

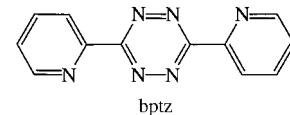
- bridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, A. A. Andrievsky, B. I. Ugrak, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6176–6179.
- [18] P. K. Kadaba, *Synthesis* **1971**, 316–317.
- [19] Neuere Übersicht: L. R. Subramanian, K.-P. Zeller, *Methods in Organic Chemistry (Houben-Weyl)* Vol. E 17a, Thieme, Stuttgart, **1997**, S. 256–308.
- [20] N. S. Zefirov, K. A. Lukin, S. F. Politanskii, M. A. Margulis, *Zh. Org. Khim.* **1987**, *23*, 1799–1800; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1987**, *23*, 1603–1604.
- [21] P. E. Eaton, K. A. Lukin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11370–11375.
- [22] a) R. Paulissen, A. J. Hubert, P. Teyssie, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1465–1466; b) Übersicht: Yu. V. Tomilov, V. A. Dokichev, U. M. Dzhemilev, O. M. Nefedov, *Usp. Khim.* **1993**, *62*, 847–886; *Russ. Chem. Rev.* **1993**, *62*, 799–838.
- [23] W. A. König, *The Practice of Enantiomer Separation by Capillary Gas Chromatography*, Hüthig, Heidelberg, **1987**.
- [24] 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. De Frees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, *Gaussian94, Rev. E.2*; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1994**.
- [25] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1987**, *37*, 785–789.
- [27] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [28] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York, **1986**.
- [29] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 128.
- [30] Rechenmethoden: Die Strukturen wurden optimiert mit dem GAUSSIAN-94-Programmpaket^[24] im Rahmen der „Dichtefunktionaltheorie“ (DFT) unter Verwendung eines nichtlokalen Gradienten-korrigierten Austausch-Korrelations-Funktional nach Becke, Lee, Yang und Parr (B3LYP)^[24–26] zusammen mit einem 6-31G(d)-Basissatz.^[28] Die Singulett-Singulett-Anregungsenergien und optischen Drehwerte der niedrigstliegenden Zustände wurden aus einer Behandlung der Einzelanregungs-Konfigurations-Wechselwirkung im vollen Valenzraum (SCI) erhalten.^[29] Die CI-Rechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE^[31] auf dem B3LYP-Niveau mit einem TZVP-Basissatz ausgeführt.^[32, 33] Die resultierenden Circulardichroismen ergaben nach Kronig-Kramers-Transformation^[34] die spezifischen Drehwerte im ORD bei den in Tabelle 1 angegebenen Wellenlängen. Da die berechneten Daten für die Gasphase gelten und die experimentellen Werte für Lösungen erhalten wurden, sind die berechneten Werte systematisch etwas zu groß. Trotzdem ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bemerkenswert gut, und dies unterstreicht die Qualität des hier verwendeten theoretischen Ansatzes.^[29]
- [31] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 3.
- [32] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [33] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [34] C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion - Applications to Organic Chemistry*, McGraw Hill Inc., New York, **1960**.
- [35] Auch wenn diese vorgeschlagene Nomenklatur zu einer Assoziation mit dem σ -aromatischen Charakter des Cyclopropanringes (siehe: D. Cremer, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7427–7454) führen mag, ist die Aromatizität keine Vorbedingung für die optische Drehung von Verbindungen wie **2**, da die spiroanellierten Cyclopropan-Untereinheiten senkrecht zueinander stehen.

Mit hoher Ausbeute verlaufende Eintopfsynthese eines paramagnetischen Nickelquadrats durch Anionentemplat-gesteuerten Selbstaufbau**

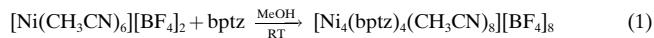
Cristian S. Campos-Fernández, Rodolphe Clérac und Kim R. Dunbar*

Die Selbstorganisation von Metallionen mit Stickstoffheterocyclus als verbrückenden Liganden ist ein Forschungsschwerpunkt in dem Bereich der supramolekularen Chemie, der sich mit Anordnungen elektronisch gekoppelter Metallzentren als Lichtsampler beschäftigt.^[1] Daß diese π -Liganden systeme elektronische Informationen auf weiter entfernte Metallzentren übertragen können, ist ausführlich beschrieben worden,^[1–4] daß sie aber auch einen Superaustausch zwischen paramagnetischen Zentren zu fördern vermögen, ist hingegen weniger bekannt. 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz) ist als Bis-Chelatligand mit seinen energetisch tiefliegenden π^* -Orbitalen als möglicher elektronischer Spacer besonders vielversprechend,^[5] wenn man die starke Kopplung bedenkt, die man zwischen den Metallzentren in $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\mu\text{-bptz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ beobachtet und die zu einem K_c -Wert von 10^{15} führt.^[5f]

Bei unseren Untersuchungen entdeckten wir eine neue Anwendung für das Molekül bptz als Verbrückungsglied bei der Bildung paramagnetischer Quadrate. Aus zwei Gründen ist bptz hierfür ideal: Es ist erstens ein starres Molekül mit je einer Bipyridin-Einheit an seinen beiden Enden zur Verbrückung von zwei Metallionen, und zweitens benötigt man zur



Koordination eines oktaedrisch koordinierten Metallzentrums zwei bptz-Liganden, wenn sie *cis* zueinander angeordnet sein sollen. Diese Bevorzugung bei der Bindungsbildung wird bei den mit hohen Ausbeuten verlaufenden Eintopfreaktionen von ungeschützten, solvatisierten Kationen $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ mit bptz in Gegenwart von Tetrafluoroborat-Ionen genutzt. Hier berichten wir über eine ungewöhnliche Bildung eines cyclischen Produkts mit hoher Ausbeute in einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ mit bptz in einem molaren Verhältnis von 1:1 [Gl. (1)].^[6]



Unabhängig vom Verhältnis bptz: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ entsteht bei diesen Reaktionen bei Raumtemperatur in MeOH eine tiefgrüne Lösung, aus der schließlich ein grüner Feststoff

[*] Prof. K. R. Dunbar, C. S. Campos-Fernández, R. Clérac
Chemistry Department, Texas A&M University
P.O. Box 30012, College Station, TX 77842–3012 (USA)
Fax: (+1) 409-845-7177
E-mail: dunbar@mail.chem.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Dr. Donald Ward für seine Hilfe bei der Verfeinerung der Röntgenstrukturdaten.

ausfällt (74 % Ausbeute). Einkristalle lassen sich daraus leicht erhalten, wenn man Toluol in eine Acetonitril-Lösung dieser Verbindung eindiffundieren läßt. Es ist bemerkenswert, daß es bei diesen Reaktionen trotz fehlender Schutzgruppen und relativ hoher Reaktantenkonzentrationen keine Hinweise auf Polymerbildung gibt. Hupp und Mitarbeiter berichteten über ähnliche Beobachtungen bei verschiedenen, auf Oktaedern basierenden molekularen Quadraten, die sie unter Rückfluß synthetisierten, wobei aus der genauen Analyse hervorgeht, daß das cyclische Oligomer das thermodynamisch stabilste Produkt ist.^[7]

Eine Röntgenstrukturanalyse dieser neuen Verbindung ergab, daß es sich um das teilweise solvatisierte molekulare Quadrat $[\text{Ni}_4(\text{bptz})_4(\text{CH}_3\text{CN})_8][\text{BF}_4]_8 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ handelt.^[8] Abbildung 1 (oben) zeigt eine ORTEP-Darstellung und

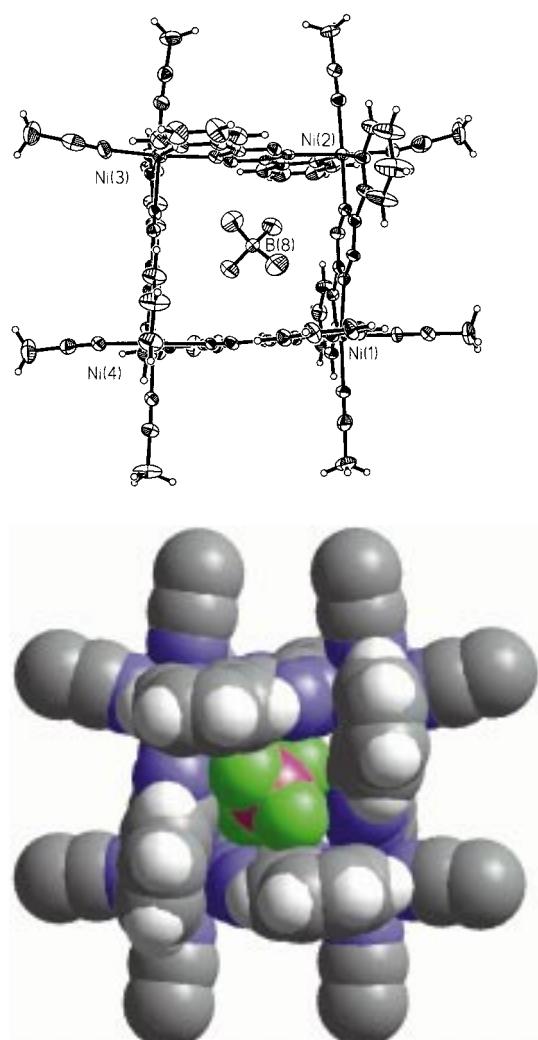


Abbildung 1. Oben: Struktur des $[\text{Ni}_4(\text{bptz})_4(\text{CH}_3\text{CN})_8]^{\pm 8}$ -Ions (ORTEP, thermische Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); unten: Kalottenmodell des Molekülkations mit dem eingeschlossenen $[\text{BF}_4]^-$ -Ion.

Abbildung 2 ein Kalottenmodell. Die Ni^{II} -Ionen sind wie erwartet oktaedrisch koordiniert, wobei vier der Koordinationsstellen von zwei verschiedenen bptz-Liganden als Chelatdonoren und die beiden anderen Positionen von CH_3CN -Molekülen besetzt sind. Der Durchmesser des Hohlraums in

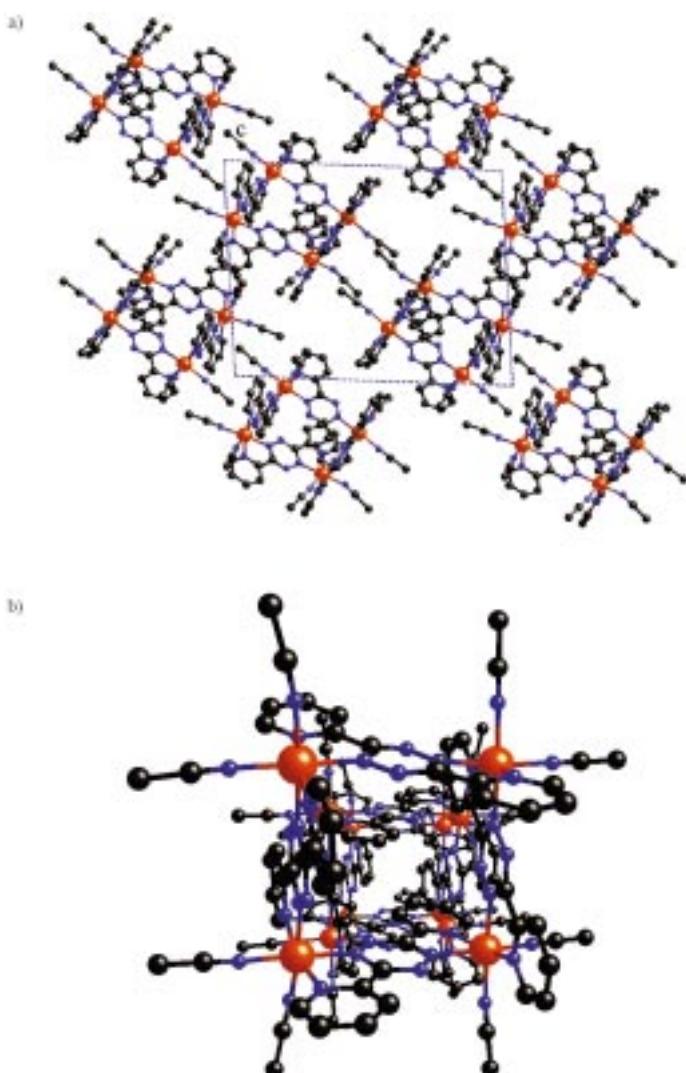


Abbildung 2. a) Packung der Ni_4 -Kationen, b) Seitenansicht der Stapel.

der Mitte des Quadrats beträgt ca. 4.6 Å und ist damit in seiner Größe ausgezeichnet geeignet zur Aufnahme eines $[\text{BF}_4]^-$ -Ions (Abbildung 1 unten). Das eingeschlossene Anion scheint eine wesentliche Rolle bei der Bildung des Produkts zu spielen, da sich die Produkte mit anderen Anionen in ihrer Farbe vom $[\text{BF}_4]^-$ -Salz unterscheiden und nicht kristallin sind. So reagiert z. B. $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{PF}_6]_2$ mit bptz in MeOH unter Bildung einer dunklen, orange-braunen Lösung, aus der sich nur Pulver isolieren lassen.

Reaktionen mit Anionen als Template sind gegenwärtig von beträchtlichem Interesse für die Selbstorganisation supramolekularer Strukturen,^[9] doch im Vergleich zu den durch Kationen unterstützten Prozessen sind sie weit weniger vorherrschend. Ein für diese Arbeit besonders bedeutsames Beispiel ist die Beschreibung der mit einem $[\text{BF}_4]^-$ -Templat ausgeführten Synthese eines $[\text{Co}_4]^{8+}$ -Käfigmoleküls, das in Lösung ein eingeschlossenes Anion enthält.^[9h] Die Autoren untermauerten mit einer Kombination aus Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie die Schlußfolgerung, daß das Anion die Bildung der tetrameren Einheit fördert.

Auf die gleiche Weise versuchten wir auch Einblick in die mögliche Rolle des Anions bei der Synthese von $[\text{Ni}_4(\text{bptz})_4(\text{CH}_3\text{CN})_8][\text{BF}_4]_8 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$.

$(CH_3CN)_8][BF_4]_8$ zu erhalten, doch das NMR-Spektrum ergab nur ein breites ^{11}B - und ein breites ^{19}F -Signal, was möglicherweise auf den Paramagnetismus des Moleküls oder aber auf den schnellen Austausch des eingeschlossenen $[BF_4]^-$ -Ions mit Ionen aus der Lösung zurückzuführen ist. Letzteres ist allerdings unwahrscheinlich, da NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen keinerlei Veränderungen in den Spektren ergaben. Der überzeugendste Beweis für die Rolle des Anions stammt aus FAB-MS-Messungen mit Lösungen von Ni-Ionen und bptz in Gegenwart verschiedener Anionen. Lösungen mit dem $[BF_4]^-$ -Ion ergaben im Spektrum einen Peakcluster, der der quadratischen Einheit entspricht, mit $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$ oder $[CF_3SO_3]^-$ beobachtet man hingegen nur dimere Einheiten. Wir werten diese Ergebnisse als einen positiven Hinweis darauf, daß das Anion als Templat bei der Selbstorganisation fungiert.

Um unser Ziel, die Synthese magnetischer Quadrate, zu erreichen, ist es wichtig, daß die Metallionen sechsfach koordiniert sind, da eine quadratisch-planare Geometrie zu „Low-spin“-Grundzuständen führt, die oft diamagnetisch sind.^[10] Messungen der magnetischen Suszeptibilität an der Ni_4 -Verbindung (Abbildung 3) ergaben, daß μ_{eff} zwischen Raum-

höherer Ordnung als Resultat der Verknüpfung der Quadrate mit linearen, zweizähnigen Brücken wie 4,4-Bipyridin oder Pyrazin oder selbst mit bis-chelatisierenden, zweizähnigen Liganden wie Bipyrimidin oder Oxalat vorstellen. Obwohl die ungepaarten Elektronen der Ni^{II} -Ionen über den bptz-Liganden magnetisch nicht miteinander wechselwirken, ist nicht ausgeschlossen, daß Metallionen mit halb besetzten Orbitalen einem Superaustausch unterliegen. Darüber hinaus könnte die Reduktion der π^* -Orbitale der bptz-Liganden, bei der bptz-Radikale entstehen, die man auch bei anderen Metallkomplexen mit bptz erhalten konnte,^[13] zu einer zusätzlichen Komplexitätsstufe in den magnetischen Eigenschaften führen.

Experimentelles

$[Ni(CH_3CN)_6][BF_4]_2$ (100 mg, 209 mmol) wurde in Methanol (10 mL) gelöst und unter Ausschluß von Sauerstoff mit bptz (47 mg, 200 mmol) umgesetzt. Innerhalb von 5 h färbte sich die Lösung langsam von Hellrot zu Dunkelgrün. Die Lösung wurde dann noch über Nacht gerührt, wobei sich ein grüner Feststoff auf dem Boden des Gefäßes absetzte. Dieses Pulver wurde unter Sauerstoffausschluß in Acetonitril gelöst und mit Toluol überschichtet; auf diese Weise entstanden innerhalb von drei Tagen Kristalle von $[Ni_4(C_{12}N_6H_8)_4(CH_3CN)_8][BF_4]_8 \cdot 4CH_3CN$ mit einer Ausbeute von 88 mg (74%).

Die magnetische Suszeptibilität wurden an einer polykristallinen Probe (18.8 mg) mit einem Quantum-Design-MPMS-2-SQUID-Magnetometer zwischen 1.7 und 300 K bei 1000 G gemessen.

Eingegangen am 8. April,

veränderte Fassung am 4. August 1999 [Z 12805]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3477–3479

Stichwörter: Koordinationschemie • Magnetische Eigenschaften • Nickel • N-Liganden • Templantsynthesen

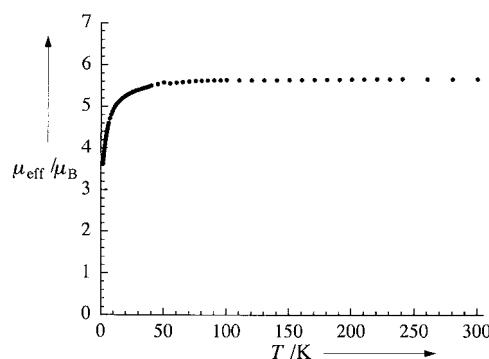


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments von $[Ni_4(bptz)_4(CH_3CN)_8][BF_4]_8 \cdot 4CH_3CN$ bei 1000 G.

temperatur und 50 K konstant $5.66\mu_B$ beträgt, was mit vier „High-spin“- Ni^{II} -Zentren ($S=1$) in Einklang ist. Die Abnahme des magnetischen Moments unterhalb 50 K kann man auf eine Nullfeldaufspaltung oder auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen ($J \approx -2$ K) zurückführen.

Das neue Ni_4 -Molekül ist als teilweise solvatisiertes molekulares Quadrat bis jetzt einmalig in seiner Art und die erste Verbindung des bptz-Liganden, die strukturell charakterisiert wurde. Nach unserer Kenntnis ist dies auch das erste molekulare Quadrat, das sich um ein eingeschlossenes Anion gebildet hat, und gehört zu den wenigen, das man aus oktaedrisch koordinierten Metallionen gewinnen konnte.^[7, 11, 12] Das einzige uns bekannte paramagnetische Beispiel auf Oktaederbasis ist ein Co^{II} -[2×2]-Gitter mit Bis(terpyridin)-artigen Liganden.^[12a] Auch fünffach koordinierte paramagnetische Cu^{II} -[2×2]-Gitter mit verbrückenden Pyrazolliganden wurden kürzlich beschrieben.^[12b] Die labilen CH_3CN -Liganden in $[Ni_4(bptz)_4(CH_3CN)_8]^{8+}$ machen diese Cluster zu idealen Bausteinen für zweidimensionale quadratische Gitter. In dieser Art kann man sich eine supramolekulare Struktur

- [1] a) V. Balzani, F. Scandola, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *8*, 1457; b) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**; c) P. N. W. Baxter in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 165; d) E. C. Constable in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 213; e) M. Fujita in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 253; f) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393.
- [2] H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic, New York, **1970**.
- [3] E. Sinn, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 313.
- [4] B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 15.
- [5] a) J. F. Geldard, F. Lions, *J. Org. Chem.* **1960**, *318*; b) F. H. Case, F. Koft, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 905; c) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1469; d) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 68; e) G. Denti, S. Campagna, L. Sabatino, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4750; f) J. Poppe, M. Moschersch, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2640; g) R. N. Warrener, A. B. B. Ferreira, A. C. Schulz, D. N. Butler, F. R. Keene, L. S. Kelso, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2485; h) W. Kaim, R. Reinhardt, J. Fiedler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2493; i) S. Roche, J. L. Yellowlees, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1429.
- [6] Analoge Reaktionen mit bptz wurden auch mit anderen solvatisierten Metallionen durchgeführt. Mit $[Co(CH_3CN)_6][PF_6]_2$ als Vorstufe erhielt man ein unerwartetes Ergebnis, nämlich die Bildung des einkernigen Komplexes $[Co(bptz)]^{2+}$ mit dem umgewandelten

Liganden 2,5-(2-Pyridyl)-1,3,4-oxadiazol (bpod).^[5a] Von diesem Molekül ist bekannt, daß es sich bei tieferen pH-Werten leicht aus bpz bilden kann, was man bei Reaktionen mit dem bpz-Liganden berücksichtigen muß.

- [7] J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 221.
- [8] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_4(\text{bpz})_4(\text{MeCN})_8][\text{BF}_4]_8 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ bei $173(2)\text{ K}$: $C_{72}\text{H}_{68}\text{N}_{36}\text{B}_8\text{F}_{32}\text{Ni}_4$, $M_r = 2366.94$, hellgrüne, rechteckige Plättchen, $0.05 \times 0.12 \times 0.25 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 14.118(3)$, $b = 17.090(3)$, $c = 21.774(4) \text{ Å}$, $\alpha = 94.87(3)$, $\beta = 91.43(3)$, $\gamma = 97.47(3)^\circ$, $V = 5186.6 \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.516 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$), $\mu = 0.831 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden mit einem Bruker-CCD-SMART-System im Bereich $4 < 2\theta < 49^\circ$ gesammelt; insgesamt 24786 gemessene Reflexe, davon 16456 unabhängige, 9444 davon mit $F_o^2 \geq 4\sigma(F_o^2)$ wurden zur Verfeinerung von 1554 Parametern bis auf $R1(wR2) = 0.0831(0.1957)$ und $\text{GOF} = 1.026$ verwendet, Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL Version 5.0). Eine ψ -Scan-Absorptionskorrektur ergab minimale und maximale Transmissionsfaktoren von 0.88 bzw. 0.96. Max. Restelektronendichte 1.18 e Å^{-3} . Fünf der acht $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen waren fehlgeordnet, darum wurden die Rechnungen mit verschiedenen Orientierungen für jedes dieser Anionen durchgeführt. Diese ausgiebige Fehlordnung ist der Grund für die leicht erhöhten R -Werte. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-117912“ 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).
- [9] a) M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2135; b) B. Hasenkopf, J. M. Lehn, B. O. Kriesel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838; c) S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vincent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283; d) J. Sánchez-Quesada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 277; e) J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2782; f) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2808; g) R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1258; h) J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C. A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1279; i) R. D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 235; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 168.
- [10] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502; c) M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Pgura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 611; d) S. B. Lee, S. Hwang, D. S. Chung, H. Yun, J. I. Hong, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 873.
- [11] a) P. M. Stricklen, E. J. Volcko, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2494; b) C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1079; c) R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4096; d) K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5404; e) S. M. Woessner, J. B. Helms, Y. Shen, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5406.
- [12] a) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842; b) K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. C. Jeffery, L. H. Rees, N. M. Harden, J. A. McCleverty, M. D. Ward, D. Gatteschi, F. Totti, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, P. C. Riedi, G. M. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 339.
- [13] M. Schwach, H. D. Hausen, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2242.

Aminophosphate als Intermediate bei der Bildung von offenen Gerüststrukturen

S. Neeraj, Srinivasan Natarajan und C. N. R. Rao*

In den letzten zehn Jahren gab es eine intensive Forschungstätigkeit auf dem Gebiet anorganischer Materialien mit offenem Grundgerüst, zum Teil motiviert durch deren mögliche Anwendungen in der Katalyse und in Sorptions- und Trennprozessen.^[1] Aluminiumsilicate und Aluminiumphosphate mit offenen Architekturen sind seit einiger Zeit bekannt, verschiedene anorganische offene Gerüststrukturen, besonders Phosphate, wurden jedoch erst vor kurzem mit einer breiten Palette von Metallen hydrothermal in Gegenwart von strukturdirezierenden Aminen synthetisiert.^[2] Trotz der Fortschritte ist man allerdings noch nicht in der Lage, die Bildung einer solchen Vielfalt offener Metallphosphat-Gerüststrukturen befriedigend zu erklären. Im Falle von Aluminiumphosphaten wird vorgeschlagen, daß lineare Ketten von eckenverknüpften Metallphosphat-Einheiten schrittweise zu Leiter-, Schicht- und dreidimensionalen Strukturen umgewandelt werden.^[3] Bei Zinnphosphaten vermutet man, daß Viererringe der Metallphosphate sich zu größeren Ringen umlagern, aus denen dann Schicht- und andere komplexe Strukturen entstehen.^[4] Die Vielfalt der Strukturen, die in einem gegebenen Metallphosphat-System gebildet werden, und zwar oft mit demselben Amin, könnte durch die geringen Energiedifferenzen zwischen ihnen oder durch kinetische Kontrolle der Reaktionen hervorgerufen werden; die genaue Rolle der Amine ist jedoch bislang nicht vollständig verstanden, es gibt lediglich einige Hypothesen.^[5] Wir halten es für sehr wichtig, zu verstehen, wie die ersten Ketten oder Schichten von Metallphosphaten gebildet werden, und untersuchten daher, ob ein stabiles Reaktionsintermediat, das im Verlauf der Hydrothermalsynthese entsteht, eine Schlüsselrolle spielt und, falls ja, ob dieses Intermediat unmittelbar zur Bildung neuartiger Metallphosphate eingesetzt werden kann.

Bei der Hydrothermalsynthese offener Metallphosphat-Gerüste isolierten wir als weitere Produkte einige Aminophosphate. Erste Experimente ergaben, daß Aminophosphate unter Hydrothermalbedingungen bei Abwesenheit zusätzlicher Phosphorsäure mit Metallionen zu offenen Metallphosphat-Gerüsten reagieren. Dies deutete darauf hin, daß Aminophosphate bei der Bildung offener Gerüststrukturen tatsächlich als Intermediate fungieren könnten. Es ist zwar bekannt, daß Aminophosphate als Nebenprodukte der Synthese von Metallphosphaten auftreten,^[6] wegen ihrer hohen Wasserlöslichkeit und da man sich zumeist auf weniger lösliche kristalline Produkten konzentriert wurden sie jedoch üblicherweise nicht beachtet. Aminophosphate können durch die Reaktion von Aminen mit Phosphorsäure unter normalen Bedingungen in einem geeigneten Lösungsmittel leicht her-

[*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, Dr. S. Natarajan, S. Neeraj
Chemistry and Physics of Materials Unit and CSIR Centre of Excellence in Chemistry
Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research
Jakkur P.O., Bangalore 560064 (Indien)
Fax: (+91) 80-846-2766
E-mail: cnrrao@jncasr.ac.in