

Liganden 2,5-(2-Pyridyl)-1,3,4-oxadiazol (bpod).<sup>[5a]</sup> 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  $173(2)$  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  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.118(3)$ ,  $b = 17.090(3)$ ,  $c = 21.774(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94.87(3)$ ,  $\beta = 91.43(3)$ ,  $\gamma = 97.47(3)^\circ$ ,  $V = 5186.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.516 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $\mu = 0.831 \text{ mm}^{-1}$ . 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  $\psi$ -Scan-Absorptionskorrektur ergab minimale und maximale Transmissionsfaktoren von 0.88 bzw. 0.96. Max. Restelektronendichte  $1.18 \text{ e \AA}^{-3}$ . 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*, 187; *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.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> 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.<sup>[3]</sup> Bei Zinnphosphaten vermutet man, daß Viererringe der Metallphosphate sich zu größeren Ringen umlagern, aus denen dann Schicht- und andere komplexe Strukturen entstehen.<sup>[4]</sup> 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.<sup>[5]</sup> 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,<sup>[6]</sup> 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

gestellt werden.<sup>[7]</sup> Wir zeigen hier, wie Aminphosphate mit Metallionen unter Bildung verschiedener Metallphosphatstrukturen reagieren, die durch Röntgen-Kristallographie an den isolierten Produkten sowie durch In-situ-NMR- und Röntgenbeugungs-Untersuchungen charakterisiert wurden.

Die Reaktion von 1,3-Diaminopropanphosphat (DAPP; Abbildung 1 a) mit Zn<sup>II</sup>-Ionen unter Hydrothermalbedingungen<sup>[8]</sup> liefert zunächst ein Zinkphosphat mit einer Leiterstruktur, die kantenverknüpfte Viererring-Metallphosphat-Einheiten enthält (Abbildung 1 b). Bemerkenswert ist, daß diese

geren Temperaturen (30 °C, 96 h).<sup>[8]</sup> Zusätzlich erhielten wir eine neue Schichtstruktur (Abbildung 1 c), wenn DAPP längere Zeit ( $\geq 96$  h) bei moderaten Temperaturen ( $\leq 85$  °C) mit Zn<sup>II</sup> umgesetzt wurde. Dies weist darauf hin, daß die Schichtstruktur aus der Leiterstruktur hervorgehen könnte.

Die Reaktion von Piperazinphosphat (PIPP) mit Zn<sup>II</sup>-Ionen unter Hydrothermalbedingungen lieferte eine neue lineare Leiterstruktur von eckenverknüpften Metallphosphat-Einheiten sowie eine neue dreidimensionale Struktur (Abbildung 2) und zwei bekannte.<sup>[10]</sup> Die Reaktion von PIPP

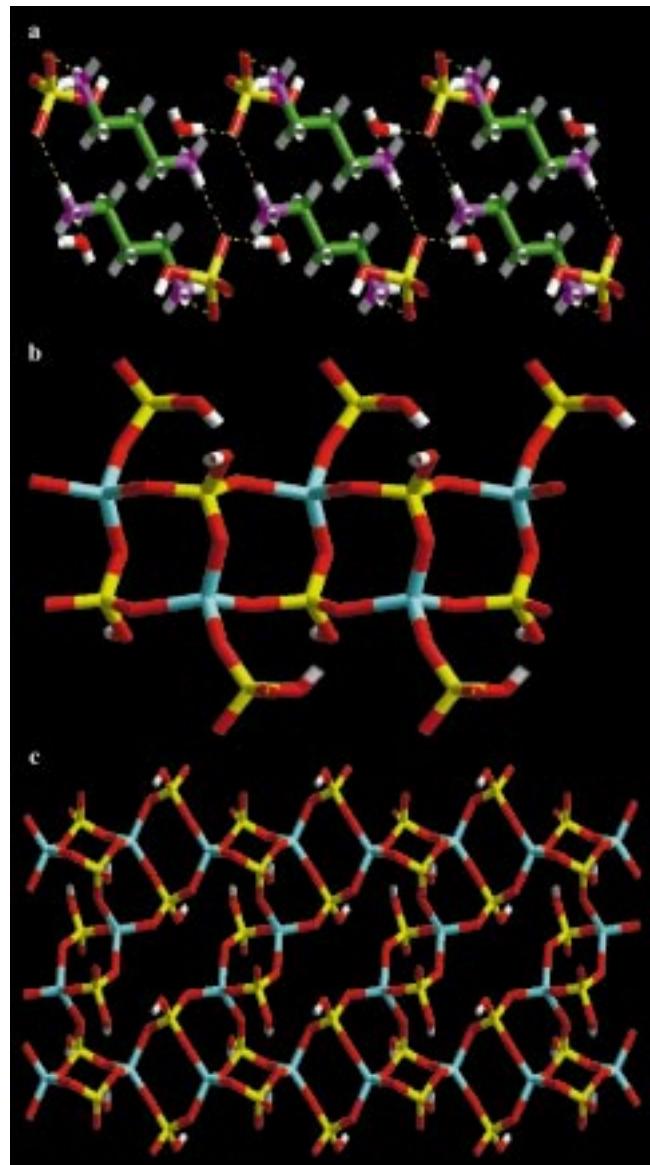


Abbildung 1. a) Die über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Struktur von Diaminopropanphosphat (DAPP) (blau: Zn, gelb: P, rot: O, grün: C, rosa: N, weiß: H). b) Die eindimensionale Zinkphosphat-Leiterstruktur, die durch Austausch der Wassermoleküle in a) durch Zn-Ionen entsteht. c) Zinkphosphat-Schichtstruktur.

Leiterstruktur auch in der konventionellen Hydrothermal-synthese mit 1,3-Diaminopropan (DAP) als strukturdirigierendem Agens gebildet wird.<sup>[9]</sup> Darüber hinaus reagiert DAPP mit Zn<sup>II</sup> zu dieser Leiterstruktur bei erheblich niedri-

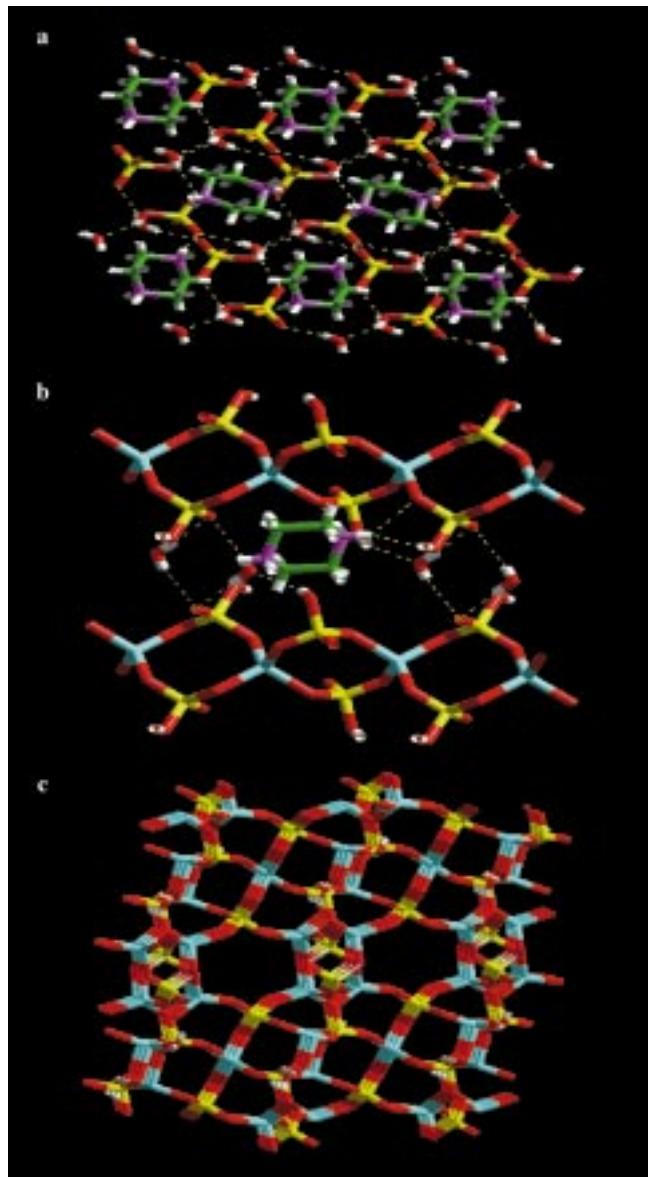


Abbildung 2. a) Die über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Struktur von Piperazinphosphats (PIPP). b) Eine eckenverknüpfte Zinkphosphat-Struktur, bei der es sich um die einfachste Kettenstruktur handelt. c) Struktur eines neuen dreidimensionalen Zinkphosphats mit offenem Grundgerüst. Diese Struktur kann aus der Kettenstruktur abgeleitet werden.

mit Zn<sup>II</sup>-Ionen bei 85 °C lieferte ebenfalls die dreidimensionalen Strukturen. In ähnlicher Weise reagierte 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanphosphat (DABCOP) mit Zn<sup>II</sup>-Ionen bei Raum-

Tabelle 1. Aus Aminphosphaten erhaltene Zinkphosphate mit offenem Grundgerüst.

Zusammensetzung	$T$ [°C] ( $t$ [h])	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	Raumgruppe	$R(F)^{[a]}$	Gerüsttyp
<b>DAPP: [dapH<sub>2</sub>][HPO<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O<sup>[b]</sup></b>		7.009(9)	16.775(8)	7.845(9)	90.00	113.78	90.00	$P_{2_1}/c$	7.8	(Abbildung 1 a)
[Zn(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][dapH <sub>2</sub> ]	150 (40), 95 (40), 50 (48), 30 (96)	5.222(0)	12.756(1)	15.674(1)	90.00	90.00	90.00	$P_{2_1}2_12_1$	2.2	Kette <sup>[9]</sup> (Abbildung 1 b)
[Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ][dapH <sub>2</sub> ]	150 (40), 85 (96)	8.614(5)	9.618(7)	17.037(8)	90.00	93.57	90.00	$P_{2_1}/c$	4.5	Schicht <sup>[c]</sup> (Abbildung 1 c)
[SnPO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [dapH <sub>2</sub> ]	180 (24), 85 (48), 50 (96)	18.096(7)	7.888(6)	9.150(7)	90.00	111.84	90.00	$C2/c$	2.6	Schicht (Abbildung 4)
[Al <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> (OH)(HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> )][dapH <sub>2</sub> ]	180 (96), 110 (300) <sup>[d]</sup>	9.177(4)	9.250(5)	13.175(4)	93.07	92.31	112.06	$P\bar{1}$	13.0	3-D <sup>[c]</sup>
<b>PIPP: [pipH<sub>2</sub>][HPO<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O<sup>[b]</sup></b>		6.425(6)	12.296(8)	11.220(8)	90.00	97.14	90.00	$P_{2_1}/n$	6.4	(Abbildung 2 a)
[Zn(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)][pipH <sub>2</sub> ]	180 (36)	8.930(6)	14.025(4)	9.310(7)	90.00	95.41	90.00	$P_{2_1}/n$	4.0	Kette <sup>[a]</sup> (Abbildung 2 b)
[Zn <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)][pipH <sub>2</sub> ]	180 (36) <sup>[e]</sup>	16.104(8)	8.256(4)	22.997(9)	90.00	104.00	90.00	$C2/c$	2.0	3-D <sup>[a]</sup> (Abbildung 2 c)
[Zn(H <sub>2</sub> O)Zn(HPO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][pipH <sub>2</sub> ]	180 (36), 85 (300)	12.075(5)	14.888(7)	11.835(8)	90.00	97.72	90.00	$C2/c$	3.0	3-D <sup>[10]</sup>
[Zn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][pipH <sub>2</sub> ]	180 (36), 85 (300)	13.388(3)	12.838 (6)	8.224(6)	90.00	94.77	90.00	$C2/c$	–	3-D (10)
<b>DABCOP: [dabcoH<sub>2</sub>][HPO<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O<sup>[b]</sup></b>		6.906(2)	9.018(4)	9.271(2)	92.21	104.51	111.76	$P\bar{1}$	3.9	–
[Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ][dabcoH <sub>2</sub> ]	150 (20), 95 (20)	9.528(4)	9.948(3)	9.996(4)	107.65	98.04	114.86	$P\bar{1}$	5.5	3-D <sup>[11]</sup>
[Zn <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][dabcoH <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	150 (20), 95 (20), 50 (48), 30 (60)	9.475(1)	9.524(9)	12.312(4)	93.73	91.044	98.70	$P\bar{1}$	6.1	3-D <sup>[11]</sup>
<b>ENP: [enH<sub>2</sub>][HPO<sub>4</sub>]<sup>[b]</sup></b>		7.507(1)	11.816(4)	8.055(4)	90.00	110.13	90.00	$P_{2_1}/c$	3.0	–
[Zn(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][enH <sub>2</sub> ]	150 (36)	5.161(1)	15.842(2)	12.027(2)	90.00	92.36	90.00	$P_{2_1}/c$	6.0	Leiter
[Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][enH <sub>2</sub> ]	150 (36), 50 (40)	16.420(2)	7.826(1)	14.640(1)	90.00	116.47	90.00	$P_{2_1}/c$	5.0	Leiter
[Zn <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> )][enH <sub>2</sub> ]	150 (36)	19.182(0)	5.036(0)	21.202(4)	90.00	103.29	90.00	$C2/c$	3.6	3-D

[a]  $R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ , mit  $F_o > 4.0 \sigma(F)$ . [b] Die Aminphosphate wurden zuerst durch die Hydrothermalsynthesen erhalten und später unter Verwendung von Amin, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O im Verhältnis 1:1:2:5 bei 110 °C in 12 h synthetisiert. [c] In dieser Studie gefundene neue Struktur. [d] Die Synthese wurde in Ethylenglycol durchgeführt. [e] Andere Zusammensetzung des Ausgangsgels.

temperatur unter Bildung der gleichen dreidimensionalen Struktur, die bei 150 °C oder durch direkte Hydrothermal-synthese erhalten worden war.<sup>[11]</sup> Die Reaktion von Ethylen-diaminphosphat (ENP) mit Zn<sup>II</sup>-Ionen bei 150 °C gab neue Leiter-, Schicht- und dreidimensionale Strukturen. Die letzteren beiden wurden auch bei Durchführung der Reaktion bei 50 °C erhalten. In Tabelle 1 sind die verschiedenen Zinkphosphate mit offenem Gerüst, die durch Reaktion von Aminphosphaten mit Zn<sup>II</sup>-Ionen bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, aufgelistet.

Die obigen Ergebnisse genügen, um die Schlüsselrolle der Aminphosphate bei der Bildung von Phosphaten mit offenen Gerüststrukturen zu belegen. Darüber hinaus besteht eine große Ähnlichkeit zwischen den Strukturen von DAPP (Abbildung 1 a) und der Zinkphosphat-Leiterstruktur (Abbildung 1 b). Die erste besteht aus einem durch Wasserstoffbrücken gebildeten Netz mit Wassermolekülen und ähnelt den locker über Wasserstoffbrücken gebundenen Strukturen, die bei der Synthese von Aluminiumsilicaten auftreten.<sup>[12]</sup> Der Bildungsmechanismus des zunächst entstehenden Leiterphosphates kann als Austausch der Wassermoleküle im Aminphosphat durch Zn<sup>II</sup>-Ionen verstanden werden (Abbildung 3).

Um weiter zu erhärten, daß die Aminphosphate leicht mit Metallionen reagieren, verfolgten wir die Reaktion zwischen DAPP und Zn<sup>II</sup>-Ionen bei 85 °C in einem wässrigen Medium durch In-situ-<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie. Die Intensität des Aminphosphat-Signals ( $\delta = 0.056$ ) nimmt bei dieser Reaktion ab, während die des Signals einer Zinkphosphat-Vorstufe<sup>[13]</sup> bei  $\delta = 3.82$  zunimmt (Abbildung 4). Nach einiger Zeit nimmt die Signalintensität der Phosphat-Vorstufe aufgrund der Bildung komplexerer Phosphate mit offenem Gerüst ab.

Das deutet darauf hin, daß das nicht identifizierte Intermediat, das kürzlich in situ mit energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) bei der Bildung des Galliumphosphates ULM-5 beobachtet wurde,<sup>[14]</sup> ein Aminphosphat sein könnte. Es wird berichtet, daß Erhitzen des Intermediates mit Galliumsalzen das Galliumphosphat gab.<sup>[14]</sup> Unsere zeitabhängigen XRD-Studien<sup>[13]</sup> der DAPP-Zn<sup>II</sup>-Reaktion stützen diese Vermutung (siehe Einschub in Abbildung 4).

Um die Allgemeingültigkeit der Aminphosphat-Route zu offenen Gerüststrukturen zu zeigen, führten wir die Reaktion von DAPP mit Zinn(II)-oxalat durch und erhielten die in Abbildung 5 dargestellte Schichtstruktur. Diese wird schon bei Temperaturen von 50 °C gebildet (siehe Tabelle 1). Die Reaktion von DAPP mit Co<sup>II</sup>- und Al<sup>III</sup>-Ionen lieferte ein neues dreidimensionales Cobaltaluminiumphosphat, das zu einer vor kurzem beschriebenen Materialfamilie gehört.<sup>[15]</sup>

Die vorgestellte Studie zeigt, daß offene Metallphosphat-Grundgerüste durch Umsetzung von Aminphosphaten mit Metallionen unter relativ milden Bedingungen gebildet werden können und daß Aminphosphate Intermediate bei der Hydrothermalsynthese sind. Die Aminphosphate bilden zuerst Ketten- oder Leiterstrukturen, aus denen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur komplexere Strukturen entstehen.

Eingegangen am 1. Juni 1999 [Z13497]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3480–3483

**Stichwörter:** Hydrothermalsynthesen · Phosphor · Zink · Zinn

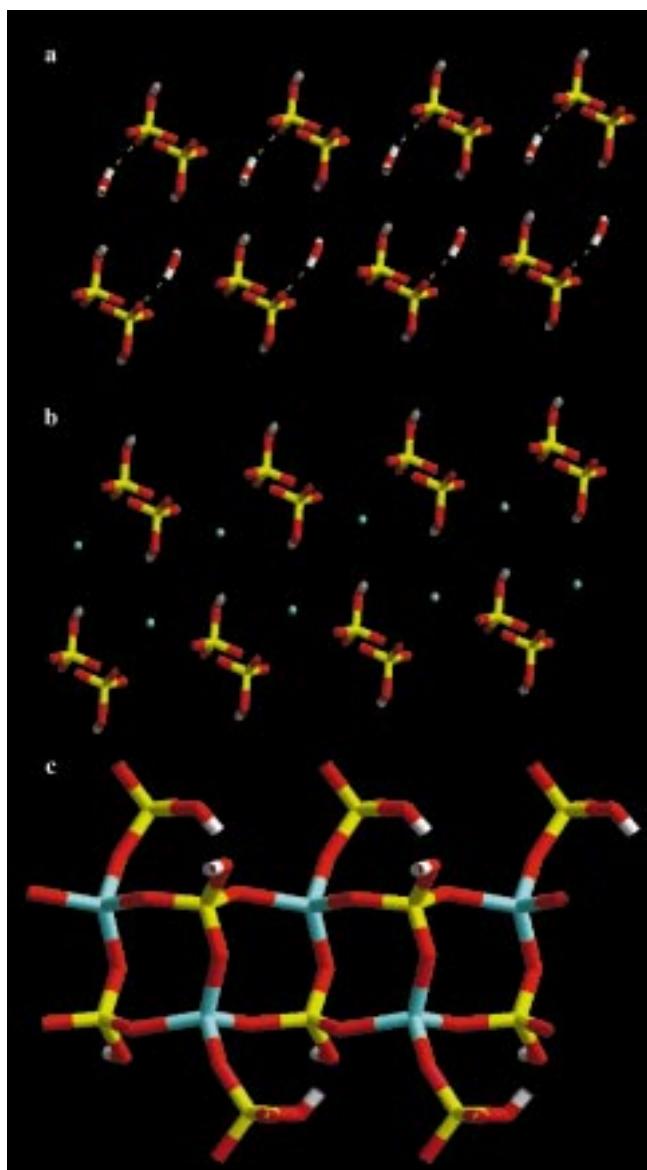


Abbildung 3. a) Anordnung von durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpftem DAPP (die Aminmoleküle wurden der besseren Überschaubarkeit wegen weggelassen). b) Schematische Darstellung des Austauschs von Wassermolekülen durch Zn<sup>2+</sup>-Ionen. c) Kantenverknüpfte Zinkphosphat-Leiterstruktur.

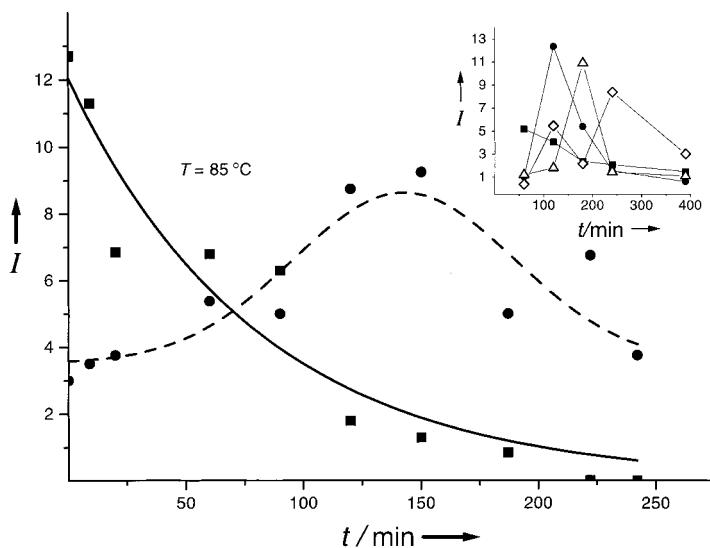


Abbildung 4. Auftragung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signalintensität  $I$  (willkürliche Einheiten) von DAPP (—) und der Zinkphosphat-Vorstufe (---) gegen die Reaktionsdauer. Der Einschub zeigt die Veränderung der relativen Intensitäten (willkürliche Einheiten) der Kleinwinkel-Reflexe im XRD-Muster für das Aminphosphat und für die Produkte seiner Reaktion mit Zn<sup>2+</sup>-Ionen (■: Aminphosphat, ●: Vorstufe, △: (kantenverknüpftes) Kettenphosphat, ◇: Schichtphosphat).

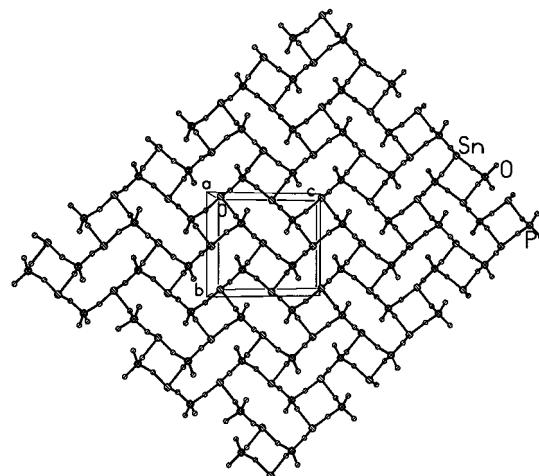


Abbildung 5. Durch die Reaktion von DAPP mit Zinn(II)-oxalat bei Raumtemperatur gebildete Zinn(II)-phosphat-Schichtstruktur.

- [1] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 913; J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1557.  
[2] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292.  
[3] S. Oliver, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 48; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 46; S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2391.  
[4] S. Ayyappan, X. Bu, A. K. Cheetham, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1998**, 2181.  
[5] G. Ferey, *C. R. Acad. Sci. Paris, Series II*, **1998**, *1*.  
[6] S. Oliver, A. J. Lough, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5021, zit. Lit.  
[7] S. M. Golubev, Y. D. Kondrashev, *Zh. Strukt. Khim.* **1984**, *25*, 471; M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *43*, 1894; S. Kamoun, A. Jouini, A. Daoud, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 117; S. Kamoun, A. Jouini, A. Daoud, A. Durif, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 133; D. Riou, T. Loiseau, G. Ferey, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1237.  
[8] In einer typischen Synthese wurde zu einer gerührten Aufschämmung von 0.5 mmol ZnO in 100 mmol Wasser 1 mmol HCl (35proz.) gegeben. Die Mischung wurde einige Minuten gerührt, dann wurden 2.7 mmol Aminphosphat (z.B. DAPP) zugesetzt, und die Mischung wurde 30 min gerührt. Die homogenisierte Mischung wurde in einen teflonausgekleideten 23-mL-Parr-Autoklaven eingeschlossen und für eine bestimmte Zeit auf die vorgegebene Temperatur aufgeheizt (siehe Tabelle 1). Das kristalline Produkt wurde abfiltriert; die Kristallstrukturanalyse wurde mit einem Siemens-SMART-Röntgendiffraktometer mit einem CCD-Detektor durchgeführt.  
[9] W. T. A. Harrison, Z. Bircsak, L. Hannoman, Z. Zhang, *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 93.  
[10] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1745.  
[11] W. T. A. Harrison, T. E. Martin, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 175.  
[12] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756; R. E. Morris, S. J. Weigel, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 309; R. J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3133.

- [13] Die Reaktion des Aminphosphats mit  $Zn^{II}$  führt bei allen Temperaturen zuerst zu einem feinteiligen Zinkphosphat mit offenem Gerüst mit einer Kleinwinkel-XRD-Linie  $d_{hkl}$  bei 11.8 Å. Zeitabhängige XRD-Studien ergaben, daß die Kleinwinkellinie der Vorstufe in der Intensität abnimmt, wenn die charakteristischen Reflexe der Leiter-, Schicht- und dreidimensionalen Strukturen zu erscheinen beginnen. Die wäßrige Dispersion des feinteiligen Materials zeigt ein  $^{31}P$ -NMR-Signal ( $\delta = 3.82$ ), dessen Intensität zunächst mit der Zeit ansteigt und dann aufgrund der Bildung einer kantenverknüpften Leiter- oder Schichtstruktur abnimmt. Wir halten das zuerst gebildete Phosphatmaterial für die Vorstufe, da es bei weiterer Reaktion oder mit der Zeit die komplexeren Leiter-, Schicht- oder dreidimensionalen Strukturen gibt. Vermutlich handelt es sich bei der Vorstufe um ein eckenverknüpftes lineares Leiterphosphat, das wir aus einigen Reaktionen der Aminphosphate isoliert haben. Dem entspricht das  $Zn:P$ -Verhältnis von 1:1 in der Phosphatvorstufe (im Unterschied zu den kantenverknüpften Leiterphosphaten, in denen es 1:2 beträgt).
- [14] R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1002.
- [15] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature* **1997**, *388*, 735; X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, *278*, 2080.

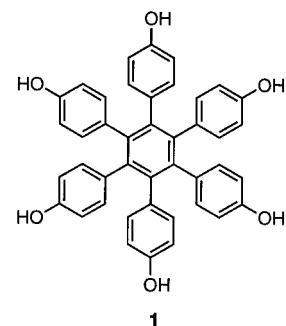
## Selbstanordnung eines radial funktionalisierten hexagonalen Moleküls: Hexakis(4-hydroxyphenyl)benzol<sup>\*\*</sup>

Kenji Kobayashi,\* Toshiaki Shirasaka, Azumi Sato, Ernst Horn und Naomichi Furukawa

Supramolekulare Konzepte zur Selbstanordnung molekularer Feststoffe bauen in vorhersagbarer Weise auf gerichteten und komplementären nichtkovalenten Wechselwirkungen auf.<sup>[1]</sup> Besondere Aufmerksamkeit richtete sich in letzter Zeit auf das rationale Design von mikroporösen Feststoffen mit spezifischen Eigenschaften, etwa selektive Adsorption<sup>[2]</sup> und katalytische Aktivität.<sup>[3]</sup> Allerdings führt die Bildung von wasserstoffverbrückten Netzwerken mit großen Hohlräumen oft zur Selbstdurchdringung, wodurch die Leerräume in der anfänglichen Wirtstruktur ausgefüllt werden.<sup>[4]</sup> Die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten in trigonale Moleküle<sup>[5, 6]</sup> und die Verwendung rigider hexagonaler Makrocyclen<sup>[7]</sup> mit mehrfachen Wasserstoffbrücken-Bindungsstellen sind potentielle Methoden zur Vermeidung selbstdurchdringender Netzwerke. Kürzlich haben Aoyama und wir aromatische Triaden mit orthogonalen Resorcinresten für die Präorganisation von Wirtmolekülen beschrieben.<sup>[8]</sup> Hochsymmetrische Hexaarylbenzolderivate<sup>[9]</sup> können verschiedenartige, multifunktionelle radiale Substituenten tragen und

eine bezüglich der Kerngruppe orthogonale Anordnung der radialen Substituenten aufweisen.<sup>[10, 11]</sup> Wir berichten hier über die porösen, zweidimensionalen und wasserstoffverbrückten Netzwerke von Hexakis(4-hydroxyphenyl)benzol **1**; die Topologie dieser Netzwerkstrukturen ist flexibel und hängt vom Gastmolekül ab.

Die Wirtverbindung **1** wurde durch die  $[Co_2(CO)_8]$ -katalysierte Cyclotrimerisierung<sup>[9]</sup> von Bis(4-methoxyphenyl)acetylen (81 % Ausbeute) und Abspaltung der Schutzgruppen des erhaltenen Hexakis(4-methoxyphenyl)benzols **2** mit  $Br_3$  (92 % Ausbeute) hergestellt. Umkristallisieren von **1** aus verschiedenen Lösungsmitteln



lieferte Einschluß-Cokristalle, deren Zusammensetzung durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie in  $CD_3OD$  bestimmt wurde: **1**·3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub> aus einem Gemisch aus Benzoësäuremethylester und Benzol; **1**·3CH<sub>3</sub>COOEt aus einem Gemisch aus Essigester und Hexan; **1**·4Et<sub>2</sub>O und **1**·CH<sub>3</sub>COOEt im Verhältnis 4:1 aus dem Gemisch aus Essigester mit Diethylether; **1**·4DMF aus einem Gemisch aus Essigester, Diethylether und DMF. Dies bedeutet, daß **1** im Festkörper die polareren Gäste bevorzugt einschließt. Die Kristallstrukturen von **1**·4Et<sub>2</sub>O und **1**·4DMF (**3** bzw. **4**) wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1).<sup>[12]</sup>

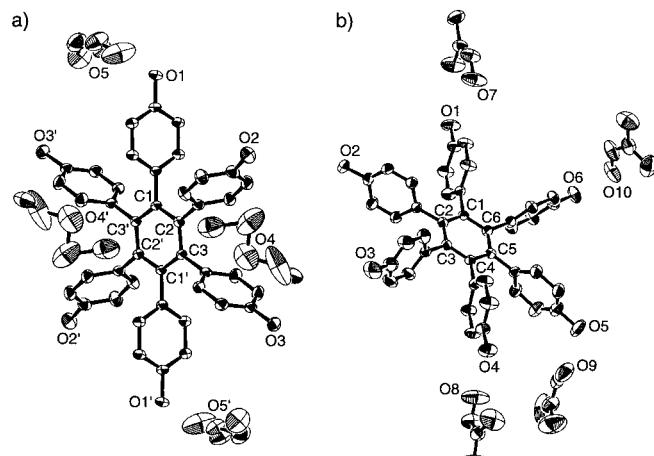


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen (thermische Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit) von a) **3** und b) **4**. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Molekülstruktur von **3** enthält ein Symmetriezentrum (Abbildung 1a). Zwei der vier eingeschlossenen Diethylethermoleküle sind über Wasserstoffbrücken an die Hydroxygruppen HO1 von **1** gebunden ( $O1 \cdots O5 = 2.69 \text{ \AA}$ ). Die anderen beiden Diethylethermoleküle wechselwirken mit dem aromatischen Kern von **1**, wobei der Abstand zwischen der Methylgruppe etwa 3.6 Å beträgt. Die Diederwinkel zwischen den Phenolringen und dem aromatischen Kern bei C1–C3 betragen 102.8, 68.2 bzw. 96.7°.

[\*] Dr. K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, Prof. Dr. N. Furukawa  
Department of Chemistry and Tsukuba Advanced Research Alliance Center  
University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571 (Japan)  
Fax: (+81) 298-53-6503  
E-mail: kenjinor@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Prof. Dr. E. Horn  
Department of Chemistry, Rikkyo University  
Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Kurata-Stipendium und durch die Universität von Tsukuba gefördert.