

H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 695–697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 696–697.

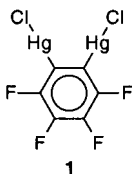
- [17] A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435–435.  
 [18] D. J. Watkin, R. J. Carruthers, P. Betteridge, *Crystals*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, **1985**.  
 [19] J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1979**, 35, 698–699.

## Dekoration von Mikroporen mit zweizähligen Lewis-Säuren: spontane Selbstorganisation von 1,2-Bis(chlormercurio)tetrafluorbenzol\*\*

Martin Tschinkl, Annette Schier, Jürgen Riede und François P. Gabbaï\*

Professor Hubert Schmidbaur zum 65. Geburtstag gewidmet

Mehrzählige Lewis-Säuren bilden eine rasch anwachsende Verbindungsklasse, die aus einfach aufgebauten Verbindungen<sup>[1–8]</sup> sowie aus komplizierter zusammengesetzten Makrocyclen<sup>[9–11]</sup> besteht. Diese Verbindungsklasse hat große Bedeutung auf mehreren Gebieten der Chemie, darunter die Aktivierung organischer Reaktionen<sup>[1]</sup> und die organometallische Katalyse<sup>[2]</sup> sowie die molekulare<sup>[3,5–10]</sup> und Anionen-Erkennung.<sup>[6–11]</sup> Wir planen, vielzählige Lewis-saure Funktionalitäten in supramolekulare, nanoporöse Strukturen<sup>[12]</sup> einzubauen, um so eine maßgeschneiderte Entwicklung von neuartigen Materialien zu ermöglichen, die sich durch eine ungewöhnliche Affinität gegenüber Gastmolekülen<sup>[13]</sup> oder durch katalytische Aktivität<sup>[14]</sup> auszeichnen. Wir berichten hier, daß sich die starre bifunktionelle Lewis-Säure 1,2-Bis(chlormercurio)tetrafluorbenzol<sup>[15]</sup> **1** zum Aufbau eines mikroporösen Feststoffs mit inwendigen Lewis-sauren Zentren eignet. Dabei bleibt die Zweizähligkeit der Lewis-Säure **1** erhalten. Ferner berichten wir, daß sich die Gastmoleküle des Wirtgitters austauschen lassen. Diese Arbeit ist Teil unseres gegenwärtigen Forschungsinteresses an der Strukturchemie bifunktioneller Lewis-Säuren als Bausteine für supramolekulare Strukturen.<sup>[16]</sup>



[\*] Prof. F. P. Gabbaï, Dipl.-Chem. M. Tschinkl  
 Department of Chemistry  
 Texas A&M University  
 College Station, TX 77843-3255 (USA)  
 Fax: (+1) 409-845-4719  
 E-mail: gabbaï@mail.chem.tamu.edu

Dr. A. Schier, J. Riede  
 Anorganisch-chemisches Institut  
 Technische Universität München  
 D-85747 Garching

[\*\*] Wir danken dem Department of Chemistry der Texas A&M University und dem Lehrstuhl von Prof. H. Schmidbaur an der TU München für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Diese Arbeit wurde vom Freistaat Bayern/Technische Universität München und dem DAAD (Promotionsstipendium für M.T.) finanziell unterstützt.

Durch langsames Verdampfen des Solvens einer DMSO-Lösung von **1** erhält man Kristalle der Zusammensetzung  $\mathbf{1} \cdot (\text{DMSO})_3 \mathbf{2}$ .<sup>[17]</sup> Im IR-Spektrum dieser neuen Verbindung **2** erkennt man eine nicht aufgelöste breite Absorption im Frequenzbereich der S=O-Streckschwingung, was auf das Vorliegen chemisch nichtäquivalenter DMSO-Moleküle hindeutet.<sup>[17]</sup> Diese Annahme wird durch das <sup>13</sup>C-Festkörper-MAS-NMR-Spektrum bestätigt, das zwei Signale für die Methylgruppen enthält.<sup>[17]</sup>

Der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[18]</sup> nach besteht die asymmetrische Einheit von **2** aus einem Molekül  $\mathbf{1} \cdot (\mu_2\text{-DMSO})_2$  und einem nichtkoordinierenden DMSO-Molekül (Abbildung 1). Jedes der koordinierenden DMSO-Moleküle

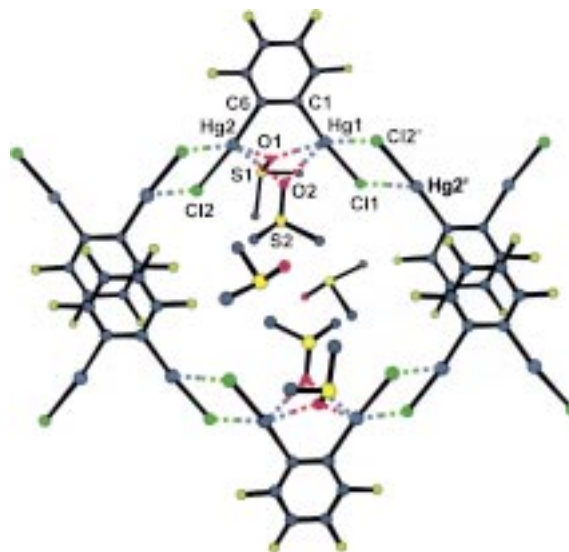


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell von **2**. Die Hg...Cl- und  $\pi$ - $\pi$ -Kontakte werden in dieser Darstellung deutlich. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Hg(1)–C(1) 2.063(7), Hg(1)–Cl(1) 2.315(2), Hg(1)–O(1) 2.689(6), Hg(1)–O(2) 2.785(5), Hg(2)–C(6) 2.050(6), Hg(2)–Cl(2) 2.319(2), Hg(2)–O(1) 2.623(5), Hg(2)–O(2) 2.686(5), S(1)–O(1) 1.497(6), S(2)–O(2) 1.52(2); C(1)–Hg(1)–Cl(1) 173.6(2), C(1)–Hg(1)–O(1) 89.9(2), Cl(1)–Hg(1)–O(1) 94.67(13), C(1)–Hg(1)–O(2) 87.2(2), Cl(1)–Hg(1)–O(2) 98.28(11), O(1)–Hg(1)–O(2) 73.6(2), C(6)–Hg(2)–Cl(2) 174.9(2), C(6)–Hg(2)–O(1) 91.6(2), Cl(2)–Hg(2)–O(1) 91.10(13), C(6)–Hg(2)–O(2) 89.3(2), Cl(2)–Hg(2)–O(2) 95.53(11).

wird durch die zweizählige Lewis-Säure chelatisiert. Die resultierenden Hg–O-Bindungslängen (im Mittel 2.70 Å) sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Sauerstoff (1.54 Å)<sup>[19]</sup> und Quecksilber (1.73–2.00 Å).<sup>[20]</sup> Sie sind damit ähnlich lang wie die Hg–O-Abstände von 2.793 und 2.804 Å im DMSO-Chelat-Komplex 1,8-Bis(chlormercurio)-naphthalin  $\cdot (\mu_2\text{-DMSO})$ .<sup>[4]</sup>

Bei einer Untersuchung der Zellpackung erkennt man die Bildung unendlicher, zweidimensionaler Lagen. Der Zusammenhalt innerhalb dieser Lagen kommt durch zwei verschiedene Typen von Wechselwirkungen zustande: Entlang der y-Achse wird die Bildung von Ketten deutlich, in denen einzelne Moleküle von **1** über Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Brücken miteinander verbunden sind (Hg(1)–Cl(2') 3.261, Hg(2')–Cl(1) 3.555 Å; van-der-Waals-Radius von Cl: 1.58–1.78 Å<sup>[19]</sup>). Dieses Strukturmotiv findet sich häufig in den Festkörperstrukturen von Organoquecksilberhalogeniden.<sup>[21]</sup> Diese Ketten sind parallel

und treten miteinander über  $\pi$ - $\pi$ -Kontakte (3.54 Å) benachbarter Paare von Phenylenringen in Wechselwirkung.<sup>[22]</sup> In diesen Paaren sind die polaren Moleküle von **1** leicht versetzt<sup>[23]</sup> und antiparallel zueinander angeordnet, wie es auch bei anderen 1,2-disubstituierten Tetrafluorbenzol-Derivaten beobachtet wird.<sup>[24, 25]</sup> Im Kristall sind nachfolgende Lagen parallel und bilden eine Schichtstruktur. Der kürzeste Abstand zwischen den Schichten beträgt 3.166 Å und befindet sich zwischen den Fluoratomen in 3- und 4-Position benachbarter Monomere verschiedener Schichten. Insgesamt resultiert aus dieser Anordnung die Bildung von Kanälen entlang der  $x$ -Achse (Abbildung 2). Der Querschnitt der Kanäle entspricht annähernd einem Parallelogramm, dessen Diagonalen 10 und 7 Å lang sind.

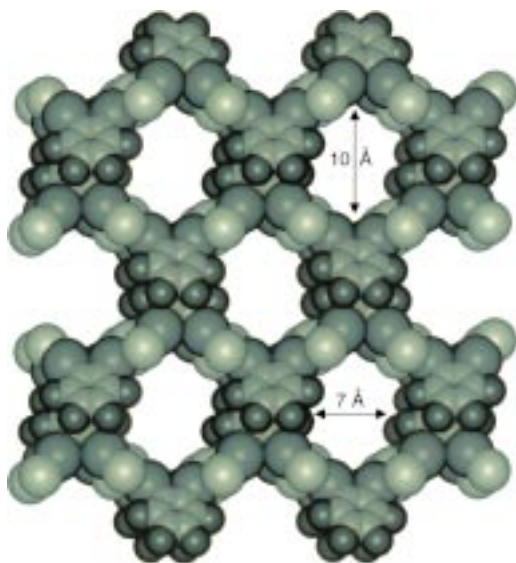
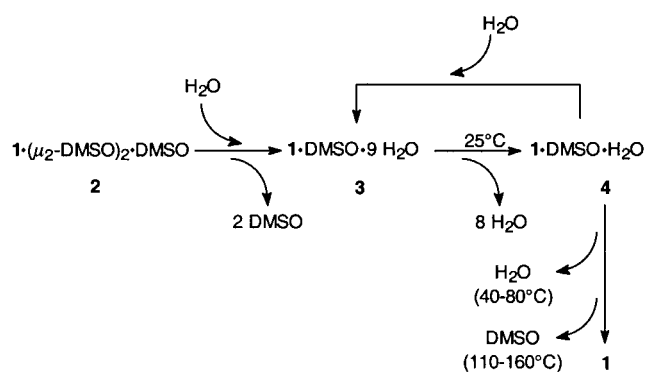


Abbildung 2. Kalottenmodell des Gitters von **2**. DMSO-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Sowohl **1** als auch **2** sind unlöslich in Wasser. Einkristalle von **2** werden in Wasser jedoch rasch trüb. Die getrübbten Kristalle **3** können isoliert und von anhaftendem Oberflächenwasser befreit werden. Eine gravimetrische Analyse ergab, daß **3** bei Raumtemperatur einen Gewichtsverlust von 17.0 ( $\pm 0.5$ )% erleidet und in **4** übergeht, das durch Elementaranalyse sowie IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als  $1 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  identifiziert wurde (Schema 1).<sup>[26]</sup> Wird dieses Experiment in  $\text{D}_2\text{O}$  durchgeführt, so erkennt man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung das Signal von DMSO, dessen Intensität zwei Molekülen DMSO entspricht (Natrium-3-(trimethylsilyl)-1-propansulfonat (TSP) als interner Standard); das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum beweist die Abwesenheit von gelöstem **1**. Schließlich beobachtet man einen Gewichtsverlust von 16.5 ( $\pm 0.5$ )% für den Übergang  $2 \rightarrow 4$ , wodurch der Verlust von zwei Äquivalenten DMSO und die Aufnahme von einem Äquivalent Wasser bestätigt werden.

Aus diesen und den oben genannten Daten geht hervor, daß beim Eintauchen von **2** in Wasser zwei DMSO- durch neun Wasser-Moleküle ersetzt werden und auf diese Weise **3** entsteht (Schema 1). Nimmt man **3** aus der wäßrigen Lösung heraus, desorbiert spontan ein Teil des aufgenommenen



Schema 1. Beim Eintauchen in Wasser geht **2** in **3** über. Bei 25 °C an Luft verliert **3** Wasser, und es entsteht **4**. **4** ergibt durch Zugabe von Wasser wieder **3** oder durch Erwärmen **1**.

Wassers unter Bildung von **4**. Dieser Hydratisierungs-Dehydratisierungs-Vorgang ist reversibel, so daß **3** regeneriert werden kann, indem man **4** wieder in Wasser eintaucht. Unter der Annahme, daß die Poren mit flüssigem Wasser gesättigt sind, berechnet sich das effektive Porenvolumen von **4** zu  $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von **4** läßt eine hohe Kristallinität erkennen, weist aber auch auf deutliche strukturelle Veränderungen beim Übergang von **2** nach **4** hin.<sup>[27]</sup> Wie eine Thermogravimetrie-Analyse (TGA) von **4** zeigt, verliert die Verbindung zwischen 40 und 80 °C stufenweise Wasser und zwischen 110 und 160 °C DMSO, wobei sie bei 143–144 °C schmilzt. Momentan arbeiten wir an einer Charakterisierung von **4** durch Röntgen-pulverdiffraktometrische Methoden.

Eingegangen am 7. Juni 1999 [Z13522]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3547–3549

**Stichwörter:** Lewis-Säuren • Mikroporosität • Quecksilber • Supramolekulare Chemie

- [1] a) T. Ooi, T. Miura, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2524–2526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2347–2349; b) T. Ooi, N. Asao, K. Maruoka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1998**, 56, 377–385.
- [2] L. Jia, X. Yang, C. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, 13, 3755–3757.
- [3] J. D. Wuest, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 32, 81–89.
- [4] H. Schmidbaur, H.-J. Öller, D. L. Wilkinson, B. Huber, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 31–36.
- [5] a) F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede, M. J. Hynes, *Chem. Commun.* **1998**, 897–898; b) K. Nozaki, M. Yoshida, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2043–2052; c) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2179–2183.
- [6] J. D. Wuest, B. Zacharie, *Organometallics* **1985**, 4, 410–411.
- [7] a) V. C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3244–3245; b) W. Uhl, F. Hannemann, W. Saak, R. Warchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921–926; c) M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5706–5711; d) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5027–5032.
- [8] R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schurmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1998**, 17, 5858–5866.
- [9] M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, P. J. Squattrito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6294–6301.
- [10] M. F. Hawthorne, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 267–276.
- [11] A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, A. N. Gavrilova, L. N. Saitkulova, E. S. Shubina, L. M. Epstein, G. G. Furin, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 508, 271–273.

- [12] Für weitere nanoporöse Netzwerke mit freien Lewis-sauren Zentren siehe: a) T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651–1657; b) H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2186–2187.
- [13] a) H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1490–1493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1405–1408; b) H. Gudbjartson, K. Biradha, K. M. Poirier, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2599–2600; c) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 190–193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 140–143; d) C. J. Kepert, D. Heseck, P. D. Beer, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3335–3337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3158–3160; e) K. Biradha, D. Dennis, V. A. MacKinnon, C. V. K. Sharma, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11894–11903; f) L. R. MacGillivray, R. H. Groeneman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2676–2677; g) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737–2738; h) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–705; i) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600–11601.
- [14] T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8539–8540; b) K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hayashida, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4117–4122; c) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [15] Über die Wirt-Gast-Chemie von **1** in Lösung wurde kürzlich berichtet: M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **1999**, *18*, 1747–1753.
- [16] F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 646–648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 622–624.
- [17] Analytische Daten von **2**: Schmp. 133–134 °C. Elementaranalyse: ber. für  $C_{12}H_{18}Cl_2F_4Hg_2O_3S_3$ : C 16.85, H 2.11; gef.: C 16.69, H 2.10. IR (KBr): 3401, 2998, 2917, 1617, 1590, 1473, 1414, 1310, 1283, 1076, 1020, 999, 951, 897, 810, 762, 706  $cm^{-1}$ .  $^{13}C$ -CP/MAS-NMR:  $\delta$  = 41.8, 41.1.
- [18] Kristallstrukturanalyse von **2**:  $C_{12}H_{18}Cl_2F_4Hg_2O_3S_3$ ,  $M_r$  = 854.52, monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  = 8.149(1),  $b$  = 14.245(1),  $c$  = 19.214(1) Å,  $\beta$  = 96.90(1)°,  $V$  = 2214.3(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{ber.}$  = 2.563 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1568, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71069 Å),  $T$  = –82 °C. Die Daten wurden für Lorentz-, Polarisations- und Absorptions-Effekte korrigiert (DIFABS). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXTL-PLUS, SHELXL-93). Von 4794 gemessenen Reflexen wurden 4512 zur Verfeinerung herangezogen. Die thermische Bewegung aller Wasserstoffatome wurde anisotrop behandelt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie berechnet und nach dem Reitermodell verfeinert mit  $U_{iso}$  = 1.5  $U_{eq}$  des entsprechenden C-Atoms. Die Struktur konvertierte für 235 verfeinerte Parameter zu  $R1$  = 0.0347 und  $wR2$  = 0.0887. Max./min. Restelektronendichte 1.427/–2.291 e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-124679“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [19] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 274–279.
- [20] J. Canty, G. B. Deacon, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L225–L227.
- [21] R. G. Gerr, M. Y. Antipin, N. G. Furmanova, Yu. T. Struchkov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1979**, *24*, 543–546.
- [22] Dies ist der normale Abstand zwischen den aromatischen Ebenen jeweils benachbarter Phenylenringe.
- [23] W. L. Jorgesen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4774.
- [24] D. S. Brown, T. K. Mistry, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 207–210.
- [25] R. E. Cobble, R. A. Copes, F. W. B. Einstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 2914–2916.
- [26] Analytische Daten von **4**: Schmp. 143–144 °C. Elementaranalyse: ber. für  $C_8H_8Cl_2F_4Hg_2O_3S$ : C 13.70, H 1.14, S 4.57; gef.: C 13.90, H 0.90, S 4.56. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3570, 3443, 1617, 1590, 1477, 1415, 1310, 1288, 1084, 1079, 1047, 1026, 1002, 952, 898, 817, 763  $cm^{-1}$ .
- [27] Röntgenpulverdiffraktometrie(XRPD)-Daten von **4**:  $d$ -Abstände [Å] ( $I/I_0$ ): 10.85 (100), 6.26 (86.8), 4.57 (64.72), 4.20 (52.46), 3.91 (41.85), 3.36 (28.00), 3.27 (83.92), 3.22 (21.76), 3.16 (25.95), 2.97 (27.25), 2.93 (23.68), 2.63 (22.47), 2.57 (26.51), 2.39 (26.03). Simulierte XRPD-Daten für **2** (nur die intensivsten Peaks sind zum besseren Vergleich angegeben):  $d$ -Abstände [Å] ( $I/I_0$ ): 11.41 (57.48), 9.54 (92.87), 8.09 (100), 6.84 (71.73), 6.57 (15.97), 5.83 (53.45), 5.81 (44.38), 4.98 (33.54), 4.05 (22.68), 3.90 (16.25), 3.80 (17.24), 3.73 (20.69), 3.69 (33.31), 3.54 (31.58), 3.50 (19.89), 3.29 (28.99), 3.04 (20.70).