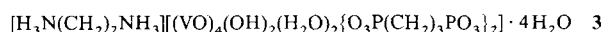
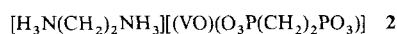
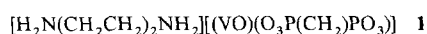


- [3] P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, 9, 1999.
- [4] M. Weydant, P. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8837. In der Gasphase entsteht  $UF^+$  bei der Reaktion von  $U^+$  mit Methylfluorid: P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 4103.
- [5] M. T. Jones, R. N. MacDonald, *Organometallics* **1988**, 7, 1221.
- [6] P. Hoff, L. Jacobsson, B. Johansson, P. Aagard, G. Rudstam, H.-U. Zwicky, *Nucl. Instrum. Methods* **1980**, 172, 413.
- [7] Thermochemische Daten aus: a) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, S. A. Kafafi, *NIST Standard Reference Database, Positive Ion Energetics*, Version 2.01, Januar 1994; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.
- [8] T. Su, W. J. Chesnavich, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5183.
- [9] a) T. G. Dietz, D. S. Chatellier, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4905; b) A. Bjarnason, J. W. Taylor, *Organometallics* **1989**, 8, 2020; *ibid.* **1990**, 9, 1493; c) A. Bjarnason, *ibid.* **1991**, 10, 1244; d) A. Bjarnason, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1994**, 8, 366.
- [10] G. B. Deacon, P. I. Mackinnon, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 43.
- [11] C. Q. Jiao, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6268.
- [12] Siehe zum Beispiel: a) J. E. Huheey *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, 3. Aufl. Harper & Row, New York, **1983**; b) ausführliche Übersicht über Organolanthanoidchemie: T. J. Marks, R. D. Ernst in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Ebel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 21.
- [13] W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan, *Atomic Energy Levels – The Rare Earth Elements*, NSRDS-NBS 60, National Bureau of Standards, Washington, **1978**.
- [14] J. B. Schilling, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 15.
- [15] Neuere Arbeiten zur Gasphasenchemie von Lanthanoid-Kationen: a) C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1807; b) W. W. Yin, A. G. Marshall, J. Marçalo, A. Pires de Matos, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8666; c) H. H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics*, im Druck.
- [16] Fallstudien für durch Spin-Bahn-Kopplung vermittelte vermiedene Kreuzungen: a) D. Schröder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 68; b) A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [17] a) I. Gotkis, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6086; b) C. Heinemann, H. Schwarz, unveröffentlichte theoretische Ergebnisse.
- [18] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1281; b) H. Becker, D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1096.
- [19] Ausführliche Übersicht über massenspektrometrische Arbeiten: K. F. Zmbov, J. L. Margrave, *Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: J. L. Margrave) (*Adv. Chem. Ser.* **1968**, 72, 267).
- [20] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, No. 39 C, Springer, Berlin **1976**.
- [21] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, 93, 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 621.
- [22] NRMS kann zum Nachweis transients Moleküle verwendet werden: a) M. Iraqi, N. Goldberg, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11 371; b) D. Schröder, J. Hrušák, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 212; c) N. Goldberg, M. Iraqi, H. Schwarz, A. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 2871; d) D. Schröder, A. Fiedler, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 134, 239; e) neuere Übersicht über NRMS: N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 347.
- [23] Zur Beschreibung des Geräts siehe: a) R. Srinivas, D. Sülze, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, 107, 369; b) R. Srinivas, D. Sülze, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5970; c) R. Srinivas, D. K. Böhme, D. Sülze, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9836.
- [24] Synthese von Praseodymtrifluorid aus den Elementen: I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, unveröffentlichte Ergebnisse (eine frühere Synthese findet sich in: E. L. Muetterties, L. E. Castle, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 18, 148).

## Untersuchungen zum gezielten Design von Feststoffen; Hydrothermalsynthesen sowie ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturen im Oxovanadium-Organodiphosphonat-System\*\*

Victoria Soghomonian, Qin Chen,  
Robert C. Haushalter\* und Jon Zubieta\*

Die derzeitig rasante Entwicklung der Chemie der Metallorganophosphonate<sup>[1–3]</sup> ist unter anderem auf deren Anwendungsmöglichkeiten als Katalysatoren, als Wirte in Intercalationsverbindungen und als Protonenleiter zurückzuführen<sup>[4–7]</sup>. Vanadylorganophosphonate wie  $[VO(RPO_3)] \cdot xH_2O$ <sup>[8–11]</sup> und  $[(VO)_2\{(O_3P)_2CH_2\}] \cdot 4H_2O$ <sup>[10]</sup> haben strukturell exakt bestimmbare Hohlräume und freie Koordinationsstellen, wodurch Alkoholmoleküle durch Koordination an die Vanadiumzentren der V-P-O-Schichten in die Struktur eingelagert werden können. Kombiniert man die leicht zu modifizierenden organischen Liganden, die Reaktivität und thermische Stabilität der Übergangsmetalloxid-Einheiten und das Wechselspiel von hydrophilen und hydrophoben Bereichen, dann eröffnet diese substratspezifische Erkennung und die anfänglich koordinativ nicht abgesättigten Vanadiumzentren einen Weg zum gezielten Design von sehr selektiven Katalysatoren für Oxidationen<sup>[12–14]</sup>. Wir versuchten die Chemie der V-O-RPO<sub>3</sub><sup>2–</sup>-Systeme durch die Einführung von Templaten als strukturbestimmende Einheiten zu erweitern, eine Methode, die für die analogen Oxovanadium-Phosphat-Verbindungen zu einer Vielzahl neuer Substanzen mit einer enormen Vielfalt in bezug auf die Struktur und Zusammensetzung führte<sup>[15–18]</sup>. Bestärkt durch den Erfolg der Templatstrategie, mit der die Schichtstrukturen der V-O-RPO<sub>3</sub><sup>2–</sup>-Systeme immer stärker modifiziert werden konnten<sup>[19–21]</sup>, haben wir unsere Aufmerksamkeit auf das Oxovanadium-Diphosphonat-System V-O-[O<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PO<sub>3</sub>]<sup>4–</sup> gerichtet. Sowohl durch verschiedene Template als auch durch unterschiedlich lange Brückenglieder in der Diphosphonatgruppe R konnten solche Verbindungen gezielt hergestellt werden; mit dieser Strategie konnten wir ein-, zwei- und dreidimensionale (mit Säulenstruktur) Netzwerke – **1**, **2** bzw. **3** – synthetisieren und strukturell charakterisieren.



Die Verbindungen **1–3** wurden in Hydrothermalsynthesen hergestellt<sup>[22–24]</sup>. Bei Temperaturen von 150–250 °C unter dem sich selbst aufbauenden Druck erfolgt die Bildung der Produkte durch Selbstorganisation aus einfachen molekularen Vorstufen metastabiler Phasen, die schon größtenteils die korrekten Bindungsverhältnisse zwischen den strukturaufbauenden Atomen enthalten. Viele Vorstufen können eingesetzt werden, da alle unter den Reaktionsbedingungen löslich sind. Darüber hinaus ist auch eine Vielzahl von Templat-Kationen verwendbar, die

[\*] Prof. J. Zubieta, V. Soghomonian, Q. Chen  
Department of Chemistry, Syracuse University  
Syracuse, NY 13244-4100 (USA)  
Telefax: Int. + 315/443-4070  
Dr. R. C. Haushalter  
NEC Research Institute  
4 Independence Way, Princeton, NJ 08540 (USA)  
Telefax: Int. + 609/951-2483

[\*\*] Die Arbeit an der Universität in Syracuse wurde von der National Science Foundation (Grant: CHE 9318824) gefördert.

die Selbstorganisation des Feststoffs steuern und die Kristallisation einleiten, da Template der passenden Größe oder Struktur aus dem Reaktionsgemisch selektiv ausgewählt werden, um die Leerstellen im Kristallgitter zu füllen. Auf diese Art wurden **1–3** aus Mischungen von  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , den entsprechenden Diphosphonaten und Templaten bei  $200^\circ\text{C}$  und Reaktionszeiten zwischen 50–96 h hergestellt. Die IR-Spektren jeder der Verbindungen zeigen eine Bande im Bereich von  $968\text{--}985\text{ cm}^{-1}$ , die der  $(\text{V}=\text{O})$ -Schwingung zugeordnet wird, und mehrere Banden zwischen  $1000$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für die  $(\text{PO}_3)$ -Gruppe sind.

Wie in Abbildung 1 dargestellt, besteht die Struktur von **1**<sup>[25]</sup> aus unendlich gewellten Ketten von  $[(\text{VO})(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3)]^{2-}$ -Einheiten und Piperazinium-Ionen, die sich zwischen den Kettensträngen befinden. Die  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren sind quadratisch-pyramidal umgeben: Die apikale Position ist von einem terminalen Sauerstoffatom besetzt, die vier äquatorialen Positionen werden

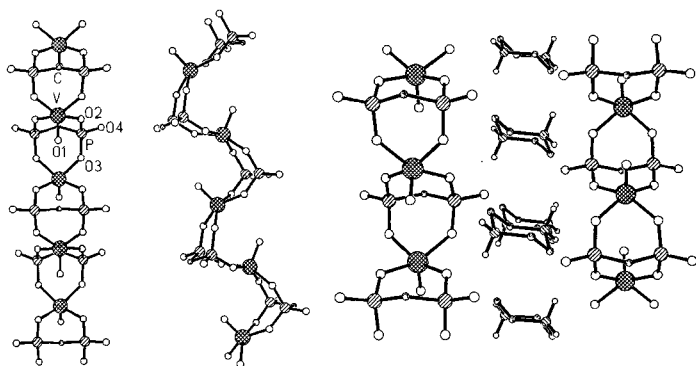


Abb. 1. Zwei Ansichten der  $[(\text{VO})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)]^{2n-}$ -Ketten von **1**. Mitte: Darstellung des Zickzack-Musters der gefalteten Kette; die Faltung resultiert daraus, daß  $(\text{V}=\text{O})$ -Gruppen in Richtung der freien Koordinationsstelle der benachbarten Vanadyleinheit positioniert werden. Links: Darstellung der Kette mit der Kennzeichnung der Atome, die auch für alle nachfolgenden Abbildungen gilt: V-Atome Kreuzschraffur, P-Atome einfache Schraffur, O-Atome leere Kreise und C-Atome leicht schattierte, kleine Kreise. Rechts: Blick auf benachbarte  $[(\text{VO})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)]^{2n-}$ -Ketten und die dazwischenliegenden Piperazinium-Ionen.

von Phosphonat-Sauerstoffatomen eingenommen, wobei je zwei Sauerstoffatome zu einem Diphosphonatliganden gehören. Jede Diphosphonatgruppe überbrückt symmetrisch zwei Vanadiumzentren, und jede  $\text{PO}_3$ -Gruppe der Liganden enthält eine nichtkoordinierende  $(\text{P}-\text{O})$ -Einheit. Nichtkoordinierende  $(\text{P}-\text{OH})$ -Gruppen kommen häufiger in der Koordinationschemie der Organophosphonate vor, nichtkoordinierende  $(\text{P}=\text{O})$ -Gruppen wurden in  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{RPO}_3)_2]$ <sup>[21]</sup> gefunden. Der relative P-O-Abstand von  $1.518(6)\text{ \AA}$  und die Ladungswchselwirkung  $[\text{P}-\text{O}^- \cdots ^+\text{HN}]$  zwischen der PO-Einheit und dem organischen Kation in **1**, die durch die kurzen  $\text{O} \cdots \text{H}$ -Abstände von  $2.1\text{--}2.5\text{ \AA}$  belegt ist, deuten darauf hin, daß die nichtkoordinierende  $(\text{P}-\text{O})$ -Einheit Mehrfachbindungsanteile aufweist. Dieser Koordinationsmodus der Diphosphonatgruppe weicht von dem der Schichtverbindung  $[(\text{VO})_2(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]$ , in der alle Phosphonat-Sauerstoffatome an Metallzentren koordiniert sind, ab. Die ungewöhnliche Wellung der Kette in **1** ist auf weitreichende axiale Wechselwirkungen zwischen benachbarten VO-Gruppen zurückzuführen, die zu einer Zickzack-Faltung der eindimensionalen Stränge mit alternierend kurzen und langen  $(\text{V}=\text{O} \cdots \text{V}=\text{O} \cdots \text{V}=\text{O})$ -Abständen führt. Dieses Strukturmotiv wird auch in den V-P-O-Schichten in  $[(\text{VO})(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})]$  beobachtet. Valenzsummenberechnungen<sup>[26]</sup> bestätigen, daß Vanadium in der Oxidationsstufe +iv vorliegt.

Die Struktur von **2**<sup>[27]</sup> besteht aus Schichten von quadratisch-pyramidal umgebenen  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren, wobei die Pyramiden über Ecken mit Diphosphonat-Tetraedern verknüpft sind, so daß  $[(\text{VO})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)]^{2n-}$ -Schichten entstehen. Die Ethylen-diammonium-Ionen sind zwischen diesen Schichten angeordnet (Abb. 2). Zusätzlich zu dem apikalen Sauerstoffatom wird jedes Vanadium(IV)-Zentrum in den äquatorialen Positionen von vier

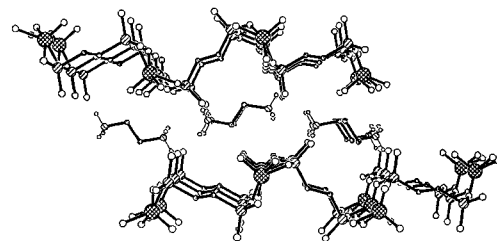


Abb. 2. Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse der Struktur von **2**, der auch die organischen Kationen zwischen den V-O-P-Schichten zeigt.

Sauerstoffatomen von vier Diphosphonatgruppen koordiniert. Damit verbrückt jede Diphosphonateinheit vier Vanadiumzentren durch zwei der drei Sauerstoffdonoren jeder  $\text{PO}_3$ -Einheit. Ähnlich wie in **1** enthält jede  $\text{PO}_3$ -Gruppe eine nichtkoordinierende  $(\text{P}-\text{O})$ -Gruppe, die analog den Vanadyleinheiten in den Raum zwischen den Schichten hineinragt und Wasserstoffbrückenbindungen zu den organischen Kationen bildet. Im Vergleich zu den typischen Schichtstrukturen von  $[(\text{VO})(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})]$ <sup>[9]</sup> und  $[(\text{VO})_2\{(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)\}(\text{H}_2\text{O})_4]$ <sup>[10]</sup> hat die V-O-RPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Schicht von **2**, die 14gliedrige (V-O-P-C-C-P-O)-Ringe aufweist, ein offeneres Netz (siehe Abb. 4b). Weiterhin enthält diese Schicht auch 8gliedrige (V-O-P-O-V-O-P-O)-Ringe, die für V-O-RPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Systeme sowohl im molekularen als auch im Festkörperbereich charakteristisch sind.

Die enorme Strukturvielfalt, die mit der kettenförmigen Diphosphonatgruppe verbunden ist, wird besonders in der Säulenstruktur von **3** deutlich<sup>[28]</sup> (Abb. 3). Hier liegen anorganische V-P-O-Schichten vor, die durch die Trimethylenbrücke der Di-

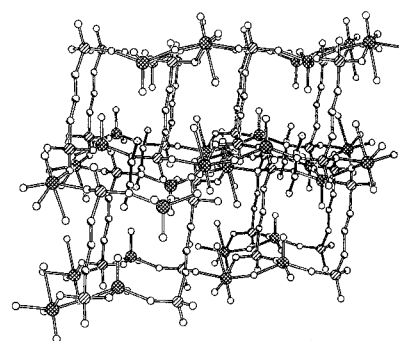


Abb. 3. Blick auf das dreidimensionale V-O-P-C-Netzwerk von **3**; die Bindungen der organischen Kationen, die in die anorganische V-O-P-Schichten eingelagert sind, wurden stärker hervorgehoben. N-Atome = gepunktete Kreise.

phosphonatgruppen kovalent verbunden werden. Da das kovalent verknüpfte Gerüst die Kohlenstoffbrückenglieder der Liganden einschließt, kann die Struktur auch alternativ als ein dreidimensionales V-P-O-C-Netzwerk beschrieben werden, in dem die Ethylen-diammonium-Ionen die parallel zur kristallographischen  $a$ -Achse verlaufenden Kanäle besetzen. Es existieren zwei unterschiedliche Vanadium(IV)-Umgebungen

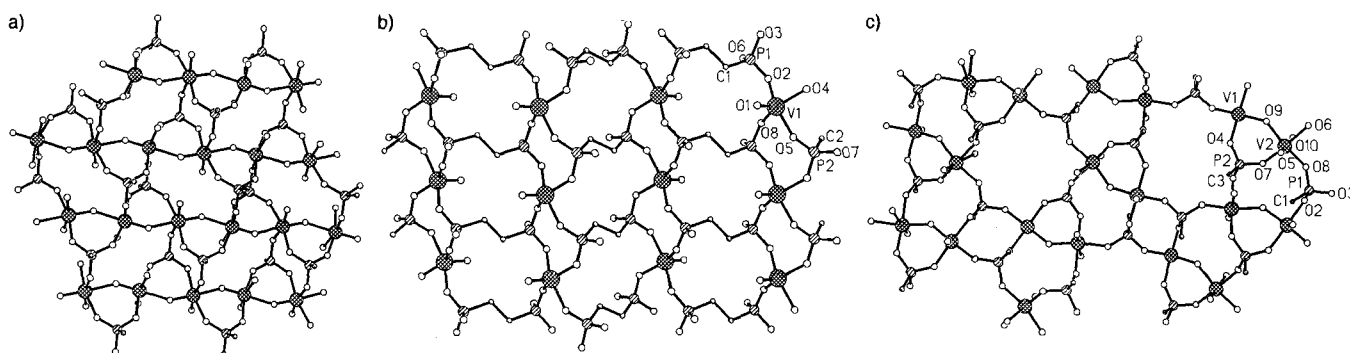


Abb. 4. Die V-P-O-Schichten von a)  $[(VO)(O_3PC_6H_5)(H_2O)]$ , b) von **2** und c) von **3**.

(Abb. 4c): Die V1-Zentren sind quadratisch-pyramidal von einem apikalen Sauerstoffatom, drei Sauerstoffdonoren von  $PO_3$ -Gruppen und einem Sauerstoffatom einer verbrückenden Hydroxygruppe umgeben, während die V2-Zentren einen verzerrten Koordinationsoktaeder aus einem apikalen Sauerstoffatom, drei Sauerstoffdonoren von  $PO_3$ -Gruppen, dem Sauerstoffatom der verbrückenden Hydroxygruppe und dem Sauerstoffatom eines terminalen Wassermolekül aufweisen. Die zweikernige  $[V_2O_2(OH)]$ -Einheit ist ein ungewöhnliches Strukturmotiv in der V-P-O-Schicht. Die Diphosphonatliganden überbrücken benachbarte Schichten derart, daß eine der  $PO_3$ -Gruppen die beiden  $V^{IV}$ -Zentren der  $[V_2O_2(OH)]$ -Einheit symmetrisch verbrückt und den dritten Sauerstoffdonor an ein V2-Atom einer benachbarten zweikernigen Einheit koordiniert, während die zweite  $PO_3$ -Gruppe an zwei V1- und ein V2-Zentrum bindet, die zu drei gegenüberliegenden  $[V_2O_2(OH)]$ -Einheiten der benachbarten Schicht gehören. Im Gegensatz zu den Strukturen **1** und **2** koordinieren alle Sauerstoffatome der Diphosphonatliganden in **3** an Metallzentren.

Ungewöhnlich an V-O-RPO $_3^{2-}$ -Systemen ist, wie vielfältig die Vanadium-Polyeder und Phosphonat-Tetraeder in den V-P-O-Schichten verknüpft werden können. Wie in Abbildung 4a gezeigt ist, liegen in  $[(VO)(O_3PC_6H_5)(H_2O)]$  eckenverknüpfte Vanadium-Oktaeder vor, die durch kurze und lange V-O-Wechselwirkungen unendliche Ketten bilden. In  $[(VO)\{(O_3P)_2CH_2\}(H_2O)_4]$  liegen isolierte  $(VO_6)$ -Oktaeder vor, d. h. es können keine V-O-V-Bindungen vorliegen. Obwohl die Struktur von **2** der letzteren Verbindung bezüglich der fehlenden V-O-V-Bindungen ähnelt, sind die Vanadiumzentren quadratisch-pyramidal umgeben, und – wie bereits zuvor erwähnt – sind die Polyeder sehr unterschiedlich verknüpft. Die V-P-O-Verknüpfung in **3** ist bisher die einzige bekannte, in der zweikernige  $[V_2O_2(OH)]$ -Einheiten oktaedrische und quadratisch-pyramidale Vanadium-Polyeder enthalten. Obwohl die Struktur von  $(Et_4N)[(VO)_3(OH)(H_2O)(O_3PET)_3] \cdot H_2O$ <sup>[21]</sup> auch das  $[V_2O_2(OH)]$ -Motiv aufweist, ist die Verknüpfung innerhalb der Schichten deutlich anders als in **3**.

Die Herstellung der Verbindungen **1–3** verdeutlicht die Bedeutung der Hydrothermalsynthese, denn auf diese Weise können Verbindungen durch Selbstorganisation aus molekularen Vorstufen metastabiler Phasen gebildet werden, die durch herkömmliche Hochtemperatur-Festkörperreaktionen nicht zugänglich sind. Die gezielte Synthese im Sinne der Vorhersagbarkeit der Produktgestalt ist noch nicht möglich, doch ist offenbar, daß man durch die Kombination von Hydrothermalsynthesemethoden, der genauen Einstellung der Kettenlängen des organischen Liganden und den entsprechenden Templaten für den Gerüstaufbau sowohl die Dimension des Gerüsts als auch den Abstand der Schichten variieren kann. Ebenso ermöglichen diese Faktoren die Isolierung einer großen Anzahl unterschied-

lich zusammengesetzter Verbindungen mit einer enormen Strukturvielfalt, die nur durch die Variabilität der Polyederverknüpfungen begrenzt wird. Die Veränderung der Kettenlänge des organischen Brückenglieds im Diphosphonatliganden sollte es ermöglichen, Verbindungen mit speziellen Zwischenschichtabständen und einer maßgeschneiderten Mikroporosität herzustellen<sup>[4, 29]</sup>.

### Experimentelles

**1:** Eine Mischung aus  $VCl_4$ , Methylendiphosphonsäure, Piperazin und Wasser im Molverhältnis 1:1:1.93:945 wurde auf 200 °C in einer mit Teflon ausgekleideten Parr-Säureaufschlußbombe (23 mL Füllvolumen; zu 50 % gefüllt) erhitzt und unter dem sich aufbauenden Druck 50 h getempert. Grüne Kristalle von **1** wurden in 80 % Ausbeute isoliert. IR (KBr-Preßling)  $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 3024$  (w), 2958 (w), 2758 (m), 2626 (n), 1621 (m), 1505 (m), 1449 (m), 1156 (s), 1084 (s), 1029 (vs), 968 (s), 907 (w), 785 (s), 630 (m), 475 (w). Berechnete Analysedaten für  $C_6H_{14}N_2O_5P_2V$ : C 18.3, H 4.28, N 8.56, gemessene Daten: C 18.3, H 4.39, N 8.55.

**2:** Eine Mischung aus  $VCl_4$ , Ethylendiphosphonsäure, Ethylendiamin und Wasser im Molverhältnis von 1:3.11:5.1:1890 wurde auf 200 °C in einem Quarzglasrohr erhitzt und unter dem sich aufbauenden Druck 96 h getempert. Grüne Kristalle von **2** wurden in 90 % Ausbeute erhalten. IR (KBr-Preßling)  $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 3448$  (w), 2925 (m), 1181 (w), 1109 (s), 1076 (s), 1037 (sh), 1014 (vs), 975 (s), 775 (m), 546 (m), 463 (w). Berechnete Analysedaten für  $C_4H_{14}N_2O_5P_2V$ : C 15.2, H 4.44, N 8.89; gemessene Daten: C 14.9, H 4.14, N 8.67.

**3:** Eine Mischung aus  $VCl_4$ , Propylendiphosphonsäure, Ethylendiamin, Piperazin und Wasser im Molverhältnis von 1:1.47:4.8:945 wurde auf 200 °C in einem Quarzglasrohr erhitzt und unter dem sich aufbauenden Druck 80 h getempert. Blaue Kristalle von **3** (40 % Ausbeute) wurden zusammen mit der Schichtverbindung  $[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2][(VO)_2(HO_3PCH_2CH_2CH_2PO_3)_2]$  **4** isoliert, deren Eigenschaften an anderer Stelle diskutiert werden. Obwohl das Piperazin-Templat nicht im Produkt **3** gefunden wird, ist es für die Isolierung von für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen notwendig. Wird Piperazin nicht zugesetzt, so entsteht **3** als mikrokristallines Material, das durch ein Pulverdiffraktogramm charakterisiert wurde. IR (KBr-Preßling)  $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 3433$  (s, br), 2757 (w), 1250 (w), 1144 (m), 1072 (s), 1034 (vs), 1012 (sh), 985 (w), 801 (w). Berechnete Analysedaten für  $C_9H_{26}N_2O_{12}P_4V_4$ : C 11.0, H 4.13, N 3.21; gemessene Daten: C 11.6, H 3.11, N 3.00. Erhitzt man **3** 5 h bei 100 °C werden 6 Äquivalente Wasser entfernt, und es entsteht  $(H_3NCH_2CH_2NH_3)[(VO)_4(OH)_2(O_3PCH_2CH_2CH_2PO_3)_2]$ . Berechnete Analysedaten für  $C_9H_{24}N_2O_{18}P_4V_4$ : C 12.6, H 3.14, N 3.66; gemessene Daten: C 12.3, H 3.02, N 3.41.

Eingegangen am 4. Juli,  
veränderte Fassung am 6. September [Z 7093]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Hydrothermalsynthesen · Polyoxometallate · Vanadiumverbindungen

- [1] J. Zubieta, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 153, zit. Lit.
- [2] Q. Chen, J. Salta, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4485.
- [3] C. Bhardwaj, H. Hu, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4294, zit. Lit.
- [4] G. Alberti, U. Constantino, F. Marmottini, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1357, zit. Lit.
- [5] G. Alberti, U. Constantino in *Inclusion Compounds 5* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davis, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**, Kap. 5.
- [6] D. A. Burwell, M. E. Thompson, *Supramolecular Architecture (ACS Symp. Ser.)* **1992**, *499*, 166.
- [7] A. Clearfield, C. Y. Ortiz-Avila, *Supramolecular Architecture (ACS Symp. Ser.)* **1992**, *499*, 178.

- [8] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381.
- [9] G. H. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, E. W. Corcoran, Jr., *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 2.
- [10] G. H. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. S. Merola, *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 220.
- [11] G. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, D. P. Goshorn, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 661.
- [12] T. E. Mallouk, H. Lee, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 829.
- [13] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31.
- [14] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, *259*, 1558.
- [15] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor, *Science* **1993**, *259*, 1596.
- [16] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 610.
- [17] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1595.
- [18] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1690.
- [19]  $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Me}_2\text{NH}_2](\text{VO})_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_4$ : M. I. Khan, Y.-S. Lee, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, im Druck.
- [20]  $[\text{EtNH}_2]_2[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_4]$ : M. I. Khan, Y.-S. Lee, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, im Druck.
- [21]  $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{VO})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : M. I. Khan, Y.-S. Lee, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, im Druck.
- [22] M. Figlarz, *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 3.
- [23] J. Rouxel, *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 33.
- [24] R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, Sept. 8, 30.
- [25] 1: orthorhombisch,  $Pnma$ ,  $a = 8.012(2)$ ,  $b = 18.191(4)$ ,  $c = 7.744(2)$  Å,  $V = 1128.7(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.925 \text{ g cm}^{-3}$ ; Lösung und Verfeinerung der Struktur basierten auf 1452 Reflexe mit  $I_o \geq 3\sigma(I_o)$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) und konvergierte bei  $R = 0.0374$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 1–3 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58635 angefordert werden.
- [26] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 2 (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1.
- [27] 2: monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 5.023(1)$ ,  $b = 16.306(3)$ ,  $c = 13.304(2)$  Å,  $\beta = 92.54(3)^\circ$ ,  $V = 1088.9(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.015 \text{ g cm}^{-3}$ ; Lösung und Verfeinerung der Struktur basierten auf 1358 Reflexe mit  $I_o \geq 3\sigma(I_o)$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) und konvergierte bei  $R = 0.0557$ .
- [28] 3: monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 14.870(3)$ ,  $b = 10.245(2)$ ,  $c = 18.868(4)$  Å,  $\beta = 99.50(3)^\circ$ ,  $V = 2835.0(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.015 \text{ g cm}^{-3}$ ; Lösung und Verfeinerung der Struktur basierten auf 1266 Reflexe mit  $I_o \geq 3\sigma(I_o)$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) und konvergierte bei  $R = 0.0533$ .
- [29] J. Alper, *Chem. Ind. (London)* **1986**, 335.

Feststoffe mit offenen, Hohlräume oder Kanäle enthaltenden Netzwerkstrukturen angewendet werden soll. Dazu wurden einfache Liganden wie 4,4'-Bipyridin (4,4'-bpy) ausgewählt, da sie die Fähigkeit haben, bei der Bildung ausgedehnter Festkörper unterschiedlicher Topologie als starre verbindende Einheiten zwischen Metallzentren fungieren zu können<sup>[5]</sup>. Wir zeigen nun, wie aus chloroverbrückten Cu<sup>I</sup>-Dimeren mit Metall-Metall-Bindung und 4,4'-bpy-Schichten von  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$  gebildet werden können, die Hohlräume mit einer Ausdehnung von annähernd  $16 \times 26$  Å enthalten. In der Gesamtstruktur sind diese Schichten mit anderen Schichten verflochten, so daß sich ein neutrales, dreidimensionales Netzwerk bildet, das ein zweidimensionales System mit sich kreuzenden Kanälen mit kleinerer Porenöffnung enthält.

Kristalle von  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$  wurden durch Eindiffundieren einer CuCl-Lösung und einer 4,4'-bpy-Lösung in eine Ethylenglycol-Phase erhalten. Die Zusammensetzung dieser Kristalle wurde durch Elementaranalyse ermittelt<sup>[6]</sup> und ihre Struktur anhand einer Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt<sup>[7, 8]</sup>. Es ergibt sich eine ausgedehnte Struktur, die aus dem in Abbildung 1 wiedergegebenen Dimer aufgebaut wird, bei der die Cu<sup>I</sup>-

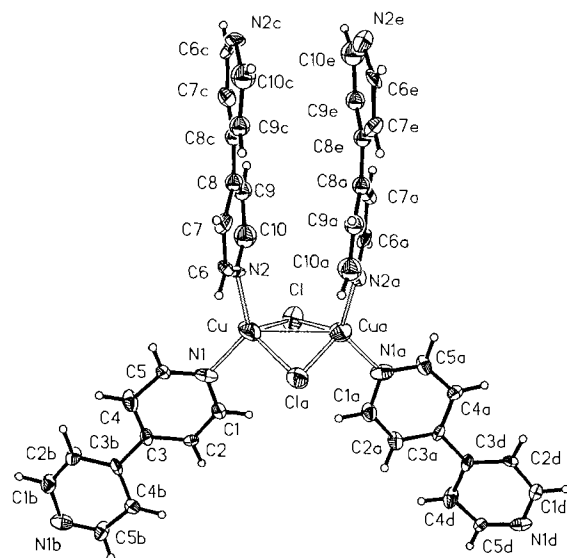


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der  $\mu_2$ -chloroverbrückten zweikernigen Baueinheit von  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$  im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide der Nicht-Wasserstoffatome für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit willkürlichen Radien. Atome mit der zusätzlichen Markierung a–e stehen zu den nichtmarkierten über folgende Symmetrieeoperationen in Beziehung: a,  $1 - x$ ,  $1/2 - y$ ,  $z$ ; b,  $-1/4 + y$ ,  $1/4 + x$ ,  $1/4 - z$ ; c,  $3/4 - y$ ,  $3/4 - x$ ,  $-1/4 - z$ ; d,  $5/4 - y$ ,  $1/4 - x$ ,  $1/4 - z$  und e,  $1/4 + y$ ,  $-1/4 + x$ ,  $-1/4 - z$ . Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu–Cl 2.415(6), Cu–Cl<sub>a</sub> 2.475(6), Cu–Cu<sub>a</sub> 2.763(7), Cu–N1 1.97(1), Cl–Cu–N1 105.1(5), Cl–Cu–N2 108.3(4), Cl–Cu–Cl<sub>a</sub> 104.9(2), N1–Cu–Cl<sub>a</sub> 99.6(4), N2–Cu–Cl<sub>a</sub> 115.5(5), N1–Cu–N2 125.6(6), Cl–Cu–Cu<sub>a</sub> 56.6(2), Cu–Cl–Cu<sub>a</sub> 68.8(2), Cu<sub>a</sub>–Cu–Cl<sub>a</sub> 54.6(2), N1–Cu–Cu<sub>a</sub> 101.9(4) (vgl. Lit. [8]).

Zentren über zwei Chloroliganden verbrückt werden und an jedes Metallzentrum zwei 4,4'-bpy-Liganden gebunden sind, so daß sich eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination mit N2–Cu–N1 = 125.6(6), N1–Cu–Cl<sub>a</sub> = 99.6(4) und Cl–Cu–Cl<sub>a</sub> = 104.9(4) $^\circ$  ergibt. Außerdem sind die Pyridinringe der Stickstoffatome N1 und N2 um 22.0(5) und 15.60(4) $^\circ$  gegenüber den Ringen der Stickstoffatome N1b bzw. N2c verdreht. Diese Verdrehungen beruhen auf der Tatsache, daß jeder 4,4'-bpy-Ligand biseinzähnig koordiniert und so zwei Cu<sup>I</sup>-Dimere verknüpft (Abb. 2). Dies resultiert in einem unendlichen hexagonalen Verband von Cu<sup>I</sup>-Dimeren mit Metall-Metall-Bindung und 4,4'-

## Wechelseitig sich durchdringende Schichten und Kanäle in der ausgedehnten Netzstruktur von $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]^{**}$

O. M. Yaghi\* und Guangming Li

In memoriam Mouannes A.-F. Yaghi

Der Entwicklung von Strategien für den Entwurf von Festkörperstrukturen aus löslichen Komponenten wird derzeit außerordentliches Interesse entgegengebracht<sup>[1]</sup>. Nach dem Baukastenprinzip wurden kristalline anorganische<sup>[2]</sup> und metallorganische Festkörper<sup>[3, 4]</sup> aufgebaut. Wir haben ein Projekt initiiert, bei dem dieses Prinzip für die Darstellung kristalliner

[\*] Prof. O. M. Yaghi, G. Li  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Goldwater Center for Science and Engineering  
Arizona State University  
Tempe, AZ 85287 (USA)  
Telefax: Int. + 602/965-2747

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation (Grant CHE-9224279) und vom Petrol Research Fund (PRF No. 28175-G3), verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. 4,4'-bpy = 4,4'-Bipyridin.