

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

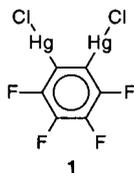
- [17] A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacobozzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435–435.
 [18] D. J. Watkin, R. J. Carruthers, P. Betteridge, *Crystals*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, **1985**.
 [19] J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *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^[1–8] sowie aus komplizierter zusammengesetzten Makrocyclen^[9–11] besteht. Diese Verbindungsklasse hat große Bedeutung auf mehreren Gebieten der Chemie, darunter die Aktivierung organischer Reaktionen^[1] und die organometallische Katalyse^[2] sowie die molekulare^[3,5–10] und Anionen-Erkennung.^[6–11] Wir planen, vielzählige Lewis-saure Funktionalitäten in supramolekulare, nanoporöse Strukturen^[12] einzubauen, um so eine maßgeschneiderte Entwicklung von neuartigen Materialien zu ermöglichen, die sich durch eine ungewöhnliche Affinität gegenüber Gastmolekülen^[13] oder durch katalytische Aktivität^[14] auszeichnen. Wir berichten hier, daß sich die starre bifunktionelle Lewis-Säure 1,2-Bis(chlormercurio)tetrafluorbenzol^[15] **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.^[16]



[*] 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 $1 \cdot (\text{DMSO})_3$ **2**.^[17] 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.^[17] Diese Annahme wird durch das ¹³C-Festkörper-MAS-NMR-Spektrum bestätigt, das zwei Signale für die Methylgruppen enthält.^[17]

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

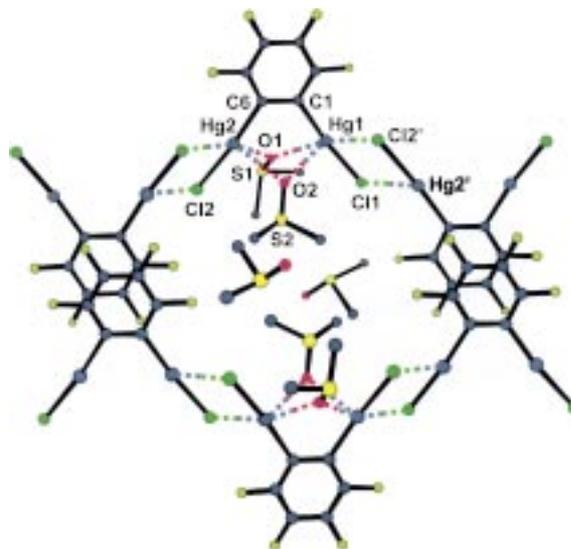


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell von **2**. Die Hg...Cl- und π - π -Kontakte werden in dieser Darstellung deutlich. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Hg(1)-C(1) 2.063(7), Hg(1)-Cl(1) 2.315(2), Hg(1)-O(1) 2.689(6), Hg(1)-O(2) 2.785(5), Hg(2)-C(6) 2.050(6), Hg(2)-Cl(2) 2.319(2), Hg(2)-O(1) 2.623(5), 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)^[19] und Quecksilber (1.73–2.00 Å).^[20] 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 $\cdot (\mu_2\text{-DMSO})$.^[4]

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 Hg₂Cl₂-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^[19]). Dieses Strukturmotiv findet sich häufig in den Festkörperstrukturen von Organoquecksilberhalogeniden.^[21] Diese Ketten sind parallel

und treten miteinander über π - π -Kontakte (3.54 Å) benachbarter Paare von Phenylenringen in Wechselwirkung.^[22] In diesen Paaren sind die polaren Moleküle von **1** leicht versetzt^[23] und antiparallel zueinander angeordnet, wie es auch bei anderen 1,2-disubstituierten Tetrafluorbenzol-Derivaten beobachtet wird.^[24, 25] 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.

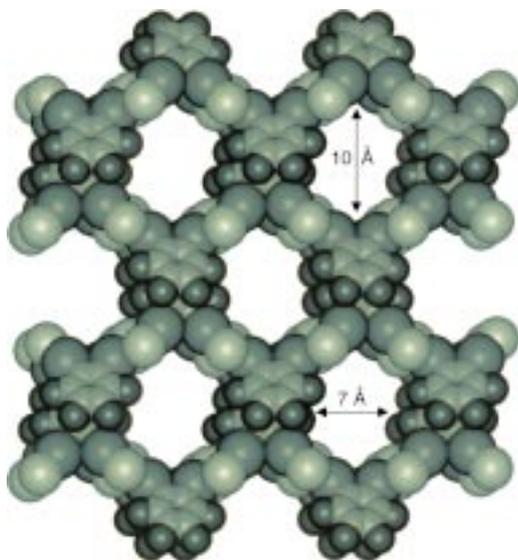
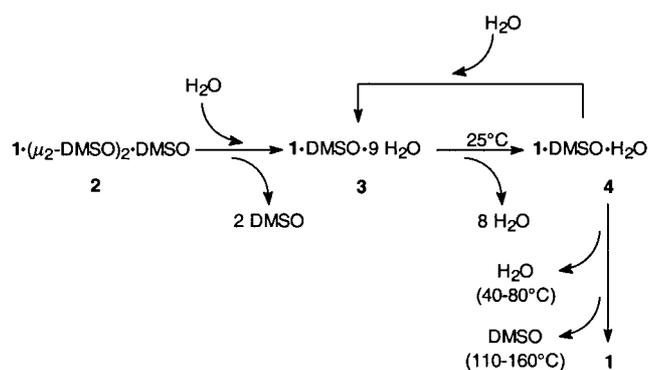


Abbildung 2. Kalottenmodell des Gitters von **2**. DMSO-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

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 (± 0.5)% erleidet und in **4** übergeht, das durch Elementaranalyse sowie IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie als **1** · DMSO · H₂O identifiziert wurde (Schema 1).^[26] Wird dieses Experiment in D₂O durchgeführt, so erkennt man im ¹H-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 ¹⁹F-NMR-Spektrum beweist die Abwesenheit von gelöstem **1**. Schließlich beobachtet man einen Gewichtsverlust von 16.5 (± 0.5)% für den Übergang **2** → **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 cm³ 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.^[27] 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. Gabbai, 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. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921–926; c) M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, F. P. Gabbai, *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 C₁₂H₁₈Cl₂F₄Hg₂O₃S₃: 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. ¹³C-CP/MAS-NMR: δ = 41.8, 41.1.
- [18] Kristallstrukturanalyse von **2**: C₁₂H₁₈Cl₂F₄Hg₂O₃S₃, M_r = 854.52, monoklin, P₂/c, a = 8.149(1), b = 14.245(1), c = 19.214(1) Å, β = 96.90(1)°, V = 2214.3(3) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 2.563 g cm⁻³, F(000) = 1568, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoKα-Strahlung (λ = 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 F² 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⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) 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 C₈H₈Cl₂F₄Hg₂O₂S: C 13.70, H 1.14, S 4.57; gef.: C 13.90, H 0.90, S 4.56. IR (KBr): ν̄ = 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/I₀): 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/I₀): 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).