

Wir haben hiermit ein effizientes kolorimetrisches Screeningverfahren zur Parallelanalyse von Allylierungskatalysatoren vorgestellt. Der kolorimetrische Nachweis ist einfach und billig und sollte auch auf andere Reaktionen übertragbar sein. Nur wenige Iridium-katalysierte Allylierungen sind bekannt,<sup>[10]</sup> und es gelang uns, durch Nutzen der Farbreaktion den ersten Phosphan-freien Iridium-Allylierungskatalysator nachzuweisen.

### Experimentelles

In THF (6 mL) wurden **2** (91 mg, 0.4 mmol) und Dimedon (0.57 g, 4 mmol) in Gegenwart von  $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$  (1 Mol-%) und *i*Pr-pybox (3 Mol-%) 2 h umgesetzt. Nach dem Verdampfen von THF wurde der feste Rückstand an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Ethylacetat/Hexan 1:1). Nach Verdampfen des Solvens wurde ein weißer, kristalliner Feststoff isoliert (63 mg, 88 % Ausb.). Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : C 73.33, H 8.88; gef.: C 73.56, H 8.81; Schmp. 143 °C (Lit. [19]: 143 °C). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[19]</sup>

Ein eingegangen am 12. Juli 1999 [Z 13718]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3163–3165

**Stichwörter:** Alkylierungen • Homogene Katalyse • Iridium • Kolorimetrie • Kombinatorische Chemie

- [1] S. E. Gibson, *Transition Metals in Organic Synthesis*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [2] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395–422, zit. Lit.
- [3] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, New York, **1995**.
- [4] a) Y. Kobayashi, R. Mizojiri, E. J. Ikeda, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5391–5399; b) B. M. Trost, M. D. Spagnol, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 2083–2096; c) H. Bricout, J. F. Carpentier, A. J. Mortreux, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1863–1864, zit. Lit.
- [5] a) P. A. Evans, J. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5581–5582; b) I. Minami, I. Shimizu, J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 269–280; c) J. Tsuji, I. Minami, I. Shimizu, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5157–5160.
- [6] a) D. Enders, B. Jandeleit, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2033–2035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1949–1951; b) G. S. Silverman, S. Strickland, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1986**, *5*, 2117–2124, zit. Lit.
- [7] a) B. M. Trost, I. J. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104–1105; b) D. Dvorak, I. Stary, P. Kocovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6130–6131, zit. Lit.
- [8] a) T. Kondo, H. Ono, N. Satake, T. Mitsudo, Y. Watanabe, *Organometallics* **1995**, *14*, 1945–1953; b) S. Zhang, T. Mitsudo, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 197–207.
- [9] G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 534–536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 462–464, zit. Lit.
- [10] a) J. P. Janssen, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8025–8026; b) R. Takeuchi, M. Kashio, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8647–8655; c) B. Bartels, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **1999**, 741–742.
- [11] Neuere Übersichten über Hochdurchsatz-Screening- und Kombinatorikverfahren bei der Katalysatorenentwicklung: a) T. Bein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 335–338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 323–326; b) K. D. Shimizu, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1885–1889; c) M. B. Francis, T. F. Jamison, E. N. Jacobsen, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, *2*, 422–428; d) W. H. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 104–110; e) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494–2532.
- [12] a) S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, *280*, 267–270; b) M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kuhling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2792–2795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2647–2650; zu Gasphasenreaktionen siehe: c) F. C. Moates, M. Soman, J. An-

namalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Wilson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801–4803; d) A. Holzwarth, P. W. Schmidt, W. E. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788–2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644–2647.

- [13] a) A. C. Cooper, L. H. McAlexander, D. H. Lee, M. T. Torres, R. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9971–9972; b) A. Berkessel, D. A. Herault, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 99–102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 102–105.
- [14] a) P. Geymayer, N. Bahr, J.-L. Reymond, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1006–1010; b) E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, *280*, 1735–1737; c) K. S. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123–2132; d) G. T. Copeland, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *121*, 4306–4307; e) F. M. Menger, A. V. Eliseev, V. A. Migulin, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6666–6667; f) J. Wagner, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *Science* **1995**, *270*, 1797–1800.
- [15] Eine Paralleluntersuchung der Allylierung wurde durchgeführt: A. M. Porte, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9180–9187.
- [16] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [17] War weniger Dimedon (1 Äquiv.) vorhanden, wurden Monoallylierungs- und Bisallylierungsprodukte erhalten. Ausschließlich Monoallylierungsprodukte entstanden in Gegenwart von viel Dimedon (10 Äquiv.).
- [18] Die Reaktion von Diethylmalonat mit 1-Naphthylallylcarbonat, katalysiert durch das System Ir/*i*Pr-pybox, lieferte den 1-Naphthylallylether mit 100 % Umsatz.
- [19] R. Verhe, N. Schamp, L. De Buyck, N. De Kimpe, M. Sadones, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, *84*, 747.

### Festkörperkoordinationschemie: Selbstanordnung mikroporöser organisch-anorganischer Hybriderüste aus Tetrapyridylporphyrin und dimetallischen Oxidketten oder Oxidclustern\*\*

Douglas Hagrman, Pamela J. Hagrman und Jon Zubieta\*

Sauerstoff ist nicht nur das am häufigsten vorkommende Element auf der Erde, er ist auch hochreaktiv. Demzufolge gibt es von allen Elementen Oxide, außer von Radon und den leichteren Edelgasen.<sup>[1]</sup> Sehr viele allgegenwärtige natürliche und synthetische Materialien bestehen aus anorganischen Oxiden.<sup>[2–4]</sup> Das derzeitige große Interesse an festen Oxiden spiegelt die Vielfalt an Strukturen und Zusammensetzungen wider, die die vielen verschiedenen physikalischen Eigenschaften dieser Materialien bedingen und deren Anwendungen als Baustoffe, Adsorbentien, Katalysatoren, mikroelektronische Bauelemente und Solarenergieumwandler sowie bei

[\*] Prof. J. Zubieta, D. Hagrman, P. J. Hagrman  
Department of Chemistry  
Syracuse University  
Syracuse, NY 13244 (USA)  
Fax: (+1) 315-443-4070  
E-mail: jazubiet@syru.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CHE-9617232).

der Biomineralsierung ermöglichen.<sup>[5]</sup> Trotz der praktischen und grundsätzlichen Bedeutung anorganischer Oxide stehen gezielte Synthesen dieser Materialien noch aus.

Die Syntheseherausforderung liegt darin, daß beispielsweise binäre Metalloxide typischerweise nur eine oder wenige thermodynamisch stabile Modifikationen aufweisen, so daß für gezielte Synthesen nur wenig Möglichkeiten bleiben. Obwohl diese einfachen Oxide unzweifelhaft nützliche Eigenschaften haben, gibt es gewöhnlich eine Korrelation zwischen der Strukturkomplexität eines Materials und seiner Funktionalität. Zwei allgemeine Feststellungen bieten Informationen über Synthesen strukturell komplexer Oxide: a) Führt man die Oxsidsynthesen bei niedrigen Temperaturen durch und sorgt daher für eine kinetische Kontrolle, können metastabile Modifikationen hergestellt und der Reaktionsablauf beeinflußt werden.<sup>[6]</sup> b) Organische Moleküle können die Mikrostruktur des anorganischen Oxids drastisch beeinflussen und sind daher wirkungsvolle Werkzeuge bei gezielten Synthesen neuartiger Materialien.<sup>[7]</sup>

In organisch-anorganischen Hybridmaterialien trägt die Teilstruktur des anorganischen Oxids zur zunehmenden Komplexität und dementsprechend zur Funktionalität bei, da dieses als eine Komponente in ein mehrere Hierarchiestufen aufweisendes Material eingebaut wird, in dem organische und anorganische Komponenten synergistisch miteinander wechselwirken. Die Wechselwirkung in derartigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien hängt von der Art der Grenzfläche zwischen der organischen Komponente und dem anorganischen Oxid ab. Dieses Merkmal veranlaßt Chemiker, die Synthese- und Strukturcharakteristika von Materialien mit einer solchen Grenzfläche zu untersuchen, um Struktur-Funktions-Beziehungen für diese Hybride abzuleiten.<sup>[8]</sup>

Vier große Verbindungsklassen, in denen organische Komponenten wesentliche Einflüsse auf die Struktur des anorganischen Teils ausüben, sind Zeolithe,<sup>[9, 10]</sup> mesoporöse Materialien vom MCM-41-Typ,<sup>[11]</sup> biomineralsierte Materialien<sup>[12]</sup> und organische Template enthaltende Übergangsmetallphosphate.<sup>[13]</sup> Vor kurzem haben wir eine fünfte Klasse solcher Verbindungen beschrieben, bei der es sich um organische Template enthaltende Molybdänoxide handelt.<sup>[14]</sup> Bei einer Untergruppe dieser Materialien werden starre Liganden mit mehrfachen Bindungsstellen zur Verbrückung von Oxidmonomeren, Clustern und Ketten verwendet, um komplexe zweidimensionale Netze und dreidimensionale Gerüste aufzubauen. Um Gerüstmaterialien zu erhalten, die porös sind wie Zeolithe und gleichzeitig die Reaktivität von Übergangsmetallociden aufweisen, wurden Pyridyl-substituierte Porphyrine als vierfach verknüpfende Liganden eingeführt, die die Entstehung von Hohlräumen beträchtlicher Größe bedingen und eine regelmäßige supramolekulare Anordnung funktionaler Chromophore bieten können.<sup>[15]</sup> Wir haben erstmals dreidimensionale Gerüstmaterialien isoliert, die aus Metalloxiden und Porphyrinuntereinheiten bestehen. Die Struktur von  $[\text{Cu}(\text{tpypr})\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}]$  **1** (tpypr = Tetrapyridylporphyrin) besteht aus einem mosaikartig angeordneten Porphyrinnetz, das über dimetallische Oxidketten zu einem dreidimensionalen, kovalent verbundenen Gerüst verknüpft ist. Um die strukturbestimmende Rolle

des mit sekundären Porphyrin- oder Pyridylgruppen umgebenen Metallzentrums zu verstehen, stellten wir  $[\{\text{Fe}(\text{tpypr})\}_2\text{Fe}(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  **2** her, das aus einem dreidimensionalen  $[\{\text{Fe}(\text{tpypr})\}_3\text{Fe}]^{4n-}$ -Gerüst und isolierten  $\{\text{Mo}_6\text{O}_{19}\}^{2-}$ -Ionen besteht.

Die Struktur von durch Hydrothermalsynthese hergestelltem **1** wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse<sup>[16]</sup> bestimmt. Demnach besteht **1** aus  $\{\text{Cu}(\text{tpypr})\text{Cu}_2\}^{4+}$ -Einheiten und  $\{\text{Mo}_3\text{O}_{11}\}^{4n-}$ -Ketten (Abbildung 1). Blickt man entlang

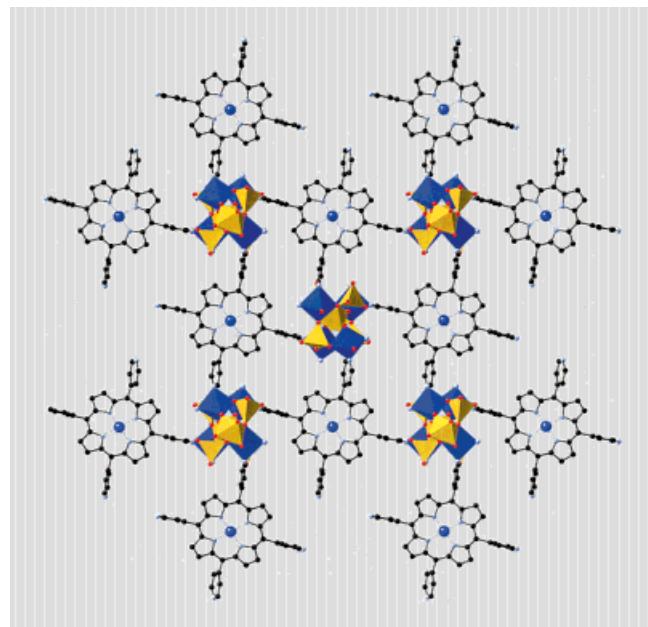


Abbildung 1. Ansicht der Struktur von **1** parallel zu den  $\{\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}\}$ -Ketten, die die Verknüpfung der  $\{\text{Cu}(\text{tpypr})\}$ -Baueinheiten zu einem mosaikartigen Muster in der *ab*-Ebene sowie die Stapelung der Porphyringruppen entlang der *c*-Richtung deutlich macht.  $\text{Cu}-\text{N}_{\text{Porphyrin}}$ -Abstände [Å]: 1.988(6), 1.998(6), 2.003(6).

der kristallographischen *c*-Achse, kann die Struktur als mosaikartiges Porphyrinnetz angesehen werden, das über Kupfer-Molybdänoxid-Ketten verbrückt ist. Es gibt drei verschiedene Kupfer(II)-Umgebungen: Ein Kupferzentrum befindet sich im Porphyrinring und ist planar-quadratisch von Stickstoffatomen koordiniert ( $\text{CuN}_4$ ), während die beiden anderen quadratisch-pyramidal ( $\text{CuN}_2\text{O}_3$ ) sowie oktaedrisch ( $\text{CuN}_2\text{O}_4$ ) von den Stickstoffatomen von Pyridylgruppen sowie von zwei tpypr-Gruppen eines planaren Netzes und von drei bzw. vier Sauerstoffatomen der  $\{\text{Mo}_3\text{O}_{11}\}^{4n-}$ -Ketten umgeben sind (Abbildung 2). Daher kann die Struktur als aus neutralen  $[\text{Cu}(\text{tpypr})]$ -Einheiten bestehend beschrieben werden, die an dimetallische  $\{\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}\}$ -Ketten gebunden sind. Diese Oxidketten bestehen aus einem Molybdatband aus alternierenden eckenverknüpften  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern und  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern; außerdem sind an die Ketten  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder, die eine gemeinsame Ecke mit den  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern aufweisen, sowie quadratisch-pyramidal und oktaedrisch koordinierte Kupferzentren, die mit dem Molybdatband drei bzw. vier gemeinsame Flächen bilden, gebunden. Eines dieser Kupferzentren verbrückt ausschließlich über gemeinsame Ecken benachbarte  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder sowie ein termi-

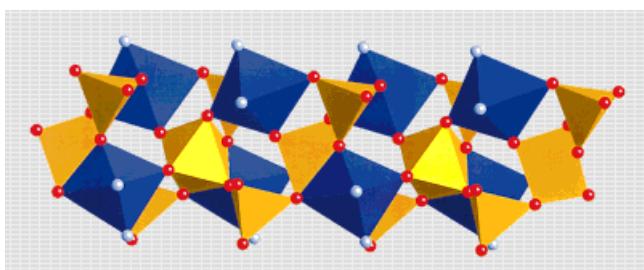


Abbildung 2. Polyederdarstellung der  $\{Cu_2Mo_3O_{11}\}$ -Kette von **1**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: quadratisch-pyramidal Cu-Zentren: Cu-Npy: 2.019(7), 2.047(7); Cu-O: 1.937(6), 1.980(6), 2.300(7); oktaedrische Cu-Zentren: Cu-Npy: 1.985(6), 1.989(6); Cu-O: 1.973(5), 2.001(5), 2.156(7), 2.408(6); MoO<sub>4</sub>-Tetraeder: Mo-O: 1.704(6)–1.882(5); MoO<sub>6</sub>-Oktaeder: Mo-O: 1.730(6), 1.734(6), 1.770(6), 2.102(5), 2.220(6), 2.265(6).

niales MoO<sub>4</sub>-Tetraeder, während das zweite an Eckenverknüpfungen mit einem MoO<sub>4</sub>-Tetraeder sowie an Kantenverknüpfungen mit zwei benachbarten MoO<sub>6</sub>-Oktaedern beteiligt ist. Diese Polyederanordnung ist von den bei „nackten“ Kupfer-Molybdän-Phasen nachgewiesenen deutlich verschiedenen.<sup>[17]</sup>

Die Kupfer-Molybdat-Ketten von **1** verlaufen in einem Winkel von 90° zu den Porphyrinebenen. Demzufolge sind die Flächen der Porphyrineinheiten parallel zueinander und zu den Oxidketten angeordnet, wobei der Porphyrin-Porphyrin-Abstand 4.815 Å beträgt. Benachbarte Porphyrinringe in einem Stapel sind gegeneinander um etwa 30° versetzt.

Anhand der Struktur von **1** werden nicht nur die Starrheit der Porphyrinbaueinheiten, sondern auch die bevorzugten Koordinationen der Kupfer(II)-Zentren deutlich, die konventionelle quadratisch-planare „4+1“- und „4+2“-Umgebungen aufweisen. Bei Eisen(II)-Zentren würde man eine sechsfache Koordination und demzufolge eine andere Struktur des Festkörpers erwarten. Dies wurde durch die Struktur von **2** bestätigt.

Wie in Abbildung 3 gezeigt ist, besteht die Struktur von **2**<sup>[18]</sup> aus einem dreidimensionalen kationischen  $\{Fe_4(tpypor)_3\}_{n}^{4n+}$ -Gerüst sowie aus den zugehörigen  $\{Mo_6O_{19}\}^{2-}$ -Cluster-Anionen. Die kationische Matrix besteht aus kubischen  $\{Fe_8(tpypor)_6\}^{8+}$ -Baueinheiten, deren Kanten 9.833(1) Å lang sind und in denen es zwei verschiedene Eisenzentren gibt: Eines befindet sich wie im Hämoglobin im Porphyrinring und wird axial von zwei Pyridyl-Stickstoffatomen zweier benachbarter  $\{Fe(tpypor)\}$ -Einheiten koordiniert, während das andere oktaedrisch von sechs Pyridyl-Stickstoffzentren umgeben ist (Abbildung 4). Die großen Eisen-Porphyrin-Hohlwürfel sind alternierend von  $\{Mo_6O_{19}\}^{2-}$ -Clustern und fehlgeordneten Wassermolekülen besetzt. Das gut bekannte Hexamolybdat-Ion<sup>[19]</sup> neutralisiert in diesem Material die positiven Ladungen und dient als Raumfüller. Jeder von einem  $\{Mo_6O_{19}\}^{2-}$ -Cluster besetzte Hohlraum ist oktaedrisch von mit Wasser besetzten Hohlräumen umgeben.

Zusammenlagerungen von Porphyrinbaueinheiten zu zwei- und dreidimensionalen Strukturen sind umfassend untersucht worden,<sup>[20]</sup> dennoch sind die Strukturen von **1** und **2** einzigartig hinsichtlich der sekundären Metall-Porphyrin-Mikrostrukturen und hinsichtlich der Rolle, die die Molybdänoxide beim Strukturaufbau spielen. An den Strukturen von **1** und **2**

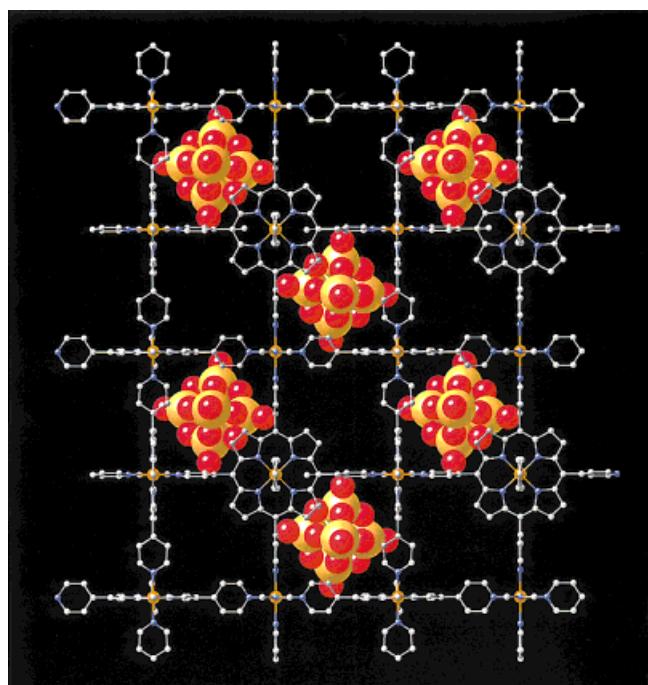


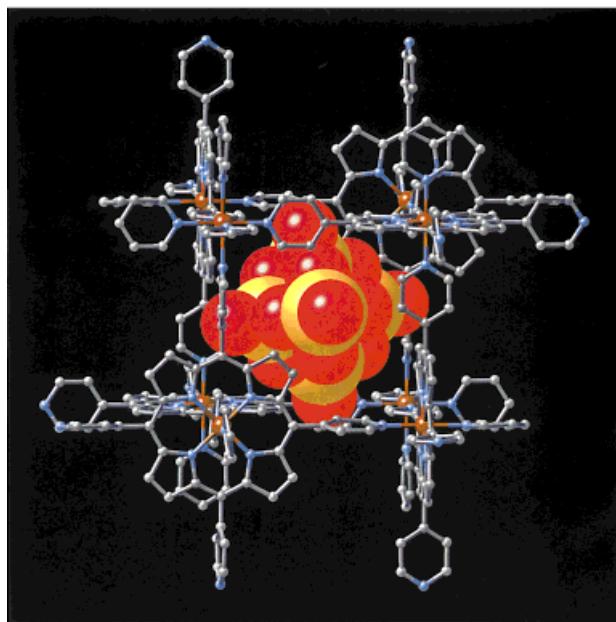
Abbildung 3. Ansicht der Struktur von **2** parallel zur kristallographischen *c*-Achse.

wird deutlich, daß Molybdänoxidstrukturen durch die Porphyrinbaueinheiten sowie durch Wahl geeigneter Metallzentren, die von den Porphyrinen gebunden werden, einfach modifizierbar sein könnten. Die synergistischen Wechselwirkungen der verschiedenen Strukturkomponenten werden anhand der Struktur von **1** deutlich, in der die Kupfer(II)-Zentren zusätzlich zum Einbau in die Porphyrinringe ihre ausgeprägte Neigung zur Koordination an die Molybdateilstruktur zeigen. Nutzt man dagegen Eisen(II)-Zentren und damit auch deren bevorzugte Koordinationsweise, erhält man ein kationisches Gerüst, in dem der Molybdänoxidcluster eine Teilstruktur bildet. Etwas vereinfacht kann man dies als „Flaschenschiff“-Ansatz zur Modifizierung der Oxidmikrostruktur ansehen. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß Oxide und geeignete Metall-Porphyrin-Teilstrukturen zu dimetallischen Hybridmaterialien vereinigt werden könnten, die verschiedene Metallatome und demzufolge verschiedene aktive Zentren sowie Gerüstkomponenten enthalten, die zu neuen Porenstrukturen und -abmessungen sowie zu mikroporösen Materialien führen. Während die Vorhersagbarkeit der Strukturen der Produkte angesichts der wenigen verfügbaren Beispiele noch schwierig ist, ist der Grundansatz dennoch für beträchtliche Variationen geeignet und macht nicht nur die Leichtigkeit deutlich, mit der die Oxidmikrostrukturen durch organische Komponenten modifiziert werden könnten, sondern auch den reziproken strukturbestimmenden Einfluß von anionischen Oxidkomponenten auf Hybridstrukturen.

#### Experimentelles

**1:** Eine Hydrothermalsynthese mit MoO<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O, Tetrapyridylporphyrin und H<sub>2</sub>O (1:1.03:0.16:182) führte in 48 h bei 200 °C zu dunkelvioletten Nadeln von **1** in ca. 50% Ausbeute bezogen auf Porphyrin.

a)



b)

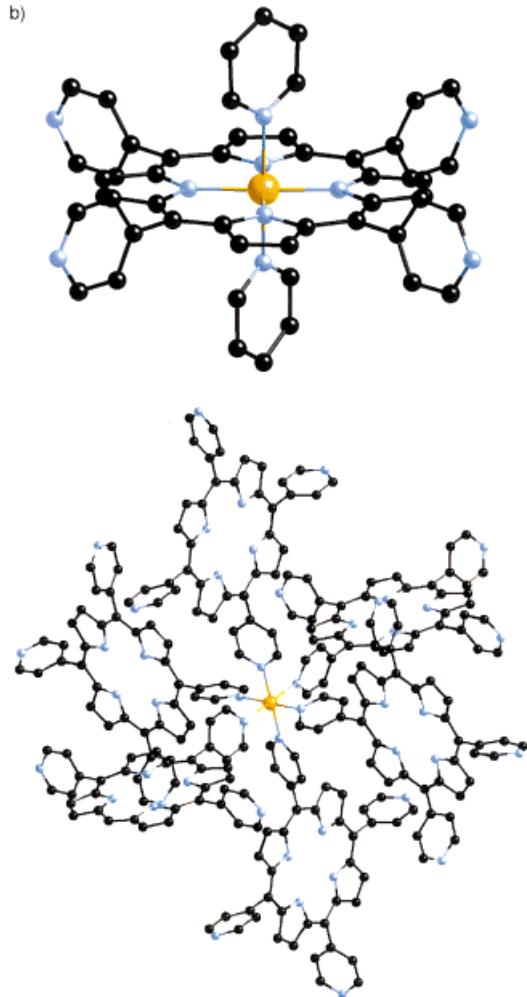


Abbildung 4. a) Ansicht der  $[\text{Fe}_8(\text{tpypr})]^{8+}$ -Baueinheit des kationischen Gerüsts von **2** mit dem eingeschlossenen  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Cluster. b) Umgebungen der beiden Eisenzentren von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Porphyrin-gebundenes Eisenzentrum: Fe-Npor,  $1.986(6) \times 4$ ; Fe-Npy,  $2.050(8) \times 2$ . Pyridyl-gebundenes Eisen: Fe-Npy,  $2.165(8) \times 6$ . Mo-O:  $1.691(6)$ ,  $1.869(6)$ ,  $1.870(6)$ ,  $1.963(6)$ ,  $1.979(6)$ ,  $2.319(1)$ .

Die Hydrothermalbedingungen sind erforderlich, um die unterschiedlichen Löslichkeiten der anorganischen Reaktanten und des Porphyrs anzugelichen. Umsetzungen wäßriger Lösungen sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückfluß erwiesen sich als untauglich zur Herstellung von Oxid-Porphyrin-Hybridphasen, während mit organischen Solventien und geeigneten metallhaltigen Vorstufen wie  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  und  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  Mischungen aus  $[\text{Cu}(\text{tpypr})\text{Cu}\text{BF}_4]$  und nicht identifizierten Molybdaten erhalten wurden.

Das IR-Spektrum von **1** enthält eine starke Bande bei  $\tilde{\nu} = 794 \text{ cm}^{-1}$ , die wir der tpypr-Einheit zuordnen. Zwischen  $890$  und  $943 \text{ cm}^{-1}$  befinden sich viele Bänder, die  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ -Schwingungen zugeordnet werden können. Das UV/Vis-Spektrum von **1** in einem Gel suspendiertem **1** weist eine gegenüber der Soret-Bande des Porphyrs ( $420 \text{ nm}$ ) um  $10 \text{ nm}$  rotverschobene Bande auf, deren Extinktionskoeffizient weniger als halb so groß ist wie der des nativen Porphyrs. Diese Rotverschiebung sowie der kleinere Extinktionskoeffizient und die Vergrößerung der Halbwertsbreite der Soret-Bande weisen auf elektronische Wechselwirkungen zwischen den Porphyrinmolekülen hin.<sup>[21]</sup>

Verbindung **1** weist magnetische Eigenschaften auf, die mit einem einfachen Paramagnetismus in Einklang stehen. Ein leicht erhöhtes magnetisches Moment von  $2.20 \mu_B$  bei Raumtemperatur stimmt mit einem Temperatur-unabhängigen Paramagnetismus überein. Die Temperaturabhängigkeit ist nicht unerwartet für ein  $d^9$ -Ion ohne Wechselwirkungen.

Bei Thermogravimetrie(TG)-Analysen von **1** wurden Massenverluste von  $6\%$  und  $12\%$  zwischen  $230$ – $250^\circ\text{C}$  bzw.  $500$ – $550^\circ\text{C}$  festgestellt. Diese entsprechen der Abgabe von einer bzw. zwei Pyridylgruppen. Ein weiterer Massenverlust von etwa  $12\%$  zwischen  $575$  und  $650^\circ\text{C}$  wird der Abgabe des Porphyrs zugeschrieben. Das Endprodukt der Thermolyse ist ein amorphes graues Pulver.

**2:** Die Hydrothermalreaktion von  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Tetrapyridylporphyrin und  $\text{H}_2\text{O}$  (1:1.02:0.18:1750) bei  $200^\circ\text{C}$  in  $68.5 \text{ h}$  lieferte **2** in  $35\%$  Ausbeute bezogen auf Porphyrin.

Das IR-Spektrum von **2** enthält die charakteristische tpypr-Bande bei  $\tilde{\nu} = 795 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine einzelne Bande bei  $\tilde{\nu} = 925 \text{ cm}^{-1}$ , die der  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ -Schwingung des symmetrischen  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Clusters zugeordnet wird. Wie bei **1** weist das UV/Vis-Spektrum auch bei **2** eine Rotverschiebung, einen kleineren Extinktionskoeffizienten sowie eine Verbreiterung der Soret-Bande auf, was elektronischen Wechselwirkungen der Porphyrinmoleküle zugeschrieben wird.

Die Ergebnisse von TG-Analysen und Dichtebestimmungen sind mit dem Vorhandensein von  $19$  Wassermolekülen pro Hohlraum in Einklang. Vorläufigen Sorptionsuntersuchungen von **2** zufolge weist die Verbindung eine Wasserdampfadsorptionsisotherme vom Typ I<sup>[22]</sup> auf und kann etwa  $15$  Gew.-% Wasserdampf aufnehmen. Auch Alkohole werden adsorbiert, nicht aber Kohlenwasserstoffe und Acetonitril.

Eingegangen am 25. Juni 1999 [Z 13631]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3165–3168

**Stichwörter:** Hydrothermalsynthesen • Komposite • Kristall-Engineering • Polyoxometallate • Porphyrinoide

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Butterworth-Heinemann, London, **1997**.
- [2] L. L. Hench, *Inorganic Biomaterials in Materials Chemistry, An Emerging Discipline* (Hrsg.: L. V. Interrante, L. A. Caspar, A. B. Ellis), ACS Series 245, **1995**, Kap. 21, S. 523–547.
- [3] B. Mason, *Principles of Geochemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1966**.
- [4] D. W. Bruce, D. O'Hare, *Inorganic Materials*, Wiley, Chichester, **1992**.
- [5] A. J. Cheetham, *Science* **1994**, *264*, 794, zit. Lit.
- [6] J. Gopalakrishnan, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1265.
- [7] S. I. Stupp, P. V. Braun, *Science* **1997**, *277*, 1242.
- [8] G. B. Olson, *Science* **1997**, *277*, 1237.
- [9] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- [10] M. L. Occelli, H. C. Robson, *Zeolite Synthesis*, ACS meeting, Washington DC, **1989**.
- [11] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.

- [12] S. Mann, G. Ozin, *Nature* **1996**, 382, 313.
- [13] a) R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 31; b) M. I. Khan, L. M. Meyers, R. C. Haushalter, C. L. Schweitzer, J. Zubieta, J. P. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 43; c) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, 278, 2080; d) K.-H. Lii, Y.-F. Huang, V. Zima, C.-Y. Huang, H.-M. Lin, Y.-C. Jiang, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2599.
- [14] a) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638; b) D. Hagrman, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **1998**, 2005, zit. Lit.
- [15] Siehe z.B.: a) C. V. K. Sharma, G. A. Broker, J. G. Huddleston, J. W. Baldwin, R. M. Metzger, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1137; b) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313.
- [16] Kristallstrukturanalyse<sup>[23]</sup> von **1**:  $C_{40}H_{24}N_{8}O_{11}Cu_3Mo_3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 21.8453(4)$  Å,  $b = 21.8444(1)$  Å,  $c = 9.5879(2)$  Å,  $\beta = 98.785(1)$ °,  $V = 4521.6(1)$  Å<sup>3</sup> bei 293 K,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.866$  g cm<sup>-3</sup>,  $R_1(wR_2) = 0.0534$  (0.1369).
- [17] M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Miehe, T. Peun, H. Weitzel, H. Fuess, *J. Solid State Chem.* **1997**, 132, 88, zit. Lit.
- [18] Kristallstrukturanalyse<sup>[23]</sup> von **2**:  $C_{120}H_{72}N_{24}O_{38}Fe_4Mo_{12} \cdot xH_2O$ , kubisch, Raumgruppe  $Pn\bar{3}$ ,  $a = 19.6660(1)$  Å,  $V = 7605.9(1)$  Å<sup>3</sup> bei 293 K,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.972$  g cm<sup>-3</sup> ( $x = 38$ );  $R_1(wR_2) = 0.0876$  (0.1856).
- [19] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, 1983.
- [20] Siehe z.B.: a) A. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michall, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727; b) C. M. Drain, F. Nifiatis, A. Vasenko, J. D. Batteas, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2344; c) R. K. Kumar, L. Goldberg, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3027.
- [21] G. A. Schick, I. R. Schreiman, R. W. Wagner, J. S. Lindsey, D. F. Bocean, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1344.
- [22] D. M. Ruthven, *Principles of Absorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, 1984.
- [23] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133009 (**1**) und -133010 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: +44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

auf ein Einkristallsubstrat hergestellt, wobei darauf zu achten ist, daß dessen Kristallstruktur und ihr Gitterparameter  $a$  so weit wie möglich denen der Schicht entsprechen. Der Gitterunterschied (lattice mismatch) zwischen Schicht und Substrat ( $(a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}})/a_{\text{Substrat}}$ ) sollte normalerweise nicht mehr als 10–15 % betragen. Vor kurzem berichteten wir darüber, daß epitaktische Schichten von  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  aus einer basischen Tartratlösung auf einem Au-Einkristall galvanisch abgeschieden werden können,<sup>[1]</sup> obwohl der Gitterunterschied zwischen  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  und Au 35.4 % beträgt. Diese große Diskrepanz wurde durch Bildung eines Koinzidenzgitters ausgeglichen, in dem die  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Schicht relativ zum Goldsubstrat verdreht war. Hier berichten wir nun über unsere Untersuchungen zur galvanischen Abscheidung epitaktischer Schichten von Bleisulfid (PbS) auf ein einkristallines Gold(100)-Substrat. Die epitaktischen Schichten wurden unmittelbar aus gelösten Vorprodukten abgeschieden und erforderten keine anschließende thermische Behandlung zum Erzielen der Epitaxie. Die Kristallstrukturen von Au und PbS sind in Abbildung 1 gezeigt. Beide sind kubisch-flächenzentriert ( $Fm\bar{3}m$ ) mit Gitterparametern von 0.4079 bzw. 0.5933 nm. Der Gitterunterschied zwischen beiden beträgt 45.5 %.

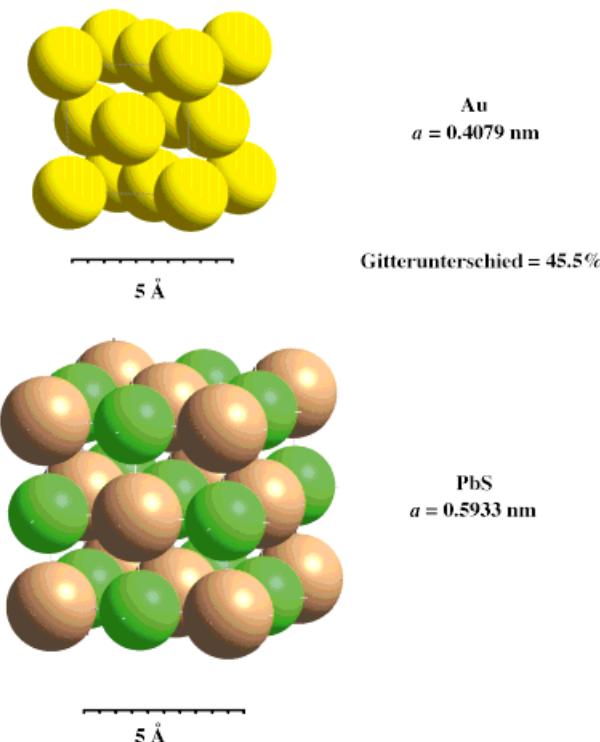


Abbildung 1. Kristallstrukturen von Au und PbS. Beide sind kubisch-flächenzentriert, Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ , mit Gitterparametern von 0.4079 bzw. 0.5933 nm. Der Gitterunterschied zwischen beiden beträgt 45.5 %. Au-Atome sind gelb dargestellt, Pb-Atome hellbraun und S-Atome grün.

## Epitaktische Abscheidung von Bleisulfid auf (100)-orientierten Gold-Einkristallen durch ein galvanisches Verfahren\*\*

Alexey A. Vertegel, Mark G. Shumsky und Jay A. Switzer\*

Einkristalline Schichten haben praktische Bedeutung, weil die Eigenschaften des betreffenden Materials nicht durch das Vorhandensein von Korngrenzen beeinflußt werden. Epitaktische Schichten werden normalerweise durch Aufdampfen

[\*] Prof. J. A. Switzer, Dr. A. A. Vertegel, Dr. M. G. Shumsky  
University of Missouri-Rolla  
Department of Chemistry and  
Graduate Center for Materials Research  
Rolla, MO 65409-1170 (USA)  
Fax: (+1) 573-341-2071  
E-mail: jswitzer@umr.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9816484 und DMR-9704288) und vom Research Board der University of Missouri gefördert.

Man kennt einige Methoden, um epitaktisches Kristallwachstum aus Lösungen zu erzielen, darunter die Abscheidung aus chemischen Bädern,<sup>[2]</sup> die galvanische Abscheidung mit Unterpotential<sup>[3]</sup> und die elektrochemische Atomschicht-epitaxie.<sup>[4]</sup> Epitaktische Quantenpunkte von Cd(Se,Te) wurden auf durch Aufdampfen hergestellten Au(111)-Schichten