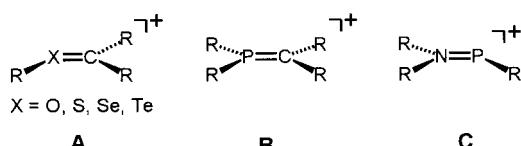


**Starke P=P- $\pi$ -Bindungen: die erste Synthese eines stabilen Phosphanylphosphoniumions\*\***

Sandra Loss, Christoph Widauer und Hansjörg Grützmacher\*

Professor Hans Bock zum 71. Geburtstag gewidmet

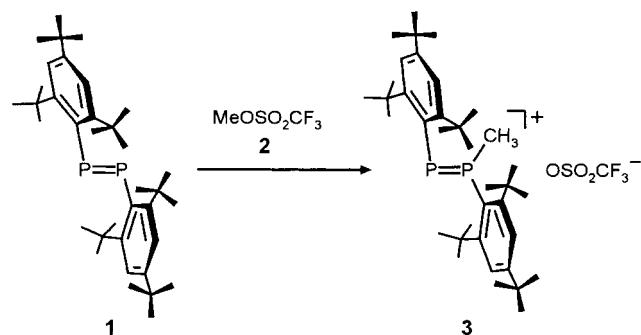
$\alpha$ -Heteroatom-substituierte Carbeniumionen **A** ( $X = S, Se, Te$ ),<sup>[1]</sup> Methylenphosphoniumionen **B**<sup>[2]</sup> und Aminophosphoniumionen **C**<sup>[3]</sup> können formal als Donor-Acceptor- $\pi$ -Bindungssysteme beschrieben werden. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zu diesen polaren Bindungssystemen (d.h.  $(X,P)^{\delta+},C^{\delta-}$  in **A**, **B**;  $N^{\delta-},P^{\delta+}$  in **C**) wurde unser Interesse an einem zu **C** analogen Ion geweckt, in dem nur



Zentren von Elementen der dritten Periode eine  $\pi$ -Bindung eingehen. Der Syntheseplan erschien einfach: Durch Protonierung oder Alkylierung eines Diphosphens,  $R_2P=P-R$ , sollte ein Phosphanylphosphoniumion,  $[R_2P=PR]^+$ , entstehen, in dem eine Phosphanylgruppe,  $R_2P$ , formal als  $\pi$ -Donor gegenüber einer Phosphoniumgruppe mit Elektronenmangel,  $PR^+$ , wirkt.<sup>[4]</sup> Andere Arbeitsgruppen hatten diesen Syntheseweg in Lösung bereits probiert, doch konnten diese Ionen niemals nachgewiesen werden.<sup>[5]</sup> In der Gasphase konnten sie als Fragmentierungsprodukte von  $[R_2P-PR_2]^{+-}$ -Radikalkationen beobachtet werden.<sup>[6]</sup> Rechnungen zufolge ist das planare  $[H_2P=PH]^{+-}$ -Ion das globale Minimum auf der  $[H_3P_2]^{+-}$ -Singulett-Potentialhyperfläche.<sup>[7]</sup> Unsere eigenen Bemühungen, das  $[Mes^*MeP=PMes^*]^{+-}$ -Ion **3** [ $Mes^* = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$ ] zu erhalten, waren zu Beginn ebenfalls frustrierend, da keine Reaktion eintrat, wenn das Diphosphen **1**<sup>[8]</sup> mit einer äquimolaren Menge Methyltrifluormethansulfonat (Methyltriflat) **2** in  $CH_2Cl_2$  umgesetzt wurde. In Gegenwart eines 35fachen Überschusses an **2** entstand jedoch quantitativ das gewünschte methyierte Ion **3** (Schema 1).

Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum werden nur zwei Dubletts bei  $\delta = 237$  ( $Mes^*MeP$ ) und  $332.2$  ( $Mes^*P; ^1J_{PP} = 633$  Hz) beobachtet. Man beachte, daß im Vergleich zum neutralen **1** ( $\delta(^{31}P) = 495$ ) beide  $^{31}P$ -NMR-Signale im Kation **3** eine beachtliche Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen erfahren ( $\Delta\delta(P1) = 258$ ;  $\Delta\delta(P2) = 163$ ). Der  $n \rightarrow \pi^*$ - ( $\lambda = 364$  nm) und der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ( $\lambda = 249$  nm) des  $P=P$ -Chromophors sind um 98 nm bzw. 92 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

Da sich **3** in unpolaren organischen Lösungsmitteln als besonders instabil erwies, wurden für eine Röntgenstruktur-



Schema 1. Synthese des Phosphanylphosphoniumions **3**.

analyse geeignete kleine, gelbe Plättchen innerhalb von 5 min unter einem Mikroskop durch Eindiffundieren von Diethylether in eine  $CH_2Cl_2$ -Lösung gezüchtet. Die Struktur von **3** ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[9]</sup>

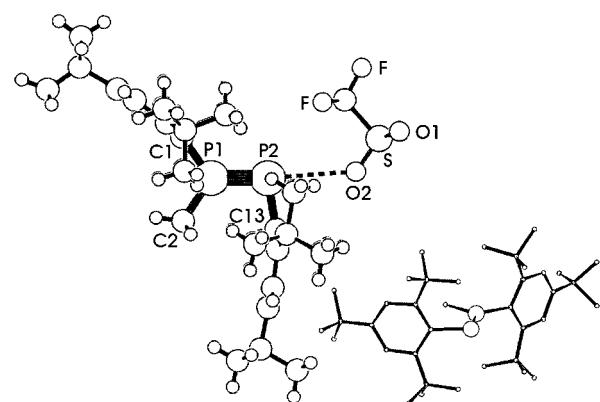


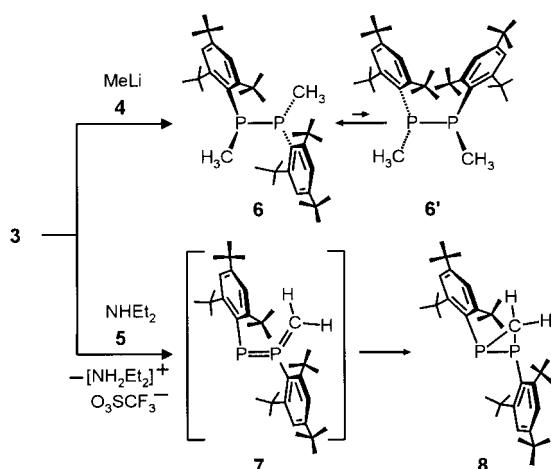
Abbildung 1. Zwei verschiedene Darstellungen der Struktur von **3**. Links: Aufsicht auf die Spiegelebene, die durch S, O<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>1</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> verläuft; rechts: Ansicht des planaren zentralen Grundgerüsts von **3**. Ausgewählte Bindungsängste [Å] und Winkel [°]: P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub> 2.024(2), P<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> 1.817(5), P<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 1.799(4), P<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> 1.866(4); C<sub>1</sub>-P<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 111.7(3), C<sub>1</sub>-P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub> 123.1(2), C<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub> 125.2(2), C<sub>13</sub>-P<sub>2</sub>-P<sub>1</sub> 99.4(2).

Das Phosphorzentrum P<sub>1</sub> in **3** ist trigonal-planar umgeben. Das O<sub>2</sub>-Zentrum des Triflations ist kollinear zur P=P-Verbindungsleitung. Es hat einen großen Abstand zum zweifach koordinierten Phosphorzentrum P<sub>2</sub> (P<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 3.148(3) Å; P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 175.6°), ohne eine strukturelle Störung zu verursachen. Es wird keine Verdrillung um die P=P Bindung beobachtet; das zentrale Gerüst des Kations ist perfekt planar ( $\tau(C_1-P_1-P_2-C_{13}) = 0^\circ$ ). Die P<sub>1</sub>=P<sub>2</sub>-Bindung (2.024(2) Å) ist nicht signifikant kürzer als die im Diphosphen **1** (2.034(2) Å). Die einzige markante strukturelle Differenz zwischen dem Diphosphen **1** und **3** betrifft den einen C<sub>isop</sub>-P-P Winkel, der sich von 102.8° in **1** auf 123.1(2)° in **3** öffnet.

Das  $[Mes^*P=P(Mes^*)-CH_3]^{+-}$ -Kation in **3** kann als ein  $\lambda^5,\sigma^3$ -Analogon eines  $\lambda^5,\sigma^4$ -Methylphosphoniumions,  $[R_3P-CH_3]^+$ , aufgefaßt werden. Da diese Kationen durch starke Basen zu Wittig-Yliden,  $R_3P=CH_2$ , deprotoniert werden, wurde auch **3** mit MeLi **4** bei tiefen Temperaturen umgesetzt. Es wurde jedoch Addition des Methanidions beobachtet, und als Produkte wurden die diastereomeren Diphosphane **6** und **6'** erhalten (Schema 2).<sup>[10]</sup>

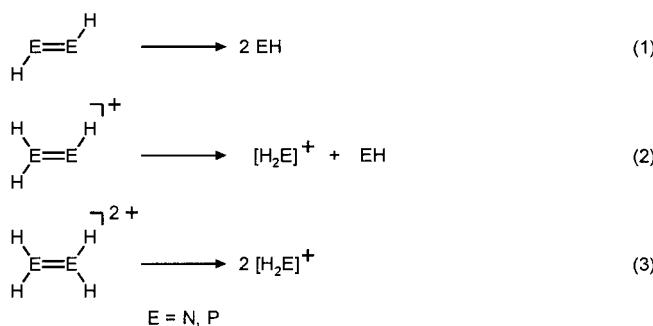
[\*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dipl.-Chem. S. Loss,  
Dipl.-Chem. C. Widauer  
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-10-90  
E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die ETH Zürich gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Pregosin für anregende Diskussionen. S. Loss dankt dem DAAD für ein Stipendium.

Schema 2. Synthese der Diphosphane **6** und **6'** sowie des Diphosphirans **8**.

Bei der Umsetzung von **3** mit Diethylamin **5** wird **3** glatt deprotoniert. Als Zwischenprodukt kann das Methylenphosphorylphenylphosphoran **7** vermutet werden,<sup>[11]</sup> das sich durch einen elektrocyclischen Ringschluß zu **8** umlagert. Diese Verbindung wird in Form gelber Kristalle erhalten. Weder mit **5** noch mit *t*BuOH, das mit **3** nicht reagiert, werden 1,2-Additionsprodukte beobachtet.

Wird eine P=P-Bindung durch Protonierung oder Alkylierung geschwächt oder verstärkt?<sup>[12]</sup> Um diese Frage zu beantworten, haben wir die Bindungsdissoziationsenergien von HP=PH **9**, [H<sub>2</sub>P=PH]<sup>+</sup> **10** und [H<sub>2</sub>P=PH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> **11** berechnet (Schema 3 und Tabelle 1).<sup>[13]</sup> Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Energien für die analogen Stickstoffverbindungen Diazen HN=NH **12**, Diazenium [H<sub>2</sub>N=NH]<sup>+</sup> **13** und [H<sub>2</sub>N=NH]<sup>2+</sup> **14** bestimmt (Tabelle 1). Sowohl die N=N- als auch die P=P-Bindung werden demnach durch Protonierung gestärkt. Im Einklang mit diesem Befund wird die P=P-Streckschwingung im IR-Spektrum von **3** bei 638 cm<sup>-1</sup> beobachtet ( $\tilde{\nu}_{\text{ber}}([\text{H}_2\text{P=PH}]^+)=714 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[7a]</sup> bzw. 636 cm<sup>-1</sup> auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau). Sie erscheint bei niedrigeren Wellenzahlen im Resonanz-Raman-Spektrum des neutralen Diphosphens **1** ( $\tilde{\nu}_{\text{exp}}(\text{Mes}^*\text{P=PMes}^*)=610 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{ber}}(\text{HP=PH})=614 \text{ cm}^{-1}$  auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau).<sup>[14]</sup>

Schema 3. Dissoziationsreaktionen von E<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, [E<sub>2</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [E<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (E = N, P).Tabelle 1. Berechnete Dissoziationsenergien  $\Delta E_{\text{Diss}}$  [kcal mol<sup>-1</sup>] von **9–14** und Singulett-Triplett-Anregungsenergien  $\Delta E_{(S-T)}$  [kcal mol<sup>-1</sup>] von EH und [H<sub>2</sub>E]<sup>+</sup>-Fragmenten (E = N, P).<sup>[a]</sup>

$\Delta E =$	$E_{\text{Diss}}$ [Gl. (1)]	$E_{\text{Diss}}$ [Gl. (2)]	$E_{\text{Diss}}$ [Gl. (3)]	$\Delta E_{(S-T)}(\text{EH})$	$\Delta E_{(S-T)}([\text{H}_2\text{E}]^+)$
N	+ 109.7	+ 146.3	+ 7.2	- 46.6	- 31.5
P	+ 69.1	+ 87.3	- 47.8	- 30.3	+ 16.5

[a] Berechnet auf CCSD(T)/6-311G(2d,2p)//MP2/6-31G(d,p)-Niveau.

lenzahlen im Resonanz-Raman-Spektrum des neutralen Diphosphens **1** ( $\tilde{\nu}_{\text{exp}}(\text{Mes}^*\text{P=PMes}^*)=610 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{ber}}(\text{HP=PH})=614 \text{ cm}^{-1}$  auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau).<sup>[14]</sup> Der geringere Anstieg der E=P-Dissoziationsenergie nach Protonierung (E=P: 26%; E=N: 33%) ist zum mindesten zum Teil auf die verschiedenen elektronischen Grundzustände der Produktfragmente [H<sub>2</sub>P]<sup>+</sup> (Singulett) und [H<sub>2</sub>N]<sup>+</sup> (Triplet) zurückzuführen (Tabelle 1). Die Doppelbindungsenergie in [H<sub>2</sub>P=PH]<sup>+</sup> **10** wird durch die Anregungsenergie  $\Delta E_{(S-T)}$  des [H<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>-Fragments vermindert. Dennoch ist die Summe der Singulett-Triplett-Anregungsenergien ( $\Sigma \Delta E_{(S-T)}=-13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  für [H<sub>2</sub>P]<sup>+</sup> und HP) noch negativ und die Ungleichung  $\Sigma \Delta E_{(S-T)} < \frac{1}{2} E(\sigma + \pi)$  erfüllt. Nach dem Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier(CGMT)-Modell<sup>[15]</sup> werden daher klassisch planare Strukturen für **3** oder **10** erwartet. In dieser Hinsicht haben Phosphanylphosphoniumionen, obwohl die Doppelbindung nur zwischen Zentren von Elementen der dritten Periode besteht, eine höhere Qualität als Methylenphosphoniumionen **B**, für die die Differenz zwischen  $\Delta E_{(S-T)}$  und  $\frac{1}{2} E(\sigma + \pi)$  kleiner ist. Die Daten in Tabelle 1 zeigen aber, daß doppelte Protonierung des Diphosphens **9** zum instabilen Dikation [H<sub>2</sub>P=PH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> **11**<sup>[16a]</sup> führt, welches eine Coulomb-Explosion erleidet, während das analoge Stickstoffdikation **14** stabil ist und Derivate davon durch Cyclovoltammetrie beobachtet werden konnten.<sup>[16b]</sup>

## Experimentelles

**3:** 5 g (30.5 mmol) Methyltriflat **2** werden zu einer gesättigten Lösung von 485 mg Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen **1** (0.88 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Nach Verdampfen von Lösungsmittel und restlichem **2** wird ein gelber Rückstand erhalten. Dieser wird wieder in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach raschem Zusatz von Hexan wird **3** als analytisch reines, mikrokristallines Pulver ausgefällt, abgetrennt und im Vakuum getrocknet (442 mg, 0.62 mmol, Ausbeute: 70%). Kristalle, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Überschichten einer gesättigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung mit Et<sub>2</sub>O erhalten. Die so nach 5 min entstandenen Plättchen mußten schnell aus der Mutterlauge entfernt werden, um Zersetzung zu verhindern. Schmp.: 118°C (Zers.). – UV/Vis:  $\lambda=249.4$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , P=P), 283.7 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , Aryl), 364.2 (n  $\rightarrow \pi^*$ , P=P); <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta=237.0$  (d, ArCH<sub>3</sub>P), 332.2 (d,  $^1J_{\text{PP}}=633 \text{ Hz}$ , ArP); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta=1.38$  (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.40 (s, 9H *p*-*t*Bu), 1.55 (d,  $^5J_{\text{PH}}=2.44 \text{ Hz}$ , 18H, *o*-*t*Bu), 1.60 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 1.86 (dd,  $^2J_{\text{PH}}=19.80 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{PH}}=4.87 \text{ Hz}$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 7.66 (dd,  $^4J_{\text{PH}}=1.83 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{PH}}=1.83 \text{ Hz}$ , 2H, Aryl-H), 7.70 (d,  $^4J_{\text{PH}}=5.18 \text{ Hz}$ , 2H, Aryl-H).

Eingegangen am 7. Juni 1999 [Z 13523]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3329–3331

**Stichwörter:** Dissoziationsenergien • Doppelbindungen • Kationen • Phosphor • Stickstoff

[1] Übersicht: a) H. Grützmacher, C. M. Marchand, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 287; b) D. Ohlmann, C. M. Marchand, H. Grützmacher, G. S. Chen, D. Framer, R. Glaser, A. Currao, R. Nesper, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 300; c) G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6648.

[2] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 709; b) U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 674.

[3] Übersichten: a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 367; b) M. Sanchez, M.-R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple*

- Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry (Hrsg.: M. Regitz, O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129.
- [4] Dieses Ion ist ein Analogon zu Hydraziniumionen: a) L. M. Anderson, A. S. Butler, A. S. McIntosh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1239; b) S. F. Nelsen, R. T. Landis II, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1788.
- [5] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1801.
- [6] J. R. Bews, C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 49.
- [7] a) M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 135, 73; b) E. M. Cruz, X. Lopez, M. Ayerbe, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2166.
- [8] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4597.
- [9] 3: Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ;  $a = 11.5412(2)$ ,  $b = 14.5829(3)$ ,  $c = 12.6593(1)$  Å,  $\beta = 107.69(1)^\circ$ ;  $V = 2029.84(6)$  Å $^3$ ;  $Z = 2$ , MoK $\alpha$ -Strahlung,  $2\Theta_{\max} = 41.6^\circ$ . 8822 Reflexe, davon 2248 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0919$ );  $R_1 = 0.0654$ ,  $wR_2 = 0.1855$  (basierend auf  $F^2$ ) für 259 Parameter und 1539 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Das schwach streuende Plättchen war partiell meroedrisch verzwilligt (Zwillingsgesetz:  $-1\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0\ 1$ , Verhältnis der Zwillingskomponenten: 0.7194:0.2806). Die Struktur konnte dennoch durch Direkte Methoden gelöst und gegen die volle Matrix (versus  $F^2$ ) mit SHELLXTL (Version 5.0) verfeinert werden, indem die Reflexe in der  $hkl$ -Liste den jeweiligen Zwillingskomponenten zugeordnet wurden. Wegen des ungenügenden Daten/Parameter-Verhältnisses wurden die Nichtwasserstoffatome mit eingeschränkten anisotropen Auslenkungsparametern mit Hilfe der SIMU- und ISOR-Instruktionen verfeinert. Eine *p-tBu*-Gruppe war fehlgeordnet (2 Positionen, Besetzungsfaktoren: 0.8 und 0.2) und wurde isotrop als starrer Körper verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen mit dem Riding Model oder als starre Gruppen verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-120592“ 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).
- [10] 6: Bei Raumtemperatur wird nur ein (austauschverbreitetes)  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal beobachtet; bei tiefen Temperaturen ist das *meso*-Isomer **6** die Hauptkomponente. Schmp. 186 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-60$  °C): **6**:  $\delta = -32.4$  (s); **6'**:  $\delta = -35.8$  (s). Die Struktur des *meso*-Isomers **6** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt und weist keine Besonderheiten auf (P-P: 2.216(1) Å;  $\Sigma^o(\text{P}) = 315.9$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 11.0304(4)$ ,  $b = 19.3032(10)$ ,  $c = 18.2587(8)$  Å,  $\beta = 102.003(2)^\circ$ ;  $V = 3802.7(3)$  Å $^3$ ;  $Z = 4$ . Weitere Einzelheiten können bei den Autoren erhalten werden.
- [11] M. Koenig, G. Etemand-Moghadam, C. Tachon, J. Bellan, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 425.
- [12] Für eine verwandte Studie zu  $\pi$ -Bindungsenergien in protonierten Schiff-Basen siehe: D. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 385.
- [13] a) Die Berechnung aller Strukturen und Frequenzen wurde auf dem MP2(fc)/6-31G(d,p)-Niveau mit dem Programm paket GAUSSIAN 94<sup>[13b]</sup> durchgeführt. Für diese MP2-optimierten Strukturen wurden verfeinerte Energien aus Einzelpunktberechnungen auf CCSD(T)/6-311G(2d,2p)-Niveau berechnet. Alle berechneten Energien wurden mit den unskalierten MP2-Nullpunktenergien (ZPE) korrigiert; b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [14] H. Hamaguchi, M. Tasumi, M. Yoshifuji, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 508.
- [15] a) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5303; b) Übersicht: M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 828.
- [16] a) J. Niemann, W. W. Schoeller, V. von der Gönna, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1563; b) M. Dietrich, J. Heinze, H. Fischer, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1021.

## Die Gestaltung von Hohlräumen in Supramolekülen im festen Zustand: chemisch induzierte, Ziehharmonika-ähnliche Bewegung von $\gamma$ -Zirconiumphosphat mit Polyethylenoxidverstrebungen\*\*

Giulio Alberti,\* Ernesto Brunet, Chiara Dionigi, Olga Juanes, María José de la Mata, Juan Carlos Rodríguez-Ubis und Riccardo Vivani\*

Schichtförmige Zirconiumphosphatderivate mit organischen Resten als Verstrebungen sind sehr vielversprechende Materialien, da man die Größe, Gestalt und chemische Funktion des Freiraumes zwischen den Streben durch die Wahl geeigneter organischer Reste und die Steuerung des Ausmaßes der Verstrebung im voraus festlegen kann.<sup>[1-3]</sup> Unter den verschiedenen Zirconiumphosphaten ist die  $\alpha$ -Phase hierzu weniger geeignet, da man aufgrund der Flexibilität der  $\alpha$ -Schicht üblicherweise keine Zufallsverteilung der Verstrebungen zwischen den Schichten erreichen kann und man ganz bestimmte Verstrebungen (Verstrebungen mit Basen) einsetzen muß, um eine Mikroporosität zwischen den Verstrebungen zu erhalten.<sup>[4]</sup> Dagegen ermöglichte es uns die ausgeprägte Starrheit der Lamellen von  $\gamma$ -Zirconiumphosphat ( $[\text{ZrPO}_4\{\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\gamma$ -ZrP), stabile Phasen mit geringem Anteil an Verstrebungen herzustellen, so daß die Verstrebung mit Basen auch nicht mehr nötig ist.<sup>[5]</sup> Die Verwendung von Diphosphonsäurederivaten von Krotonenthern führte zu querverstrebten Materialien, die Kationen unterscheiden können.<sup>[6]</sup>

Kürzlich wurde das Verhalten von  $\gamma$ -ZrP mit nicht starren Alkylketten als Verstrebungen untersucht. Sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen in den Hohlräumen dieser querverstrebten Materialien kam es zu Konformationsänderungen der Alkylketten und damit zu einer Ziehharmonika-ähnlichen Bewegung der Schichten.<sup>[7]</sup> Daraus folgerte man, daß eine geeignete Funktionalisierung der Verstrebungen eine chemische Steuerung dieser anisotropen Bewegung erlauben sollte.

Wir begannen mit systematischen Untersuchungen zur Synthese und zu den Eigenschaften von  $\gamma$ -ZrP mit Streben aus Polyethylenoxid unterschiedlicher Länge mit dem Ziel maßgeschneiderter supramolekularer Hohlräume zwischen den Schichten, in die nur ganz bestimmte Moleküle selektiv eingelagert werden können. Dabei stellten wir fest, daß man  $\gamma$ -ZrP-Derivate mit diesen Querverstrebungen in unterschiedlicher Dichte zwischen den Schichten mit topochemi-

[\*] Prof. Dr. G. Alberti, Dr. R. Vivani, Dr. C. Dionigi  
Dipartimento di Chimica, Università di Perugia  
Via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia (Italien)  
Fax: (+39) 75-585-5566  
E-mail: alberti@unipg.it

Prof. Dr. E. Brunet, Prof. Dr. O. Juanes, M. J. de la Mata,  
Prof. Dr. J. C. Rodríguez-Ubis  
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias C-I  
Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde in Spanien von der DGYCIT gefördert (Förder-Nr. PB95-0126 sowie Acción Integrada HI97-5) und in Italien vom MURST (Azioni Integrate MURST Italia-Spagna 1998).