

besonders gut zu erkennen in der entschmierten Kurve (Abbildung 5A, Auflösung 8 μm , Kurve c). Ist aber der einzelne Bildpunkt ähnlich groß wie oder größer als die kleinste Struktur, hier die Verbindungsstellen der Schaumstege, dann gibt es keine „leeren“ Voxel mehr, und die Häufigkeit teilgefüllter Bildpunkte steigt vom leeren zum vollen Bildpunkt mit dem „Füllgrad“ an Flüssigkeit (Abbildung 5B, Auflösung 15 μm). In diesem Fall wird zwar die Morphologie des Schaums (Abbildung 1), nicht aber der Querschnitt des einzelnen Steges (Abbildung 2 unten) richtig wiedergegeben.

Eine Integration des entschmierten Histogramms (z.B. Abbildung 5B, Kurve c) unter Gewichtung mit dem „Füllgrad“ an Polymer ergibt den Volumenanteil an Polymer (5.1 %) und kann in die lokale Dichte umgerechnet werden (5.7 g cm^{-3}).

Von der NMR-Mikroskopie nicht erfaßt werden Reste der Zellmembranen, weil sie mit einer Dicke von typischerweise 0.1 μm den Füllgrad eines ansonsten von Flüssigkeit gefüllten Bildpunktes (Größe $(8 \mu\text{m})^3$) nur um ca. 1 % absenken. Dies ist weniger als die Schrittweite von typischerweise 2 % im dynamischen Bereich (vgl. Abbildung 5). Mit anderen Worten, ein Bildpunkt trägt nach der Entfaltung zum Intensitätswert „100 % Wasser“ bei, unabhängig davon, ob er neben Flüssigkeit noch Zellmembran enthält oder nicht. Die NMR-Mikroskopie erfaßt unter diesen Bedingungen die sehr dünnen Membranreste nicht. Bei bekanntem Volumenanteil des Polymers am Schaum (d.h. bekannter makroskopischer Dichte) könnte dieser Effekt genutzt werden, um aus der Differenz von NMR-Volumenanteil und makroskopischem Volumenanteil den Anteil an Polymer zu bestimmen, der in den Membranen lokalisiert ist. Wieviel Material in den Membranen lokalisiert ist, hat Einfluß auf das mechanische Verhalten des Schaums: Ein Schaum mit Membranen weist im Zugversuch eine höhere Steifigkeit und Festigkeit auf als ein reiner Stegschaum gleicher Dichte;^[6] der Membrananteil ist für die Interpretation der mechanischen Daten deshalb eine wichtige Information.

Experimentelles

Die Schäume wurden im Labor aus einem Polyol auf der Basis von Polypropylenoxid (Starter: Glycerin, 14 Gew.-% Ethylenoxid Endverkapung, $M = 2000$ pro OH-Gruppe), Methylen-diisocyanat (MDI; Gemisch aus Zweikern- und Mehrkern-MDI) bei einem NCO/OH-Verhältnis von 1.0 und mit 3.7 Gew.-% Wasser (bezogen auf Polyol) als Treibmittel sowie Hilfsstoffen (Zellöffner, Stabilisator, Katalysator) hergestellt. Dichte des Schaums ca. 50.75 g L^{-1} , Dichte des kompakten Polymers $1.12 - 1.13 \text{ g cm}^{-3}$. Die offenzelligen Schäume wurden evakuiert und mit CuSO_4 -haltigem Wasser oder Siliconöl gefüllt.

Die Bilder wurden auf einem Wide-bore-Bruker-Avance-DSX400-NMR-Gerät mit Micro-Imaging-Probenkopf (narrow-bore, Gradient max. $3 \times 2 \text{ T m}^{-1}$) aufgenommen. Echozeit 4 ms; Wartezeit 125 ms–250 ms; Gradient $\leq 50 \text{ \%}/1.4 \text{ ms}$ (Auflösung 8 μm), $\leq 60 \text{ \%}/1.9 \text{ ms}$ (Auflösung 15 μm); Bildbereich $2 \times 2 \times 2.5 \text{ mm}^3$ (Auflösung 8 μm), $(4 \text{ mm})^3$ (Auflösung 15 μm), Datenmatrix 256^3 Datenpunkte; Aufnahmezeit $\leq 72 \text{ h}$. Die Datenverarbeitung bis zum Bild erfolgte mit dem Programm Paravision der Fa. Bruker, die Ellipsen wurden mit selbst entwickelter Software (GFaI) angepaßt, und für die Voxelstatistik wurde das Programm Mathcad verwendet.

Eingegangen am 4. Dezember 1998

veränderte Fassung am 20. Mai 1999 [Z 12748]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2551–2553

Stichwörter: Materialwissenschaften • Mikroskopie • NMR-Spektroskopie • Polyurethan • Schäume

- [1] W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1–19.
- [2] a) *Magnetic Resonance Microscopy* (Hrsg.: B. Blümich, W. Kuhn), VCH, Weinheim, **1992**, Kap. 2; b) *Spatially Resolved Magnetic Resonance* (Hrsg.: P. Blümli, P. Blümich, R. Botto, E. Fukushima), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [3] J. Pauli, G. Scheying, C. Mügge, A. Zunschke, P. Lorenz, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 357, 508–513.
- [4] E. Bayer, W. Müller, M. Ilg, K. Albert, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1033–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1029–1032.
- [5] a) K. Kose, *J. Magn. Reson. A* **1996**, 118, 195–201; b) K. Kashiwagi, K. Kose, *NMR Biomed.* **1997**, 10, 13–17.
- [6] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure & Properties*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1997**, Kap. 5.

Ein mikroporöses Gerüst aus Lanthanoid-Ionen und organischen Bausteinen**

Theresa M. Reineke, Mohamed Eddaoudi,
M. O’Keeffe und Omar M. Yaghi*

Die in letzter Zeit in rascher Folge erschienenen Berichte über offene Gerüste aus Metallzentren und organischen Bausteinen sind eindeutige Belege dafür, daß Strukturen mit ungewöhnlichen Porenformen, -größen, -zusammensetzungen und -funktionen gezielt entworfen und hergestellt werden können.^[1] Um das Potential dieser Materialien bei Wirt-Gast-Wechselwirkungen – Erkennung, Trennung, Katalyse – nutzen zu können, müssen die Gerüste eine permanente Mikroporosität aufweisen, auch wenn keine Gäste vorhanden sind. Bei Zeolithen wird dies routinemäßig untersucht,^[2] bei den analogen Materialien aus Metallen und organischen Bausteinen hingegen blieb dies weitgehend unerforscht.^[3] Wir versuchten daher, neuartige Gerüste mit stabilen mikroporösen Strukturen herzustellen. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur von $\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3 \cdot 2 \text{DMF}$ ($\text{bdc} = 1,4$ -Benzoldicarboxylat; $\text{DMF} = N,N$ -Dimethylformamid) und zeigen, daß dessen solvensfreies Derivat $\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3$ ein

[*] Prof. O. M. Yaghi,^[+] T. M. Reineke,^[+] Dr. M. Eddaoudi,^[+]

Prof. M. O’Keeffe

Materials Design and Discovery Group

Department of Chemistry and Biochemistry

Arizona State University, Box 871604, Tempe, AZ 85287 (USA)

[+] Neue Adresse:

Department of Chemistry

University of Michigan

Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

Fax: (+1) 734-763-2307

E-mail: oyaghi@umich.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9522303) und vom Department of Energy (Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, DE-FG03-98ER14903) gefördert. Wir danken Dr. Fred Hollander (University of California, Berkeley) für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse.

stabiles, zeolithartiges Gerüst aufweist, das Moleküle reversibel adsorbiert und auch in Abwesenheit von Gästen mikroporös ist.

Untersuchungen der Copolymerisation von Zn^{II} -Ionen mit BDC hatten bereits ergeben, daß stabile Gerüste herstellbar sind.^[3,4] Dies wurde auf die doppelt zweizählige Bindungsfähigkeit von BDC sowie auf dessen Neigung zurückgeführt, große, fest gebundene Metallcarboxylat-Cluster zu bilden, die als Baueinheiten für die Kristallstruktur dienen. Wir wollten dies auf offene Gerüste aus Lanthanoid-Ionen und organischen Verbindungen ausweiten, die trotz der bedeutenden Rolle, die Lanthanoidverbindungen in der Sensortechnologie spielen, im wesentlichen unerforscht sind.^[5]

Durch Deprotonieren von H_2BDC mit Pyridin und anschließendes „Copolymerisieren“ mit Tb^{III} -Ionen in Methanol/DMF bei Raumtemperatur wurde ein kristalliner, farbloser Feststoff erhalten, der einer Elementaranalyse und einer Einkristallstrukturuntersuchung zufolge die Formel $\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMF}$ aufweist.^[6,7] Die Abwesenheit jeglicher, von protonierten Carboxylgruppen herrührender Banden zwischen 1715 und 1680 cm^{-1} im FT-IR-Spektrum diente als Nachweis für eine vollständige Deprotonierung.^[6] Das Material ist an Luft stabil und in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol, Acetonitril, Aceton und DMF unlöslich.

Der Einkristallstrukturanalyse zufolge liegt ein ausgedehntes Tb-BDC-Gerüst mit zwei kristallographisch verschiedenen Tb-Atomen, BDC-Einheiten, Nitrat-Ionen sowie vier DMF-Liganden vor. Die beiden Tb-Atome werden von jeweils acht Sauerstoffatomen koordiniert: Diese stammen jeweils von vier Carboxylatgruppen verschiedener BDC-Liganden, von zwei Nitrat-Ionen sowie je eines von zwei DMF-Molekülen (Abbildung 1). Das Gerüst besteht nur aus Tb-Atomen und BDC-Liganden, wobei jede Carboxylateinheit zwei Terbiumatome zweifach zweizählig so verbrückt, daß entlang der c -Achse Ketten entstehen (Abbildung 2a). Diese Ketten sind durch BDC-Liganden quervernetzt, so daß ein dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 2b) entsteht, in dem die Nitrat-Ionen und die DMF-Moleküle in die Kanäle weisen. Die Topologie der Struktur läßt sich am besten als ein aus dem vierfach verknüpften Netz der PtS-Struktur erhalte-

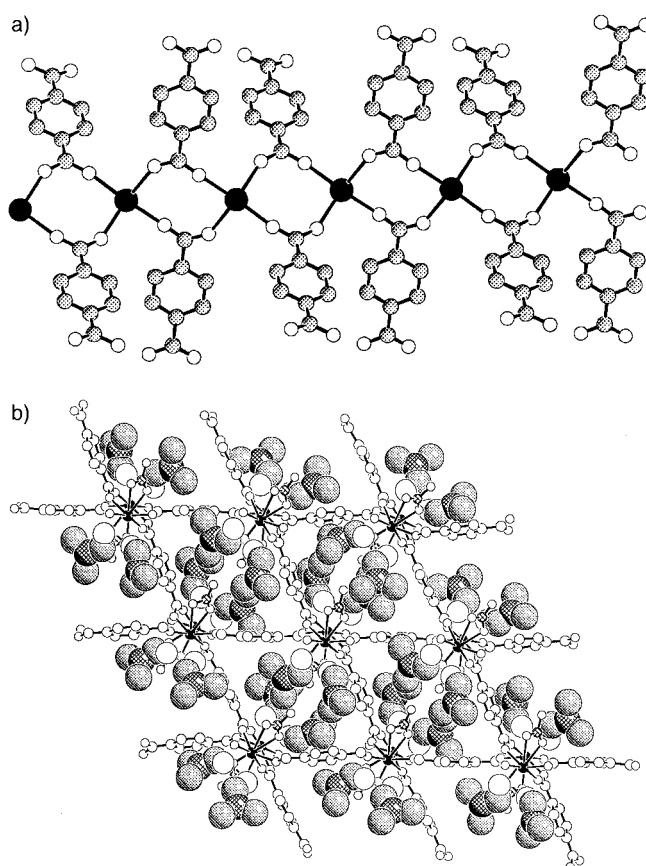


Abbildung 2. a) Ansicht der Tb-BDC-Ketten senkrecht zur c -Achse. b) Projektion der Struktur entlang der c -Achse mit raumerfüllender Darstellung der DMF-Moleküle (C-, N- und O-Atome: schattiert, kariert bzw. als offene Kreise gezeichnet). Das Tb-BDC- NO_3 -Gerüst ist als Kugel-Stab-Modell dargestellt (Tb: schwarze, N: karierte, C und O: offene Kreise). Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

nes (3,4)-verknüpftes Netz beschreiben (Abbildung 3a und b). Im vorliegenden Fall ist jede der planar umgebenen vierfach verknüpften Ecken (gefüllte Kreise) in Paare aus dreifach verknüpften Ecken aufgeteilt, die eine gemeinsame Verbindung aufweisen.^[8] Wie in Abbildung 3c gezeigt ist, handelt es sich bei den vierfach verknüpften Ecken um Tb-Atome, die über $-\text{O}-$ -Verbindungen an die Carboxylat-

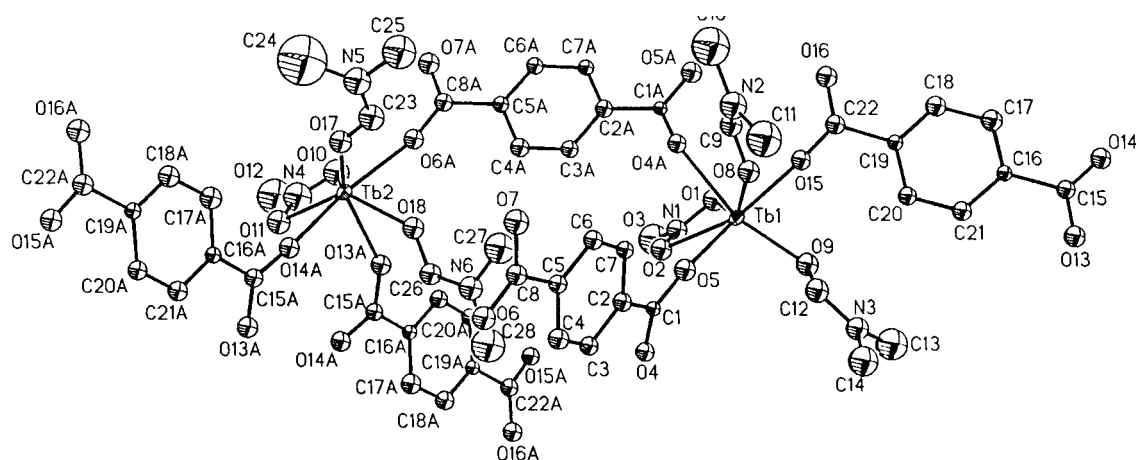


Abbildung 1. Ansicht der asymmetrischen Einheit von $\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMF}$; mit „A“ bezeichnete Atome sind symmetrieverwandt mit den nicht mit „A“ bezeichneten Atomen gleicher Numerierung.

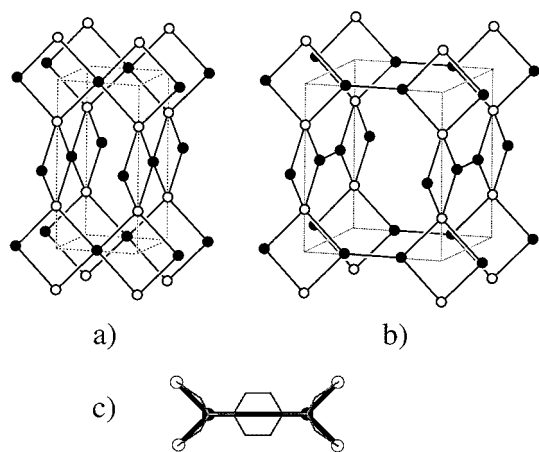


Abbildung 3. a) Ansicht des vierfach verknüpften PtS-Netzes (S- und Pt-Atome sind als weiße bzw. schwarze Kreise dargestellt). b) Ansicht des (3,4)-verknüpften Netzes von Tb(bdc)NO₃·2DMF, das aus dem PtS-Netz durch Konvertieren der planaren, vierfach verknüpften Ecken (schwarze Kreise) zu Paaren aus dreifach verknüpften Ecken erhalten wird. c) Zuordnung der Atome von Tb(bdc)NO₃·2DMF zu Positionen des Netzes; weiße Kreise stellen Tb-Atome (vierfach verknüpfte Ecken in b), schwarze Kreise Kohlenstoffatome von Carboxylatgruppen der BDC-Moleküle dar (dreifach verknüpfte Ecken in b); der Phenylring von BDC ist der Verbindungslinie zwischen den dreifach verknüpften Ecken überlagert.

Kohlenstoffatome von BDC-Liganden (die dreifach verknüpften Ecken) gebunden sind; diese wiederum sind über $-C_6H_4-$ -Brücken zu Paaren verbunden. Die höchste für dieses Netzwerk mögliche Symmetrie ist die tetragonale Raumgruppe $P4_2/mmc$, die Kristallstruktur der realen Verbindung ist allerdings weniger symmetrisch ($P2_1/c$).

Um ein offenes Gerüst mit zugänglichen Hohlräumen zu erhalten, untersuchten wir mit Thermogravimetrie (TG), ob sich die DMF-Liganden entfernen lassen. Eine Probe des wie oben erwähnt synthetisierten Materials (46.87 mg) verlor ab 120°C bis 223°C 27.1 % ihrer Masse, was mit der Abgabe von 1.97 DMF-Molekülen pro Formeleinheit in Einklang ist (ber.: 27.5 %). Das FT-IR-Spektrum des so erhaltenen Feststoffs Tb(bdc)NO₃^[9] enthält dem Spektrum der Originalverbindung ähnelnde Banden, wegen des fehlenden DMF weisen die Spektren allerdings auch kleine Unterschiede auf. Das Röntgenpulverdiagramm der solvensfreien Verbindung enthielt signifikant verbreiterte Signale, von denen nur zwei aufgelöst waren; dies weist auf eine Zerstörung der Fernordnung hin. Die Tatsache, daß bei Tb(bdc)NO₃ bis 320°C kein weiterer Masseverlust festgestellt wurde, ist hingegen ein Hinweis darauf, daß eine stabile Gerüststruktur vorliegt, zumal nach dem Adsorbieren von DMF die intensivsten Reflexe des ursprünglichen Materials wieder nachweisbar waren.

Um das Mikroporensystem von Tb(bdc)NO₃ quantitativ charakterisieren zu können, wurde eine Adsorptionsisotherme aufgenommen. Zunächst wurde DMF aus der Stammverbindung folgendermaßen entfernt: Eine Probe von Tb(bdc)NO₃·2DMF (151.50 mg) wurde bei Raumtemperatur unter Vakuum in eine Elektromikrogravimetriewaage (CAHN1000) gegeben (5×10^{-5} Torr). Dann wurde die DMF-Abgabe beim Aufheizen auf 135 und 185°C verfolgt (0.15 K min⁻¹). Die gesamten Masseverluste von 18.68 % bzw. 26.97 % (1.35 bzw. 1.97 DMF-Moleküle pro Formeleinheit)

bestätigten die TG-Ergebnisse. Anschließend wurde ultrareines Kohlendioxid in die Probenkammer mit der vollständig entgasten Probe gegeben, und die Gewichtsänderungen wurden bei unterschiedlichen Druckintervallen bei 195 K aufgezeichnet. Als keine Gewichtsänderung mehr feststellbar war, wurde ein einzelner Isothermenpunkt aufgezeichnet. Eine Auftragung des pro Gramm Tb(bdc)NO₃ adsorbierten Gewichts gegen den relativen Druck p/p_0 (p_0 = Sättigungsdampfdruck; 780 Torr für CO₂) ergab eine reversible Typ-I-Isotherme (Abbildung 4), die für ein mikroporöses Material mit zeolithartigem Sorptionsverhalten typisch ist. Das Porenvolumen wurde aus diesen Daten unter Verwendung der

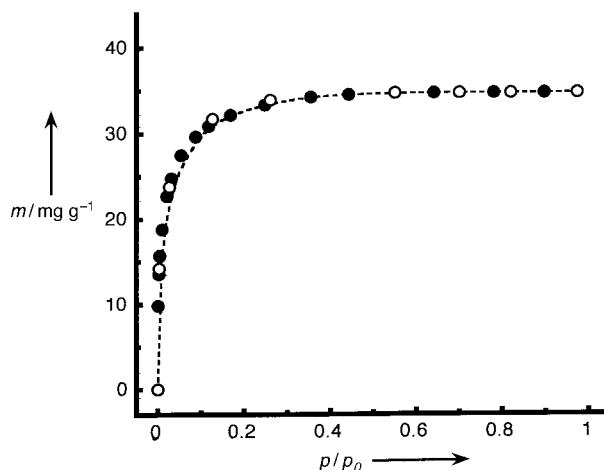


Abbildung 4. CO₂-Adsorptions- (schwarze Kreise) und -Desorptionsisotherme von Tb(bdc)NO₃ (weiße Kreise). Aufgetragen ist die adsorbierte Masse m gegen den relativen Druck p/p_0 (p_0 = Sättigungsdampfdruck).

Dubinin-Radushkevich-Gleichung zu 0.032 cm³ g⁻¹ bestimmt, was den Mikroporenvolumina von typischen Zeolithen ähnlich ist.^[2a] Bei der Untersuchung der Gasadsorption bei Raumtemperatur unter Verwendung derselben Technik stellten wir fest, daß Dichlormethan (4 Å kinetischer Durchmesser) glatt von den Poren von Tb(bdc)NO₃ adsorbiert wird, wobei eine Typ-I-Isotherme erhalten wird. Das größere Cyclohexan (6 Å kinetischer Durchmesser) wurde hingegen nicht adsorbiert.^[2]

Das Ablösen und das anschließende Entfernen der DMF-Moleküle von bzw. aus den Kanälen hat zur Folge, daß die Tb-Atome im so erhaltenen mikroporösen Feststoff koordinativ ungesättigt sind. Die Untersuchung der Chemie derartiger Lewis-saurer Zentren könnte das Potential solcher Verbindungen zur Verwendung in Sensoren oder als Katalysatoren für organische Umsetzungen deutlich machen. Beim Untersuchen der Stabilität des porösen Feststoffs in Lösung stellten wir fest, daß sich das entgaste Material beim Einbringen in Wasser quantitativ und irreversibel in einen anderen, vor kurzem beschriebenen Feststoff, Tb₂(bdc)₃·4H₂O, umwandelt.^[5a] Von organischen Solventien scheint Tb(bdc)NO₃ hingegen nicht angegriffen zu werden, was die Untersuchung der Wirt-Gast-Chemie dieses Feststoffs ermöglichte.

Die Lösungsadsorptionsisothermen von Methanol, Ethanol und Isopropylalkohol sind in Abbildung 5 gezeigt. Eine definierte Menge des entgasten Feststoffs (30–40 mg) wurde

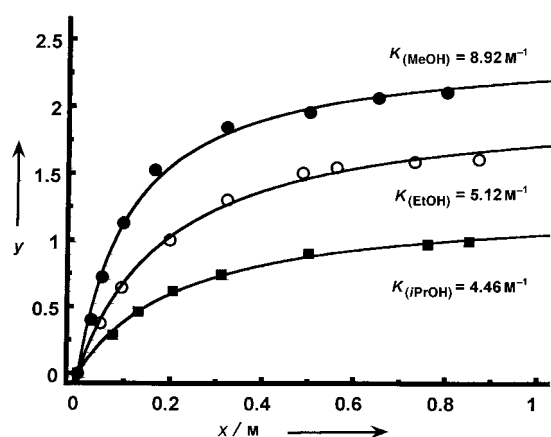


Abbildung 5. Bei Raumtemperatur erhaltene Isothermen der Adsorption von Alkoholen auf $\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3$ aus Lösung. Das molare Verhältnis von Gast zu $\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3$ (y) ist gegen die Gleichgewichtskonzentration des Gastes (x) aufgetragen.

in eine Toluollösung gegeben, die eine bestimmte Menge des zu adsorbierenden Gastes enthielt (0.10–0.90 M). Die Konzentrationsänderung der Gastmoleküle wurde anschließend gaschromatographisch bestimmt (Leitfähigkeitsdetektor). Bei jedem Meßpunkt wurde die Konzentrationsänderung so lange verfolgt, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hatte.^[10] Die Sorption ließ sich erfolgreich unter Verwendung eines 1:1-Komplexes simulieren, der der Langmuir-Isothermengleichung zufolge vorlag (unter Annahme gleichmäßig zugänglicher Adsorptionsstellen), und alle Verbindungen wiesen gute Übereinstimmungen mit dem Modell auf, bei dem hohe, nichtlineare Regressionsparameter verwendet wurden (typischerweise 0.99). Die Ergebnisse belegen, daß die Zahl der pro Formeleinheit adsorbierten Moleküle mit zunehmender Gastgröße abnimmt, und ein ähnlicher Trend konnte für die Assoziationsgleichgewichtskonstante K verzeichnet werden (Abbildung 5). Beide Größen weisen auf einen größen- und formabhängigen Einschlußprozeß hin.

Diese Befunde machen deutlich, daß offene, aus Lanthanoid-Ionen und carboxylalthaltigen organischen Bausteinen bestehende Gerüste ausreichend stabil sein können, um zeolithartige Mikroporosität aufzuweisen. Derzeit untersuchen wir, ob die Lewis-sauren Metallzentren in den Kanälen zugänglich und ob analoge Gerüste mit größeren Poren gezielt herstellbar sind.

Experimentelles

$\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMF}$: 1,4-Benzoldicarbonsäure (H_2BDC , 0.050 g, 0.30 mmol) und Terbium(III)-nitrat-pentahydrat (0.131 g, 0.30 mmol) wurden in einen kleinen Kolben gegeben und in einer Mischung aus Methanol (3 mL) und DMF (3 mL) unter leichtem Erwärmen aufgelöst. Der Kolben wurde dann in einen größeren gestellt, der Pyridin (4 mL) enthielt und versiegelt wurde. Man ließ das System 5 d bei Raumtemperatur stehen. Die so erhaltenen blockförmigen Kristalle wurden abfiltriert, mit Methanol gewaschen (3×10 mL) und an der Luft getrocknet, wobei 0.12 g $\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMF}$ (73 % Ausbeute) erhalten wurden. Das isostrukturelle Europiumanalogon wurde auf ähnliche Weise aus Europium(III)-nitrat-pentahydrat hergestellt.

Eingegangen am 1. März 1999 [Z13092]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2590–2594

Stichwörter: Lanthanoide • Mikroporosität • Wirt-Gast-Chemie • Zeolithanaloga

- [1] a) D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 153; b) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 874; c) J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 923; d) C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1431; e) P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2779; f) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, 374, 792; g) O. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703; h) M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7287; i) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2755; j) R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batteen, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu in *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids* (Hrsg.: T. Bein), American Chemical Society, Washington, DC, **1992**, Kap. 19; k) T. Iwamoto in *Inclusion Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. Davies, D. D. MacNicol), Oxford, New York, **1991**, S. 177.
- [2] a) D. W. Breck in *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use*, Wiley, New York, **1974**; b) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, Porosity*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1982**.
- [3] a) S. A. Allison, R. M. Barrer, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1717; b) D. Ramprasad, G. P. Pez, B. H. Toby, T. J. Markley, R. M. Pearlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10694; c) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725; d) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571.
- [4] H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2186.
- [5] a) T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 121, 1999; b) *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences* (Hrsg.: J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [6] Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_3\text{ Tb}[\text{Tb}(\text{bdc})(\text{NO}_3) \cdot 2\text{DMF}]$: C 31.65, H 3.42, N 7.91; gef.: C 31.33, H 3.35, N 7.90. FT-IR (KBr, 2000–500 cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1702 (m), 1663 (vs), 1630 (s), 1591 (vs), 1512 (w), 1440 (s), 1400 (vs), 1314 (s), 1255 (w), 1110 (m), 1064 (w), 1031 (w), 900 (w), 821 (m), 761 (s), 682 (m), 544 (m), 511 cm^{-1} (s). Das Europiumanalogon dieser Verbindung wurde auf gleiche Weise ebenfalls hergestellt, und es wies dieselbe Zusammensetzung und Struktur auf wie die Terbiumverbindung: Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_3\text{ Eu}[\text{Eu}(\text{bdc})(\text{NO}_3) \cdot 2\text{DMF}]$: C 32.07, H 3.46, N 8.01; gef.: C 32.26, H 3.26, N 8.02.
- [7] Kristallstrukturanalyse: Ein farbloser, polyedrischer Kristall von $\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMF}$ mit den ungefähren Abmessungen $0.07 \times 0.16 \times 0.19$ mm^3 wurde bei $-115 \pm 1^\circ\text{C}$ vermessen. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 17.5986(1)$, $b = 19.9964(3)$, $c = 10.5454(2)$ Å, $\beta = 91.283(1)^\circ$, $V = 3710.09(7)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.90$ g cm^{-3} ; $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 38.57$ mm^{-1} . Alle Messungen wurden auf einem SMART-CCD-Flächendetektor mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Reflexmuster eines willkürlich ausgewählten Bereichs wurden durch ω -Scans (0.30° -Schritte, 10.0 s pro Aufnahme) erhalten. Die Elementarzellenkonstanten sowie eine Orientierungsmatrix, die aus Kleinst-Quadrat-Verfeinerungen der gemessenen Positionen von 7766 Reflexen zwischen $3.00 < 2\theta < 45.00^\circ$ erhalten wurden, weisen auf das Vorliegen einer primitiven monoklinen Elementarzelle hin. Die Daten wurden mit dem Programm SAINT^[11] bis zu einem maximalen 2θ -Wert von 49.5° integriert, und es wurden Lorentz- sowie Polarisationskorrekturen mit XPREP^[12] eingeführt. Die Absorptionskorrektur wurde anhand eines Vergleichs redundanter und äquivalenter Reflexe unter Verwendung von SADABS^[13] durchgeführt ($T_{\text{max}} = 0.74$, $T_{\text{min}} = 0.47$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Terbium- und Sauerstoffatome wurden mit anisotropen und Kohlenstoffatome mit isotropen Versetzungsparametern verfeinert. Im abschließenden Verfeinerungszyklus wurden 3156 beobachtete Reflexe ($I > 3.00\sigma(I)$) verwendet und 227 Variable zu $R1 = 0.058$ (ungewichtet, gegen F) und $Rw = 0.065$ verfeinert. Max./min. Restelektronendichte: $5.19/-1.87$ $\text{e}^- \text{Å}^{-3}$. Die kristallographi-

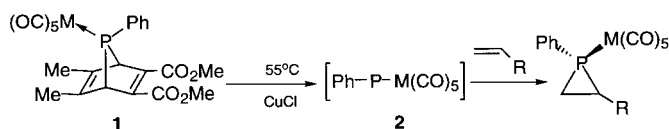
schen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-119758“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] Generierung 3- und (3,4)-verknüpfter Netze aus 4-verknüpften: M. O’Keeffe, B. G. Hyde, *Crystal Structures I: Patterns and Symmetry*, Mineralogical Society of America, Washington, DC, **1996**, S. 359.
- [9] Elementaranalyse (%): ber. für $C_8H_4O_7NTb$ [Tb(bdc)(NO₃)]: C 24.95, H 1.05, N 3.64; gef.: C 25.37, H 1.31, N 3.95. FT-IR (KBr, 2000–500 cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1630 (m), 1564 (s), 1512 (m), 1387 (vs), 1320 (w), 1163 (w), 1117 (w), 1025 (w), 893 (w), 847 (w), 814 (w), 761 (m), 518 cm⁻¹ (m). Setzt man dieses Material 1 d DMF-Dampf aus, erhält man das ursprüngliche Produkt. Elementaranalyse (%): ber. für das ursprüngliche Produkt $C_{14}H_{18}O_9N_3Tb$ [Tb(bdc)(NO₃) · 2 DMF]: C 31.65, H 3.42, N 7.91; gef.: C 31.40, H 3.44, N 7.88.
- [10] Eine Standardlösung, die den Gast in derselben Konzentration enthält, wurde periodisch mit denselben, bei jedem Experiment verwendeten Techniken überprüft. Um weiterhin zu zeigen, daß die Alkohol-Gastmoleküle in den Poren und nicht nur auf den Kristalloberflächen vorhanden waren, wurden die GC-Proben filtriert, der Rückstand mit Toluol gewaschen und an Luft getrocknet und dann eine Elementarmikroanalyse des Rückstands durchgeführt, um die Gegenwart von Alkohol zu belegen.
- [11] *SAX Area-Detector Integration Program (SAINT)*, V4.024, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, **1995**.
- [12] XPREP, V5.03, ist Teil des Programms *SHELXTL Crystal Structure Determination*, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, **1995**.
- [13] *Siemens Area Detector ABSorption correction program (SADABS)*, G. Sheldrick, persönliche Mitteilung, **1996**.

Olefin-Cycloaddition des elektrophilen Phosphinidenkomplexes [*i*Pr₂N–P=Fe(CO)₄]^{**}

Jan B. M. Wit, Gerno T. van Eijkel,
Franciscus J. J. de Kanter, Marius Schakel,
Andreas W. Ehlers, Martin Lutz, Anthony L. Spek und
Koop Lammertsma*

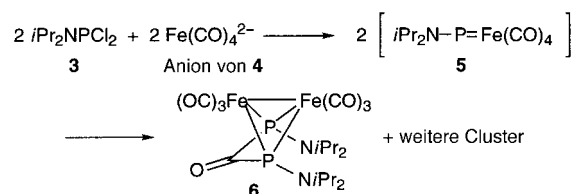
Elektrophile Phosphinidenkomplexe sind bekannt für ihre carbenartigen Eigenschaften.^[1] Die grundlegenden Arbeiten von Mathey et al.^[2] Anfang der 80er Jahre machten durch die thermische Zersetzung der Phosphinidenvorstufe **1** (Schema 1) diese kurzlebigen Verbindungen erstmals zugänglich. Bis heute ist dies im Grunde genommen der einzige Weg zur Synthese von [RPM(CO)₅] **2** (M = W, Mo, Cr; R = Ph),^[1a, 3] während die Zahl der bekannten, stabilen und isolierbaren



Schema 1.

nucleophilen Phosphinidenkomplexe stetig zunimmt.^[4] Allerdings ist der Zugang zu **2** wegen der aufwendigen Synthese von **1** sowie des eingeschränkten Temperaturbereichs für die nachfolgende cheleotrope Eliminierung (100–130 °C oder 55 °C in Gegenwart von CuCl) begrenzt. Angeregt durch die reichhaltige Chemie der elektrophilen Phosphinidenkomplexe schien uns die Suche nach alternativen Synthesewegen deshalb ein lohnendes Ziel.

In diesem Zusammenhang erregten die Arbeiten von King et al. in den späten 80er Jahren unsere Aufmerksamkeit.^[5] Sie verwendeten Dichlorphosphane und das Collman-Salz zur Bildung von Phosphor-Eisen-Clustern wie **6** (Schema 2) unterhalb von 0 °C. Die Bildung von **6** wurde erklärt durch



Schema 2.

die Dimerisierung des Zwischenproduktes [*i*Pr₂N–P=Fe(CO)₄] **5**, welches unserer Einschätzung nach ein elektrophiler Phosphinidenkomplex ist, der durch die elektronenschiebende Aminogruppe stabilisiert wird. Um die mögliche Existenz von **5** als kurzlebiges Zwischenprodukt nachzuweisen, haben wir versucht, diesen Phosphinidenkomplex durch Cycloaddition an Olefine abzufangen.

Bei Erwärmung einer Suspension von *i*Pr₂NPCl₂ **3** und Na₂[Fe(CO)₄] **4** in Diethylether in Gegenwart der Abfangreagentien Styrol, Stilben oder 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien von –78 °C über –30 °C, der Temperatur bei der die Reaktion von **3** und **4** eintritt, auf Raumtemperatur bildete sich jedoch hauptsächlich der bekannte carbonylverbrückte Cluster **6**. Mit keinem der genannten Olefine konnte die Bildung eines Phosphirans nachgewiesen werden, obwohl sie bekannterweise bei 55 °C mit in situ gebildetem [PhPW(CO)₅] Cycloadditionen eingehen.^[1a] Sollte tatsächlich [*i*Pr₂N–P=Fe(CO)₄] gebildet werden, so neigt es offensichtlich eher zur Dimerisierung als zur Addition an Olefine. Als mögliche Ursache könnte auch angeführt werden, daß der *i*Pr₂N-Donorsubstituent die angenommene Elektrophilie von **5** verringert. Jedoch führt eine Erhöhung der Elektronendichte im Olefin (1-Methoxy-1-propen, 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien) ebenfalls nicht zur Bildung von Phosphiranen, worin sich auch diese Reaktionen von denen mit [PhPW(CO)₅] unterscheiden.^[1a, 6] Allerdings könnte hier eine Komplexbildung des postulierten Intermediats **5** durch die O-Substituenten eine Cycloaddition verhindern.

[*] Prof. Dr. K. Lammertsma, J. B. M. Wit, G. T. van Eijkel, Dr. F. J. J. de Kanter, Dr. M. Schakel, Dr. A. W. Ehlers
Department of Organic and Inorganic Chemistry
Faculty of Sciences, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31)20-4447488
E-mail: lammert@chem.vu.nl
Dr. M. Lutz, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research, Crystal and Structural Chemistry, Utrecht University (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Research der Netherlands Organization for Scientific Research (CW-NOM) gefördert.