

erhalten (bezogen auf Tyrosin). Elementaranalyse (%): ber.: Eu 37.41; gef.: Eu 37.36; ESI-MS:  $m/z$  (%): 1936.1 (30)  $[(M^+ + H) - 5H_2O - 2ClO_4^-]^{3+}$ , 1474.7 (100)  $[(M^+ + 2H) - 2ClO_4^-]^{4+}$ , 1150.9 (40)  $[(M^+ + 3H) - 8H_2O - 2ClO_4^-]^{5+}$ .

Eingegangen am 4. Januar 1999 [Z12870]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1813–1815

**Stichwörter:** Aminosäuren • Clusterverbindungen • Koordinationschemie • Lanthanoide • Templatsynthesen

- [1] D. Gatteschi, A. Caneschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 101.
- [2] G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3759.
- [3] a) R. C. Squire, S. M. J. Aubin, K. Folting, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6463; b) S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2774.
- [4] A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 467.
- [5] G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1430.
- [6] D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller, J. Döring, *Nature* **1991**, 354, 463.
- [7] a) „Magnetism: A Supramolecular Functions“: G. Christou, *NATO ASI Ser.* **1996**, 484, 383; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3963.
- [8] a) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145; b) S. M. J. Aubin, Z. Sun, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **1997**, 2239.
- [9] „Magnetic Molecular Materials“: C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, *NATO ASI Ser.* **1991**, 198, 233.
- [10] J. Legendziewicz, E. Huskowska, G. Y. Argay, A. Waśkowska, *J. Less-Common Met.* **1989**, 146, 33, zit. Lit.
- [11] Kristallstrukturbestimmung von **1**: Ein farbloser Kristall (ca.  $0.15 \times 0.15 \times 0.20 \text{ mm}^3$ ) wurde mit einem Bruker-SMART-CCD-Diffraktometer bei 213 K mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) vermessen. Monoklin, Raumgruppe  $C2$ ,  $a = 32.259(3)$ ,  $b = 20.926(2)$ ,  $c = 22.037(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 130.956(4)^\circ$ ,  $V = 11234(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.801 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.254 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 5956$ .  $\omega$ -2 $\theta$ -Scans. Von 29805 gemessenen Reflexen ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ) waren 13780 unabhängig, und alle galten als beobachtet [ $I = 2\sigma(I)$ ]. Es wurden 528 Parameter verfeinert,  $R = 0.0182$ ,  $wR2 = 0.2096$ , max./min. Restelektronendichte  $2.229 / -1.294 \text{ e \AA}^{-3}$ , max./min. Transmission  $0.9583 / 0.7456$ . Die Datenreduktion wurde mit dem SAINT-Programmpaket durchgeführt, das Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie Zerfallskorrekturen vornimmt. Absorptionskorrekturen wurden mit SADABS (G. Sheldrick) eingeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und mit Kleinste-Fehlerquadrat-Methoden gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97; die Programme sind in der SHELXTL-PC-Version 5.10 enthalten). Nur die Metallatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Liganden wurden auf berechneten Lagen eingeführt und nach einem Reitermodell verfeinert. Die solvatisierten Wassermoleküle wurden unter Verwendung des im SHELXTL implementierten Programmes XWAT lokalisiert. Für die Hydroxidionen und die im Cluster oder sonst in der Struktur enthaltenen Wassermoleküle wurden keine Wasserstoffatome eingeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410601 angefordert werden.
- [12] R. Anwender, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 599.
- [13] J. L. Sessler, P. I. Sansom, A. Andrievsky, V. Kral in *Supramolecular Chemistry of Anions* (Hrsg.: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana), WILEY-VCH, New York, **1997**, S. 355.
- [14] X. Chen, S. M. J. Aubin, Y. Wu, Y. Yang, T. C. W. Mak, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9600.

## Ein vielseitiger Weg zu porösen Feststoffen: organisch-anorganische Hybridmaterialien, die sich über H-Brücken aufbauen\*\*

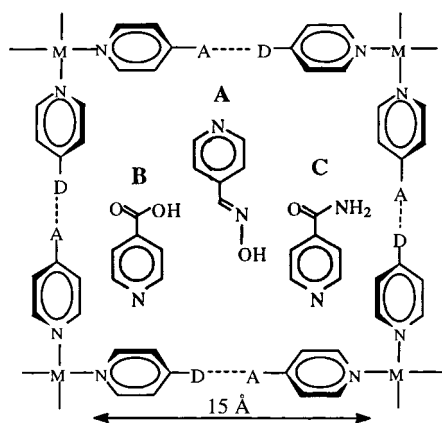
Christer B. Aakeröy,\* Alicia M. Beatty und Destin S. Leinen

Eine der zahlreichen vielversprechenden Anwendungen der supramolekularen Chemie ist der Entwurf von kristallinen Wirt-Gast-Materialien, der über zwei grundlegende Wege angegangen wurde. Erstens wurde gezeigt, daß Koordinationspolymere<sup>[1]</sup> poröse Materialien bilden können, deren Wirtgitter auch bei Entfernen oder Hinzufügen von Gastmolekülen stabil sind<sup>[2]</sup> oder die eine hohe Gestaltselektivität bei der Clathratbildung aufweisen.<sup>[3]</sup> Zweitens wurden organische Netzwerke durch gerichtete intermolekulare Kräfte<sup>[4]</sup> zu porösen Gerüsten aufgebaut, die bei homogenen und heterogenen<sup>[5, 6]</sup> Trennverfahren Anwendung fanden. Bemerkenswerterweise sind einige dreidimensionale (3D) organische, über Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaute Gerüste zerfurcht genug für einen reversiblen Einschluß von Gästen.<sup>[6]</sup> Während es aber unwahrscheinlich ist, daß molekulare Wirt-Gast-Komplexe so robust wie natürlich vorkommende Zeolithe sein werden, bieten diese Systeme den Vorteil, daß sie durch Veränderung von Porenart und -größe „maßgeschneidert“ werden können.<sup>[7]</sup> Wir sind an einer Strategie zum Kristall-Engineering interessiert, die auf einer Kombination der beiden oben erwähnten Ansätze beruht.<sup>[8]</sup> Obwohl wir vorzugsweise Wasserstoffbrückenbindungen als Hilfsmittel<sup>[9]</sup> zum Kristallaufbau verwenden (sie können sich verformen, um ein- oder austretenden Gastmolekülen Platz zu machen), erkennen wir sehr wohl auch die Vorteile der Verwendung von Metallzentren (quadratisch-planare oder oktaedrische Strukturen sind in der Organischen Chemie nicht leicht zu verwirklichen). Das Ziel ist es, Metallkomplexe über Wasserstoffbrückenbindungen so aufzubauen, daß poröse Materialien entstehen, die für Einschluß- oder Trennverfahren geeignet sind.

Der Aufbau der hier beschriebenen Materialien beruht auf der Fähigkeit von  $\text{Pt}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen, in einer quadratisch-planaren Anordnung vier Liganden zu koordinieren, die Pyridinfragmente enthalten. Die Liganden sind mit Oxim-(A), Carbonsäure-(B) und Carboxamidgruppen substituiert (C) (Schema 1); mit solchen funktionellen Gruppen können Störungen durch konkurrierende Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen vermieden werden, so daß lineare Silber(I)-Komplexe durch komplementäre Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden.<sup>[10]</sup> Ein erfolgreicher Aufbau von quadratisch-planaren Komplexen durch über H-Brücken vermittelte Kopf-Kopf-Wechselwirkungen zwischen den Ligan-

[\*] Dr. C. B. Aakeröy, Dr. A. M. Beatty, D. S. Leinen  
Department of Chemistry, Kansas State University  
Manhattan, KS 66506 (USA)  
Fax: (+1) 785-532-6666  
E-Mail: aakeroy@ksu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Kansas State University, von der NSF-EPSCoR (OSR-9550487) und von DuPont gefördert. Wir danken Dr. R. Rogers und L. Rogers, University of Alabama, Tuscaloosa (USA), für die Röntgenstrukturdaten von **4**.



Schema 1. A = H-Brücken-Acceptor, D = H-Brücken-Donor, M = Metallion.

den birgt das Potential zur Bildung großer Hohlräume von  $15 \text{ Å} \times 15 \text{ Å}$ , die für einen Einschluß von Gastmolekülen geeignet sind (Schema 1; die Abmessungen der Hohlräume wurden anhand der van-der-Waals-Radien abgeschätzt). Wie immer besteht auch die Möglichkeit der gegenseitigen Durchdringung,<sup>[11]</sup> aber selbst in diesem Fall sollten derart große Hohlräume lediglich teilweise gefüllt sein (obwohl über gegenteilige Beispiele<sup>[12]</sup> berichtet wurde). Wir beschreiben hier vier Strukturen, welche die Neigung von Platin(II)- und Nickel(II)-Komplexen zur Bildung von Wirt-Gast-Materialien verdeutlichen.

In Verbindung **1**<sup>[13]</sup> sind die Metallkomplexe über vier unabhängige N–H···O-Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindungen verbunden und bilden kationische Schichtstrukturen



(Abbildung 1); das Muster der H-Brücken führt zur Bildung von jeweils zwei unabhängigen Hohlräumen in jeder parallelen Schicht. Der kleinere  $R_4^4(16)$ -Hohlraum<sup>[14]</sup> wird durch

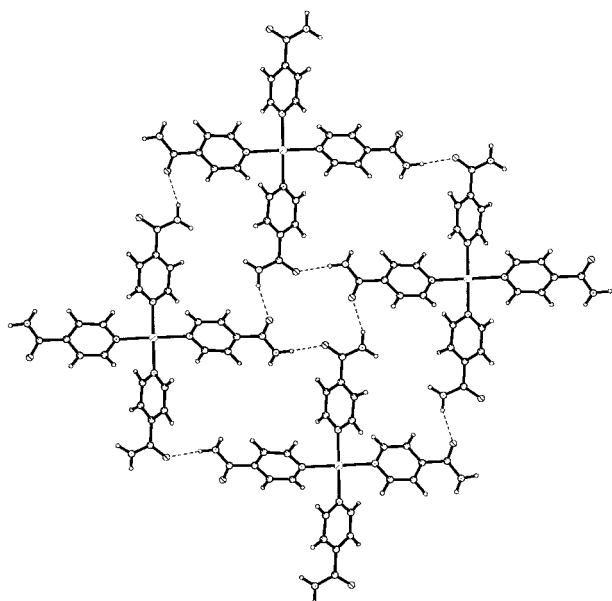
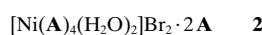


Abbildung 1. Eine unendliche, kationische Schicht in **1**, in der zwei unabhängige Hohlräume,  $R_4^4(16)$  und  $R_3^3(16)$ , gebildet werden.

Nickel(II)-Ionen in den darüber- und darunterliegenden Schichten blockiert, aber die größeren  $R_3^3(28)$ -Hohlräume überlappen nur teilweise, so daß Kanäle für die Perchlorat-Gegenionen gebildet werden.<sup>[15]</sup> Zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordinierten Wassermolekülen und Amid-Sauerstoffatomen stellen die Verbindung zu den darüber- und darunterliegenden Schichten her, wodurch das dreidimensionale Netzwerk entsteht. Da die Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindungen eine Catemer-artige Anordnung aufweisen (statt einer Kopf-Kopf-Verknüpfung), werden die für solche Gerüste vorhergesagten großen Hohlräume nicht verwirklicht; statt dessen liegen kleinere Kanäle vor, die die Gegenionen enthalten.

Die Vielseitigkeit dieser Strategie wird anhand von Verbindung **2** deutlich, in der ein anderer Typ einer für H-Brücken geeigneten Gruppe (Oxim statt Amid) verwendet wird.



Die Oxim-Hydroxygruppen sind so durch komplementäre O–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, daß Schichten mit großen  $R_4^4(64)$ -Hohlräumen ( $22 \text{ Å}$  lang,  $15 \text{ Å}$  breit an den Enden,  $7 \text{ Å}$  breit an der Einschnürung) von der Form einer Sanduhr gebildet werden. Die Schichten sind untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den axial koordinierten Wassermolekülen und den Bromid-Gegenionen verknüpft, wodurch ein 3D-Netzwerk gebildet wird, in dem die großen Hohlräume zu Kanälen angeordnet sind. Eine doppelte Durchdringung der 3D-Netzwerke blockiert das Zentrum des großen Hohlraums, womit zwei kleinere Kanäle an jedem Ende übrigbleiben. In diesem Fall wird ein Wirt-Gast-Komplex gebildet, und die Gastmoleküle (4-Pyridinaldoxim) befinden sich im Inneren der Kanäle (Abbildung 2) und werden im Gitter durch Wasserstoffbrückenbin-

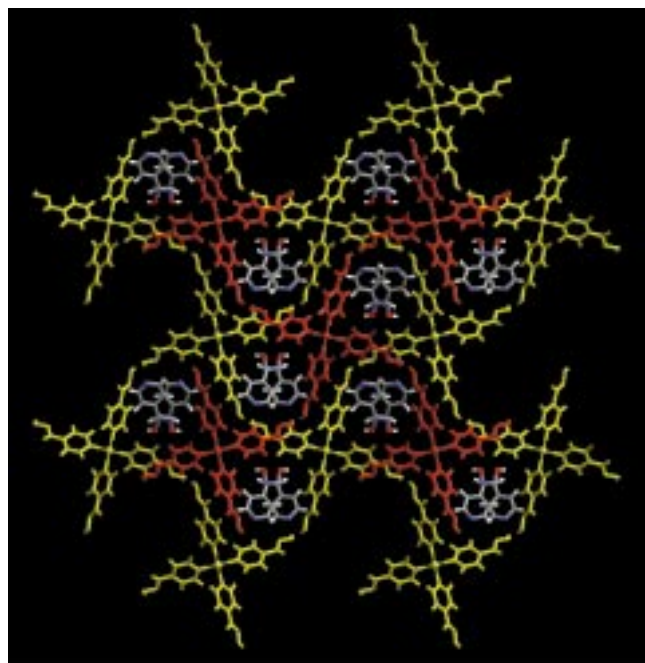
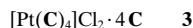


Abbildung 2. Struktur von **2**, betrachtet entlang der Kanäle, die die 4-Pyridinaldoxim-Gäste enthalten. Die sich durchdringenden, über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Netzwerke sind in rot und gelb gezeichnet.

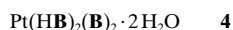
dungen zu den Bromidionen und zu den verknüpften Oximgruppen fixiert.<sup>[16]</sup> Die Struktur von **2** verdeutlicht, daß ein oktaedrisches System ein Netzwerk mit Hohlräumen bilden kann, die groß genug sind, um kleine organische Gastmoleküle aufzunehmen.

Ein ähnliches, quadratisch-planares System kann ebenfalls einen Wirt-Gast-Komplex bilden, wie Verbindung **3** beweist. In diesem Fall sind *trans*-ständige Liganden linear durch



Kopf-Kopf- $[\text{R}_2^2(8)]$ -Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft; die entstehenden Ketten sind parallel zueinander angeordnet. Diese linearen Anordnungen sind miteinander durch zwei nichtäquivalente  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Wechselwirkungen verbunden, die senkrecht zur Kettenrichtung verlaufen, wobei ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird, das große, quadratische Kanäle enthält (Abbildung 3, links). Die Isonicotinamid-Gastmoleküle besetzen diese Kanäle (Abbildung 3, rechts) und sind durch Wasserstoffbrückenbindungen am Gitter verankert. Anhand von Verbindung **3** wird deutlich, daß selbst dann, wenn die Struktur ihre Kopf-Kopf-Wasserstoffbrückenbindungen in Form von Ketten bildet (1D) statt, wie in Schema 1 dargestellt, in Schichten (2D), andere Wasserstoffbrückenbindungen ein 3D-Netzwerk erzeugen können und daß die kleineren Kanäle noch immer ausreichend groß sind, um kleine organische Moleküle einzuschließen.

Während die Amid- und Oximliganden in protonierter Form vorliegen, so daß die Anwesenheit von Gegenionen erforderlich ist, können Carbonsäuregruppen deprotoniert und Gerüste ohne Gegenionen aufgebaut werden. So ist Verbindung **4** im Unterschied zu **1–3** ein neutraler Metall-



komplex, der zwei kristallographisch unabhängige, quadratische Netze bildet, die durch ladungsunterstützte Carboxylat-

Carbonsäure-Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden  $[\text{R}_4^4(56)]$  (Abbildung 4). Der Abstand zwischen den Platin(II)-Ionen in jeder Schicht ist  $>15 \text{ \AA}$ , was zu großen quadratischen Hohlräumen führt. Die Kristallstrukturanalyse

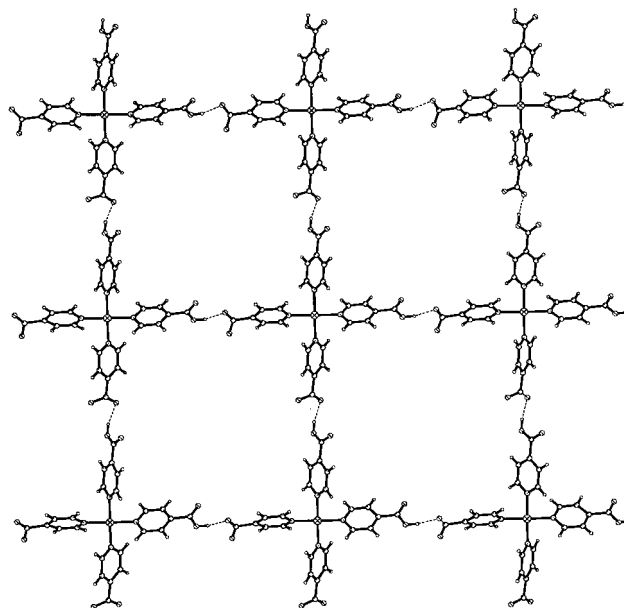


Abbildung 4. Eines der über H-Brücken verknüpften 2D-Netzwerke in **4**, in dem die großen quadratischen Hohlräume gezeigt sind, die durch die über H-Brücken verbundenen Metallkomplex-Kationen gebildet werden.

von **4** liefert ein seltenes Beispiel für die verschränkte Durchdringung von (4,4)-Netzen in drei zueinander senkrechten Ebenen.<sup>[11]</sup> Jeder quadratische Hohlraum des einen unabhängigen Netzes ist mit drei anderen Netzen verwoben, während die des anderen unabhängigen Netzes mit jeweils fünf Netzen verwoben sind. Trotz dieser gegenseitigen Durchdringung gibt es noch Kanäle, die fehlgeordnete Wassermoleküle aufnehmen können (Abbildung 5). Der Komplex ist thermisch stabil und hat einen Schmelzpunkt von  $>300^\circ\text{C}$ ,

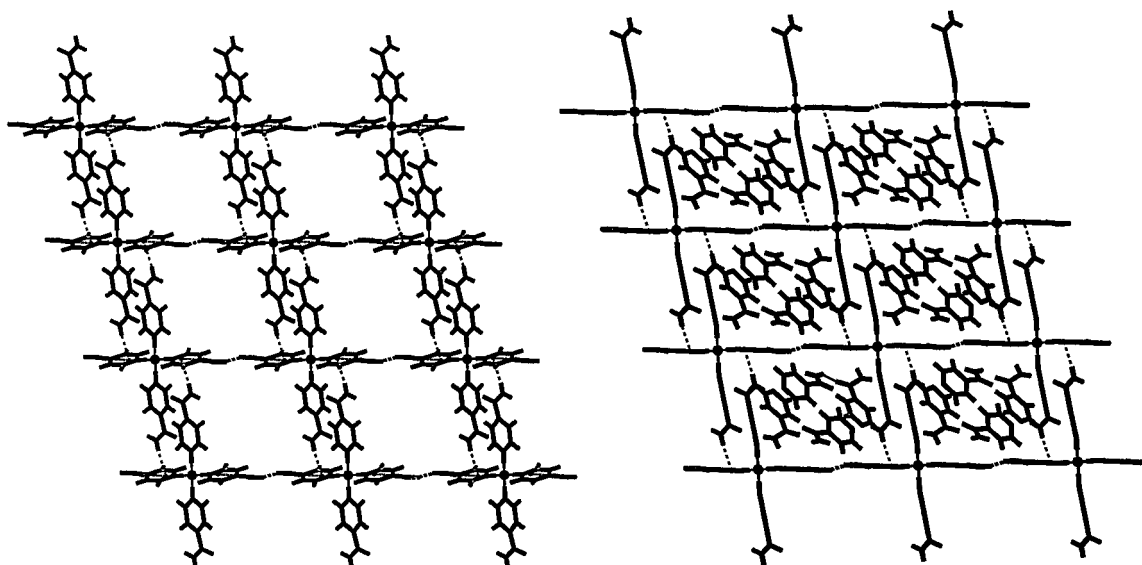


Abbildung 3. Struktur von **3** ohne (links) und mit Isonicotinamid-Gastmolekülen (rechts). In der Struktur mit Gastmolekülen wurden die Pyridinringe der Liganden aus Gründen der Übersichtlichkeit durch eine Linie ersetzt.

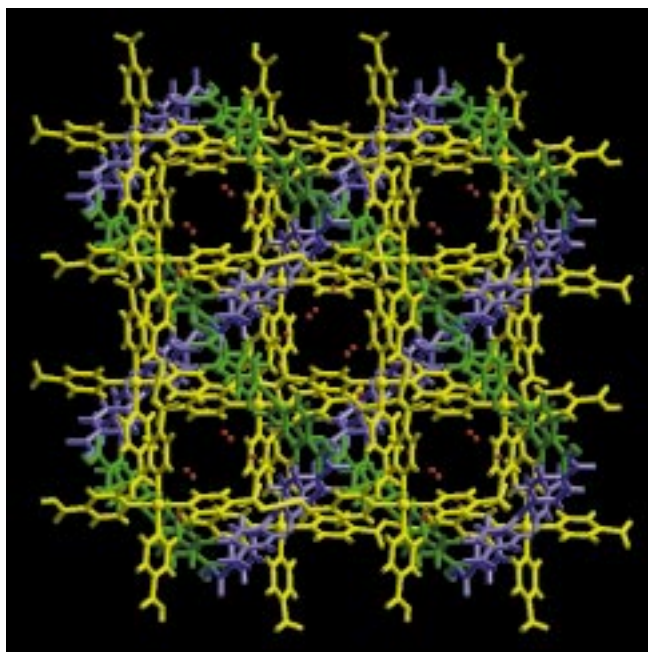


Abbildung 5. Die Struktur von **4**, betrachtet entlang der Kanäle, die durch die sich durchdringenden Netze gebildet werden. Die drei zueinander senkrechten Netze sind in lila, gelb und grün gezeichnet. Die roten Kugeln stellen Gast-Wassermoleküle dar.

was andeutet, daß die Struktur bei reversiblen Zufügen von Wasser oder anderen Gästen in die Kanäle intakt bleiben könnte.

#### Experimentelles

**1:** Eine wäßrige Lösung (20 mL) von Isonicotinamid (0.30 g, 2.5 mmol) wurde langsam zu einer wäßrigen Lösung (10 mL) von  $\text{Ni}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.18 g, 0.49 mmol) gegeben. Man ließ die Lösung bei Raumtemperatur verdunsten. Innerhalb von einigen Wochen bildeten sich unregelmäßige blaue Kristalle (Schmp.  $> 300^\circ\text{C}$ ).

**2:** Eine Lösung von 4-Pyridinaldoxim (0.20 g, 1.64 mmol) in Ethanol wurde langsam zu einer wäßrigen Lösung von  $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0.14 g) gegeben. Das Gefäß wurde abgedeckt und unter Umgebungsbedingungen stehengelassen. Bei der langsamen Verdunstung des Lösungsmittels bildeten sich blaue, plättchenförmige Kristalle (Schmp.  $> 300^\circ\text{C}$ ).

**3:** Eine wäßrige Lösung von Isonicotinamid (0.08 g, 0.66 mmol) wurde zu einer wäßrigen Lösung von  $[\text{NH}_4]_2[\text{PtCl}_4]$  (0.05 g, 0.13 mmol) gegeben; das Gemisch wurde zum Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach etwa einer Woche wurde durch Filtrieren ein gelbes Pulver erhalten und mit Ethanol gewaschen. Das ethanolische Filtrat und die Mutterlauge wurden vereinigt und erneut verdunstet, wobei unregelmäßige, farblose Kristalle erhalten wurden (Schmp.  $> 300^\circ\text{C}$ ).

**4:** Eine Lösung von Isonicotinsäure (0.13 g, 0.94 mmol) in Ethanol/Wasser (1:2; 30 mL) wurde zu einer wäßrigen Lösung (15 mL) von  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (0.07 g, 0.17 mmol) gegeben. Man ließ verdunsten und erhielt konische, farblose Kristalle (Schmp.  $> 300^\circ\text{C}$ ). Typischerweise waren die Ausbeuten höher als 80 % außer bei **4**, wo weniger als 40 % erhalten wurden.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-108604–CCDC-108607 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 16. November 1998 [Z12665]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1815–1819

**Stichwörter:** Kristall-Engineering • Nickel • Platin • Wasserstoffbrücken • Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 295; b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127; c) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.* **1996**, 1393.
- [2] a) H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2186; b) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, 374, 792.
- [3] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151.
- [4] a) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120; b) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [5] V. A. Russell, C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, 276, 575.
- [6] a) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737; b) X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119; c) Y. Aoyama, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 198, 131; d) K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hayashida, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4117.
- [7] C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1431.
- [8] Beispiele für den Aufbau von Metallkomplexen mit intermolekularen Wechselwirkungen: a) M. M. Chowdhry, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 899; b) A. D. Burrows, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 97; c) Z.-N. Chen, H.-X. Zhang, K. B. Yu, K. C. Zheng, H. Cai, B.-S. Kang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1133; d) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1801; e) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1943; f) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1375; g) M. Munakata, L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kurodo-Sowa, M. Maekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3117; h) R. K. Kumar, S. Balasubramanian, I. Goldberg, *Chem. Commun.* **1998**, 1435; i) B. R. Cameron, S. S. Corrent, S. J. Loeb, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2689; j) J. C. M. Rivas, L. Brammer, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1315.
- [9] C. B. Aakeröy, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1997**, 53, 569.
- [10] a) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *Chem. Commun.* **1998**, 1067; b) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7383.
- [11] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460.
- [12] H.-P. Wu, C. Janiak, L. Uehlin, P. Klüfers, P. Mayer, *Chem. Commun.* **1998**, 2637.
- [13] Die Röntgenstrukturanalysen wurden an Einkristallen mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 173 K durchgeführt; Lorentz-, Polarisations- und semiempirische Absorptionskorrektur wurden für alle Verbindungen durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden (SHELXL-93, G. Sheldrick, Universität Göttingen) gelöst. Wasserstoffatome wurden anhand der Differenzdichtekarte lokalisiert, und ein Reitermodell mit festen thermischen Parametern ( $u_{ij} = 1.2 U_{ij}(\text{eq})$  für das Atom, an das sie gebunden sind) wurde für die anschließende Verfeinerung verwendet. Kristalldaten: **1:**  $0.4 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 18.492(3)$ ,  $b = 10.076(1)$ ,  $c = 18.665(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.03(1)^\circ$ ,  $V = 3477(1) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho = 1.563 \text{ Mg m}^{-3}$ , 3066 unabhängige Reflexe, 2251 beobachtete ( $I > 2\sigma I$ ), 261 Parameter,  $R = 0.0491$ ,  $R_w = 0.1085$ . **2:**  $0.4 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Aba2$ ,  $a = 22.414(2)$ ,  $b = 23.753(2)$ ,  $c = 8.0830(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 4303.6(7) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho = 1.524 \text{ Mg m}^{-3}$ , 2888 unabhängige Reflexe, 2191 beobachtete ( $I > 2\sigma I$ ), 268 Parameter,  $R = 0.0494$ ,  $R_w = 0.1171$ . **3:**  $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 13.533(1)$ ,  $b = 9.6166(8)$ ,  $c = 20.787(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 2569.4(4) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho = 1.607 \text{ Mg m}^{-3}$ , 4530 unabhängige Reflexe, 3444 beobachtete ( $I > 2\sigma I$ ), 340 Parameter,  $R = 0.0281$ ,  $R_w = 0.0723$ . **4:**  $0.7 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ , tetragonal, Raumgruppe  $P4_22_2$ ,  $a = 16.2242(4)$ ,  $c = 22.8441(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 6013.1(3) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho = 1.585 \text{ Mg m}^{-3}$ , 7137 unabhängige Reflexe, 6079 beobachtete ( $I > 2\sigma I$ ), 356 Parameter,  $R = 0.0584$ ,  $R_w = 0.1436$ , eine fehlgeordnete Carboxylateinheit wurde mit fixierten Bindungslängen verfeinert ( $r_{\text{C-C}} = 1.54$ ,  $r_{\text{C-O}} = 1.26 \text{ \AA}$ ).



- [14] Für die Graphensatz-Notation siehe: J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555.
- [15] Für einen kristallinen Metallkomplex mit Anionen in hydrophoben Kanälen wurde ein Ionenaustausch nachgewiesen: C. V. K. Sharma, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 215.
- [16] Für eine aktuelle Datenbank-Analyse der Länge von Wasserstoffbrückenbindungen zu Halogenidionen siehe: T. Steiner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 456.

## Photoionisation und Elektronentransfer von Biphenyl in den Kanälen von Al-ZSM-5-Zeolithen

Isabelle Gener, Guy Buntinx und Claude Brémard\*

Es besteht ein beträchtliches Interesse, kristalline, poröse Alumosilicate zu verwenden, um die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften von Molekülen zu untersuchen und zu beeinflussen, die darin eingeschlossen sind.<sup>[1]</sup> Daß Zeolithe Radikalkationen stabilisieren und Elektronen einfangen/einschließen können, ließ sich zweifelsfrei belegen.<sup>[2, 3]</sup> Die umgekehrte Situation, in der Zeolithe als Elektronendonoren fungieren, ist hingegen weit weniger gut beschrieben.<sup>[4, 5]</sup> ZSM-5-Zeolithe, die gerade und zickzackförmige Poren mit Öffnungsweiten von  $0.54 \times 0.56$  bzw.  $0.51 \times 0.55 \text{ nm}^2$  aufweisen, können Radikalkationen spontan generieren und diese in den Zeolithhohlräumen stabilisieren.<sup>[6]</sup> Während der Oxidationsmechanismus noch ungeklärt ist, scheint das Vorhandensein von Aluminium im Zeolith für die Langlebigkeit der Radikale erforderlich zu sein. Wir berichten hier über unsere Ergebnisse der Photolyse von Biphenyl ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ , BP), das in geringen Konzentrationen in nichtsauren ZSM-5-Zeolithen eingeschlossen ist. Den Schwerpunkt legen wir hier auf die Photoionisation von Biphenyl und den Elektronentransfer. Die Zeolith-Radikalkation- und Kation-Elektron-Wechselwirkungen wurden durch Variieren des Silicium-Aluminium-Verhältnisses durch Verwenden ladungsausgleichender Kationen eingestellt, ohne Zusatz weiterer Moleküle.

Zweifach sublimiertes BP (eingewogene Mengen, 0.5–1.0 Moleküle BP pro Elementarzelle) wurde mit frisch dehydratisierten Zeolithen der Formel  $\text{M}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$  ( $\text{M} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ;  $n = 0, 3, 6$ ) unter Inertgas in einer Quarzzone gemischt. FT-Raman- und in diffuser Reflexion aufgenommene UV/Vis-Absorptionsspektren der mechanisch vermischten Pulver wurden zeitabhängig aufgenommen. Alle nach der zur Einstellung des Gleichgewichts bei  $50^\circ\text{C}$  nötigen Zeit von einem Monat aufgenommenen spektrosko-

pischen Daten waren typisch für BP in niedriger Konzentration in den Zeolithhohlräumen. Das enthaltene Aluminium, die nicht im Gerüst befindlichen Kationen  $\text{M}^+$  sowie das ebenfalls adsorbierte Gas (Argon oder Helium) führten zu keinen drastischen Veränderungen der Grundzustandskonformation von BP ( $\text{BP}(\text{S}_0)$ ); dies ließ sich durch Vergleichen der erhaltenen charakteristischen Banden der Schwingungsspektren mit den an  $\text{BP}(\text{S}_0)$ -Lösungen erhaltenen zeigen, denen zufolge eine verdrehte Struktur vorliegt.<sup>[7]</sup> Die Grundzustandsabsorptionsspektren von in geringer Konzentration in ZSM-5 eingeschlossenem BP sind typisch für isoliert vorliegende Chromophore.<sup>[7]</sup>

Kraftfeld(MM)-Rechnungen, Monte-Carlo(MC)-Simulationen und Moleküldynamik(MD)-Rechnungen lieferten Belege für die erwartete Position, die Struktur und das Diffusionsverhalten von  $\text{BP}(\text{S}_0)$ , eingeschlossen in  $\text{Na}_4[\text{Al}_4\text{Si}_{92}\text{O}_{192}]$ -Zeolithen.<sup>[8]</sup> Die  $\text{BP}(\text{S}_0)$ -Moleküle befinden sich vorzugsweise in den geraden Kanälen in der Nähe der Kreuzungen mit den zickzackförmigen Kanälen (Abbildung 1). Die erwartete Position von  $\text{BP}(\text{S}_0)$  in ZSM-5 ist in guter Übereinstimmung mit der durch Röntgenbeugungsexperimente bei hoher Beladung bestimmten.<sup>[9]</sup>



Abbildung 1. Senkrecht zur  $b$ -Achse gezeigte Ansicht von Biphenyl, das in den geraden Kanälen von  $\text{Na}_4\text{Si}_{92}\text{Al}_4\text{O}_{192}$ -Zeolith eingeschlossen ist ( $\text{BP}, \text{S}_0$ ). Die gelben (Si), blauen (Al) und roten (O) Stäbchen stellen das ZSM-5-Gerüst dar, die violetten Kugeln sind die nicht im Gerüst enthaltenen  $\text{Na}^+$ -Ionen und die schattierten und weißen Zylinder die C- bzw. H-Atome von BP.

Wir weisen darauf hin, daß die kleinsten  $\text{C} \cdots \text{Na}$ - und  $\text{C} \cdots \text{Al}$ -Abstände 4.66 bzw. 7.1 Å betragen. Den MD-Simulationen zufolge besteht der Einfluß des Zeolithgerüsts hauptsächlich in der Verringerung der Mobilität der BP-Moleküle im freien Zeolithhohlraum, und die  $\text{BP}(\text{S}_0)$ -Moleküle führen nur Schwingungs-, interne Rotations- sowie Translationsbewegungen in der Nähe der Adsorptionsposition durch.<sup>[8]</sup>

Ein Excimerlaser (248 nm, 15 ns,  $0.12 - 30 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) wurde zur Pumpenanregung für den  $\text{S}_3 \leftarrow \text{S}_0$ -Übergang ( $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang) von eingeschlossenem BP verwendet. Dieser Übergang ist durch eine starke Absorption bei etwa 250 nm gekennzeichnet. In den in diffuser Reflexion aufgenommenen UV/Vis-Übergangsspektren wurden nach der Laserphotolyse der  $1\text{BP}/\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ - und  $1\text{BP}/\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_{93}\text{O}_{192}]$ -Proben Abklingkurven bis 300 µs aufgezeichnet.<sup>[10]</sup> Wir weisen darauf hin, daß mit dem zur Pumpenanregung verwendeten BP-freien Zeolithpulver nach der Laserphotolyse keine Transientenspektren erhalten wurden.

Nach der Datenverarbeitung<sup>[11]</sup> der Transientenspektren lagen eindeutige Belege dafür vor, daß Spektren der reinen Komponenten und im experimentellen Energiepumpbereich

[\*] Dr. C. Brémard, I. Gener, Dr. G. Buntinx  
Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman UMR-CNRS 8516  
Centre d' Etudes et de Recherches Lasers et Applications  
Bât. C5 Université des Sciences et Technologies de Lille  
59655 Villeneuve d'Ascq cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 3-20-436755  
E-mail: bremard@univ-lille1.fr