

- Program Exchange (QCPE 633), Indiana University, Bloomington, IN, **1995**.
- [13] Diskussion zur Quantifizierung von Chiralität: A. B. Buda, T. Auf der Heyde, K. Mislow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 989.
- [14] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [15] D. Seebach, A. R. Stig, M. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2708.
- [16] K. Fuji, T. Kawabata, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 373.
- [17] a) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(1,5\text{-cod})_2]$; G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 84; b) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tfb})_2]$; R. Usón, L. A. Oro, M. Valderrama, C. Claver, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1979**, *9*, 577; c) $\text{P}(\text{bzN})_3$; C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Reyé, J.-P. Declerq, A. Dubourg, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1430.

Kristall-Engineering azentrischer diamantartiger metallorganischer Koordinationsnetze**

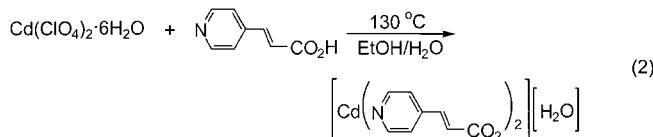
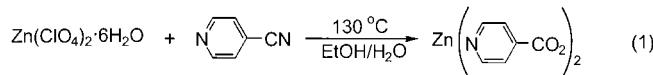
Owen R. Evans, Ren-Gen Xiong, Zhiyong Wang,
George K. Wong und Wenbin Lin*

Viele Volumeneigenschaften fester Stoffe, nichtlineare optische (NLO) Effekte zweiter Ordnung eingeschlossen, erfordern, daß kein Symmetriezentrum vorhanden ist.^[1] Die rationale Synthese von solchen „azentrischen Festkörpern“ ist für Synthesechemiker eine große Herausforderung.^[2] Diamantartige Netze sind seit der Pionierarbeit von Ermer et al. über Wasserstoffbrücken-gebundene Netze von Adamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäure und Methantetraessigsäure^[3] als potentielle Strukturmotive zum Aufbau azentrischer Festkörper erkannt worden. Diamantartige Netze neigen wegen des Fehlens eines Inversionszentrums an jedem tetraedrischen Verknüpfungspunkt nicht dazu, sich in zentrosymmetrischen Raumgruppen anzutragen. Außerdem sind diamantartige Netze im allgemeinen robust.^[4] In den letzten zehn Jahren sind viele metallorganische diamantartige Netze synthetisiert worden.^[5] Bis heute blieb allerdings eine polymorphe Tieftemperatur-Phase von Kaliumdideutero-phosphat (KDP) das einzige NLO-aktive diamantartige Netz.^[6] Wir stellen hier das erste rationale Kristall-Engi-

neering azentrischer, NLO-aktiver metallorganischer Koordinationsnetze auf der Basis diamantartiger Strukturen vor.

Unsere Strategie zum Aufbau azentrischer diamantartiger metallorganischer Koordinationsnetze beruht auf der Erkenntnis, daß ein azentrisches Diamantnetz entsteht, wenn unsymmetrische Brückenliganden zur Verknüpfung tetraedrisch gebundener Metallzentren verwendet werden. Die Verwendung unsymmetrischer, difunktioneller Brückenliganden (z. B. Pyridincarboxylate) führt auch die elektronische Asymmetrie (Push-pull-Effekte) ein, die für optische Nichtlinearität zweiter Ordnung unbedingt nötig ist. Dagegen ist gut bekannt, daß diamantartige Netze dazu neigen, sich zu durchdringen, um die Hohlräume aufzufüllen, die in einem einzelnen Diamantnetz vorliegen.^[5a, 7] Eine solche Durchdringung kann zu einem Inversionszentrum führen, was den Kristall-Aufbau azentrischer Festkörper basierend auf diamantartigen Netzen erschwert. Im folgenden zeigen wir, daß diamantartige Netze mit einer *ungeraden* Zahl sich durchdringender Netze konstruiert werden können, indem unsymmetrische Brückenliganden geeigneter Länge verwendet werden. Dadurch wird die potentielle unerwünschte Einführung von Inversionszentren durch die Durchdringung vermieden. Wir beschreiben die Synthese, die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, erste NLO-Eigenschaften und die hohen thermischen Stabilitäten der azentrischen diamantartigen Netze von Bis(isonicotinato)zink **1** und Bis(4-pyridylacrylatato)cadmium · H_2O **2**.

Verbindung **1** wurde hydro(solvo)thermal durch Reaktion von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 4-Cyanpyridin bei 130°C synthetisiert [Gl. (1)], während Verbindung **2** durch die Reaktion von $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und *trans*-4-Pyridylacrylsäure bei 130°C erhalten wurde [Gl. (2)]. Die Isonicotinatgruppe in **1**



entsteht offensichtlich durch die Hydrolyse von 4-Cyanpyridin unter den Reaktionsbedingungen.^[8] Der große Unterschied zwischen den Frequenzen der antisymmetrischen und symmetrischen C=O-Streckschwingung von **1** (1560 bzw. 1365 cm^{-1}) weist auf die einzähnige Koordination der Carboxylatgruppe hin, während die entsprechenden Schwingungen in **2** bei 1545 und 1400 cm^{-1} mit einer chelatisierenden Carboxylatgruppe konsistent sind.^[9] Die Formeln für **1** und **2** werden durch die Ergebnisse der Elementaranalyse und der thermogravimetrischen Analyse gestützt.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Zn^{II} -Zentren in **1** vierfach koordiniert sind (Abbildung 1a).^[10] Jedes Zn^{II} -Zentrum wird durch die Pyridin-N-Atome zweier Isonicotinatgruppen und in einzähniger Weise durch die Carboxylatgruppen zweier anderer Isonicotinatgruppen koordiniert. Die Zn^{II} -Zentren sind so tetraedrisch umgeben und bilden durch diese dreidimensionale Verknüpfung ein diamantartiges Netz (Abbildung 1a). Mit Zn-Zn -

[*] Dr. W. Lin, O. R. Evans, Dr. R.-G. Xiong, Dr. Z. Wang
Department of Chemistry, Brandeis University
Waltham, MA 02454 (USA)
Fax: (+1) 781-736-2516
E-mail: wlin@brandeis.edu

Dr. G. K. Wong
Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong

[**] Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-9727900) und von ACS-PRF gefördert. Die Autoren danken Dr. Scott R. Wilson und dem Materials Chemistry Laboratory an der University of Illinois in Urbana-Champaign für die Aufnahme der Röntgendiffraktionsdaten und Dr. Bruce M. Foxman für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

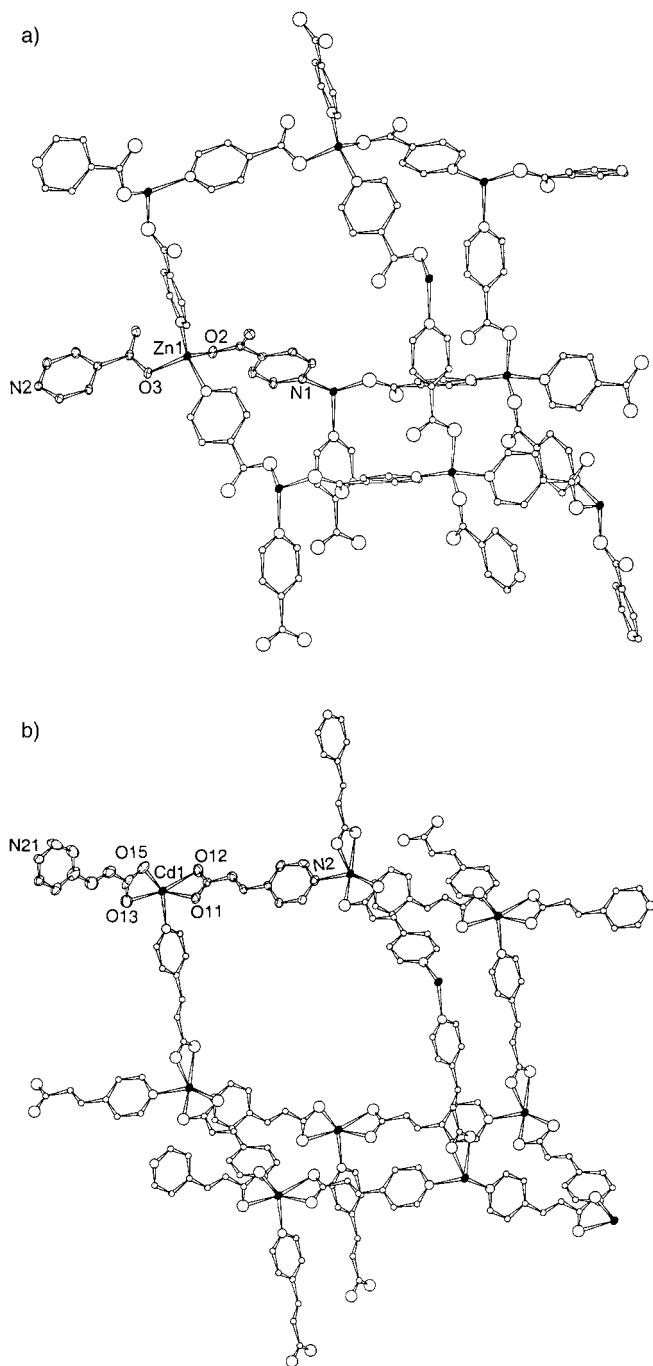


Abbildung 1. Die diamantartigen Käfige in a) **1** und b) **2**. Die vollen Ellipsoide stellen Metallzentren dar und die offenen Kreise nach zunehmender Größe C, N bzw. O. Die asymmetrischen Einheiten sind durch Ellipsoide bei 50% (1) bzw. 40% Wahrscheinlichkeit (2) gezeigt. In **2** wurden die Gast-Wassermoleküle weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: in **1**: $Zn1-O2$ 1.928(1), $Zn1-O3$ 1.944(2), $Zn1-N1$ 2.046(2), $Zn1-N2$ 2.018(2); in **2**: $Cd1-N2$ 2.276(6), $Cd1-N21$ 2.282(6), $Cd1-O11$ 2.340(5), $Cd1-O12$ 2.348(5), $Cd1-O13$ 2.433(6), $Cd1-O15$ 2.348(5).

Abstände von 8.74 und 8.81 Å entsteht ein großer Hohlraum in einem einzelnen diamantartigen Käfig. Der leere Raum in **1** wird über die Bildung einer diamantartigen Struktur gefüllt, in der drei unabhängige Diamantnetze sich gegenseitig durchdringen (Abbildung 2a).^[11] Infolge der Asymmetrie der Isonicotinatgruppen und der dreifachen Durchdringung kristallisiert **1** in der chiralen Raumgruppe $P2_12_1$. Im Unterschied zur tetraedrischen Koordination der Zn^{II} -Zen-

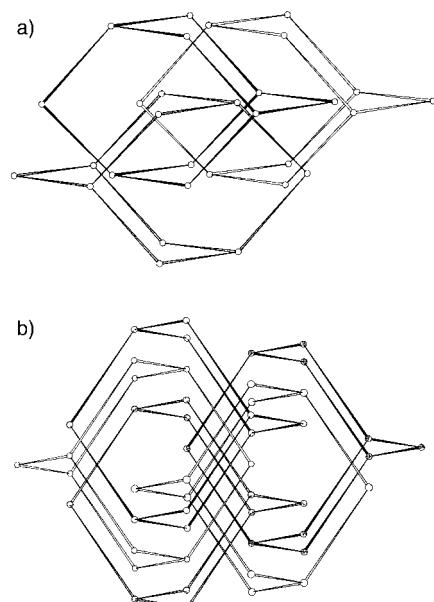


Abbildung 2. a) Das dreifach durchdrungene diamantartige Netz in **1** und b) das fünffach durchdrungene diamantartige Netz in **2**. Die Brückenliganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, ebenso die Gast-Wassermoleküle in **2**.

tren in **1** sind die Cd^{II} -Zentren in **2** verzerrt oktaedrisch von zwei Pyridyl-N-Atomen und zwei chelatisierenden Carboxylatgruppen von *trans*-(4-Pyridyl)acrylatgruppen umgeben (Abbildung 1b). Betrachtet man die chelatisierenden Carboxylatgruppen als jeweils einen Verbindungspunkt, so sind die Cd^{II} -Zentren in **2** pseudo-tetradrisch umgeben. Jedes Cd^{II} -Zentrum in **2** ist so mit vier anderen Cd^{II} -Zentren verbunden, was ein diamantartiges Netz ergibt (Abbildung 1b). Wegen der größeren Länge der *trans*-(4-Pyridyl)acrylatgruppe gegenüber der Isonicotinatgruppe ($Cd-Cd$ 11.52 bzw. 11.53 Å) nimmt **2** eine diamantartige Struktur mit fünffacher Durchdringung an und kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe Cc (Abbildung 2b). Interessanterweise enthält **2** auch ein Wasser-Gastmolekül, offensichtlich, um den zusätzlichen Raum innerhalb des Durchdringungsstruktur der diamantartigen Netze zu füllen. Wir haben damit gezeigt, daß mit geeigneten unsymmetrischen Brückenliganden leicht azentrische Polymernetze auf der Basis diamantartiger Strukturen konstruiert werden können.

Erste Messungen zur Erzeugung der zweiten Harmonischen ergaben, daß **1** einen effektiven d -Koeffizienten von $1.2 \pm 0.6 \text{ pm V}^{-1}$ aufweist, etwa das Dreifache des Wertes von KDP. Ein Kurtz-Pulvertest deutet darauf hin, daß **2** einen Koeffizienten zweiter Ordnung aufweist, der dem von KDP etwa gleich ist. Die nichtlinearen optischen Aktivitäten von **1** und **2** sind in Einklang mit ihrer azentrischen Struktur. Die Verbindungen **1** und **2** weisen auch eine bemerkenswerte thermische Stabilität auf. Wie die thermogravimetrischen Analysen ergaben, beginnt sich **1** ab 420 °C zu zersetzen. Verbindung **2** verliert das Gast-Wassermolekül bis 70 °C, behält aber seine diamantartige Netzstruktur bis 400 °C.^[12] Sowohl **1** als auch **2** sind wegen ihrer neutralen 3D-Polymerstruktur in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die obigen Eigenschaften machen **1** und **2** zu ausgezeichneten Kandidaten für NLO-Anwendungen.

Experimentelles

1: Ein dickwandiges Reagensglas mit einer Mischung aus $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.186 g, 0.5 mmol) und 4-Cyanpyridin (0.104 g, 1 mmol) in Ethanol (0.4 mL) und Wasser (0.1 mL) wurde eingefroren, unter Vakuum verschlossen und in einen Ofen bei 130°C gegeben. Nach 48 h Erhitzen wurden farblose, prismatische Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.136 g (88%); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{ZnC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ (gef.): C 46.2 (46.5), H 2.61 (2.59), N 9.01 (9.05).

2: Die Reaktion wurde in genau gleicher Weise wie für **1** beschrieben durchgeführt, außer daß $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.22 g, 0.5 mmol) und *trans*-4-Pyridylacrylsäure (0.15 g, 1 mmol) in Ethanol (0.4 mL) verwendet wurden. Ausbeute: 0.11 g (53%); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{CdC}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ (gef.): C 45.0 (44.6), H 2.83 (3.16), N 6.56 (6.49).

Die Messungen zur Erzeugung der zweiten Harmonischen wurden mit einem Einkristall von **1** mit den Abmessungen ca. $1 \times 1 \times 0.4$ mm nach der Maker-fringe-Methode durchgeführt. Benutzt wurde die Wellenlänge von 1064 nm eines Nd:YAG-Lasers. Durch Vergleich des Signals der zweiten Harmonischen mit dem von α -Quarz wurde $d_{\text{eff}} = 1.2 \pm 0.6 \text{ pm V}^{-1}$ ermittelt. Ein Kurtz-Pulvertest wurde mit **2** durchgeführt (Partikelgröße $76 \pm 13 \mu\text{m}$). Gegenüber Harnstoff wurde eine relative Intensität der zweiten Harmonischen von 0.1 erhalten. Die bei diesem Pulvertest bestimmte optische Nichtlinearität zweiter Ordnung von **2** kann wegen der möglicherweise kleineren Kohärenzlänge von **2** allerdings erheblich zu niedrig liegen.

Eingegangen am 18. August 1998 [Z12302]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 536–538

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Koordinationspolymere • Kristall-Engineering • Netzstrukturen • Nichtlineare Optik

[9] R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, New York, **1983**.

[10] Einkristall-Röntgenbeugungsdaten für **1** und **2** wurden mit einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer aufgenommen. Kristalldaten für **1**: Kristallgröße $0.16 \times 0.22 \times 0.34$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 8.2149(1)$, $b = 11.6635(2)$, $c = 12.7420(1)$ Å, $V = 1220.9(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.68 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{gef.}} = 1.65(1) \text{ g cm}^{-3}$, $T = 123$ K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Die Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung von 2755 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ und 173 Parametern führte zur Konvergenz mit $R = 0.026$ und $R_w = 0.031$. – Kristalldaten für **2**: Kristallgröße $0.14 \times 0.40 \times 0.40$ mm, monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 12.0137(2)$, $b = 22.3435(4)$, $c = 7.7738(1)$ Å, $\beta = 123.509(1)$ °, $V = 1739.9(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.63 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{gef.}} = 1.63(1) \text{ g cm}^{-3}$, $T = 198$ K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Die Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung von 2034 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ und 226 Parametern führte zur Konvergenz mit $R = 0.039$ und $R_w = 0.043$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-391070 und -391071 angefordert werden.

[11] Interessanterweise wurde bei dem Versuch, das Cd^{II} -Analogon von **1** zu synthetisieren, $[\text{Cd}(\text{isonicotinat})_2(\text{EtOH})][\text{EtOH}]$ erhalten, das eine diamantartige Struktur mit zweifacher Durchdringung aufweist. Die Bildung der zweifach (und nicht der dreifach) durchdringenden diamantartigen Struktur ist vermutlich eine Folge davon, daß Cd^{II} größer ist als Zn^{II} . $[\text{Cd}(\text{isonicotinat})_2(\text{EtOH})][\text{EtOH}]$ weist infolge der zweifachen Durchdringung eine zentrosymmetrische Struktur auf (Raumgruppe $Pbca$, SHG-inaktiv): W. Lin, R. Xiong, O. Evans, Z. Wang, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

[12] Für Proben von **2** vor und nach der Entfernung der Wasser-Gastmoleküle wurden identische Pulver-Röntgenbeugungsmuster erhalten.

- [1] a) J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices*, Academic Press, New York, **1993**; b) F. Agulló-López, J. M. Cabrera, F. Agulló-Rueda, *Electrooptics: Phenomena, Materials and Applications*, Academic Press, New York, **1994**; c) R. E. Newnham, *Structure-Property Relations*, Springer, New York, **1975**.
- [2] a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, **1989**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH Publishers, New York, **1995**.
- [3] a) O. Ermer, A. Eling, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 856–860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 829–833; b) O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747–3754.
- [4] D. M. Proserpio, R. Hoffmann, P. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9634–9637.
- [5] a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460–1494; b) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283–288; c) L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325–1326; d) S. Lopez, M. Kahraman, M. Harmata, S. W. Keller *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6138–6140; e) K. A. Hirsch, D. Venkataraman, S. R. Wilson, J. S. Moore, S. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2199–2200; f) K.-W. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4878–4883; g) M. Munakata, L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3117–3124; h) A. Michaelides, V. Kiritsis, S. Skoulika, A. Aubry, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1525–1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1495–1497; i) K. Sinzger, S. Hünig, M. Jopp, D. Bauer, W. Bietsch, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, R. K. Kremer, T. Metzenthin, R. Bau, S. I. Khan, A. Lindbaum, C. L. Langauer, E. Tillmanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7696–7705; j) „Supramolecular Architectures“: R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. Hoskins, J. Liu, *ACS Symp. Ser.* **1992**, *499*, 257–273.
- [6] a) S. Endo, T. Chino, S. Tsuboi, K. Koto, *Nature* **1989**, *340*, 452–455; b) B. C. Frazer, R. Pepinsky, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 273–285.
- [7] a) A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1005–1006; b) K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 765–771.
- [8] J. D. Martin, R. F. Hess, *Chem. Commun.* **1996**, 2419–2420.

Hocheffiziente Katalysatorsysteme auf Rutheniumbasis für die kontrollierte radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren**

François Simal, Albert Demonceau* und Alfred F. Noels

Die Kontrolle der Molekülarchitektur ist eine große Herausforderung für präparativ arbeitende Polymerchemiker.^[1] Die kontrollierte radikalische Polymerisation (auch als „lebende“ oder „pseudolebende“ Polymerisation bezeichnet) hat in den vergangenen Jahren in beispieloser Weise das relativ gut entwickelte Gebiet der radikalischen Olefinpolymerisation neu belebt und den Zugang zu gut charakterisierten Polymeren und Copolymeren eröffnet. Stabile freie Radikale wie Stickstoffoxide sind zur Kontrolle radikalischer Polymerisationen verwendet worden.^[1] Kürzlich haben einige

[*] Prof. Dr. A. Demonceau, F. Simal, Prof. Dr. A. F. Noels
Laboratory of Macromolecular Chemistry and
Organic Catalysis (C.E.R.M.)
University of Liège
Sart-Tilman (B.6a), B-4000 Liège (Belgien)
Fax: (+32) 4-366-34-97
E-mail: A.Demonceau@ulg.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.) gefördert.