

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · ESR-Spektroskopie · Fullerene · Semiempirische Rechnungen

- [1] a) D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, 366, 123; b) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 981.
- [2] R. Tellmann, N. Krawez, S.-H. Lin, I. V. Hertel, E. E. B. Campbell, *Nature* **1996**, 382, 407.
- [3] a) T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrusak, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 884; b) T. Weiske, J. Hrusak, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 459; c) T. Weiske, D. K. Böhme, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8451; d) T. Weiske, T. Wong, W. Krätschmer, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 183; e) T. Weiske, H. Schwarz, A. Hirsch, T. Grösser, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 95, 5720.
- [4] M. Saunders, R. J. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **1996**, 271, 1693.
- [5] a) T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcala, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1075; b) C. Knapp, K.-P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272, 433–437.
- [6] a) J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209, 221. b) Die PM3-Methode wurde mit Standardparametern und dem UHF-Formalismus verwendet. Obwohl für Fullerene-Radikal-Verbindungen (sowie auch für C_{60} selbst) der numerische Wert von S^2 sehr hoch ist, sind die energetischen und geometrischen Einflüsse der Spinkontamination klein, da ihre Ursache überwiegend in Zuständen sehr hoher Multiplizität liegt. c) B3LYP: P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [7] a) G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Steinke, W. Sauer, B. Beck, M. Hutter, P. Gedeck, T. Clark, VAMP 6.1, Oxford Molecular, Madawar Centre, Oxford Science Park, Standford-on-Thames, Oxford OX44GA, England, **1996**; b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian 94, Revision D.3, Gaussian, Pittsburgh (PA), USA, **1995**.
- [8] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.–90. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1976**, S. 106.
- [9] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 127.
- [10] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [11] R. C. Haddon, *Science* **1993**, 261, 1545.
- [12] S. Patchkovskii, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7164.

Ein unendlich ausgedehntes 3D-Netzwerk mit α -Polonium-artiger Struktur aus einem Liganden mit sechs Imidazolresten und oktaedrisch koordinierten Metallionen**

Bernard F. Hoskins, Richard Robson* und
Damian A. Slizys

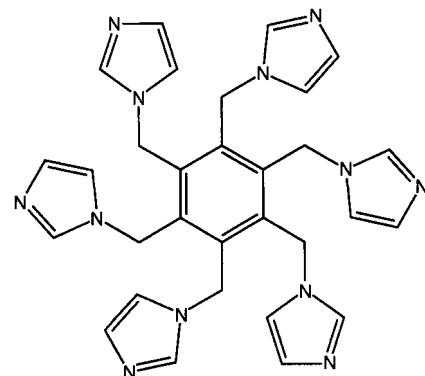
Die derzeit intensiven Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet des Kristall-Engineerings lassen sich auf einige grundlegende Arbeiten zurückführen, darunter eine wichtige über Clathrate aus sechsarmigen Wirtmolekülen, die vor etwa

[*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Hoskins, D. A. Slizys
School of Chemistry, University of Melbourne
Parkville, Victoria 3052 (Australien)
Telefax: Int. + 9/347-5180
E-mail: R.Robson@chemistry.unimelb.edu.au

[**] Die Autoren danken dem Australian Research Council und der American Chemical Society (Petroleum Research Fund) für finanzielle Unterstützung.

zwanzig Jahren von MacNicol et al. vorgestellt wurden.^[1] Dieser Ansatz, der auf sehr reizvolle Weise gezielte Variationen ermöglichte, führte zur Isolierung und strukturellen Charakterisierung vieler neuartiger, kristalliner Einschlusverbindungen. Dabei wurden Wirtmoleküle verwendet, die auf einem sechsfach mit sterisch anspruchsvollen, aber beweglichen Substituenten wie Arylthio-, Aryloxy- und Arylmethylgruppen substituierten Benzolring basierten. Als Folge schwacher van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den sechsarmigen Wirtverbindungen kristallisierten diese so, daß große Hohlräumen für Gastmoleküle entstanden. Wir nutzten diesen Ansatz, verwendeten aber sechs Benzolsubstituenten, an deren Enden sich Imidazolreste als Donorliganden befinden, die an Metallionen koordinieren und so im Prinzip eine kristalline Struktur aufbauen könnten. Die Metall-Ligand-Bindungen könnten bei derartigen Systemen eine viel bessere Kontrolle bei der Zusammenlagerung der Wirtmoleküle zu Strukturen mit großen Hohlräumen ermöglichen und wegen größerer Bindungsstärken stabilere Verbindungen bedingen, als dies aller Wahrscheinlichkeit nach mit den schwächeren und strukturell ungerichteten van-der-Waals-Wechselwirkungen erreichbar ist.

Wir verwendeten Hexakis(imidazol-1-ylmethyl)benzol (hkimb) **1** als Ligand. Die Imidazol-Endgruppen wurden



1

bewußt gewählt, weil sie starke koordinative Bindungen eingehen und klein genug dafür sind, daß sechs von ihnen um ein oktaedrisch zu koordinierendes Metallion angeordnet werden können (im Gegensatz z.B. zu Pyridinliganden).

Ein weiterer erfolgreicher Ansatz von MacNicol beruht auf dem Piedfort-Konzept, nach dem die Flächen zweier, über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehender 1,3,5-trisubstituierter sechsgliedriger aromatischer Ringe über π -Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind und so ein einzelnes Wirtmolekül mit sechs Substituenten nachahmen.^[2] Auf den Ligand **1** stießen wir durch das gedankliche Umkehren des Piedfort-Konzeptes: Kürzlich wurde berichtet, daß mit dem Ligand 2,4,6-Tri-(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt) einige hochsymmetrische, unendliche ausgedehnte Koordinationsnetzwerke mit neuartigen Strukturen hergestellt werden können,^[3–5] darunter eine mit abgeschlossenen Hohlräumen von enormer Größe.^[3] Die tpt-Liganden liegen in diesen Verbindungen als eng benachbarte, über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehende Paare vor, die sich fast wie einzelne, sechsfach verbindende Einheiten verhalten. Ein hkimb-Ligand könnte deshalb in der Lage sein, diese vielseitig verwendbaren (tpt)₂-Paare zu ersetzen.

Die Verbindung **1** wurde durch Umsetzen von Hexakis(brommethyl)benzol mit Natriumimidazolat hergestellt, und

im Kristall liegt einer Röntgenstrukturanalyse zufolge das Hexahydrat vor. Überraschenderweise nimmt das Molekül nicht wie erwartet die „1,3,5-auf/2,4,6-ab“, sondern die „1,2,3-auf/4,5,6-ab“-Konformation ein (Abb. 1), was eine Folge der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Imidazolringe und den Kristallwasser-molekülen ist. Der sehr ähnliche Ligand Hexakis(pyrazol-1-ylmethyl)benzol wurde kürzlich beschrieben, und er liegt im Festkörper in der „1,3,5-auf/2,4,6-ab“-Konformation vor.^[6]

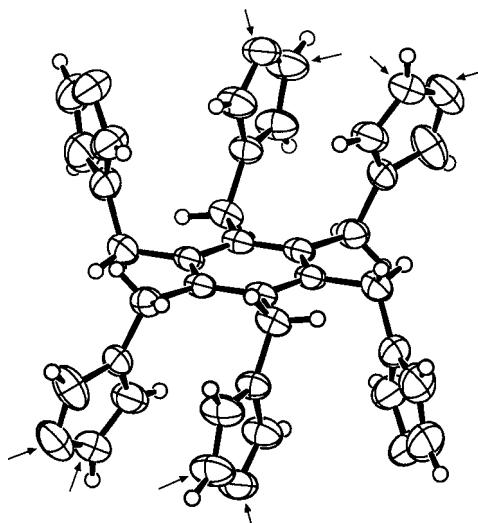


Abb. 1. Die Struktur von zentrosymmetrischem **1** im $\text{hkimb}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristall. Die symmetrisch äquivalenten Imidazolringe oben links und unten rechts weisen die gezeigten wohldefinierten Orientierungen auf, während die beiden anderen Paare um die $\text{CH}_2\text{-N}$ -Bindung fehlgeordnet sind, was an den mit Pfeilen markierten C- und N-Atomen zu nicht eindeutigen Besetzungen führt.

Das stark hydratisierte $\text{Cd}(\text{hkimb})\text{F}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ **2** wurde durch viertägiges Umsetzen einer heißen wäßrigen Lösung aus CdF_2 und **1** bei 80°C in einem geschlossenen Reaktor erhalten, wobei farblose rhomboedrische Kristalle entstanden. Die Kristallstruktur von **2** wurde röntgenographisch bestimmt und ergab, daß wie beabsichtigt jeder Ligand an sechs Cadmiumzentren gebunden und jedes Cadmiumzentrum oktaedrisch von sechs Imidazoldonoren sechs verschiedener hkimb-Liganden umgeben ist (Abb. 2). Demnach liegt ein unendlich ausgedehntes Koordinationsnetzwerk vom α -Po-Typ vor, bei dem abwechselnd Cadmiumzentren und die Schwerpunkte der Benzolringe ähnlich wie die Natrium- bzw. die Chlorzentren in der NaCl -Struktur die Gitterpunkte besetzen (Abb. 3). Sowohl alle Liganden als auch alle Seitenketten eines Liganden und auch alle Cadmiumzentren sind kristallographisch äquivalent. Die mittleren Ebenen aller Benzolringe sind parallel, wobei die rhomboedrische $\bar{3}$ -Achse senkrecht durch die Ringmitten verläuft.

Die vierzehn Wassermoleküle pro Cadmiumzentrum bilden zwei unabhängige, gewellte, über Wasserstoffbrücken verknüpfte, zweidimensionale Schichten. Die Schicht A enthält auch das Fluoridion, während die Schicht B ausschließlich aus Wassermolekülen besteht (Abb. 4). Die Normalen der mittleren Ebenen dieser Schichten sind parallel zu den rhomboedrischen $\bar{3}$ -Achsen angeordnet (siehe Abb. 4) und verlaufen durch ein Cadmium-, ein Fluor- und ein Sauerstoffzentrum eines H_2O -Moleküls aus der Schicht B sowie durch das Zentrum eines Benzolrings. Innerhalb eines jeden durch fette Linien in Abbildung 4 hervorgehobenen,

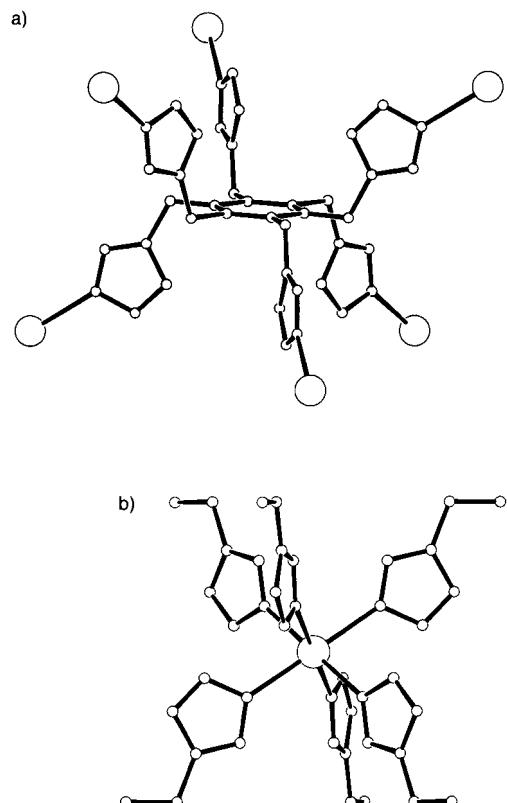


Abb. 2. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **2**. a) Sechs Cadmiumzentren koordinieren an jeden Imidazolring von **1**. b) Ein Cadmiumzentrum ist von sechs Imidazoldonoren sechs verschiedener hkimb-Liganden umgeben. Cd-N 2.350(3) Å.

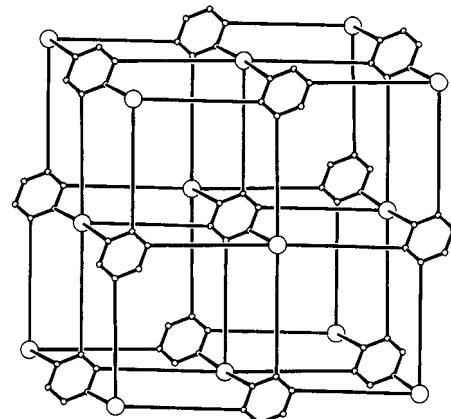


Abb. 3. Schematische Darstellung des unendlich ausgedehnten, der α -Po-Struktur ähnelnden 3D-Netzwerks von **2**. Die Imidazolylmethylbrücken zwischen Cadmiumzentren und Benzolringen sind durch fett gezeichnete Verbindungslinien dargestellt.

würfelartigen Rhombus befindet sich ein Fluorzentrum, das über Wasserstoffbrücken an drei symmetrisch äquivalente Wassermoleküle der Schicht A gebunden ist ($d_{\text{F-O}} 2.634(9)$ Å). Jeder Rhombus enthält auch eine unabhängige Gruppe aus vier Wassermolekülen der Schicht B, und zwar ein zentrales Wassermolekül auf der $\bar{3}$ -Achse, das über Wasserstoffbrückenbindungen mit drei weiteren, symmetrisch äquivalenten Wassermolekülen verbunden ist ($d_{\text{O-O}} 2.700(12)$ Å). Diese $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ - und $(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3$ -Gruppen sind über Wasserstoffbrückenbindungen, die durch die gemeinsamen

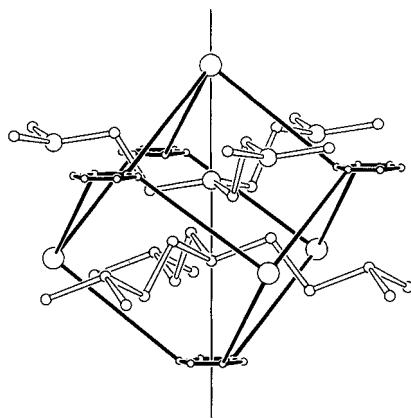


Abb. 4. Darstellung der beiden unabhängigen, zweidimensionalen, aus Wasser- molekülen und Fluorzentren bestehenden Schichten A (oben) und B (unten), die das 3D-Netzwerk von **2** durchziehen. Cadmium-, Fluor-, Sauerstoff- und Kohlenstoffzentren sind als Kreise mit in dieser Reihenfolge abnehmendem Radius gezeigt. Näheres siehe Text.

Rhombenfenster ragen, mit denen in benachbarten Rhomben verbunden (Abb. 4, der durch die Fenster gemessene Abstand $d_{0\cdots 0}$ beträgt 2.99(2) Å in Schicht A und 2.78(2) Å in Schicht B). Der kürzeste Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen der beiden Schichten beträgt 3.234(11) Å.

Durch Verwendung zwei-, drei- und vierfach verknüpfen- der Liganden wurden in jüngerer Zeit viele Koordinations- netzwerke erzeugt, und die Chancen sind gut, neuartige Materialien dieser Art mit interessanten und nützlichen Eigenschaften herstellen zu können.^[7] Der leicht zugängliche sechsfach verknüpfende hkimb-Ligand, über den hier berichtet wurde, wird zweifellos noch viele weitere Materialien mit verschiedenen Strukturtypen zugänglich machen.

Experimentelles

1: Unter Stickstoff wurde zu einer Suspension aus Natriumhydrid (3.159 g einer 60%igen Suspension in Öl, 78.9 mmol) und THF (100 mL) eine Lösung aus Imidazol (4.241 g, 62.3 mmol) und THF (200 mL) gegeben. Die Suspension wurde 30 min gerührt und dann mit Hexakis(bromethyl)benzol (5.815 g, 9.1 mmol) in THF (200 mL) versetzt. Man erwärme auf 60°C und rührte bei dieser Temperatur ca. 12 h. Nach dem Abkühlen der Mischung wurde der in THF unlösliche Feststoff abgetrennt, mit THF (20 mL) gewaschen und in Wasser (30 mL) gelöst. Wäßrige HBr (2 M) wurde tropfenweise zugesetzt, bis der pH-Wert auf 6.5 gesunken war. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Der Feststoff wurde abgetrennt, aus Wasser umkristallisiert, wobei die Lösung vorher heiß filtriert wurde, und ergab das vermutete Hexahydrobromid [3.723 g (39%)]. Dieses wurde durch Überleiten einer wäßrigen Lösung über einen Anionenaustauscher in der Hydroxidform (Amberlite-IRA-400) in die freie Base übergeführt. Das Eluat wurde unter verminderter Druck zur Trockne eingedampft, aus Wasser umkristallisiert und ergab hkimb·6H₂O (2.168 g, 36%). ¹H-NMR (CD₃OD) δ = 4.90 (s, 2 H, Wasser), 5.48 (s, 2 H, CH₂), 6.74 (1 H, 4- oder 5-Imidazol), 6.86 (1 H, 4- oder 5-Imidazol), 7.35 (1 H, 2-Imidazol). ¹³C-NMR (CD₃OD) δ = 45.82, 120.06, 129.76, 137.93, 139.58. Analyse: C₃₀H₃₀N₁₂·5.7H₂O: gef. (ber.): C 54.5 (54.5); H 6.1 (6.3); N 25.5 (25.4).

2: Eine Lösung aus CdF₂ (22.1 mg, 0.147 mmol) und heißem Wasser (80°C, 50 mL) wurde zu einer Lösung aus hkimb·6H₂O (82.8 mg, 0.124 mmol) und heißem Wasser (80°C, 50 mL) gegeben. Die anfangs klare Lösung wurde vier Tage lang bei 80°C in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt, wobei sich farblose rhomboedrische Kristalle abschieden. Die Kristalle der Zusammensetzung Cd(hkimb)F₂·14H₂O (26.0 mg, 22%) wurden von der heißen Lösung abgetrennt. Analyse: C₃₀H₅₆CdF₂N₁₂O₁₃ (Cd(hkimb)F₂·13H₂O): gef. (ber.) C 38.6 (38.2); H 5.3 (6.0); N 17.5 (17.8); Cd 11.5 (11.9); F 3.9 (4.0).

Strukturanalyse von hkimb·6H₂O: $M_r = 666.74$, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), $a = 10.353(1)$, $b = 14.010(1)$, $c = 11.432(1)$ Å, $\beta = 97.32(1)$ °, $V = 1644.6(2)$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.346 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.36(1) \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 8.1 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 708$. 4133 beobachtete Reflexe, davon 3326 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0227$), wurden bei 295(2) K mit graphitmonochromatisierter CuKα-Strahlung auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-MachS-Diffraktometer mit der $\omega/2\theta$ -Methode gemessen; eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt [8]. Alle Nicht-

Wasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden lokalisiert [9]. Anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Differenzsynthese (SHELXL-93) [10] ergaben Fehlerordnungen in den C- und N-Positionen der Imidazolringe sowie bei den Sauerstoffatomen von zwei Wassermolekülen. Dies wurde berücksichtigt. Alle Wasserstoffatome des hkimb-Moleküls, darunter auch diejenigen der nur teilweise besetzten C/N-Positionen, wurden mittels Differenzsynthese während der letzten Stufen der Verfeinerung lokalisiert und in der Verfeinerung unter Einführung geometrischer Einschränkungen berücksichtigt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung der Gesamtmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F₂ konvergierte mit $R_1 = 0.0506$, $wR_2 = 0.1445$ und GOF = 1.081; min./max. Restelektronendichte 0.376/ -0.210 e Å⁻³.

Strukturanalyse von Cd(hkimb)F₂·14H₂O. $M_r = 961.29$, rhomboedrisch, Raumgruppe R₃m (Nr. 166, hexagonal), $a = 11.989(2)$, $c = 25.362(5)$, $V = 3157(1)$, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.517 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{gem.}} = 1.54(1) \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 49.0 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1500$. 1889 beobachtete Reflexe, davon 833 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0340$), wurden bei 295(2) K mit graphitmonochromatisierter CuKα-Strahlung auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-MachS-Diffraktometer mit der $\omega/2\theta$ -Methode gemessen; eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt [8]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit der Patterson-Methode mit dem Programm SHELXS-86 lokalisiert [9]. Die Wasserstoffatome der Liganden, die alle in den letzten Stufen der Verfeinerung lokalisiert wurden [10], wurden in der Verfeinerung unter Einführung geometrischer Einschränkungen berücksichtigt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung der Gesamtmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F₂ konvergierte mit $R_1 = 0.0433$, $wR_2 = 0.1184$ und GOF = 1.111; min./max. Restelektronendichte 0.905/ -0.989 e Å⁻³.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100665“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Eingegangen am 26. Mai 1997 [Z 10476]

Stichwörter: Cadmium • Koordinationspolymere • Kristall-Engineering • Imidazol • Wasserstoffbrücken

- [1] D. D. MacNicol, G. A. Downing, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford, 1996, Kap. 14, S. 421.
- [2] A. S. Jessiman, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, I. Vallance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1619.
- [3] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5385.
- [4] B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* 1996, 1313.
- [5] B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1691.
- [6] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* 1995, 48, 1587.
- [7] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* 1996, 8, 13.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programm für Kristallstrukturbestimmungen, Universität Cambridge, Großbritannien 1976.
- [9] SHELXS-86, Programm für Kristallstrukturbestimmungen: G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 175.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm für Kristallstrukturverfeinerungen, Universität Göttingen, 1993.