

## Funktionelle organische Zeolith-Analoga auf der Grundlage metallorganischer Koordinationsnetzwerke\*\*

Christoph Janiak\*

Im heutigen Stadium der Supramolekularen Chemie können Bausteine ausgewählt werden, die sich zu Strukturen mit spezifischen Netzwerktopologien zusammenfügen, so daß ein rationales Design molekularer Festkörper mit eventuell interessanten Eigenschaften möglich ist.<sup>[1]</sup> Seit kurzem wird versucht, mit molekularen Bausteinen dreidimensionale organische und metallorganische poröse Netzwerke herzustellen. Von besonderem Interesse sind stabile mikroporöse organische Netzwerke, die einen reversiblen Gastaustausch eingehen und möglicherweise eine selektive katalytische Aktivität aufweisen. Bislang gibt es noch keine praktischen Anwendungen, aber die Erwartungen sind groß und die Möglichkeiten sehr vielversprechend. Innere Hohlräume und Kanäle, die hauptsächlich von organischen Gruppen umgeben sind, können in ihrer Form, Größe und Funktion gestaltet werden.<sup>[2]</sup> Es besteht großes Interesse daran, die Geometrie und den hydrophilen und -phoben Charakter der Poren maßzuschneidern,<sup>[3]</sup> wobei nicht der Einbau von Gastmolekülen, sondern deren reversibler Austausch wesentlich ist. Hier wird der gegenwärtige Forschungsstand bezüglich dieses Schlüsselkriteriums zusammengefaßt.

Die Forschung auf dem Gebiet der Intercalationsverbindungen hat sich hauptsächlich auf nanoporöse anorganische Materialien wie Alumosilicate (Zeolithe), Alumophosphate, Tone und Graphit konzentriert – also auf Materialien, die schon lange bekannt sind.<sup>[4]</sup> Poröse Festkörper wie Zeolithe können heute bis zu einem gewissen Grad gezielt aufgebaut werden und finden breite Anwendung bei der Adsorption (Molekularsiebe), der gestalt- und größenselektiven Katalyse und beim Ionenaustausch. Wichtig bei Zeolithen ist die Stabilität ihrer Gerüststruktur, so daß die Gastkonzentrationen einen Bereich von Null (leerer Wirt) bis zu einem Maximalwert (Sättigung) überstreichen können.<sup>[5]</sup>

Ziel bei der Suche und Konstruktion organischer poröser Netzwerke ist nicht, anorganische Materialien wie Zeolithe unter Verwendung anderer Bausteine nachzuahmen, zumal sich einige Eigenschaften organischer Verbindungen wie niedrige thermische Stabilität und niedrige Lewis-Acidität grundsätzlich

von denen anorganischer unterscheiden. Statt dessen sollten die organischen Netzwerke die anorganischen ergänzen, da sie Eigenschaften, z. B. Chiralität, aufweisen können, die in Zeolithen nicht vorkommen. Der Ausdruck „Zeolith-Analoga“ bei organischen Netzwerken beinhaltet also nicht, daß die gesamte Funktionalität von Zeolithen reproduziert wird, sondern bezieht sich auf deren Molekularsieb-Charakter, das reversible Entfernen der Gastmoleküle und die Stabilität des Wirtgitters ohne Gastmoleküle.

Gegenwärtig untersuchen verschiedenen Forschungsgruppen den Aufbau kanaldurchzogener organischer, metallorganischer und anorganischer Festkörper, die eine andere chemische Architektur und möglicherweise andere katalytische Aktivität als Zeolithe aufweisen. Bei einem Ansatz werden poröse Metall-Organophosphate und -phosphonate verwendet, deren organische Gruppen die inneren Oberflächen des Netzwerks auskleiden.<sup>[3, 6, 7]</sup> Bei einem anderen sind in das poröse Netzwerk der Zeolithe Übergangsmetallkomplexe mit katalytischer Aktivität eingeschlossen. Durch eine solche Immobilisierung eines Metallkomplexes in einer Zeolithmatrix sollen aktive Zentren von Enzymen nachgebildet werden.<sup>[8]</sup> Eine besonders interessante Strategie ist die Verwendung koordinativer Bindungen und organischer oder anorganischer Liganden als Bindeglieder zwischen Metallionen. Unterschiedliche Metallionen und Koordinationsgeometrien, z. B. oktaedrisch, tetraedrisch und quadratisch-planar, sowie eine Vielfalt an Liganden erlauben zahlreiche Wahlmöglichkeiten beim Aufbau metallorganischer Gitterstrukturen. Kovalente Gitter bieten gegenüber ihren organischen Gegenstücken mehrere Vorteile, unter anderem weisen sie eine größere mechanische Festigkeit sowie katalytisch aktive Übergangsmetalle auf. Ein attraktives Merkmal anorganischer Komplexe ist die Verfügbarkeit von 90°-Verbindungen zur Konstruktion eines polymeren Gitternetzes mit makrocyclischen Kästen,<sup>[9]</sup> zusammen mit einem potentiell interessanten Wechselspiel von hydrophoben und -philen Bereichen und Wechselwirkungen.<sup>[10]</sup> Die Synthese oder Selbstorganisation von Koordinationspolymeren erfolgt durch Zusammengeben des geeigneten Metallsalzes und eines maßgeschneiderten Liganden in einem passenden Lösungsmittel und läuft – oft spontan – unter milden Bedingungen ab. Die Metallzentren in einem Koordinationspolymer können als Verknüpfungszentren und Template für die organischen (Liganden-)Gruppen angesehen werden.

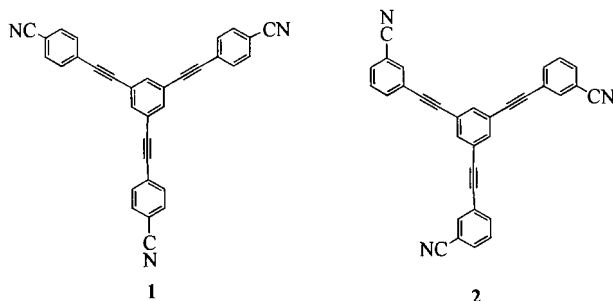
Zwar gibt es viele statische Metall-Ligand-Netzwerke und Wirt-Gast-Strukturen, doch nur wenige, bei denen ein reversi-

[\*] Priv.-Doz. Dr. C. Janiak

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/2036147  
E-mail: janiak@ruf.uni-freiburg.de

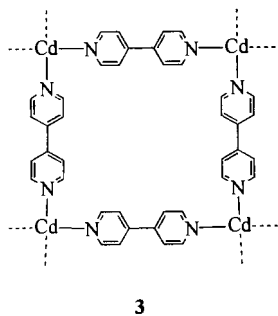
[\*\*] Wir danken der DFG, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“ an der TU Berlin für die Unterstützung.

bler Gastaustausch oder dessen chemische Umsetzung im Inneren eines Koordinationspolymers beschrieben wurde. Am vielversprechendsten als funktionale organische Analoga von Zeolithen scheinen Schichtmaterialien, die Kanäle senkrecht zu den Schichten aufweisen, wie sie in den ersten fünf Beispielen vorgestellt werden. Die Strukturbeschreibungen liefern – zum Teil wegen Fehlordnungsphänomenen – nur selten ein detailliertes Bild der Wirt-Gast-Wechselwirkungen. (Hier werden nur die Baueinheiten beschrieben, für komplizierte 3D-Netzwerke siehe die Originalliteratur). Die Festkörperstruktur von  $[\text{Ag}(\text{TEB})\text{CF}_3\text{SO}_3] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$  (TEB = 3,3',3''-[Benzol-1,3,5-triyltris(ethindyl)]tribenzonitril **1**) weist hexagonale, 15 Å große Kanäle<sup>[11]</sup> auf – trotz der Durchdringung von sechs unabhängigen 3D-Netzwerken. Die Kristalle sind porös hinsichtlich Benzolaustausch; so wird beim Aufbewahren in  $\text{C}_6\text{D}_6$  das Deutero-Solvat gebildet, was NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann. Eine Auflösung und Neubildung der Matrix findet hierbei nicht statt, wie durch Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) nachgewiesen wurde.<sup>[12]</sup> Der Silbertriflat-Komplex mit dem verwandten dreizähligen Liganden 4,4',4''-[Benzol-1,3,5-triyltris(ethindyl)]tribenzonitril **2** ergibt ebenfalls ein zweidimensiona-



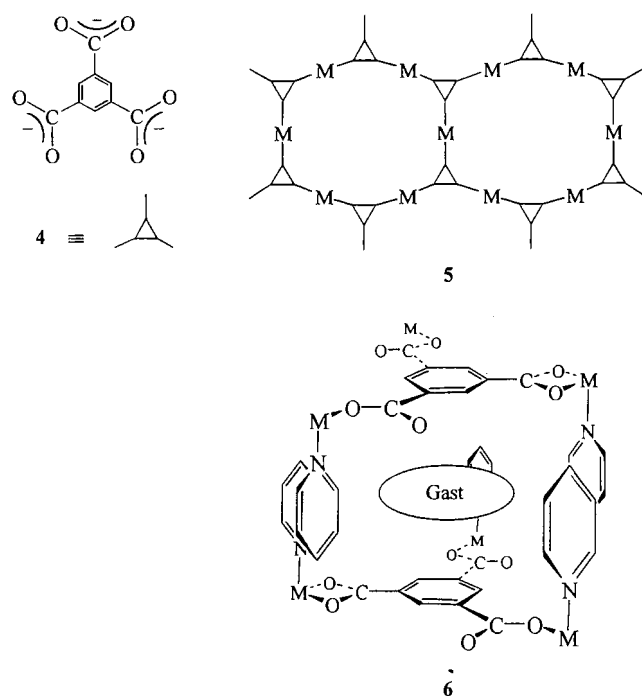
les Koordinationspolymer, das Benzolmoleküle in Kanäle einlagert, die schräg zur Schichtebene verlaufen. Laut thermogravimetrischer Analyse gehen von den 16 Benzolmolekülen in der Elementarzelle vier bei 110 °C reversibel verloren, ohne daß es zum Zusammenbruch der Kristallinität oder zu einer Phasenänderung der Wirtstruktur kommt, wie aus der optischen Transparenz und dem Röntgenpulverdiffraktogramm geschlossen wurde. Die verbliebenen 12 Benzolmoleküle werden während eines Festphasenübergangs bei 145 °C abgegeben, aber selbst hier führt eine nachfolgende Abkühlung der Probe in einer Benzolatmosphäre zur Reabsorption von Benzol unter Rückbildung der ursprünglichen festen Phase.<sup>[13]</sup>

Auch organische Bindeglieder geringerer Größe können verwendet werden, z. B. eine 4,4'-Bipyridingruppe. Die Verbindung  $2 \{[\text{Cd}(4,4'\text{-bipyridin})_2](\text{NO}_3)_2\}$  **3**, die ein zweidimensionales



Netzwerk mit Mikrokanälen senkrecht zu den Schichten aufweist ( $\text{Cd} \cdots \text{Cd}$ -Abstand 11.8 Å), lagert sehr leicht aromatische Gäste bei hoher Formselektivität ein und katalysiert die Cyano-silylierung von Aldehyden.<sup>[2]</sup>

Aus zweiwertigen Metallionen, z. B.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , und 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (BTC) **4** wird ein poröser Festkörper der Formel  $\text{M}_3(\text{BTC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (M = Metall) erhalten, der ohne Zerstörung der Gerüststruktur reversibel Wasser bindet.<sup>[14]</sup> Auch die Einlagerung von Ammoniak ist möglich, nicht dagegen die von größeren Molekülen und solchen ohne reaktives freies Elektronenpaar. Eine 2D-Metall-Ligand-Anordnung mit 1D-Kanälen (**5**) wurde für den porösen Festkörper vorgeschlagen.<sup>[15]</sup> Die gleiche Metall-BTC-Baueinheit mit zwei zusätzlichen Pyridinliganden am Metall liefert eine Schichtstruktur, in der die Pyridinliganden als Abstandhalter zwischen den Schichten fungieren (**6**). In die  $7 \times 10$  Å großen<sup>[11]</sup> rechteckigen

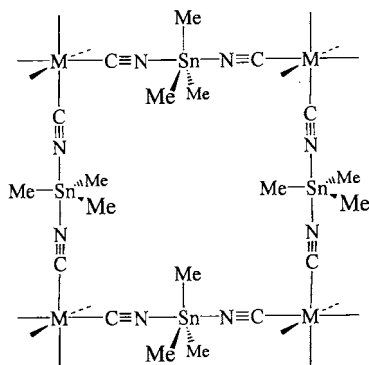


Kanäle können aromatische Gastmoleküle eingelagert und reversibel entfernt werden. Gemäß optischer Mikroskopie behalten die Einkristalle ihre Morphologie und Kristallinität bei Verlust der Gastmoleküle bei. Aus einer Mischung aromatischer und nicht-aromatischer Komponenten werden nur die aromatischen, z. B. Benzol, Nitrobenzol, Benzonitril oder Chlorbenzol, selektiv absorbiert, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Das Kristallgitter ist bis 350 °C stabil.<sup>[15]</sup>

Nach einer früheren Untersuchung ist die Bildung eines vollständig kovalent gebundenen metallorganischen 2D- oder 3D-Netzwerkes oder Koordinationspolymers keine Voraussetzung für Porosität und reversiblen Gastaustausch. Die aus diskreten oktaedrischen  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(4\text{-methylpyridin})_4]$ -Komplexen aufgebauten  $\beta$ -Schichtstrukturen bilden Einschlußverbindungen, und ihr Porensystem bleibt auch ohne Gastmoleküle erhalten. Thermodynamische und kinetische Daten wurden für die Aufnahme unterschiedlicher Gäste ermittelt und Sorptionsgleichgewichte bei Anwesenheit zweier konkurrierender Gäste untersucht.<sup>[16]</sup> Darüber hinaus zeigen dieses und das nächste Beispiel,

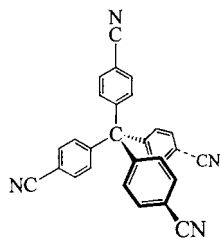
daß zeolithartiges Verhalten gelegentlich bereits vor dem kürzlich angestiegenen Interesse festgestellt wurde. So wurde eine teilweise reversible Einlagerung von Ferrocen in das 3D-Netzwerk von  ${}^3[\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN-SnMe}_3\text{-NC})_3]$  vor fast zehn Jahren beschrieben und durch XRPD nachgewiesen, daß Ferrocen durch die  $6.8 \times 6.8 \text{ \AA}$  großen<sup>[11]</sup> Kanäle des analogen Netzwerks von  ${}^3[\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-CN-SnMe}_3\text{-NC})_3]$  (7) hindurchdiffundieren kann.<sup>[17]</sup>

Nicht nur neutrale Gastmoleküle, auch Gitter-Gegenionen können entfernt werden: Kristalle aus  $\text{CuBF}_4$  und der Tetra-cyanverbindung 8, die noch Nitrobenzol enthalten, tauschen



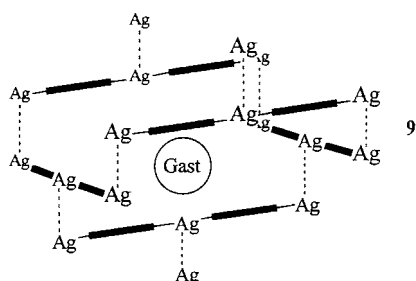
M = Fe, Co

7

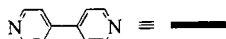


8

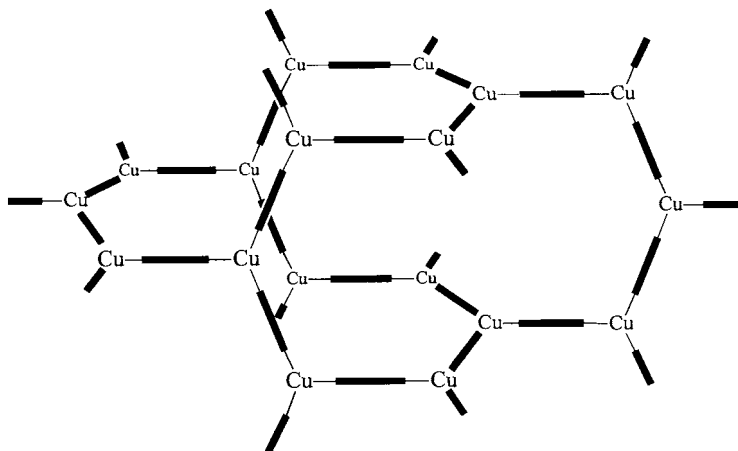
gemäß IR-spektroskopischer Untersuchungen ihre Anionen mit  $\text{PF}_6^-$  aus. Das Metall-Ligand-Fragment bildet ein dem Diamant verwandtes Gitter mit sehr großen Adamantan-artigen Hohlräumen<sup>[18]</sup> von ungefähr  $1500 \text{ \AA}^3$  (abgeschätzt aus den Raumdiagonalen), ohne daß eine Durchdringung stattfindet. Die Struktur von  $[\text{Ag}(4,4'\text{-bipyridin})\text{NO}_3]$  weist ausgedehnte lineare Silber-Ligand-Ketten auf, die über  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Kontakte (9)



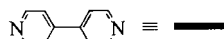
9



quervernetzt sind, so daß trotz der Durchdringung dreier unabhängiger Netzwerke unendliche Kanäle ( $23 \times 6 \text{ \AA}$ )<sup>[11]</sup> entstehen.<sup>[19]</sup> Diese Kanäle werden von Nitrat-„Gästen“ besetzt, die reversibel gegen  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen ausgetauscht werden können, wie durch IR-Spektroskopie und XRPD nachgewiesen wurde. In  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridin})_{1.5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.25}]$  verbindet der 4,4'-Bipyridin-Ligand  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren, so daß eine trigonal-planare Geometrie und die Bildung der offenen Gerüststruktur 10 resultieren. Sechs dieser Netz-



10



werke durchdringen sich zwar gegenseitig, füllen aber nicht den ganzen zur Verfügung stehenden Raum: Es verbleiben rechteckige Kanäle ( $8 \times 6$  und  $4 \times 5 \text{ \AA}$ )<sup>[11]</sup> mit Nitrat-Ionen, die gemäß IR-Spektroskopie und Elementaranalyse gegen  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{BF}_4^-$ -Ionen ausgetauscht werden können.<sup>[20]</sup>

In der porösen Schichtstruktur von  $[\text{Na}_2(\text{PhMe}_3\text{N})\{\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}_2\text{Cl}] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  scheint es möglich zu sein, die kationischen Template  $\text{PhMe}_3\text{N}^+$  partiell durch Kationenaustausch bei Zimmertemperatur und sogar vollständig mit thermischen Methoden ohne Verlust der Kristallinität zu entfernen. Die  $[\text{Na}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ -Einheit bildet zylindrische Poren von ungefähr  $7 \text{ \AA}$  Durchmesser und  $3 \text{ \AA}$ <sup>[11]</sup> Tiefe.<sup>[21]</sup>

Aus den angeführten Beispielen wird deutlich, daß vor allem Stickstoff- und CN-haltige Liganden als organische Baueinheiten von Bedeutung sind. Die für Koordinationspolymere verwendeten Bausteine sind meist starre, lineare oder scheibenförmige trigonal-planare Brückenliganden, seltener flexible Liganden. Porphyrin- und Phthalocyanin-Liganden wurden als Bausteine für mikroporöse Materialien vorgeschlagen, da sie relativ starr und groß sind und sehr leicht Metallzentren unterschiedlicher Art eingebaut werden können.<sup>[22]</sup>

Organische Zeolith-Analoga versprechen neue Anwendungsbereiche, z. B. in der Wirkstoffherstellung, der Sensorik und als Molekularsiebe. Durch Einbau funktioneller organischer Gruppen mit Bindungseigenschaften, die in anorganischen Zeolithen nicht vorkommen, besteht die faszinierende Möglichkeit, die Bausteine maßzuschneidern und auf diese Weise die Wirt-Gast-Chemie des Gitters zu kontrollieren. So würden durch Einbau enantionmerenreiner chiraler Gruppen mikroporöse Materialien für Enantiomerentrennungen, chirale Synthesen und produktspezifische Katalysen erhalten.<sup>[21, 23]</sup> Bevor diese hochgesteckten Ziele erreicht werden können, müssen allerdings noch einige Hürden genommen werden. Das grundlegende Problem bei Einschlußkristallen mit organischem Wirtgitter ist, daß die meisten ihre Kristallinität verlieren und die Hohlräume kollabieren, wenn die (stützenden) Gastmoleküle entfernt werden.<sup>[22]</sup> Oder der Gast ist in Clathrasil-artiger Weise in die Gerüststruktur eingeschlossen und kann nicht durch das Gitter diffundieren.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus will die Natur ein Vakuum vermeiden, und man erhält statt eines einzelnen Netzwerkes identische

Kopien, die sich durchdringen.<sup>[24]</sup> Diese Durchdringung, die sich aus der Notwendigkeit zur Füllung des leeren Raumes innerhalb der großen Käfige ergibt, ist eher die Regel als die Ausnahme bei diesen Verbindungen. Dagegen führen sich durchdringende Netzwerke selten zur Bildung großer Hohlräume.<sup>[25]</sup>

Die Synthese neuer polymerer Netzwerke mit Hohlräumen, die molekulare Unterstrukturen form- und/oder größenselektiv aufnehmen können, ist und bleibt eine Herausforderung. Der gezielte Einbau von Metallionen bietet zusätzliche Einflußmöglichkeiten (z. B. über Elektronentransfer), die zur Anregung und Steuerung der Substratreaktivität genutzt werden können. Das Gebiet der Koordinationspolymere umfaßt die beiden Unterdisziplinen anorganische Molekül- und Festkörperchemie und führt die Synthesetechniken und Analysemethoden zusammen, die zur Herstellung bzw. Untersuchung ausgedehnter Strukturen mit spezifischen physikalischen Eigenschaften dienen.<sup>[7]</sup>

**Stichworte:** Koordinationspolymere • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Chemie • Zeolithe

- [1] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327; G. R. Desiraju, *ibid.* **1995**, *107*, 2541–2558 bzw. **1995**, *34*, 2328–2361.
- [2] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [3] K. Maeda, A. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1313–1315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1199–1201.
- [4] *Progress in Intercalation Research* (Hrsg.: W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [5] *Supramolecular Architecture* (Hrsg.: T. Bein), ACS Symposium Series 499, **1992**; R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, van Nostrand, New York, **1992**; F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **1995**, *29*, 42–52; G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 373–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 359–376; W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *ibid.* **1988**, *100*, 232–251 bzw. **1988**, *27*, 226–246; L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 117–127; P. Behrens, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 729–732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 696–699.
- [6] G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1396–1398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1357–1359; A. Clearfield, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 89–128; J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4885–4890.
- [7] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, *259*, 1558–1564.
- [8] B. M. Weckhuysen, A. A. Verberckmoes, I. P. Vannijvel, J. A. Pelgrims, P. L. Buskens, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2868–2870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2652–2654; D. E. DeVos, D. L. Vanoppen, X.-Y. Li, S. Libbrecht, Y. Bruynseraede, P. P. Knops-Gerrits, P. A. Jacobs, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 144–149.
- [9] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1181–1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1079–1081.
- [10] M. I. Khan, Y.-S. Lee, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 721–723.
- [11] Bezüglich der zitierten Beispiele gibt es in der Originalliteratur keinen Hinweis auf die Herleitung der Kanal- und Hohlraumdimensionen aus den verfügbaren Kristallstrukturen, d. h. ob es sich bei den angegebenen Längen um Abstände zwischen den Kernen handelt oder ob die van-der-Waals-Radien der Atome berücksichtigt wurden ist nicht näher erläutert worden.
- [12] G. A. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795.
- [13] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600–11601.
- [14] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096–9101.
- [15] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [16] J. Lipkowski in *Inclusion Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 59–103.
- [17] P. Brandt, A. K. Brimah, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1578–1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1521–1523.
- [18] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- [19] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.
- [20] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- [21] R. P. Farrell, T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 757–758.
- [22] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729.
- [23] F. Toda, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *149*, 212–238; R. F. Service, *Science* **1994**, *265*, 1363; P. Ball, *Nature* **1996**, *381*, 648–650.
- [24] P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957–2960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779–2782; O. M. Yaghi, G. Li, *ibid.* **1995**, *107*, 232–234 bzw. **1995**, *34*, 207–209; D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, *371*, 591–593.
- [25] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5385–5386; L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325–1326; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *ibid.* **1994**, 2755–2756.

## Harmonie und Dissonanz im Konzert der Protonenbewegungen

Richard L. Schowen\*

Die Wanderung eines Protons von einem Donor- zu einem Acceptoratom ist eine der einfachsten chemischen Reaktionen, und eine Reaktion, bei der innerhalb einer Molekülregion zwei solche Bewegungen vorkommen, ist das einfachste System, um die Kopplung zweier chemischer Prozesse zu untersuchen, d. h. die Frage zu beantworten, ob die Teilreaktionen gleichzeitig (konzertiert) oder nacheinander (schrittweise) ablaufen.<sup>[1]</sup> Reaktionen, in denen zwei und mehr Protonenübertragungen zwischen elektronegativen Atomen wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel Änderungen bei den Bindungen zwischen Atomen be-

gleiten, die schwerer als Wasserstoff sind, sind in der Biologie und Chemie von besonderem Interesse, zum Beispiel bei Enzymreaktionen<sup>[2]</sup> und bei Tautomerisierungen in Nucleinsäurebasenpaaren.<sup>[3]</sup> In neueren Untersuchungen konnte ein wenig Licht in die Mechanismen gebracht werden, nach denen auf molekularer Ebene die Entscheidung zwischen der konzertierten und der schrittweisen Protonenwanderung fällt.

Die Geschichte dieser Untersuchungen begann schon vor längerer Zeit. 1952 zeigten Swain und Brown,<sup>[4]</sup> daß Verbindungen mit Protonendonor- und -acceptorstellen Reaktionen enorm beschleunigen können, bei denen sowohl Protonen angelagert als auch abgespalten werden. Sie nannten dieses Phänomen polyfunktionelle Katalyse; ein Beispiel dafür ist die Katalyse des elementaren Ringöffnungsschritts bei der Mutarotation von Glu-

[\*] Prof. R. L. Schowen  
Department of Chemistry, University of Kansas  
Lawrence, KS 66045-0046 (USA)  
Telefax: Int. + 913/864-5349