

- [4] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009–2022.
- [5] Wenn die Hydridabstraktion durch Ph_3C^+ durch eine Einelektronen-Oxidation eingeleitet wird, dann könnte das resultierende Metallhydrid mit ungerader Elektronenzahl als „Radikalkation“ in Nebenreaktionen aktiv sein. So führt die Oxidation von $[\text{CpRu}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]$ zum relativ aciden Komplex $[\text{CpRu}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]^+$, der das ursprüngliche Hydrid zu $[\text{CpRu}(\text{PMe}_3)_2(\text{H}_2)]^+$ protoniert [6]. Derartige Protonentransferreaktionen können mit dem H-Atom-Transfer konkurrieren, der für die Umwandlung von Ph_3C^+ in Ph_3CH über einen eH-Mechanismus erforderlich ist. Daher kann die Produktzusammensetzung beim eH-Hydridtransfer vom Tritylkation/Metallhydrid-Verhältnis abhängen. Wir haben über derartige Abhängigkeiten bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})\text{H}]$ (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) mit dem Tritylkation berichtet [7]. Das Produktverhältnis bei einem einstufigen Hydridtransfer wird hingegen durch das Tritylkation/Metallhydrid-Verhältnis nicht beeinflusst.
- [6] O. B. Ryan, M. Tilset, V. D. Parker, *Organometallics* **1991**, *10*, 298–304.
- [7] R. T. Hembre, J. S. McQueen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2141–2142.
- [8] Das Tritylkation steht bei Raumtemperatur mit Gombergs Dimer im Gleichgewicht: W. P. Neumann, W. Uzick, A. Zarkadis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3762–3770.
- [9] Das von Gombergs Dimer [8] abgeleitete Tritylradikal $\text{Ph}_3\text{C}^{\bullet}$ spaltet von bestimmten Metallhydriden effizient ein H-Atom ab: D. C. Eisenberg, J. R. Norton, *Isr. J. Chem.* **1991**, *31*, 55–66.
- [10] Der Elektronentransfer von **1** zu Ph_3C^+ ist mit ca. 200 mV exergon, wenn man die Oxidationspotentiale von **1** ($E^0(\text{I}^+\text{I})_{\text{THF}} = +0.079$ V gegen die NHE [3]) und dem Tritylkation ($E^0(\text{Ph}_3\text{C}^+/\text{Ph}_3\text{C})_{\text{DMSO}} = +0.280$ V) zum Vergleich heranzieht: J. Cheng, K. L. Handoo, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2655–2660.
- [11] Während die Oxidation von Übergangsmetallhydriden durch direkten Elektronentransfer auf das Oxidationsmittel gut bekannt ist [12] (inklusive solcher mit dem Tritylkation als Oxidationsmittel [13]), gibt es unseres Wissens keinen Präzedenzfall für einen eH-Hydridtransfer.
- [12] O. B. Ryan, M. Tilset, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2618–2626, zit. Lit.
- [13] M. Gargano, P. Giannoccaro, M. Rossi, G. Vasapollo, A. Sacco, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 9–12; J. R. Sanders, *ibid.* **1975**, 2340–2342; D. E. Westerberg, L. F. Rhodes, J. Edwin, W. E. Geiger, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1107–1112.
- [14] Der Transfer von zwei Äquivalenten „X⁺⁺“ zwischen $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}]$ und Carbonylmetallaten wurde von Atwood et al. [15] beschrieben, der zwischen $[\text{CpM}(\text{CO})_5\text{X}]$ und $[\text{CpM}(\text{CO})_5]^-$ von Bullock et al. [16].
- [15] W. S. Striejewske, R. F. See, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *Organometallics* **1993**, *12*, 4413–4419.
- [16] C. L. Schwarz, R. M. Bullock, C. Creutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1225–1236.
- [17] Das Tritylkation reagiert zu $\text{Ph}_3\text{CH}/\text{Ph}_3\text{CBr}$, das Rutheniumhydrid zu $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppf})\text{Br}]^3/[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppf})(\text{H})\text{Br}]^+$ und **2** und $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ zu $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9]^-$ [18].
- [18] J. R. Pugh, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3784–3792.
- [19] Die chemischen Verschiebungen der äquivalenten α - und β -Cyclopentadienylprotonen ($\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 4.21$ und 4.22) sind ein charakteristisches Merkmal für die *trans*-Substitution [20]. Dagegen liefert **1** wegen seiner niedrigeren Symmetrie vier Bänder bei $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 3.70, 3.82, 4.09$ und 4.65.
- [20] K.-S. Gan, T. S. A. Hor in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 3–104.
- [21] G. Jia, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 875–883.
- [22] T. M. Miller, K. J. Ahmed, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2347–2355.
- [23] Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden an einer Glas-Kohlenstoff-Elektrode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mVs^{-1} durchgeführt (0.1 M Bu_4NF in CH_2Cl_2 , $c(3) = 0.1$ mm). Als interner Standard diente Cobaltocen ($E^0([\text{Cp}_2\text{Co}]^+/\text{Cp}_2\text{Co}) = -0.600$ V gegen die NHE).
- [24] P. Zanello in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 317–425.
- [25] Das Verhältnis, in dem unter den Katalysbedingungen [Gl. (a)] Triphenylmethan und Gombergs Dimer entstehen, ist von der TMP-Konzentration abhängig. Wenn man die TMP-Menge von einem auf fünf Äquivalente erhöht, wächst der Anteil an Gombergs Dimer von 30 auf 70%. Dies ließe sich erklären, wenn die Deprotonierung von **1**⁺ mit dem H-Atom-Transfer konkurriert. Eine elektronenspektroskopische Analyse der Geschwindigkeit der Disproportionierung von **1**⁺ ($k = 3.5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ bei 23°C [3]) zeigte jedoch keinen Einfluß der TMP-Konzentration. Dies deutet darauf hin, daß **1**⁺ nicht von TMP deprotoniert wird.

Nachweis und Charakterisierung eines präreaktiven Wasser-Fluor-Komplexes: Rotationsspektrum von $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2^{**}$

Stephen A. Cooke, Gina Cotti, John H. Holloway und Anthony C. Legon*

Die heftige Reaktion von Wasser mit Fluor hat Chemiker seit langem fasziniert. Moissan, der Fluor 1886 als erster isoliert hatte, fand im Jahre 1900, daß beim Durchleiten des Gases durch Wasser Sauerstoff und eine Substanz mit stark oxidierender Wirkung entstanden.^[1] Später wurde gezeigt, daß die Produkte dieser Reaktion HF, H_2O_2 , O_2 und OF_2 sind und daß die Reaktion offensichtlich komplex ist.^[2] Die Untersuchung der Fluorierung von Eis^[3] ergab, daß gemäß Reaktion (a) gebildete



hochreaktive hypofluorige Säure HOF als Zwischenverbindung auftritt, die sich bei Raumtemperatur nicht nur spontan in HF und Sauerstoff zersetzt, sondern auch mit Wasser rasch zu HF, H_2O_2 und O_2 reagiert. Darüber hinaus reagiert sie in Gegenwart von Wasser mit Fluor zu OF_2 [Gl. (b)] und mit HF gemäß Reak-



tion (a) zu Fluor und Wasser zurück. Wegen des Interesses an der $\text{H}_2\text{O}/\text{F}_2$ -Reaktion ist es für Chemiker eine große Herausforderung, einen aus H_2O und F_2 vor Eintritt der Reaktion (a) gebildeten Molekülkomplex zu isolieren und zu charakterisieren. Ein derartiger Komplex kann als präreaktive Zwischenverbindung bezeichnet werden, da er vermutlich nur kurzzeitig zwischen dem Zusammentreffen der Komponenten und ihrer chemischen Reaktion existiert.

Wir berichten nun über die erste experimentelle Identifizierung des präreaktiven Komplexes $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$. Seine genaue Charakterisierung gelang anhand seines Rotationsspektrums, das wir mit einem Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer mit Pulsationsdüse^[4] aufnahmen, wobei das Spektrometer so modifiziert war, daß folgende drei Bedingungen erfüllt waren: Ein vorzeitiges Vermischen von H_2O und F_2 sollte vermieden werden; die Komponenten sollten auf keinen Fall an Oberflächen miteinander wechselwirken können, damit Störungen durch heterogene Reaktionen ausgeschlossen waren; schließlich sollten sehr niedrige Rotations-/Schwingungstemperaturen und eine ausreichend rasche, stoßfreie Expansion der gebildeten Komplexe sichergestellt sein, damit keine homogenen Reaktionen, seien es bi- oder unimolekulare, stattfinden konnten.

Das Bauelement, mit dem diese Bedingungen erfüllt werden konnten, war eine Schnellmischdüse,^[5] die im wesentlichen aus einem Paar konzentrischer, nahezu gleich endender Röhren bestand. Aus der inneren Röhre strömte kontinuierlich Wasserdampf, während durch die äußere Röhre stoßweise ein Gemisch aus Fluor und Argon getrieben wurde. Die Komponenten vermischt sich erst beim Austreten in die Vakuumkammer des

[*] Prof. A. C. Legon, S. A. Cooke, Dr. G. Cotti
Department of Chemistry, University of Exeter
Stocker Road, Exeter EX4 4QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +1392/263-434
E-mail: ACLegon@exeter.ac.uk

Prof. J. H. Holloway
Department of Chemistry, University of Leicester
University Road, Leicester LE1 7RH (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Engineering and Physical Science Research Council (Stipendium für S. A. C.) und durch das E. C. Human Capital and Mobility Network SCAMP (Vertrag CHRX-CT 93-0157, G. C.) unterstützt.

Spektrometers und bewegten sich dann mit Überschallgeschwindigkeit von den Düsenoberflächen weg. Die in Drei-Körper-Stößen innerhalb von etwa 1 μ s gebildeten Addukt moleküle $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ waren nach etwa 10 μ s stoßfrei expandiert.^[6] Ihr Rotationsspektrum wurde erhalten, indem auf die stoßfreie, konzentrische Gasströmung mit gepulster Mikrowellenstrahlung eingestrahlt wurde.

Die Rotationsspektren der drei Isotopomere $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{F}_2$, $\text{H}_2^{18}\text{O} \cdots \text{F}_2$ und $\text{D}_2^{16}\text{O} \cdots \text{F}_2$ im Schwingungsgrundzustand waren für nahezu gestreckte, asymmetrische Rotoren mit großem A_0 -Wert charakteristisch und zeigten im Frequenzbereich von 6 bis 18 GHz die α -Typ-Übergänge $2_{12} \leftarrow 1_{11}$, $2_{02} \leftarrow 1_{01}$, $2_{11} \leftarrow 1_{10}$, $3_{13} \leftarrow 2_{12}$, $3_{03} \leftarrow 2_{02}$ und $3_{12} \leftarrow 2_{11}$. Jeder Übergang wies eine auf die Kopplung der F- und H/D-Kernspins mit der Molekülrotation zurückzuführende, partiell aufgelöste Hyperfeinstruktur mit einer Ausdehnung von einigen dutzend Kilohertz auf. Daher betrug die maximale Genauigkeit für die Frequenzbestimmung nur etwa 5 kHz. Die Analyse der beobachteten Frequenzen mit einem für die Watson-A-Reduktion^[7] geeigneten Hamilton-Operator ergab die Rotationskonstanten B_0 und C_0 sowie die Zentrifugalverzerrungskonstanten Δ_J und Δ_{JK} von Tabelle 1. Aus der Tatsache, daß A_0 , Δ_K , δ_J und

wicht der Kernspins, was mit einer planaren oder einer effektiv planaren Geometrie vom Typ 1 in Einklang ist. Denn bei einer derartigen Geometrie tauscht eine auf $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ angewandte Rotation um C_2^a ein Paar äquivalenter Protonen ($I = 1/2$) aus, und aus der Fermi-Dirac-Statistik folgt für diesen Fall, daß die Übergänge $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ und $2_{11} \leftarrow 1_{10}$ im Schwingungsgrundzustand ein statistisches Gewicht des Kernspins von 3 haben, während der Übergang $2_{02} \leftarrow 1_{01}$ das Gewicht 1 hat. Bei $\text{D}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ ist das Verhältnis 2:1 zugunsten des Übergangs $2_{02} \leftarrow 1_{01}$, da Deuteriumkerne Bosonen mit $I = 1$ sind. Dieser Wichtung überlagert ist der Intensitätsverlust der Übergänge mit $K_{-1} = 1$ wegen ihrer am Ende der überschallschnellen Expansion entleerten Boltzmann-Population. Dieser Effekt wird bei $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ stärker sein als bei $\text{D}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$, weil die Niveaus mit $K_{-1} = 1$ bei einer um $h(A - B)$ höheren Energie als die Niveaus mit $K_{-1} = 0$ und gleichem J liegen und A für $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ nach dem planaren Modell um einen Faktor zwei größer sein sollte. Daher sollte bei Nichtberücksichtigung der Kernspinstatistik die relative Intensität R der Übergänge für ein gegebenes J mit $K_{-1} = 0$ gegenüber den Übergängen mit $K_{-1} = 1$ bei $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ größer sein. Tatsächlich wurden für $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ und $\text{D}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ R -Werte von ca. 2 bzw. 5 ermittelt, woran das Vorhandensein von Kernspinstatistik deutlich wird. Anzumerken ist, daß generell das Auftreten von Übergängen beträchtlicher Intensität mit $K_{-1} = 1$ bei in einer überschallschnellen Expansion gebildeten Molekülen $\text{H}_2\text{Y} \cdots \text{HX}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}$) ein deutliches Indiz für eine planare oder effektiv planare Geometrie ist und bei allen bisher untersuchten Komplexen mit $\text{Y} = \text{O}$ festzustellen war.^[8] Dagegen sind bei den Komplexen $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HX}$, die alle an S stark pyramidalisiert sind und im Nullpunktzzustand nicht invertieren, die Übergänge mit $K_{-1} = 1$ sehr schwach oder nicht zu beobachten.^[9] Gründe für das weitgehende Einfrieren der Rotation in den Zuständen mit $K_{-1} = 1$ von $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HX}$ wurden erörtert.^[10]

Die dritte Beobachtung, die mit einer planaren oder effektiv planaren Geometrie vom Typ 1 in Einklang ist, betrifft die Werte von $B_0 - C_0$. Den maximalen Wert hat diese Differenz bei 1 für $\theta = 0$. Unter der Annahme eines derartigen planaren Modells, bei dem die Geometrien von H_2O und F_2 als ungestört angenommen werden und $r(\text{O}-\text{F}) = 2.72 \text{ \AA}$ ist (siehe unten), erhält man für $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{F}_2$, $\text{H}_2^{18}\text{O} \cdots \text{F}_2$ und $\text{D}_2^{16}\text{O} \cdots \text{F}_2$ ($B - C$)-Werte von 20.8, 18.5 bzw. 34.3 MHz. Diese Werte sind systematisch kleiner als die beobachteten Werte 29.8, 26.4 bzw. 44.0 Hz, was zweifellos auf den Beitrag der niederfrequenten intermolekularen Schwingungen, und darunter besonders der die Wasserstoffatome aus der Ebene heraus bewegenden Schwingung, zu den Nullpunktsträgheitsmomenten zurückzuführen ist. Ein analoges Verhalten wird bei $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ ^[11] und $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCN}$ ^[8] mit jeweils effektiv planaren Geometrien vom Typ 1 beobachtet.

Aus den Rotationskonstanten B_0 und C_0 der drei in Tabelle 1 angegebenen Isotopomere erhält man mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate sowie den Einschränkungen $\theta = 0$ und ungestörte Geometrien für H_2O und F_2 für Modell 1 $r(\text{O}-\text{F}) = 2.719(4) \text{ \AA}$. Die Annahme ungestörter Geometrien ist gerechtfertigt, weil die Bindung im Komplex, gemessen anhand der Kraftkonstante k_{σ} für die intermolekulare Streckschwiegung, sehr schwach ist. Für 1 mit $\theta = 0$ und starren Untereinheiten hat Millen^[12] einen einfachen Ausdruck für den Zusammenhang zwischen k_{σ} und Δ_J angegeben. Die Ergebnisse für die drei Isotopomere $\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{F}_2$, $\text{H}_2^{18}\text{O} \cdots \text{F}_2$ und $\text{D}_2^{16}\text{O} \cdots \text{F}_2$ liegen im Bereich $k_{\sigma} = 3.63(7) \text{ N m}^{-1}$. Dies sollte mit $k_{\sigma} = 1.4$ ^[13] und 24.9 N m^{-1} ^[14] für $\text{Ar} \cdots \text{HF}$ bzw. $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ verglichen werden.

Tabelle 1. Spektroskopische Konstanten dreier Isotopomere von $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ im Schwingungsgrundzustand.

	$\text{H}_2^{16}\text{O} \cdots \text{F}_2$	$\text{H}_2^{18}\text{O} \cdots \text{F}_2$	$\text{D}_2^{16}\text{O} \cdots \text{F}_2$
A_0 [MHz] [a]	(428920)	(428920)	(214625)
B_0 [MHz]	2988.086(1)	2816.183(2)	2751.650(2)
C_0 [MHz]	2958.280(1)	2789.767(2)	2707.633(2)
Δ_J [kHz]	20.22(6)	18.2(1)	16.5(1)
Δ_{JK} [MHz]	3.7210(7)	3.269(1)	3.770(1)

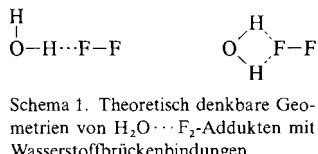
[a] A_0 wurde mit dem für das Modell 1 mit $\theta = 0$ vorhergesagten Wert vorgegeben, während für die Zentrifugalverzerrungskonstanten Δ_K , δ_J und δ_K als Wert Null festgelegt wurde. Siehe auch die Diskussion im Text.

δ_K keinen nennenswerten Einfluß auf die beobachteten Frequenzen haben, ergab sich zwangsläufig, daß für A_0 der aus der ermittelten Geometrie (siehe unten) berechnete Wert vorgegeben und die Werte der übrigen drei Konstanten bei Null gehalten werden sollten.

Aus der Form des Spektrums, der Größe der abgeleiteten spektroskopischen Konstanten und dem Einfluß der Isotopenzusammensetzung auf beide läßt sich folgern, daß der Komplex eine Gleichgewichtsgeometrie vom Typ 1 hat, wobei jedoch folgende Einschränkungen gelten: Entweder ist $\theta = 0$ (planar, C_{2v}), oder θ ist zwar ungleich Null (pyramidal, C_s), aber die Energiebarriere für den Übergang in die planare Konformation ist so niedrig, daß am Sauerstoff eine rasche Konformationsumkehr möglich ist. Letztere Geometrie wird als effektiv planar bezeichnet.

Die Argumente für die Struktur 1 im einzelnen sind folgende: Erstens sind die Änderungen in B_0 und C_0 bei Isotopensubstitution mit ^{18}O oder D_2 nur mit der Kernreihenfolge $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F} - \text{F}$ konsistent; Strukturen wie die in Schema 1 gezeigten sind ausgeschlossen.

Zweitens erkennen wir in den Spektren von $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ und $\text{D}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ ein unterschiedliches statistisches Ge-



Schema 1. Theoretisch denkbare Geometrien von $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ -Addukten mit Wasserstoffbrückenbindungen.

Experimentelles

Ein Gemisch aus Fluor (etwa 2%, 99.8% rein, Distillers M. G.) und Argon wurde mit einer Frequenz von 2 Hz bei einem dynamischen Druck von 3 bar stoßweise durch die äußere der beiden konzentrischen Röhren der Düse des FT-Mikrowellenspektrometers getrieben. Beim Austritt in die Vakuumkammer des Spektrometers trafen die Pulse auf Wasserdampf, der kontinuierlich aus der coterminalen inneren Glasküvette (Durchmesser 0.3 mm) strömte. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfs war so groß, wie es bei flüssigem Wasser bei Raumtemperatur als Quelle maximal möglich war. Die Rotationsspektren der so erzeugten Gaspulse wurde in der üblichen Weise im Frequenzbereich 6–18 GHz aufgezeichnet. Für die Untersuchung von $H_2^{18}O \cdots F_2$ und $D_2^{16}O \cdots F_2$ wurde isotopenangereichertes Wasser ($H_2^{18}O$, 98 Atom-%; Amersham International plc) bzw. D_2O (99.9 Atom-%, Fluorchem Ltd.) verwendet.

Eingegangen am 30. Juli 1996 [Z 9400]

Stichworte: Fluor · Gasphasenchemie · Rotationsspektroskopie · Strukturaufklärung · Wasser-Fluor-Addukt

- [1] H. Moissan, *Le Fluor et ses Composés*, Paris, 1900, S. 129–132.
- [2] G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 246–249.
- [3] E. H. Appelman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 113–117.
- [4] A. C. Legon in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, Oxford, 1992, Kapitel 9, S. 289.
- [5] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1915–1921.
- [6] D. R. Miller in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, Oxford, 1988, Kapitel 2, S. 14, zit. Lit.
- [7] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 4517–4524.
- [8] A. J. Fillery-Travis, A. C. Legon, L. C. Willoughby, *Proc. R. Soc. London A* **1984**, *396*, 405–423, zit. Lit.
- [9] A. I. Jaman, A. C. Legon, *J. Mol. Struct.* **1986**, *145*, 261–276, zit. Lit.
- [10] A. C. Legon, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1988**, *86*, 269–270.
- [11] J. W. Bevan, Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, *Proc. R. Soc. London A* **1980**, *372*, 441–451.
- [12] D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1477–1479.
- [13] Aus Δ_f (M. R. Keenan, L. W. Buxton, E. J. Campbell, A. C. Legon, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2133–2137) berechnet.
- [14] Aus Δ_f (G. Cazzoli, P. G. Favero, D. G. Lister, A. C. Legon, D. J. Millen, Z. Kisiel, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *217*, 543–549) berechnet.

Selbstorganisation von Fumarsäure und einem cyclischen Bisamidin zu ein- und zweidimensionalen molekularen Netzwerken durch Nutzung von Wasserstoffbrücken und Coulomb-Wechselwirkungen**

Olivier Félix, Mir Wais Hosseini*, André De Cian und Jean Fischer

Aus Molekülen bestehende Feststoffe sind durch die chemische Natur ihrer molekularen Komponenten und deren Wechselwirkungen im Kristall definiert. Während sich die Molekülchemie mit dem Design und der Synthese der Moleküle be-

[*] Prof. Dr. M. W. Hosseini, O. Félix
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (URA CNRS)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 8841 6266
E-mail: hosseini@chimie.u-strasbg.fr

Dr. A. De Cian, Prof. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie et Chimie Structurale (URA CNRS)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Molecular Tectonics, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom CNRS und dem Institut Universitaire de France (IUF) unterstützt. – 2. Mitteilung: [9c].

beschäftigt, ist deren Zusammenlagerung zu Addukten, Verbänden etc. Thema der supramolekularen Chemie.^[1, 2] Hinsichtlich der Herstellung von Strukturen und der Einstellung von Eigenschaften sind in der Molekülchemie gewaltige Fortschritte erzielt worden, dagegen ist das Design und die gezielte Herstellung von Festkörpern noch immer eine große Herausforderung.^[3] Verwendet man Konzepte der Molekülchemie und der supramolekularen Chemie könnten genau geplante und kontrollierbare Feststoffsynthesen durch Selbstorganisation^[4] strukturell definierter und energetisch geeigneter Tektone^[5] ins Auge gefaßt werden. Im Prinzip können alle Arten schwacher Wechselwirkungen zur gezielten Herstellung von aus Molekülen bestehenden Feststoffen verwendet werden. Obwohl vor kurzem ein strukturell charakterisiertes α -Netzwerk beschrieben worden ist,^[6] dessen Zusammenhalt auf van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht, liegen in den meisten bekannten Festkörpern Wasserstoffbrücken vor.^[7] In den meisten Fällen sind dabei die Wasserstoffbrücken nichtionisch. Da eindimensionale molekulare Cokristalle recht gut bekannt sind^[1, 8, 9b] werden derzeit Synthesen von zweidimensionalen β -^[9c, 10] und dreidimensionalen γ -Netzwerken^[5, 11] intensiv untersucht.

Beim Kristall-Engineering organischer Verbindungen verwendeten wir simultan gerichtete Wasserstoffbrücken und weniger gerichtete elektrostatische Wechselwirkungen zwischen komplementären Einheiten. Unser erster Versuch zielte darauf ab, aus zentrosymmetrischen, dikationischen molekularen Tektopen^[9a] wie **1**– $2H^+$ und dianionischen Verbindungen wie Isophthalat- und Terephthalatdianionen α -Netzwerke aufzubauen (Abb. 1).^[9b] Beim Übergang von α - zu β -Netzwerken müssen einzelne Stangen oder Bänder miteinander verbunden werden. Dies könnte mit einem Zweikomponentensystem dadurch erreicht werden, daß die Strukturen der Baueinheiten um eine Dimension erweitert werden, etwa durch Verwendung sp^3 -hybridisierter Zentren anstelle von sp^2 -hybridisierten (Phosphat- statt Carboxylatgruppen).^[9c] Auch könnte die Zahl der Komponenten erhöht werden. Die Mehrzahl der bisher beschriebenen Systeme bestehen aus Zweikomponenten-Cokristallen. Wir beschreiben hier die Bildung eines α -Netzwerkes (unter Verwendung eines Zweikomponentensystems) und dessen Ausdehnung auf ein β -Netzwerk durch Verbinden der α -Netzwerke mit einer dritten Komponente (Abb. 1c).

Wir konnten bereits zeigen,^[9d] daß Amidine wie **1**^[12] interessante Tektone für das Kristall-Engineering sind. Tatsächlich weist wegen der Konjugation der Amidingruppe diprotoniertes **1**– $2H^+$ vier acide NH-Protonen auf, die vom Molekül weg zeigen und so als Donoren für vier Wasserstoffbrücken dienen können. Als komplementäres anionisches Tektone wurden die Dianionen der Fumarsäure **2**²⁻ ausgewählt, da diese zwei negative Ladungen tragen, die über vier Sauerstoffatome verteilt sind und so in Wasserstoffbrücken mindestens vier Protonen aufnehmen könnten (Abb. 1a, b).

Mischt man die freie Base **1** mit Fumarsäure **2**– $2H^+$ in verschiedenen Verhältnissen in Wasser/Ethanol-Lösungen, so entstehen zwei Typen von Cokristallen. Wie vorhergesagt und bereits für 1/1-Cokristalle aus **1** und Terephthal- und Isophthalatsäure beschrieben,^[9b] wurden unendliche, lineare Ketten (eindimensionale α -Netzwerke) erhalten, die ausschließlich aus dem Dikation **1**– $2H^+$ und dem Dianion **2**²⁻ bestehen, die im Feststoff über starke Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind (Abb. 2b).^[13a] Die Untersuchung des Elementarzelleninhaltes ergab folgendes: a) Wegen der *trans*-Konformation der

