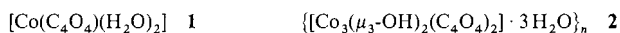


Hydrothermalsynthese mikroporöser Übergangsmetallquadratate: Herstellung und Struktur von $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **

Siegfried O. H. Gutschke, Michel Molinier, Annie K. Powell und Paul T. Wood*

Viele mikroporöse Hauptgruppenoxide sind hydrothermal synthetisiert worden,^[1] aber schon lange wird die Herstellung von Hohlraummaterialien angestrebt, deren Gerüste d-Metalle enthalten, die sich nahe an den Hohlräumen befinden und der Verbindung so eine einstellbare Katalysatoraktivität verleihen. Haushalter et al. haben dieses Ziel mit Vanadium- und Molybdänphosphaten erreicht.^[2] Zur Herstellung mikroporöser Koordinationspolymere, die durch Metall-Ligand-Wechselwirkungen zusammengehalten werden, sind Synthesen in überhitzten Flüssigkeiten nützlich, wie wir^[3] und andere^[4] kürzlich zeigen konnten. Hier berichten wir über die Anwendung dieser Technik auf die Synthese eines Cobaltsalzes der Quadratsäure (ein Cobaltquadrat) mit mikroporöser Struktur. Synthesen mit dem bei Normalbedingungen intensiv untersuchten Cobalt-Quadratsäure-System^[5] liefern Verbindungen, deren Strukturen in den meisten Fällen auf dem Gerüst von **1** basieren; analoge Strukturen bilden die entsprechenden Verbindungen von Mangan, Eisen, Nickel und Zink. Wir beschreiben hier die Verbindung **2**, die eine davon abweichende Struktur aufweist.



Die Hydrothermalreaktion von $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit Quadratsäure und KOH im Verhältnis 2:3:8 in Wasser bei 200 °C ergibt wohlgeformte dunkelrote Kristalle der Verbindung **2**. In manchen Fällen entstehen auch kleine Anteile (<5%) blaßroter Kristalle, bei denen es sich wahrscheinlich um die bekannte Verbindung **1**^[5a] handelt. Die Struktur^[6] von **2** basiert auf einem Rückgrat aus $\text{Co}_3(\text{OH})_2$ -Streifen, die parallel der kristallographischen *c*-Achse verlaufen. Die Streifen setzen sich aus nahezu gleichseitigen Dreiecken von Cobaltzentren zusammen, die auf einer Seite kanten- und an der gegenüberliegenden Spitze eckenverknüpft sind und deren Kanten von den oberhalb und unterhalb dieser liegenden Hydroxidgruppen überbrückt werden (Abb. 1). Die Cobaltzentren liegen in zwei unterschiedlichen oktaedrischen Umgebungen vor. Das Cobaltzentrum Co1 an der gemeinsamen Ecke koordiniert an zwei verbrückende Hydroxidgruppen (Co1-O3 2.017(3) Å) und an vier Sauerstoffzentren von Quadratlignanden (Co1-O2 2.118(2) Å), die die beiden „nichtgemeinsamen“ Kanten der Dreiecke verbrücken. Das Cobaltzentrum Co2 und das symmetrisch-äquivalente Co2B bilden die gemeinsame Kante zweier Dreiecke und sind an zwei verbrückende (Co2-O2 2.171(2) Å) und zwei terminale (Co2-O1 2.049(2) Å) Quadratsauerstoffatome sowie an zwei Hydroxidgruppen gebunden (Co2-O3 2.060(2) Å). Die aus den Cobaltzentren bestehenden Dreiecke sind nahezu gleichseitig und weisen Co1-Co2-Abstände von 3.160(1) Å und Co2-Co2B-Abstände von 3.102(1) Å auf.

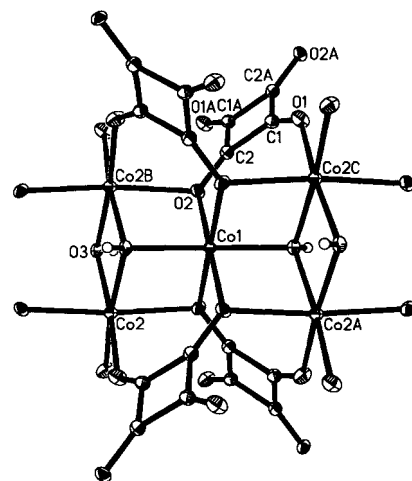


Abb. 1. ORTEP-Darstellung eines Teils der Cobaltkette in **2** mit den verbrückenden Quadratlignanden.

Die Quadratlignanden liegen um ein Inversionszentrum, haben C-C-Abstände von 1.460(4) sowie 1.461(4) Å und verbrücken insgesamt sechs Cobaltzentren in zwei benachbarten Ketten. Die Metall-Ligand-Wechselwirkungen führen zu unendlichen Kanälen parallel der *c*-Achse, deren Wände aus Quadratlignanden bestehen und entlang zweier an der Innenseite aufeinanderstreichender Kanalwände Cobalthydroxidketten aufweisen (Abb. 2). Die Kanäle sind rautenförmig mit Abständen zwi-

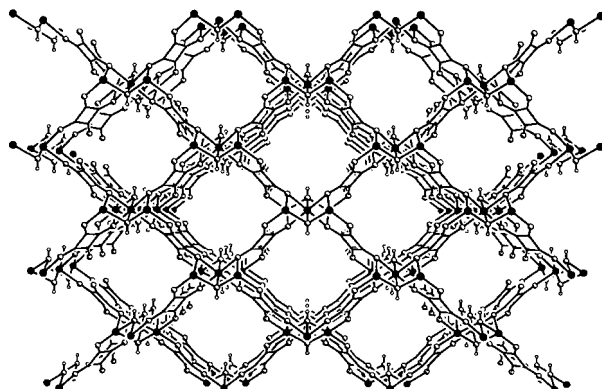


Abb. 2. Packungsdiagramm von **2** parallel [001]. Die Cobaltzentren sind als schwarze Kugeln dargestellt.

schen den Kanalwänden von etwa 9.3 und 12.9 Å, was den Längen der *a*- bzw. *b*-Achse entspricht. Berücksichtigt man die van-der-Waals-Radien der Atome, so haben die Kanäle eine lichte Weite von ca. 7.5 Å. Die verbrückenden Hydroxidgruppen ragen direkt in den Hohlraum und sind über Wasserstoffbrücken mit einem Typ von Wassermolekülen (O3-O4 2.847(7) Å) verbunden, während der zweite Typ von Wassermolekülen nur schwach mit dem Gerüst wechselwirkt (O5-O2 3.162(15) Å). Die Cobalthydroxidstreifen basieren auf der Brucitstruktur ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), die auch $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^[7] hat, wobei ein Teil der μ_3 -verbrückenden Hydroxidgruppen durch Sauerstoffatome des Quadratlignanden ersetzt ist. So kann man die Struktur als $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Struktur ansehen, die durch den Einschluß von Quadratlignanden modifiziert wurde. Wir konnten die Modifizierung von Mineralstrukturen durch organische Template bereits bei vielkernigen Fe^{3+} - und Al^{3+} -Hydroxidkomplexen feststellen.^[8]

Thermogravimetrischen Analysen unter Inertgas zufolge verliert die Verbindung beim Erhitzen auf 100–300 °C kontinuier-

[*] Dr. P. T. Wood, S. O. H. Gutschke, Dr. M. Molinier, Dr. A. K. Powell
School of Chemical Sciences
University of East Anglia
Norwich, NR47TJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1603/592710
E-mail: p.wood@uea.ac.uk.

[**] Diese Arbeit wurde von der Royal Society und der Nuffield Foundation (P. T. W.), dem BBSRC (M. M.), dem Wellcome Trust (A. K. P.) und durch ein Stipendium der University of East Anglia (S. O. H. G.) unterstützt. Wir danken Dr. G. Whittaker (Edinburgh University) für die TGA-Messungen.

lich 9 % ihres Gewichts, was der Menge gebundenen Wassers entspricht. Bis 405 °C veränderte sich die Verbindung nicht weiter; dann tritt aber in einem engen Temperaturbereich ein Gewichtsverlust von 41 % der ursprünglichen Masse auf, der auf die Zersetzung der Verbindung und ihre Umwandlung in ein Cobaltoxid hinweist. Einkristalle von **2** lassen sich dehydratisieren und adsorbieren dann wieder bereitwillig Wasser, wobei sich eine Variante der ursprünglichen Struktur bildet, die etwas weniger Wasser enthält. Demzufolge muß die vollständig dehydratisierte Form der Verbindung dieselbe Gerüsttopologie aufweisen, und derzeit untersuchen wir, ob die dehydratisierte Verbindung andere kleine Moleküle adsorbiert.

[Cu₃(OH)₂(C₄O₄)₂] · 4 H₂O^[9] hat eine ähnliche Gerüststruktur mit noch größeren Kanälen; mit Mn^{II}- und Zn^{II}-Salzen entstehen die Verbindungen [M₂(OH)₂(C₄O₄)], die eine andere Morphologie brucitatiger Streifen aufweisen, was eine dichtere Packung der Quadratat-Ionen ermöglicht und zu kleineren Hohlräumen führt.

Die Hydrothermalsynthese ist zur Herstellung neuer Koordinationspolymere mit Übergangsmetallzentren sehr gut geeignet. Die Verwendung von Templaten zur Modifizierung von Mineralstrukturen führt zu Materialien, die hinsichtlich spezifischer Funktionalitäten maßgeschneidert sind; die Natur nutzt dieses Prinzip bei der Biomineralisierung.

Experimentelles

Hydratisiertes Cobalt(II)-chlorid (0.250 g, 1.93 mmol), Quadersäure (0.329 g, 2.88 mmol) und KOH (0.433 g, 7.72 mmol) wurden mit 7 mL Wasser in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven mit einem Volumen von 23 mL gegeben und 112 h auf 200 °C erhitzt. Man ließ den Autoklav in 4 h auf Raumtemperatur abkühlen. Die dunkelroten Kristalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen; Ausb. 0.15 g (48 % bezogen auf Cobalt). Elementaranalyse ber. für C₈H₈O₁₃Co₃: C 19.65, H 1.65; gef. C 19.91, H 1.27.

Eingegangen am 25. April 1996,
veränderte Fassung am 3. Januar 1997 [Z 9068]

Stichworte: Cobalt · Hydrothermalsynthesen · Kristall-Engineering · Mikroporosität · Quadersäure

- [1] R. M. Barrer, *The Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982.
[2] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubieta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 43-53, zit. Lit.
[3] a) S. O. H. Gutschke, A. M. Z. Slawin, P. T. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2197-2198; b) S. O. H. Gutschke, M. Molinier, A. K. Powell, R. E. P. Winpenny, P. T. Wood, *ibid.* **1996**, 823-824.
[4] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.
[5] a) R. West, H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2589-2590; b) A. Ludi, P. Schindler, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 638; c) A. Weiss, E. Riegler, I. Alt, H. Böhme, C. Robl, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 18-24; d) O. S. Headley, L. A. Hall, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1829-1831; e) D. I. Maharaj, L. A. Hall, *ibid.* **1988**, *7*, 2155-2157; f) I. Brach, J. Roziere, B. Anselment, K. Peters, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 458-460.
[6] Kristallstrukturanalyse von **2**: C₈H₈O₁₃Co₃, rotes Parallelepiped, 0.08 × 0.08 × 0.19 mm³, monoklin, C2/m, *a* = 9.330(1), *b* = 12.865(1), *c* = 5.506(1) Å, β = 90.38(2)°, *V* = 660.9(1) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 2.46 g cm⁻³, 5 < 2θ < 50°, λ(MoKα) = 0.71073 Å, ω-Scans, *T* = 293 K. 71 verfeinerte Parameter, 615 unabhängige Reflexe, davon 541 mit *I* > 4σ(*I*). Die Daten wurden Lorentz- und polarisationskorrigiert, und es wurde eine empirische Absorptionskorrektur unter Verwendung des Programmes TEXSAN eingeführt. μ(MoKα) = 3.80 mm⁻¹, min/max Transmissionsfaktoren 0.7475–0.9991. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL-PLUS). Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle konnten nicht lokalisiert werden, die Wasserstoffatome der Hydroxidgruppen ließen sich in einer Differenzkarte lokalisieren und wurden isotrop verfeinert; alle anderen Atome wurden anisotrop unter Verwendung von Vollmatrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen |*F*²| verfeinert. *R*₁ = 0.0241 (für 4σ-Daten), *wR*₂ = 0.0692, *S* = 1.066. Maximale/minimale Restelektronendichte 0.71/–0.50 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten

(ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-167“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

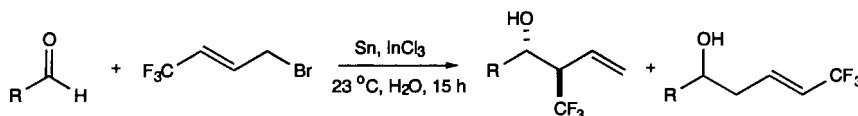
- [7] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
[8] a) S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191-192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191-193; b) S. L. Heath, P. A. Jordan, I. D. Johnson, G. R. Moore, A. K. Powell, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 785-794.
[9] S. O. H. Gutschke, P. T. Wood, noch unveröffentlicht.

Hochstereoselektive Synthese von β-trifluormethylierten Homoallylalkoholen in Wasser**

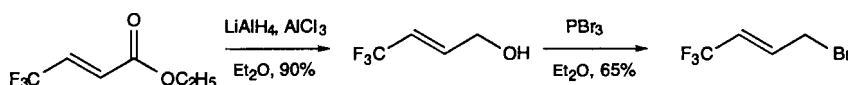
Teck-Peng Loh* und Xu-Ran Li

Wegen des zunehmenden Interesses an trifluormethylierten organischen Verbindungen, z. B. in der Medizin und im Bereich der Pharmazeutika sowie der Fluorpolymere, ist die Entwicklung einer einfachen Methode zur Einführung von Trifluormethylgruppen in nützliche Zwischenverbindungen oder Substrate wünschenswert.^[1] Die Trifluormethylgruppe mit ihrer hohen Elektronegativität, Stabilität und Lipophilie bewirkt bei den so veränderten Verbindungen oft beträchtliche Änderungen des chemischen, physikalischen und physiologischen Verhaltens. Die Syntheseverfahren zur Einführung der Trifluormethylgruppe an einer bestimmten Position einer organischen Verbindung wiesen allerdings bislang nur eine geringe Reaktivität und Selektivität auf.^[2] Somit ist die Synthese von Zwischenverbindungen mit einer Trifluormethylgruppe eine Herausforderung. Bei der Entwicklung eines praktischen Verfahrens zur Trifluormethylierung in wässriger Lösung stellten wir fest, daß β-trifluormethylierte Homoallylalkohole leicht durch eine Allylierung in Wasser synthetisiert werden können. Bei dieser Umsetzung reagierte das neuartige Reagens 1,1,1-Trifluor-4-brom-2-buten in Gegenwart von Zinn und Indiumtrichlorid mit Aldehyden unter Bildung der entsprechenden trifluormethylierten Allylierungsprodukte in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneter Regio- und Diastereoselektivität (Schema 1).

1,1,1-Trifluor-4-brom-2-buten wurde aus dem kommerziell erhältlichen 4,4,4-Trifluorcrotonat hergestellt (Schema 2).



Schema 1. Synthese β-trifluormethylierter Homoallylalkohole durch Allylierung in Wasser.



Schema 2. Herstellung von 1,1,1-Trifluor-4-brom-2-buten aus 4,4,4-Trifluorcrotonat.

*] Dr. T.-P. Loh, X.-R. Li
Department of Chemistry, National University of Singapore
10 Kent Ridge Crescent, Singapore 119260
Telefax: Int. + 65/7791691
E-mail: chmLohtp@leonis.nus.sg

**] Diese Arbeit wurde von der National University of Singapore gefördert (Grant RP 930657, RP 940633 und RP 950609).