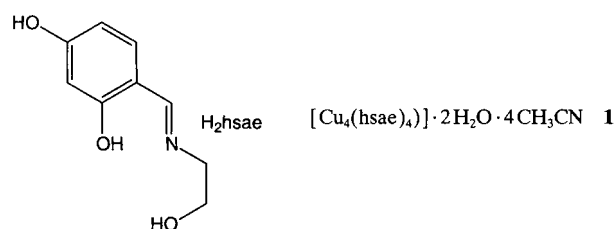


Selbstorganisation von Clustern mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen: Röhrenstruktur eines Cu_4L_4 -Cubans

Hiroki Oshio,* Yuki Saito und Tasuku Ito

Die supramolekulare Chemie von Koordinationsverbindungen und organischen Festkörpern ist Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen.^[1] Seit einigen Jahren ist bekannt, daß Selbstorganisation durch Wasserstoffbrückenbindungen zu wohlgeordneten organischen und anorganischen supramolekularen Strukturen führt und daß Röhrenstrukturen, die durch Selbstorganisation entstanden, für Anwendungen auf den Gebieten selektive Einkapselungen, Mikroporosität und Katalyse eingesetzt werden können.^[2] Übergangsmetallkomplexe mit einer Cubanstruktur (M_4L_4) wiederum bilden eine sehr bedeutende Verbindungsklasse;^[3] in ihnen sind vier Metallionen über Hydroxo-, Alkoxo-, Azido-, Sulfido- oder Iminatobridgen verknüpft.^[4] Unter diesen wurden Alkoxoverbrückte Kupfer(II)-Cubane, von denen viele aufgrund schwacher ferromagnetischer Wechselwirkungen innerhalb des Clusters einen Quintett-Grundzustand haben, im Hinblick auf Zusammenhänge zwischen Magnetismus und Struktur intensiv untersucht.^[5] Wir berichten hier darüber, wie die Einführung einer Hydroxygruppe in den verbrückenden Liganden eines solchen Cubans zu einem auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhenden Netzwerk mit Röhrenstruktur führt.

Die Reaktion von Kupfer(II)-acetat-Monohydrat mit H_2hsae (2-(4-Hydroxysalicylidamino)ethanol) in Methanol lieferte nach Umkristallisieren aus Acetonitril dunkelblaue Kristalle von **1**, das in der monoklinen Raumgruppe C2/c kristallisiert^[6] und durch eine Cubaneinheit (Abb. 1) auf der zweizähligen kristallographischen Achse durch die Cu1-Cu1' - und Cu2-



Cu2' -Verbindungsstellen charakterisiert ist. Die asymmetrische Einheit ist somit die Hälfte des Tetramers.

Die Cubaneinheit von **1** bilden vier Kupfer- und vier Sauerstoffatome in nahezu würfelförmiger Anordnung. Die Metall-Metall-Abstände innerhalb des Clusters betragen 3.108(1) (Cu1-Cu2), 3.443(1) (Cu1-Cu1'), 3.134(1) (Cu1-Cu2') und 3.6154(9) Å (Cu2-Cu2'). Jedes Kupferatom ist quadratisch pyramidal durch ein Stickstoff- und vier Sauerstoffatome koordiniert. Aus den Abständen der Kupferatome von den koordinierenden Atomen (vier kurze (1.894(3)–2.000(3) Å) und eine lange Bindung (2.467(3) bzw. 2.562(3) Å)) ergeben sich als Pyramidenbasisflächen von Cu1 und Cu2 die Ebenen O1-N1-O2-O5' bzw. O4-N2-O5-O2' , wobei die Kupferionen einen Abstand von 0.053(1) bzw. 0.041(1) Å von diesen Ebenen haben. Die magnetischen Orbi-

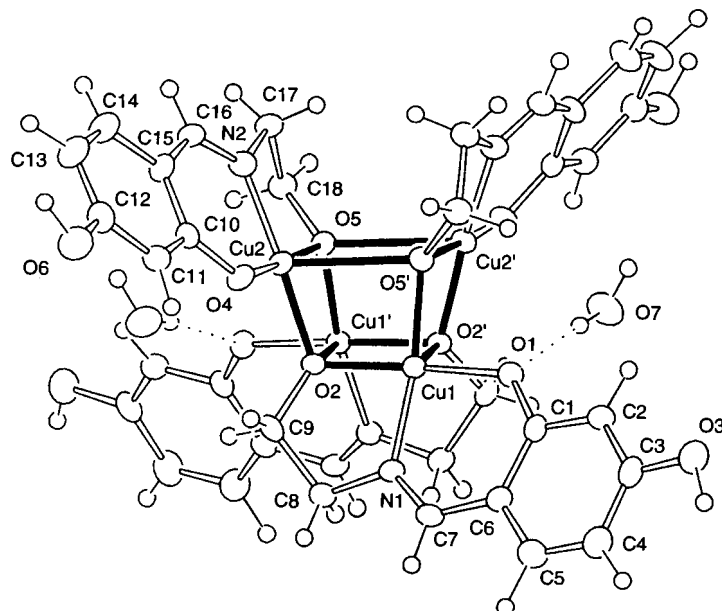


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** im Kristall (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: Cu1-O1 1.894(3), Cu1-O2 1.959(3), Cu1-O2' 2.467(3), Cu1-O5' 1.956(3), Cu1-N1 1.925(4), Cu2-O2 1.930(3), Cu2-O4 1.939(3), Cu2-O5' 2.562(3), Cu2-N2 1.914(4), Cu2-O5 2.000(3); Cu1-O2-Cu1' 101.5(1), Cu1-O2-Cu2 106.1(1), Cu1'-O2-Cu2 90.1(1), Cu1-O5'-Cu2 85.8(1), Cu1-O5'-Cu2' 104.8(1), $\text{Cu2-O5-Cu2',104.2(1)}$; Symmetrieeoperation für die gestrichelten Atomzentren: $1-x, y, 3/2-z$.

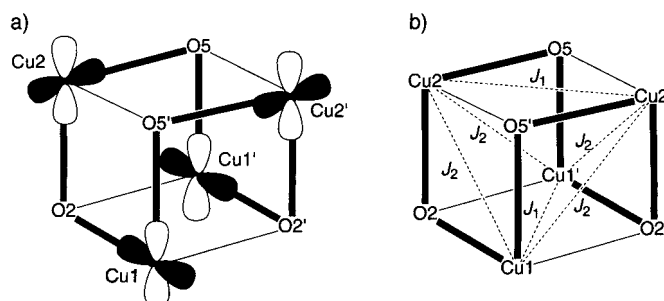


Abb. 2. a) Anordnung der magnetischen Orbitale von **1**, b) magnetische Wechselwirkungen in **1**. Kurze Bindungen sind durch fett gezeichnete Linien wiedergegeben.

tale ($d_{x^2-y^2}$) der Ionen Cu1 und Cu2, die zueinander senkrecht stehen, sind parallel zu diesen Basisflächen (Abb. 2a).

1 bildet im Kristall ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen. An ihnen beteiligen sich das Wassermolekül O7 und die Hydroxygruppen O3 und O6, wobei über einfache Translationen eine Schichtstruktur in der ac -Ebene mit O-O-Abständen von 2.693(5) (O7-O1), 2.710 (O3-O4) und 2.692 Å (O6-O7) entsteht. Die zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wassermolekül O7 und der Hydroxygruppe O6 bedingt ein Versetzen aufeinanderfolgender Schichten durch eine zweizählige Schraubenachse. Damit ergibt sich für das Wasserstoffbrückennetzwerk eine Röhrenstruktur entlang der b -Achse (Abb. 3).

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **1** wurde im Temperaturbereich von 2.0 bis 300 K gemessen (Abb. 4). Bei Raumtemperatur beträgt $\chi_m T$ 1.8 emu K mol^{-1} , ein für vier ungepaarte Spins erwarteter Wert. Bei Temperaturabsenkung steigt $\chi_m T$ bis auf einen Maximalwert von 2.44 emu K mol^{-1} bei 14 K an und fällt danach wieder ab. Dies ist ein Indiz für ferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb des Clusters. Gegen magneti-

[*] Prof. H. Oshio, Y. Saito, Prof. T. Ito
Department of Chemistry
Graduate School of Science, Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)
Telefax: Int. + 22/217-6548
E-mail: oshio@agnus.chem.tohoku.ac.jp

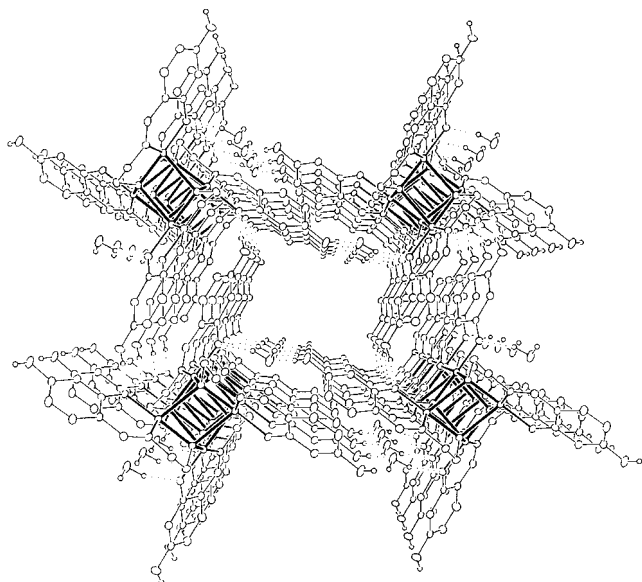
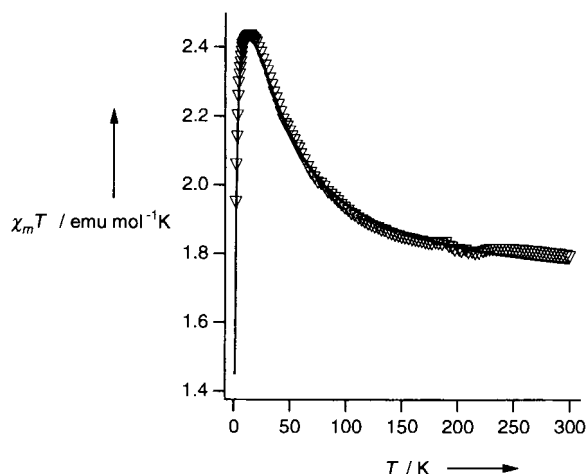


Abb. 3. Durch Wasserstoffbrückenbindungen verursachte Röhrenstruktur von 1.

Abb. 4. Auftragung von $\chi_m T$ gegen T für 1. Die durchgezogene Linie wurde mit den im Text genannten Parametern berechnet.

sche Wechselwirkungen zwischen den Clustern sprechen die großen Intercluster-Metall-Metall-Abstände. Die Jahn-Teller-Verzerrung führt bei der Cubaneinheit mit ihrer zweizähligen Achse zu einer Verlängerung der axialen Bindungen Cu1-O2' und Cu2-O5', was eine schwache magnetische Wechselwirkung zwischen Cu2 und Cu2' sowie zwischen Cu1 und Cu1' zur Folge hat. Die magnetischen Wechselwirkungen zwischen Cu1 und Cu2 sowie zwischen Cu1 und Cu2' dürften einander ähnlich sein, weil die Strukturanalyse ähnliche Winkel und Abstände für Cu1-O2-Cu2 und Cu1-O5'-Cu2' ergab. Damit sind zwei Austauschparameter, J_1 und J_2 (Abb. 2b), für die Analyse der magnetischen Daten erforderlich. Die experimentellen Daten wurden mit dem Hamilton-Operator \mathcal{H} [Gl. (1)] analysiert und die Wechselwirkung zwischen den Clustern als gemitteltes Feld θ eingeführt. Mit der Methode

$$\mathcal{H} = -2J_1(S_{\text{Cu1}}S_{\text{Cu1}'} + S_{\text{Cu2}}S_{\text{Cu2}'} - 2J_2(S_{\text{Cu1}}S_{\text{Cu2}} + S_{\text{Cu1}}S_{\text{Cu2}'} + S_{\text{Cu1}'}S_{\text{Cu2}} + S_{\text{Cu1}'}S_{\text{Cu2}'})) \quad (1)$$

der kleinsten Fehlerquadrate ergaben sich als optimale Anpassungsparameter die Werte $g = 2.02(1)$, $J_1 = -17.6(1) \text{ cm}^{-1}$,

$J_2 = 36.0(9) \text{ cm}^{-1}$ und $\theta = -1.0(1) \text{ K}$. Die Ausbreitung der ferromagnetischen Wechselwirkungen im Cluster kann anhand des bekannten Zusammenhangs zwischen J und dem Brückenbindungswinkel^[7] abgeleitet werden: Die Überlappung der magnetischen Orbitale über Sauerstoff-p-Orbitale wird bei Cu1-O2-Cu2- und Cu1-O5'-Cu2'-Winkeln von $106.1(1)$ bzw. $104.8(1)^\circ$ null.^[8] Außerdem läßt sich aus der Anordnung der magnetischen Orbitale der Kupferionen (Abb. 2a) ein Verständnis für die magnetischen Wechselwirkungen ableiten: Bei rechtwinkliger Anordnung resultieren eine Orbitalüberlappung von null und damit ferromagnetischen Wechselwirkungen (J_2), bei paralleler Ausrichtung antiferromagnetische Wechselwirkungen (J_1).

Die vorgestellte Verbindung ist ein Beispiel dafür, daß Hydroxygruppen für die Selbstorganisation von Clustern genutzt werden können. Sie löst sich nicht nur in Acetonitril, sondern auch in Wasser, womit sie zudem das Potential zur Bildung von Clathraten mit organischen Molekülen unter Erhaltung des Netzwerks aus Wasserstoffbrückenbindungen hat.

Experimentelles

H_2hsac (0.138 g, 1 mmol), hergestellt durch Kondensation von 2,4-Dihydroxybenzaldehyd mit 2-Aminoethanol, wurde zu einer Lösung von Kupfer(II)-acetat-Monohydrat (0.199 g, 1 mmol) in Methanol (80 mL) gegeben. Der dunkelgrüne Niederschlag wurde abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert, wobei dunkelblaue, tafelförmige Kristalle entstanden, von denen einer für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wurde. Elementaranalyse: gef. (ber.) C 45.25 (45.13), H 4.62 (4.48), N 9.40 (9.57).

Eingegangen am 26. Mai 1997 [Z10473]

Stichwörter: Cubane • Kupfer • Selbstorganisation

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; V. Balzani, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10443; E. C. Constable, *ibid.* **1992**, *48*, 10013; M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **1994**, *23*, 283; Y. L. Chang, M. A. West, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5991; J. D. Wright, *Molecular Crystals*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, USA, **1994**; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; G. M. Frankenbach, M. C. Etter, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 272.
- [2] K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8341; M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *ibid.* **1991**, *113*, 4696; X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *ibid.* **1994**, *116*, 12119; B. F. Abraham, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *ibid.* **1991**, *113*, 3045.
- [3] J. M. Berg, R. H. Holm in *Iron-Sulfur Proteins*, Vol. 4 (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley-Interscience, New York, **1982**, Kap. 1; R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 1.
- [4] M. A. Halcrow, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 889; H.-J. Mai, R. M. Köcker, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *ibid.* **1995**, *107*, 1349 bzw. **1995**, *34*, 1235; M. A. Halcrow, J.-S. Sun, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4167.
- [5] L. Mertz, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1594; L. Schwabe, W. Haase, *ibid.* **1985**, 1909; J. W. Hall, W. E. D. Estes, R. P. Scaringe, W. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1572; J. Sletten, A. Sorensen, M. Julve, Y. Journaux, *ibid.* **1990**, *29*, 5054.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1** ($\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{14}$): dunkelblaues Täfelchen ($0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$), $M_r = 1171.13$, monoklin, $C2/c$, $a = 25.355(4)$, $b = 9.211(4)$, $c = 21.460(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.23(1)^\circ$, $V = 4960(2) \text{ \AA}^3$ (Verfeinerung von 20 Reflexen ($25^\circ < 2\theta < 30^\circ$) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate), $Z = 4$, $\rho_{\text{bez.}} = 1.568 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2399$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 17.73 \text{ cm}^{-1}$. Rigaku-AFC5S-Diffraktometer, ω - 2θ -Modus, Scanweite $1.45 + 0.40 \tan \theta$, Scangeschwindigkeit 4° min^{-1} , $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$); $T = -120^\circ \text{C}$; 4325 gemessene Reflexe ($3^\circ < 2\theta < 55^\circ$); von diesen wurden 3519 ($I_o > 3.0\sigma(I_o)$) für die Berechnung verwendet. Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan) der Daten ergaben Transmissionsfaktoren von 0.575 bis 0.760. Die Struktur wurde mit der konventionellen Schweratommethode gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert; verwendet wurde Xtal3.2 (*XTAL3.2 User's Manual*, The Universities of Western Australia and Maryland). Alle Nichtwasserstoffatome konnten leicht lokalisiert werden und wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden in den Differenz-Fourier-Plots identifiziert und

isotrop verfeinert. $R=0.040$ und $R_w=0.032$ für 316 Parameter. Die abschließende Fourier-Differenzsynthese ergab minimale und maximale Restelektronendichten von -0.77 bzw. $+0.67 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-100634 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

[7] W. E. Hatfield in *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (NATO ASI Ser. Ser. C 1985, 140), S. 555.

[8] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4884.

Synthese eines kleinporigen mikroporösen Materials unter Verwendung eines computergestützt entworfenen Templats**

Dewi W. Lewis,* Gopinathan Sankar, Joanna K. Wyles, John Meurig Thomas,* C. Richard A. Catlow* und David J. Willock

Materialien mit im voraus festgelegten physikalischen und katalytischen Eigenschaften gezielt entwerfen und synthetisieren zu können ist ein häufig angestrebtes Ziel der Chemiker. Wie dies bei mikroporösen Feststoffen realisiert werden kann, besonders bei Synthesen, die unter Verwendung strukturstützender Reagentien, sogenannter Template, durchgeführt werden, wurde in den letzten Jahren gezeigt.^[1-3] Hier beschreiben wir, wie sich computergestützt ein organisches Templat entwerfen läßt, das zur Synthese eines mikroporösen Zielmaterials eingesetzt werden kann, wobei nicht nur die gewünschte kristalline Struktur resultiert, sondern auch eine Reihe im voraus festgelegter physikalischer Eigenschaften.

Mikroporöse Materialien auf Alumosilicat- und Alumophosphatbasis mit Chabazitstruktur (von der International Zeolite Association als CHA bezeichnet) werden bei vielen wichtigen Reaktionen als Katalysatoren verwendet. So sind SAPO-34-Materialien effiziente Katalysatoren der Umwandlung von Methanol in kurzkettige Olefine.^[4] Die Synthese dieser Materialien ist allerdings wegen der als Template verwendeten organischen Verbindungen, die die Bildung der Struktur erleichtern, indem sie in das Gerüst eingeschlossen werden, nicht ohne Probleme. In der Regel nutzt man kleine Amine zur Herstellung von Materialien mit CHA-Struktur, etwa Triethylamin, Cyclohexylamin und *N,N*-Diethyl-2-aminoethanol.^[5] Sowohl experimentelle Belege^[5] als auch Com-

puteruntersuchungen^[6] sprechen dafür, daß zwei solche Moleküle in den CHA-Käfig passen,^[7] die vollständige Besetzung aller Positionen mit Templatmolekülen für das Kristallwachstum aber nicht erforderlich ist. Bei Verwendung eines derartigen Templatsystems sind erstens relativ hohe Konzentrationen an Metallionen nötig, die geeignet sind, die zwei positiven Ladungen pro Käfig durch die protonierten Templatmoleküle auszugleichen (Al^{3+} -Ionen werden durch M^{2+} -Ionen und P^{5+} -Ionen durch Si^{4+} -Ionen ersetzt). Zweitens muß die Gerüstbildung langsam ablaufen, um das Ordnen der Templatmoleküle trotz dichtgepackter Konfiguration zu ermöglichen. Drittens ist wegen letzterem die konkurrierende Bildung anderer mikroporöser Phasen möglich, für die die Templatanordnung nicht so essentiell ist. Dies ist besonders bei Alumophosphatsynthesen bedeutsam, da $\text{ALPO}_4\cdot 5(\text{AFI})$ -Strukturen leicht gebildet werden.^[8,9] Die zur Ladungskompensation im Gerüst vorhandenen Metallionen sind zwar die katalytisch aktiven Zentren, doch hohe Konzentrationen an ihnen können sich auch negativ auf die Stabilität und die Katalysatoreigenschaften des Materials auswirken.

Unser Ziel war daher die Synthese von Alumophosphatmaterialien mit CHA-Struktur unter Verwendung eines Templats, mit dem die genannten Probleme umgangen werden können. Das Templat sollte mit unserer kürzlich entwickelten Methode^[3] computergestützt entworfen werden. Dabei gingen wir davon aus, daß folgende Eigenschaften essentiell sind: a) Mit dem Templat muß das CHA-Material schnell und phasenrein entstehen, so daß keine oder nur geringe Mengen anderer mikroporöser Phasen gebildet werden. b) Das Templat muß in einer Konzentration von einem Molekül pro Elementarzelle vorliegen und den CHA-Käfig vollständig ausfüllen. c) Die Ladung des Templats soll variierbar sein, um unterschiedliche Metallionenkonzentrationen im Gerüst einstellen und so das Katalyseverhalten in gewissem Maß steuern zu können. Nachdem wir ein geeignetes Templatmolekül gefunden hatten, führten wir Synthesen durch und charakterisierten die erhaltenen Produkte röntgenpulverdiffraktometrisch und mit EXAFS-Spektroskopie.

Wir wendeten die Moleküldesignmethoden an, die in unserem ZEBEDDE-Programm^[3] enthalten sind, um ein Templat zu entwerfen, das die genannten Kriterien erfüllt. Bei dieser Methode werden an ein sogenanntes Keimmolekül Molekülfragmente aus einer Bibliothek angefügt, um zu größeren molekularen Einheiten zu gelangen. Dabei werden denkbare Baumöglichkeiten unter dem Aspekt minimaler van-der-Waals-Kontakte, d.h. nichtbindender Wechselwirkungen, zwischen der Gerüststruktur und dem Templat analysiert.^[3,10] Die potentiellen Template werden nach ihrer Bindungsenergie (einem Maß dafür, wie effizient sie in die Pore passen) sortiert, was einen Leitfaden für die Einschätzung der Wirksamkeit des Moleküls als Templat liefert.^[11]

Wir führten einige Simulationen durch, die an anderer Stelle detaillierter beschrieben sind,^[10] wobei wir Keime mit C_1 - (Methan) bis C_4 -Kettenlänge (*n*-Butan) verwendeten. Die Konzentration des resultierenden organischen Moleküls wurde jeweils auf eines pro Elementarzelle (oder Käfig) beschränkt. Als typische Template resultierten verzweigte Kohlenwasserstoffe und Amine (z.B. 3,3,6-Trimethyloctylamin und 6-Ethyl-octylamin), deren Strukturen zwei quer durch den Käfig verknüpften Triethylaminmolekülen ähneln; Triethylamin ist das übliche Templat für die Synthese von MeAPO-Materialien mit CHA-Struktur.^[10] Während diese Verbindungen unter dem Aspekt der Raumerfüllung als Template geeignet sein sollten, ist wegen ihrer Flexibilität, die viele Konformationen zuläßt, die Wahrscheinlich-

[*] Dr. D. W. Lewis, Prof. Sir J. M. Thomas

Department of Materials Science and Metallurgy
University of Cambridge
Pembroke St, Cambridge CB23QZ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/334567
E-mail: D.W.Lewis@msm.cam.ac.uk

Prof. C. R. A. Catlow, Dr. G. Sankar, J. K. Wyles, Prof. Sir J. M. Thomas
Davy Faraday Research Laboratory, The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle St., London W1X 4BS (Großbritannien)

Dr. D. J. Willock
Department of Chemistry
University of Wales, Cardiff
Cardiff CF11XL (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch den EPSRC (Personalmittel für J. M. T. und C. R. A. C. sowie ein CASE-Stipendium für J. K. W.) und den Oppenheimer Trust der University of Cambridge (Stipendium für D. W. L.) unterstützt.