

menlagern. 3) Durch Variieren des Verhältnisses der beiden Komponenten lassen sich β -Netzwerke oder Schichtstrukturen aus miteinander verbundenen α -Netzwerken herstellen.

Eingegangen am 12. Juli 1996 [Z 9327]

Stichworte: Amidine · Fumarsäure · Kristall-Engineering · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311; *Crystallography of Supramolecular Compounds* (Hrsg.: G. Tsoucaris, J. L. Atwood, J. Lipkowski), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, 1996.
- [3] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120; G. M. Whitesides, J. P. Mathias, T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- [4] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229; J. F. Stoddart, D. Philp, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1155.
- [5] a) M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696.
- [6] F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1401.
- [7] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397; S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 357, zit. Lit.
- [8] M. D. Ward, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1719; E. Fan, J. Yang, S. J. Geib, T. C. Stoner, M. D. Hopkins, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1251; K. E. Schiebert, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4018.
- [9] a) G. Brand, M. W. Hosseini, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, N. Kyritsakas, *New J. Chem.* **1995**, 19, 9; b) M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2135; c) M. W. Hosseini, G. Brand, P. Schaeffer, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1405.
- [10] F. Garcia-Tollado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9265; Y.-L. Chang, M.-A. West, F. W. Fowler, J. W. Lauther, *ibid.* **1993**, 115, 5991; M. Masuda, T. Shimizu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1057; M. D. Hollingsworth, J. C. Santarsiero, H. Oumar-Mahamat, J. C. Nichols, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 23; S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2097.
- [11] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3747; M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, 366, 324.
- [12] P. Oxley, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1947**, 497.
- [13] a) Strukturanalyse des $1\text{-}2\text{H}^+ \cdot 2\text{-}2^-$ -Systems: Kristalle durch Umkristallisieren aus EtOH/H₂O/Et₂O-Mischungen. C₁₀H₂₀N₄ · C₄H₄O₄, $M_r = 310.4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.477(3)$, $b = 5.516(2)$, $c = 13.574(4)$ Å, $\beta = 111.41(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.411 \text{ g cm}^{-3}$, Cu_K α , Graphitmonochromator. $R(F) = 0.046$ mit 783 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$; b) Strukturanalyse des $1\text{-}2\text{H}^+ \cdot 2\text{-}2\text{H}^+$ -Systems: Kristalle durch Umkristallisieren aus EtOH/H₂O-Mischungen. C₁₀H₂₀N₄ · C₄H₄O₄ · C₄H₄O₄, $M_r = 426.4$, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 9.049(2)$, $b = 11.176(3)$, $c = 5.251(2)$ Å, $\alpha = 93.19(2)^\circ$, $\beta = 105.19(2)^\circ$, $\gamma = 76.70(2)^\circ$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.420 \text{ g cm}^{-3}$, Cu_K α , Graphitmonochromator. $R(F) = 0.055$ mit 975 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$. Bei beiden Strukturen wurden die Daten bei -100°C mit einem automatischen Philips-PW1100/16-Diffraktometer gesammelt und mit dem Enraf-Nonius-SDP/VAX-Programmpaket ausgewertet. Die Struktur wurde mit MULTAN gelöst. Die Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-144“ 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. +1223/336033; E-mail: deposit@chem-crys.cam.ac.uk).
- [14] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320.
- [15] K. Yardley, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 2207; L. G. Roldan, F. J. Rahl, A. R. Paterson, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 1055; A. L. Bednowitz, B. Post, *ibid.* **1966**, 21, 566.

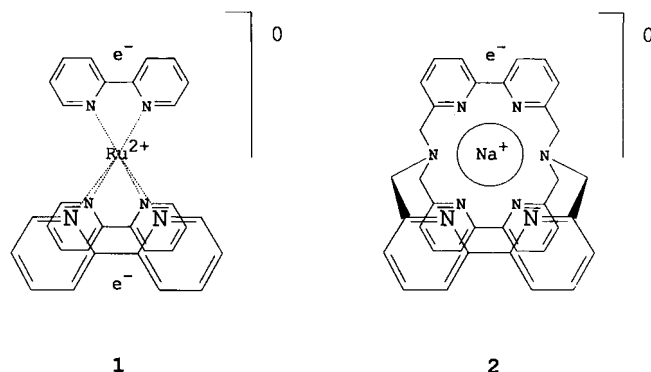
Kristallines [Ru(bpy)₃]⁰: ein Expandiertes Atom oder ein neues Elektrad?*

Eduardo E. Pérez-Cordero, Charles Campana und Luis Echegoyen*

Professor Waldemar Adam zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über die Synthese und chemische Charakterisierung von Einkristallen der elektroneutralen Komplexe [M(bpy)₃]⁰, bpy = 2,2'-Bipyridin, M = Fe, Ru, Os^[1] – als Pulver waren diese Materialien schon früher beschrieben worden.^[2] Hier stellen wir nun die erste röntgenographische Charakterisierung eines dieser reduzierten Komplexe, und zwar des Rutheniumkomplexes, vor. Über die Transport- und magnetischen Eigenschaften dieses kristallinen Materials haben wir schon berichtet.^[3]

Die Verbindung [Ru(bpy)₃]⁰ **1** ist dem ersten kristallinen Cryptatium, das 1991 beschrieben wurde,^[4] prinzipiell ähnlich. In dieser neutralen Spezies **2** vom Typ „Expandiertes Atom“,



die über reduktive Elektrokristallisation des Natriumtris(bipyridyl)-Cryptats erhalten wurde, ist laut Kristallstrukturanalyse die Elektronendichte des ungepaarten Elektrons hauptsächlich an nur einer der bpy-Untereinheiten lokalisiert. Diese Beobachtung stimmt mit MO-Berechnungen für bpy überein, die zeigen, daß das LUMO im Bereich der 2,2'-Bindung bindend ist und somit dessen Besetzung durch ein zugefügtes Elektron zu einem Einebnen der bpy-Untereinheit führen müßte.^[5] Beide Verbindungen können zumindest prinzipiell mit endohedralen Fullerenkomplexen verglichen werden: In allen drei Fällen sind Metallkationen im Innern eines Hohlraums lokalisiert und von organischen Liganden umgeben, die wirkungsvoll die negative Ladung delokalisieren, die für eine insgesamt elektroneutrale Spezies vorhanden sein muß.^[6]

Sowohl [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ als auch [Ru(bpy)₃](PF₆)₃ wurden erst vor relativ kurzer Zeit kristallographisch charakterisiert.^[7a] Es handelte sich um den ersten Bericht über den Ru³⁺-Komplex, während der Ru²⁺-Komplex schon früher beschrieben

[*] Prof. L. Echegoyen, E. E. Pérez-Cordero
Department of Chemistry, University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)
Telefax: Int. +305/284-4571
E-mail: lechegoyen@umiami.ir.miami.edu

Dr. C. Campana
Siemens Industrial Automation, Inc.
6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719 (USA)

[**] Wir danken der National Science Foundation (DMR-9119986 und CHE-9313018) und dem Petroleum Research Fund (PRF-27827-AC1) für die großzügige Unterstützung sowie Prof. H. B. Bürgi (Laboratorium für Kristallographie der Universität Bern) für seine Hilfe bei der Verbesserung dieser Arbeit.

worden war (vgl. Zitate in Lit.^[6]). Die hier für **1** vorgestellten Daten werden im wesentlichen mit denen des Dikations $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[7a] verglichen.

Wie früher beschrieben,^[1] entstehen die Kristalle von **1** an einer Pt-Kathode aus einer 1 mM Lösung des Ru^{2+} -Komplexes in Acetonitril, die 0.1 M an Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ist. Der Prozeß wurde unter strengem Ausschluß von Luft (10^{-6} Torr) durchgeführt, nachdem die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren worden war. Zur Elektrokristallisation wurde eine Zwei-Elektroden-Anordnung bei konstantem Strom ($11 \mu\text{A cm}^{-2}$) verwendet. Nach dem Wachstum der glänzenden Nadeln wurde mit trockenem Argon begast, und die Kristalle wurden aus der Lösung entfernt und unter Vakuum aufbewahrt.

Eine Stereoprojektion der Struktur von zwei entlang der C_3 -Achse angeordneten $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{0-}$ -Molekülen und die verwendeten Atombezeichnungen zeigt Abbildung 1.^[8] Es gibt zwei kri-

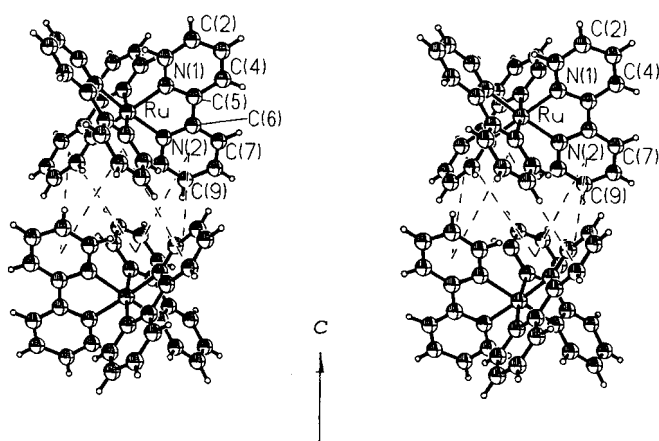


Abb. 1. Stereobild von zwei $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{0-}$ -Molekülen in kristallinem **1** (Programm SHELXTL XP [9]). Die gestrichelten Linien sollen mögliche CH- π -Wechselwirkungen hervorheben. Die Ringabstände passen zwar für solche Wechselwirkungen, die relativen Orientierungen sind jedoch nicht optimal; für weitere Details siehe Text.

stallographisch unabhängige $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{0-}$ -Einheiten in der Elementarzelle, Ru(A) und Ru(B) (siehe Abb. 3), jedoch sind die intrinsischen Unterschiede zwischen beiden sehr gering. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt.^[10] Die drei bpy-Liganden haben jeweils die gleiche Form und sind nahezu planar: Die Diederwinkel zwischen den Pyridinringen betragen 2.8 bzw. 6.7°. Die Molekülstruktur weist nur geringe Abweichungen von der idealen oktaedrischen Koordinationsgeometrie auf. Damit ergibt sich als wichtigste Feststellung, daß die $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{0-}$ -Molekülstruktur eng mit der des Ausgangskomplexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[7] verwandt ist.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1**.^[a]

Parameter	Lage A	Lage B
Ru-N(1)	2.044(2)	2.041(2)
Ru-N(2)	2.059(2)	2.041(2)
N(1)-C(5)	1.381(4)	1.385(4)
N(2)-C(6)	1.380(3)	1.385(4)
C(5)-C(6)	1.448(4)	1.431(5)
N(1)-Ru-N(2)	78.92(9)	79.80(13)

[a] Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen in der letzten signifikanten Ziffer.

Interessanterweise ähnelt sie bei genauer Betrachtung aller Bindungslängen stärker der des Kations $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$. Aus diesen strukturellen Ähnlichkeiten können wir den Schluß ziehen, daß die Strukturen nicht besonders empfindlich auf die Gesamtelektronendichte reagieren. Geringe, aber möglicherweise signifikante Unterschiede zwischen den Strukturen von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{0-}$ treten bei den Abständen Ru-N und C(5)-C(6) auf: In Lit.^[7] werden für den nichtreduzierten Komplex Ru-N-Bindungslängen von 2.053–2.056 Å und C(5)-C(6)-Bindungslängen von 1.476–1.482 Å angegeben, dagegen wurden für den reduzierten Komplex 2.041–2.059 Å bzw. 1.431–1.448 Å gefunden. Diese Verkürzung der C(5)-C(6)-Bindung kann als ein Indiz für ein gewisses Maß an Elektronenlokalisierung an den bpy-Liganden gedeutet werden^[4, 7a].

Während also auf Molekülebene die strukturellen Unterschiede gering sind, ergibt die Analyse der Molekülpackung deutliche Unterschiede zur Kristallstruktur des Stammkomplexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$. Abbildung 2a zeigt die Anordnung der Ru-Atome in kristallinem **1**. Sechs Moleküle bilden eine hexagonale Pseudo-Ebene senkrecht zur C_3 -Achse und sind dabei leicht ober- bzw. unterhalb dieser Ebene angeordnet (Abstand zur Ebene 0.216 Å). Die Abstände zwischen den sechs Ru-Zentren betragen 9.572 Å. Ober- und unterhalb einer solchen Schicht befinden sich ähnliche Pseudo-Sechsecke. Als Folge der Existenz von c -Gleitebenen alterniert die Chiralität entlang der

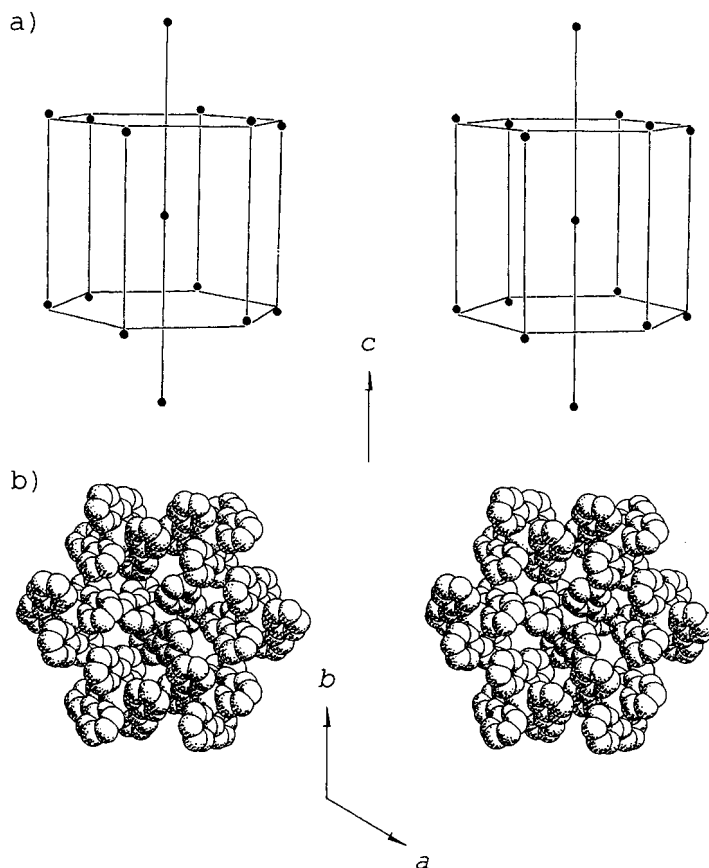


Abb. 2. a) Stereobild der Positionen von 15 Ru-Zentren im Gitter von **1** zur Verdeutlichung der Packung. Der zentrale Stapel ist relativ zu den hexagonalen Einheiten um $c/2$ versetzt. In dieser Darstellung ist die c -Achse relativ zu den anderen Achsen um den Faktor 2 zu lang, um die im Text beschriebenen Strukturmerkmale besser erkennen zu können. b) Stereobild der van-der-Waals-Oberflächen von sieben $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{0-}$ -Molekülen – ein Pseudo-Sechseck und ein Element des zentralen Stapels. Intermolekulare π - π -Kontakte entlang des hexagonalen Systems sind eindeutig vorhanden, aber sie sind weder stark ausgeprägt noch optimal; vgl. den Text für weitere Details.

C_3 -Achse. Dies stimmt exakt mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ überein. Jedoch weist letzteres entlang dieser Achse Ru-Ru-Abstände von 8.11 Å auf, während sie in **1** nur 7.722 Å betragen.

Unter den Mitten dieser hexagonalen Elemente befinden sich weitere $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^0$ -Einheiten, die ebenfalls mit alternierender Chiralität gestapelt sind. Relativ zu den gemittelten hexagonalen Ebenen sind diese Stapel um 3.861 Å versetzt. Die kürzesten Ru-Ru-Abstände zwischen diesen Stapeln und den Pseudo-Sechsecken betragen 10.233 und 10.395 Å.

Im Kristall von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ besetzen zwei PF_6^- -Ionen pro Komplex Zwischengitterplätze.^[6] Diese Anionen hemmen die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Komplexisomeren entlang C_3 , aber sie verhindern kurze intermolekulare Kontakte zwischen den Komplexmolekülen in der a,b -Ebene.^[7] Die entgegengesetzte Situation trifft für das elektrokristallisierte Material **1** zu. Abbildung 2b zeigt eine Stereoprojektion der van-der-Waals-Oberfläche einer der hexagonalen Einheiten. Der Abstand zwischen bpy-Ebenen in benachbarten Komplexen rings um das Sechseck beträgt 3.26 Å und ist ideal für π - π -Stapelwechselwirkungen. Wegen der $\bar{3}$ -Achse haben die drei Einheiten über der Ebene die gleiche Chiralität, und diese ist entgegengesetzt zu der der drei Einheiten unter der Ebene. Im nichtreduzierten Komplex bestehen diese Pseudo-Schichten senkrecht zur C_3 -Achse aus Einheiten gleicher Chiralität.

Die gestrichelten Linien in Abbildung 1 verbinden die Zentren vicinaler Pyridinringe in den übereinander gestapelten Molekülen. Diese Stapel bestehen aus alternierend enantiomeren Molekülen und zeigen eine komplementäre Entsprechung, wenn CH- π -Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Die Abstände zwischen den Zentren bewegen sich in einem Bereich von 5.128 bis 5.368 Å.^[11]

Die bedeutendste Frage, die im Anschluß an die detaillierte Analyse der Struktur und Packung von **1** behandelt werden muß, betrifft die Lokalisierung der zugefügten Elektronendichte. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^0$ enthält zwei Elektronen mehr als das Edukt, und dennoch tritt keine signifikante Verzerrung der Umgebung des Ru-Atoms auf. Basierend auf allen früheren elektrochemischen Beobachtungen an $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und auf dessen elektronischen Eigenschaften wurde die Lokalisierung der Elektronendichte an den Liganden erwartet.^[2, 5, 12] Doch wenn die zusätzliche Elektronendichte hauptsächlich in einem bpy-ähnlichen Orbital lokalisiert wäre, würde man eine verzerrte $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^0$ -Struktur erwarten, in der zwei Liganden andere Eigenschaften als der dritte zeigen sollten. Diese Verhältnisse wurden für das Cryptatium gefunden.^[4] Eine ähnliche Verzerrung zeigt ein reduzierter Binaphthyrinrutheniumkomplex:^[13] Bei Einelektronenreduktion bildet sich aus $[\text{Ru}(\text{binaphthyrin})_3](\text{PF}_6)_2$ ein kristallines Material, $[\text{Ru}(\text{binaphthyrin})_3](\text{PF}_6)$, dessen Geometrie gegenüber der des nichtreduzierten Komplexes stark verzerrt ist. D.h. anders als in unserem Fall treten in diesen beiden Beispielen deutliche Verzerrungen bei der Reduktion auf.

Es gibt drei Möglichkeiten, das abweichende Verhalten von **1** zu erklären. Eine ist anzunehmen, daß sich die beiden zusätzlichen Elektronen in einem delokalisierten Orbital befinden, das gleiche Anteile der Orbitale aller drei Liganden enthält. Bei dieser Vorstellung wird das Material treffend als Expandiertes Atom beschrieben, mit symmetrisch reduzierter Ligandenumgebung des zentralen Metallions. Sollten die Elektronen dagegen an zwei Liganden lokalisiert sein, wäre eine zweite mögliche Erklärung eine Struktur, in der der nichtreduzierte Ligand statistisch über die drei Positionen fehlgeordnet ist, so daß nur gemittelte Koordinaten zu beobachten wären. Eine solche Fehlordnung würde sich nur in einem kleinen Anstieg der anisotropen Auslenkungsparameter äußern ($\Delta^2/4 < 0.001$ Å), da die

Δ -Werte klein sind (die Unterschiede in den Bindungslängen von bpy und $(\text{bpy})^-$ sind Lit.^[4] entnommen). Als dritte Erklärungsmöglichkeit bietet sich an, daß die Elektronen zumindest teilweise auch Gitterplätze besetzen könnten. In diesem Fall könnte das kristalline Material – wenigstens zum Teil – formal als Elektrid beschrieben werden.^[14, 15]

Bei der Analyse der Kristallpackung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^0$ **1** sind pro Ru-Atom zwei Hohlräume zu erkennen, in denen sich ähnlich wie in Elektriden^[14, 15] Elektronendichte befinden könnte. Die Positionen dieser im wesentlichen leeren zwischenmolekularen Räume können leicht aus Abbildung 3 entnommen werden.

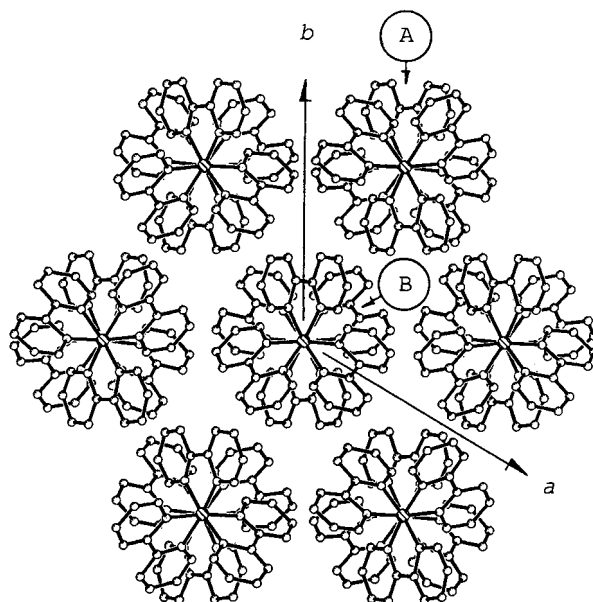


Abb. 3. Projektion des Kristallgitters von **1** entlang der C_3 -Achse unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome. Um den zentralen Stapel sind deutlich sechs intermolekulare Zwischenräume zu erkennen, die näherungsweise den Positionen der PF_6^- -Ionen in der $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ -Struktur entsprechen. In diesen Räumen sind möglicherweise die Gitterelektronen zumindest teilweise lokalisiert.

Sie stimmen näherungsweise mit denen der PF_6^- -Ionen in der Struktur von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ überein. Die Hohlräume sind durch irgendwie verdreht entlang der C_3 -Achse verlaufende Kanäle verbunden.

Anhand der vorliegenden Daten kann noch nicht eindeutig festgestellt werden, welche der Interpretationen richtig ist. Es ist möglich, daß in **1** ein Teil der zusätzlichen Elektronendichte zwischen den bpy-Liganden und den Hohlräumen des Gitters delokalisiert ist und daß diese Delokalisierung über die Komplexmoleküle nahezu perfekt symmetrisch erfolgt. Diese und viele andere Fragen zu Natur und Eigenschaften dieses Materials werden gegenwärtig von uns behandelt.

Eingegangen am 6. Februar,
veränderte Fassung am 10. Oktober 1996 [Z 8791]

Stichworte: Elektrokristallisation · Elektronenstruktur · N-Liganden · Ruthenium

- [1] E. Pérez-Cordero, R. Buigas, N. Brady, L. Echegoyen, C. Arana, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1222.
- [2] a) D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 977; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3032; c) A. G. Motten, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 79, 541.
- [3] M. J. Wagner, J. L. Dye, E. Pérez-Cordero, R. Buigas, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1318.

- [4] L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 838.
- [5] Y. Ohsawa, M.-H. Whangbo, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3426.
- [6] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9606.
- [7] a) M. Biner, H.-B. Bürgi, A. Ludi, C. Röhr, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5197; b) H. Tamura, N. Ikeda, T. Iguro, T. Ohno, G.-E. Matsubayashi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 1394.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Ein dunkelblauer, hexagonaler, nadelförmiger Kristall mit den ungefähren Dimensionen $0.10 \times 0.10 \times 0.30$ mm wurde unter Argon mit Paratone-N-Öl bedeckt und sofort im kalten Stickstoffstrom (153 K) auf das Diffraktometer montiert; Datensammlung mit einem Standard-Siemens-SMART-CCD-Flächendetektor mit Normalfokus-Molybdän-Röntgenröhre bei 2.0 kW (50 kV, 40 mA). [9] Insgesamt wurden unter Verwendung einer Enge-Rahmen-Methode mit Scan-Weiten von 0.3° in ω und einer Meßzeit von 30 s pro Rahmen bei einem Kristall-Detektor-Abstand von 6.015 cm (max. 2θ -Winkel 51.62°) 1321 Datenrahmen gesammelt. Die gesamte Meßzeit betrug etwa 13 Stunden. Die Rahmen wurden mit dem SAINT-Programm von Siemens integriert und ergaben insgesamt 14059 Reflexe, davon 2213 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0307$, Laue-Symmetrie $6/mmm$, $R_{\text{sig}} = 0.0179$) und 1993 größer $4\sigma(F)$. Die Gitterkonstanten, $a = b = 16.5617(2)$, $c = 15.4433(2)$ Å (bei 153 K), basieren auf der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung von 8192 Reflexen des dreidimensionalen zentralen Ausschnitts. Zellvolumen und Dichte betragen 3668 Å^3 bzw. 1.547 g cm^{-3} . Unter der Annahme einer mercedisch verzwilligten, trigonalen Probe, Zwillingsgesetz $(0 \ -1 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1)$ und Raumgruppe $P3c1$, findet man Ru der Lage A auf $(1/3, 2/3, z)$ (Punktsymmetrie C_3) und Ru der Lage B auf $(0, 0, 1/4)$ (Punktsymmetrie D_3) mit einem Zwillingsverhältnis von 1:0.501(3). Die Verfeinerung der Koordinaten und der anisotropen Auslenkungsparameter konvergierte gegen $R_1 = 0.0250$, $\text{GOOF} = 1.144$ ($\omega = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0.0090 P)^2 + 3.0338 P)$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$) für 1993 beobachtete Reflexe und 181 Parameter (Wasserstoffatome auf berechneten Positionen, $d(\text{C-H}) = 0.95$ Å).
- [9] Siemens Industrial Automation, 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719 (USA).
- [10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-136“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] a) W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768; b) S. Paliwal, S. Geib, C. S. Wilcox, *ibid.* **1994**, *116*, 4497; c) K. Miyamura, A. Mihara, T. Fujii, Y. Gohshi, Y. Ishii, *ibid.* **1995**, *117*, 2377; d) H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, J. C. Morales, E. M. Seward, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1542.
- [12] Y. Ohsawa, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, D. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6522.
- [13] E. Pérez-Cordero, N. Brady, L. Echegoyen, R. Thummel, C.-Y. Hung, S. G. Bott, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 781.
- [14] a) J. L. Dye, *Chemtracts-Inorg. Chem.* **1993**, *5*, 243; b) M. J. Wagner, J. L. Dye, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1993**, *23*, 223.
- [15] J. L. Dye, M. J. Wagner, G. Overney, R. H. Huang, T. F. Nagy, D. Tománek, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7329.

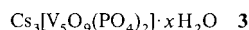
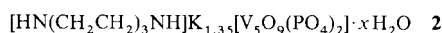
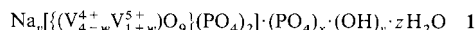
Einbau funktioneller Gruppen in quadratisch-planare Baueinheiten: ein neues Prinzip zum Aufbau offener, mikroporöser Gerüststrukturen

Michael Schindler* und Werner H. Baur*

Man kennt heute 98 Topologien mikroporöser Gerüste,^[1] die zumeist auf unterschiedlich verknüpften Koordinationstetraedern von Sauerstoffatomen um Aluminium-, Phosphor- oder Siliciumzentren basieren. In vielen Arbeiten zur Synthese dieser Phasen hat man sich mit dem Einbau von reaktiven Übergangs-

metallen in die Gerüste sowie mit der Herstellung von Gerüsten mit größeren Poren für voluminöse Gastmoleküle beschäftigt. Ziel ist es, diese mikroporösen Substanzen für Anwendungen in der Katalyse nutzbar zu machen.

Kürzlich wurden drei Phasen synthetisiert, die reaktive Übergangsmetalle enthalten, einen zugänglichen Porenraum und eine genügende thermische Stabilität haben, reversibel Wasser aufnehmen können und deren Porenkationen ausgetauscht werden können: das Frankfurter Vanadiumphosphat **1** (FVP-1) **1**^[2] (mit $2.8 \leq v \leq 4.0$, $-0.1 \leq w \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 2.1$ und $7 \leq z \leq 10$) sowie die Verbindungen **2**^[3] und **3**^[3]. Auf den ersten



Blick scheint sich die Architektur dieser Verbindungen von den Aufbauprinzipien der Zeolithe zu unterscheiden. Bei genauerer Betrachtung erkennt man aber, daß ein anderer Chemismus eine Erweiterung dieser Prinzipien erfordert.

Die hochinteressante Chemie und Topologie der Verknüpfungen in Vanadaten und verwandten Materialien ist in zwei Übersichtsartikeln beschrieben worden.^[4] Während viele dieser Phasen auf dem Prinzip der Heteropolyionen vom Keggin-Typ^[5] basieren (d.h. die Cluster bilden keine starken Bindungen außerhalb der Moleküle), sind die Baugruppen in **1–3** als Anti-Keggin-Einheiten zu bezeichnen (Zusammensetzung $[(V_4^{4+} - w V_1^{5+})O_9](PO_4)_2$, mit $-0.1 \leq w \leq 1.1$),^[2] wobei die Phosphattetraeder sich außerhalb der Schale der Vanadiumkoordinationspolyeder befinden und daher benachbarte Einheiten verbrücken können. Jede der $\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ -Gruppen besteht aus fünf quadratisch-pyramidal O-koordinierten V-Atomen und vier Phosphatgruppen (Abb. 1). Das mittlere Vanadylsauerstoffatom ist an ein V^{5+} -Ion gebunden, seine Position auf der halbkugelförmigen Gruppe ähnelt dem Pickel einer Pickelhaube.^[2] Topologisch gesehen sind die Vanadiumkoordinationspolyeder allerdings nur Dekoration. Der bindungstopologisch aktive Teil sind die vier Phosphattetraeder, die die planaren Einheiten an deren Ecken jeweils nach einer Drehung um ca. 90° verbinden (Abb. 1). Daher sollen zunächst Netze diskutiert werden, die aus quadratisch-planaren Einheiten aufgebaut werden können.

Soweit wir wissen, wurden Bindungsnetze unter diesem Gesichtspunkt noch nicht untersucht. Allerdings liefern die Studien von Wells^[6] und Smith^[7] diesbezüglich nützliche Informationen. Als wesentliche Baueinheiten betrachten wir vierfach verknüpfte quadratische Gruppen, die chemisch und in ihrer Größe sehr verschieden sein können. So liefert die Viererkoordination von O-Atomen um Nb-Zentren (sowie von Nb um O) in einer Topologie den NbO-Strukturtyp^[8] (Abb. 2a, Tabelle 1), und Einfachviererringe (single four-rings, S4R) aus Silicattetraedern $\text{Si}_4\text{O}_4\text{O}_{8/2}$ ergeben in der Topologie des NbO-Netzes das Gerüst der Kristallstruktur des Zeoliths Sodalith^[9] (Abb. 2b, Tabelle 1). Durch Verknüpfung der Quadrate können wir entweder das Gerüst von **1** (und **3**) mit den Pickelhauben-förmigen $\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ -Gruppen als Baueinheiten erhalten (Abb. 2c, Tabelle 1) oder das (hier nicht dargestellte) Gerüst von **4**^[10] mit der quadratischen $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_2$ -Einheit als Baugruppe. Das



Zentrum dieser Gruppe besteht aus einem $\text{Mo}_4\text{O}_8^{4+}$ -Würfel mit vier Molybdenyl($\text{Mo}=\text{O}$)-Gruppen und zwei Mo-Mo-Bindungen, d.h. diese Gruppe unterscheidet sich chemisch völlig von

[*] M. Schindler, Prof. Dr. W. H. Baur
Institut für Kristallographie der Universität
Senckenberganlage 30, D-60054 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/798-22101
E-mail: Baur@kristall.uni-frankfurt.d400.de