzentrosymmetrischen Kristallstruktur^[15] von **1** zeigt, daß das hexagonale Netzwerk Öffnungen mit einem effektiven inneren Durchmesser von 12.7 Å aufweist. Die TMA^{3-} -Anionen sind durch die als Abstandshalter fungierenden Ammonium-Ionen gemäß Motiv **B** (Schema 1) verbrückt (Abb. 1), interatomare Abstände



Schema 3.

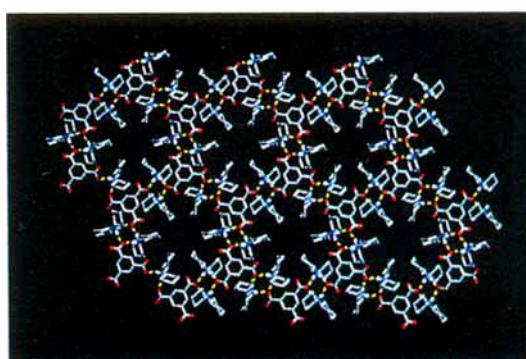
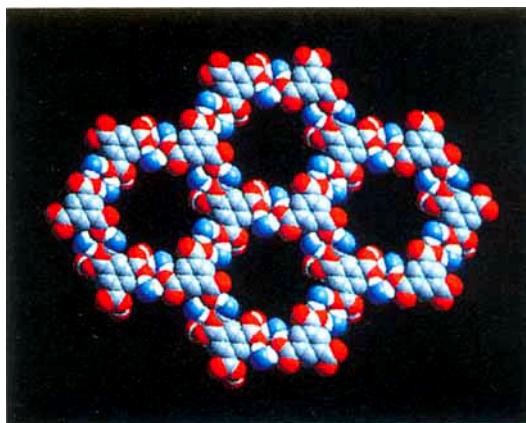


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall: Oben: Raumfüllendes Modell des Wabengitters. Die Anionen der Trimesinsäure sind gemäß Motiv B (Schema 1) durch Kationen verbrückt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Cyclohexylgruppen weggelassen. Unten: Blick senkrecht zum Wabengitter. Die Cyclohexylgruppen der Kationen nehmen Positionen ober- und unterhalb des Wagengitters ein und verhindern die Bildung einer Durchdringungsstruktur, indem sie den Hohlraum abdeckeln.

$\text{N} \cdots \text{O}$: 2.725(9), 2.837(11), 2.755(10), 2.763(10) Å. Die Cyclohexylgruppen der Ammonium-Ionen ragen oberhalb und unterhalb der Wabenschichten aus diesen heraus und verschließen die Hohlräume nahezu; so verhindern sie die Bildung einer Durchdringungsstruktur, wie sie bei H_3TMA in Substanz beobachtet wird. Die Carboxylat-Sauerstoffatome eines der beiden unabhängigen TMA^{3-} -Anionen bilden Wasserstoffbrückenbindungen (interatomare Abstände $\text{O} \cdots \text{O}$: 2.727(8) Å) zu drei eingeschlossenen MeOH-Molekülen außerhalb des Hohlraums. Der von den Cyclohexyl-Einheiten umschlossene hydrophobe Hohlraum enthält fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle^[15], was an "Carceplexe"^[16] erinnert.

Verbindung **2** kristallisiert mit einem anionischen Wabengitter. Es handelt sich letztendlich um eine gemeinsame Struktur von H_3TMA und, interessanterweise, allen seinen drei möglichen Deprotonierungsstufen: H_2TMA^- , HTMA^{2-} und TMA^{3-} . Diese Komponenten bilden über starke O-H \cdots O-Wasserstoffbrücken zwei unabhängige anionische Wabengitter: $\text{H}_3\text{TMA} \cdot 3\text{HTMA}^{2-}$ und $3\text{H}_2\text{TMA}^- \cdot \text{TMA}^{3-}$ (Abb. 2)^[17]. Zur Aufstellung der beiden Gitter wurden die Positionen der Wasserstoffatome bestimmt und die C-O-Bindungslängen innerhalb der Carboxylat-Einheiten geprüft^[18]. Die O \cdots O-Abstände der Wasserstoffbrücken in diesen beiden Schichten (2.551(5) und 2.524(5) bzw. 2.535(5) und 2.523(5) Å) sind gegenüber denen in H_3TMA um 0.1 Å verkürzt. So entsteht ein verzerrtes Sechseck mit einem effektiven Innendurchmesser von 10.4 Å. Die Kationen verbrücken benachbarte hexagonale Schichten (interatomare Abstände $\text{N} \cdots \text{O}$: 2.711(6) bis

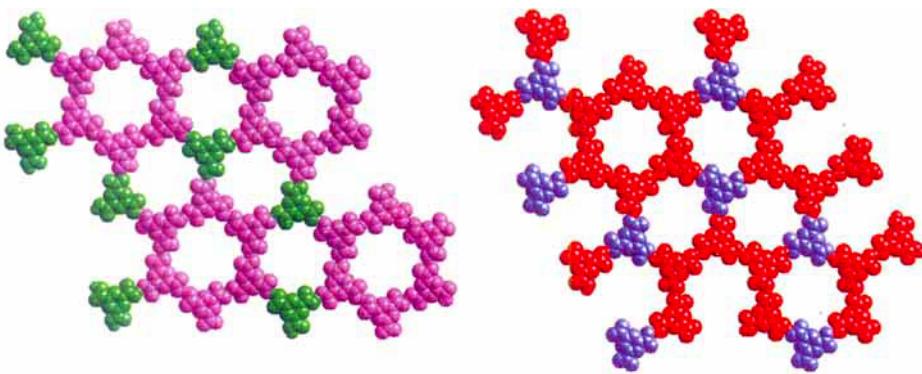


Abb. 2. Die zwei unabhängigen Bienenwabenmuster in der Struktur von **2**. Das Wabengitter links besteht aus H_3TMA -Molekülen und HTMA^{2-} -Anionen (grün bzw. lila) im Verhältnis 1:3; das Wabengitter rechts besteht aus TMA^{3-} - und H_2TMA^- -Anionen (blau bzw. rot) im Verhältnis 1:3. Die Gitter werden jeweils durch $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Wasserstoffbrücken in den Wasserstoff-bis(carboxylat)-Gruppen zusammengehalten. Die aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassenen Kationen füllen die Hohlräume und vernetzen die parallelen Wabengitter.

$2.808(7)\text{\AA}$), indem sie als Wasserstoffbrücken-Donoren zu CO_3^{2-} -Anionen, aber nicht zu CO_2H -Gruppen, fungieren. Dies wird so auch wegen der Abstufung der Donor-Acceptor-Stärken der Wasserstoffbrücken dieser funktionellen Gruppen erwartet.

Die Kristallstrukturen von **1** und **2** zeigen die den modularen Ansätzen des Kristall-Engineering innewohnenden Vorteile auf: einfache Synthese, genau abstimmbare funktionelle Eigenschaften (z.B. Hohlraumgröße), Vermeidung von Durchdringungsstrukturen. Des weiteren erhält man wegen der ionischen Wasserstoffbrücken^[12] glatt aus Lösung kristallisierende Festkörper, die im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen verhältnismäßig hoch schmelzen. Verbindung **2** ist auch ein gutes Beispiel dafür, daß in Lösung bestimmte pK_s -Werte in die Irre führen können, wenn man versucht, auf ihrer Basis die Positionen von Protonen in durch Wasserstoffbrücken gebundenen Cokristallen oder Salzen vorherzusagen^[14a]. Die Verbindungen **1** und **2** sind Prototypen für zwei neue Klassen von Wirtmatrices auf der Basis von H_3TMA und ihren Derivaten. Wir untersuchen jetzt die Fragen, ob solche Festkörper mittelgroße Moleküle selektiv einschließen können und ob sich die modulare Strategie allgemein anwenden läßt.

Eingegangen am 27. März 1996 [Z 8980]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Kristall-Engineering · Trimesinsäure · Wasserstoffbrücken

- [1] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering, The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [2] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304; c) P. R. Ashton, C. G. Claessens, W. Hayes, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1862.
- [3] Organische Moleküle neigen dazu, sich im Kristall möglichst dicht anzutragen, wobei Packungskoeffizienten von 0.65 bis 0.77 erreicht werden [1]. Symmetrische und durch starre Wasserstoffbrücken zusammengehaltene Netzwerke (z.B. Trimesinsäure, Harnstoff, Hydrochinon und Dianins Verbindung), die durch den Einschluß von Gastmolekülen oder durch Selbstdurchdringung stabilisiert werden, erzeugen aber häufig weniger dichte, offene Strukturen. Der effektive Durchmesser des Hohlraums in H_3TMA (11\AA) wird bestimmt, indem über das Sechseck hinweg $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände bestimmt werden und von diesen dann der van-der-Waals-Durchmesser des Sauerstoffatoms subtrahiert wird. Auch wenn synthetisch hergestellte Zeolithe ähnlich große oder größere Poren aufweisen, so sind doch die in natürlichen Zeolithen auftretenden Poren typischerweise kleiner als 5\AA .
- [4] a) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792; b) K. A. Hirsch, D. Venkataraman, S. R. Wilson, J. S. Moore, S. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2199.

- [5] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [6] S. V. Kolotuchin, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2654.
- [7] a) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283; b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127.
- [8] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727.
- [9] a) O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747; b) O. Ermer, A. Eling, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 829.
- [10] F. H. Herbstein, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *140*, 107.
- [11] H_3TMA vermeidet die Selbstdurchdringung, wenn Gastmoleküle gut in das hexagonale Gerüst hineinpassen: F. H. Herbstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *J. Inclusion Phenom.* **1987**, *5*, 211.
- [12] Salze von HTMA^{2-} und H_2TMA^- bilden aber keine Wabengitter: R. E. Melendez, M. J. Zaworotko, *Supramolecular Chem.*, im Druck.
- [13] Eine Analyse der Cambridge Structural Database (CSD, Version V5.09) im Hinblick auf Carboxylatsalze primärer und sekundärer Ammonium-Ionen zeigte, daß drei mögliche Baumotive vorkommen (interatomare Abstände: $\text{N}\cdots\text{O} \leq 3.0\text{\AA}$, Winkel $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O} \leq 90^\circ-180^\circ$, R -Wert ≤ 0.010). In 723 untersuchten Verbindungen wurde das Motiv A, $\text{R}_4^4(8)$, in 101 Fällen das Motiv B, $\text{R}_4^3(8)$, in 511 Fällen aufgefunden. Das dritte Motiv, $\text{R}_4^3(8)$, tritt seltener auf und ist eine Kombination von A und B.
- [14] a) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *32*, 120; b) C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.
- [15] Um die Verbindung **1** zu erhalten, wurde Trimesinsäure mit *N,N*-Dicyclohexylamin im Molverhältnis 1:3 in Methanol zur Reaktion gebracht. Hexagonale Kristalle von **1** wurden aus einer 1:1-Mischung aus 1-Butanol und MeOH erhalten. Bei 45°C verlieren die Kristalle Lösungsmittel und ihre Kristallinität; die Substanz sublimiert oberhalb von 240°C . Kristallstrukturdaten von **1**: $[\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3] \cdot x \text{ MeOH}$, hexagonal, Raumgruppe $P6_3$, $a = 17.6903(3)$, $c = 17.6767(6)\text{\AA}$, $V = 4790.7(2)\text{\AA}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.121\text{ g cm}^{-3}$. Von 3952 Reflexen, die bei 173 K mit einem Siemens SMART/CCD-Flächendetektor im Ω -Scanmodus vermessen wurden, hatten 2495 eine Intensität $I > 3\sigma(I)$. Drei MeOH-Moleküle befinden sich außerhalb des Hohlraums, und es scheinen sich noch weitere innerhalb des Wabengitters zu befinden. Die letzteren konnten nicht aufgelöst werden. $R_f = 0.057$, $R_w = 0.055$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als "supplementary publication no. CCDC-179-76" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-Mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [16] a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29; b) M. E. Tanner, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 40.
- [17] Kristalle der Verbindung **2** wurden zufällig bei der versuchten Cokristallisation von 4,4'-Bipyridin und Trimesinsäure in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) erhalten. **2** kristallisierte in einem Zeitraum von zwei Monaten bei Raumtemperatur, vermutlich als Folge der Zersetzung von DMF. Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$. Kristallstrukturdaten von **2**: $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_{2,1,2}][\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2(\text{CO}_2)]_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2(\text{CO}_2)]_3$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 33.412(5)$, $c = 17.465(3)\text{\AA}$, $V = 16.885(4)\text{\AA}^3$, $Z = 18$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.311\text{ g cm}^{-3}$. Von 4889 Reflexen, die auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer im Ω -Scanmodus vermessen wurden, hatten 2766 eine Intensität $I > 3\sigma(I)$. $R_f = 0.053$, $R_w = 0.049$ [15].
- [18] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 775.