

Desolvatisierung eines neuartigen, durch H-Brücken gebildeten mikroporösen Gerüsts: Charakterisierung durch In-situ-Einkristall- und -Pulverröntgendiffraktometrie**

Cameron J. Kepert, Dusan Hesek, Paul D. Beer* und Matthew J. Rosseinsky*

In neuerer Zeit richtet sich das Interesse auf Wasserstoffbrücken-[^[1]] und koordinative Bindungen[^[2]] zum kontrollierten Aufbau poröser, aus Molekülen zusammengesetzter Gerüste. Untersuchungen der Fähigkeit zum Austausch von Gastmolekülen und der katalytischen Eigenschaften[^[3]] dieser Materialien haben dazu geführt, diese aus Molekülen bestehenden Gerüste zunehmend als Zeolithanaloga anzusehen, von denen viele ihre Gerüststrukturen behalten, wenn Lösungsmittelmoleküle entfernt oder ausgetauscht werden. In Kenntnis dieser Entwicklungen und der Bedeutung von redoxaktiven Zentren für die heterogene Katalyse[^[4]] sowie der molekularen Erkennung durch Redoxsensoren[^[5]] haben wir elektrochemisch aktive organische Spezies synthetisiert, die zur Bildung neuartiger ausgedehnter molekularer Gerüste geeignet sind. Wir zeigen hier, wie diese Spezies zusammen mit Übergangsmetallkomplexen durch Wasserstoffbrückenbindungen und nichtbindende π - π -Wechselwirkungen ein mikroporöses Gerüst bilden. Das Material, das wir hier beschreiben, ist bemerkenswert flexibel und verändert seine Struktur beim Entfernen des Lösungsmittels sehr stark, wobei ein Material mit leeren Kanälen entsteht, das Gastmoleküle selektiv aufnehmen kann.

Durch langsame Diffusion der Reaktanten in wäßrige Silicagele haben wir Kristalle erhalten, die das zweifach protonierte, redoxaktive Tetra(carboxyl)tetrathiafulvalen-Dianion $H_2(TC-TTF)^{2-}$, das Hexaaquacobalt(II)-Ion sowie Wassermoleküle enthalten. Die Verbindung $[Co^{II}(H_2O)_6]H_2(TC-TTF) \cdot 2H_2O$ **A** besteht aus einem dreidimensionalen Wasserstoff-verbrückten Netz aus $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ - und $H_2(TC-TTF)^{2-}$ -Ionen (Abb. 1).^[6] Zwischen acht der zwölf Protonen des Hexaaquakations und sechs der acht Carboxylsauerstoffatome gibt es kurze Wasserstoffbrückenbindungen. Die beiden Protonen der zweifach deprotonierten Säure bilden sehr kurze Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Carboxylgruppen, so daß diese Einheit planar und starr ist. Entlang der a -Achse und parallel zu den verschobenen Stapeln des TTF-Derivats und den Wasserstoffverknüpften Ketten aus $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ -Ionen befinden sich

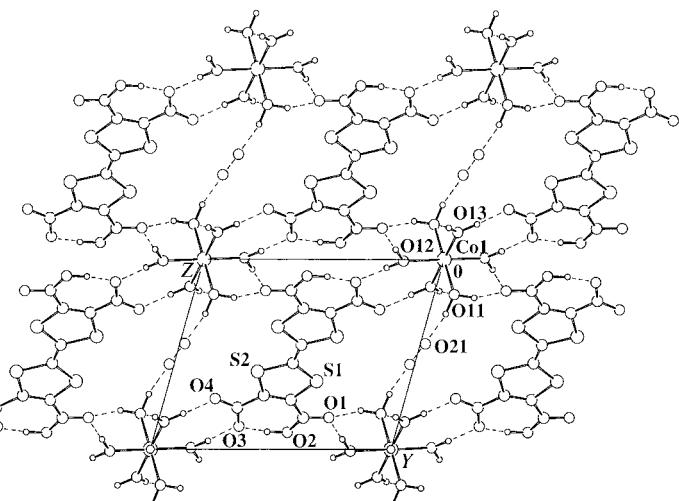


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **A** entlang der a -Achse. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine Sauerstoffposition des fehlgeordneten Kanalwassermoleküls gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (für die O-H-Abstände im Kation wurde ein fester Wert von 0.86 Å verwendet): O11-O1* 2.715(4), O12-O3* 2.773(4), O12-O1* 2.802(4), O13-O4* 2.685(4), O2-O3 2.438(5), H2-O3 1.47(8); O11-H11B-O1* 159(6), O12-H12B-O3* 173(8), O12-H12A-O1* 179(5), O13-H13A-O4* 174(6), O13-H13B-O11* 173(7), O3-H2-O2 168(7).

eindimensionale Kanäle, in denen sich Zickzack-Ketten aus fehlgeordneten Wassermolekülen befinden. Diese Moleküle besetzen Lagen, von denen aus Wasserstoffbrückenbindungen zum Gerüst – hauptsächlich zu einem Wassermolekül des Hexaaquacobalt-Ions (O11) und zu einem geringeren Ausmaß zum Atom O4 des Anions – gebildet werden können. Zwischen den Solvensmolekülen bestehen Wasserstoffbrückenbindungen entlang der Kanäle, wobei der mittlere Abstand zwischen zwei Solvensmolekülen ca. 2.9 Å beträgt. Typischerweise beträgt der Abstand zwischen zwei Wasserstoff-verbrückten Sauerstoffatomen 2.8(1) Å. Kleine Unterschiede zwischen diesem Abstand und der Kanalperiodizität tragen wahrscheinlich zur Fehlordnung der Solvensmoleküle bei.

Thermogravimetrischen Untersuchungen zufolge werden die in den Kanälen von **A** vorhandenen Wassermoleküle bei 50 °C freigesetzt, so daß $[Co(H_2O)_6]H_2(TC-TTF)$ **B** entsteht. Vier weitere Äquivalente Wasser verliert diese Verbindung bei 80 °C, wobei polykristallines $[Co(H_2O)_2H_2(TC-TTF)]$ **C**^[7] erhalten wird, in dem die terminalen Carboxylgruppen des Anions wahrscheinlich direkt an das Cobaltzentrum gebunden sind. Jeder dieser Dehydratisierungsschritte führt zu einer beträchtlichen Verringerung der berechneten Dichte (siehe Tabelle 1), wobei das Zellvolumen nur um ca. 8 Å³ pro freigesetztem Wassermolekül abnimmt, obwohl das typische Volumen, das von einem als Solvensmolekül vorhandenen Wassermolekül eingenommen wird, 40 Å³ beträgt.^[8] Die beiden in **C** vorhandenen Äquivalente Wasser verliert die Verbindung bei 120 °C, und bei 150 °C zerstetzt sie sich. Die Phasen **A**–**C** sind wie andere sehr stabile Gerüstverbindungen in vielen gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohole, Aceton, Acetonitril, Kohlenstoffdisulfid und Dichlormethan nicht löslich. Röntgenpulveraufnahmen^[7] zu folge wandelt sich **B** durch Rehydratisierung bei Raumtem-

[*] Dr. P. D. Beer, Dr. M. J. Rosseinsky, Dr. C. J. Kepert, Dr. D. Hesek
Inorganic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry
University of Oxford
South Parks Road, Oxford, OX1 3QR (Großbritannien)
Fax: (+44) 1865-272-690
E-mail: cameron.kepert@chem.ox.ac.uk
paul.beer@chem.ox.ac.uk
matthew.rosseinsky@chem.ox.ac.uk

[**] C.J.K. dankt der Christ Church (Oxford) für ein Junior Research Fellowship. Wir danken Prof. C. K. Prout und Dr. D. J. Watkin für Meßzeit am Röntgendiffraktometer und für hilfreiche Diskussionen.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

peratur in **A** um, während sich **C** zu einer neuen kristallinen Phase umlagert.

Bemerkenswerterweise bleibt die Monokristallinität beim Übergang von **A** zu **B** erhalten, so daß die Struktur von **B** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte (Abb. 2).^[6] Unseres Wissens ist dies die erste Einkristall-Strukturanalyse einer auf organischen Molekülen

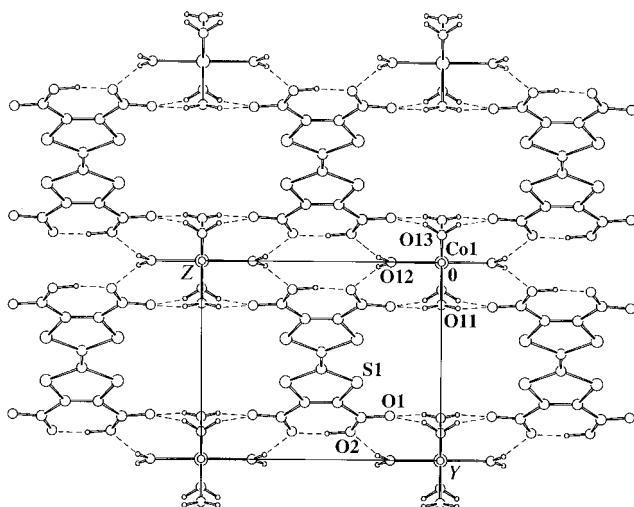


Abb. 2. Ansicht der Struktur von **B** (295 K) entlang der *a*-Achse. Man beachte, daß nach der Dehydratisierung die eindimensionalen Kanäle von **A** in **B** noch vorhanden sind. Ausgewählte Abstände [Å]: O11-O1* 2.897(14), O12-O2* 2.812(11), O13-O1* 2.727(12), O2-O2* 2.421(17).

basierenden, molekularen Gerüstverbindung an einem dehydratisierten Kristall. Die Dehydratisierung bedingt eine beträchtliche Veränderung der Elementarzelle sowie eine Symmetrieerhöhung von trikliner zu monokliner Symmetrie (Tabelle 1). Dementsprechend verändert sich die Kristallmorphologie stark, wobei besonders auffällt, daß die große (010)-Fläche eine rechteckige Form einnimmt und sich die Kristallplättchen beträchtlich verlängern. Nach dem Entfernen der Kanalwassermoleküle rotieren sowohl die Kationen als auch die Anionen signifikant, was zu einer Symmetrieerhöhung von $\bar{1}$ zu $2/m$ führt. Die Triebkraft der Umlagerung ist die Bildung neuer Wasserstoffbrückenbindungen bei der Vernetzung der Kationen und Anionen zum neuen Gerüst: In **B** bildet jedes Hexaaqua-Ion zwölf statt zehn gerüstbildende Wasserstoffbrückenbindungen, wobei vier neue Kation-An-

Tabelle 1. Zellparameter, Formelmassen und berechnete Dichten von **A**, **A'**, **B'**, **B** und **C** bei 295(2) K. **A'** und **B'** sind intermediär auftretende, teilweise hydratisierte Phasen, die *in situ* bei der Rehydratisierung **B**→**A** entstehen.

| | A ^[6, 7] | A' ^[7] | B' ^[7] | B ^[6, 7] | C ^[7] |
|--|----------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|
| <i>a</i> [Å] | 5.239(1) | 5.232(6) | 6.426(2) | 6.429(1) | 6.956(4) |
| <i>b</i> [Å] | 9.186(2) | 9.134(17) | 8.102(2) | 8.079(2) | 8.067(7) |
| <i>c</i> [Å] | 11.749(3) | 11.780(14) | 9.915(4) | 9.893(3) | 9.063(8) |
| α [°] | 74.158(11) | 74.67(9) | 90.0 | 90.0 | 80.51(3) |
| β [°] | 76.737(12) | 76.78(6) | 90.0 | 90.0 | 104.92(6) |
| γ [°] | 89.335(13) | 89.29(10) | 86.99(2) | 86.76(2) | 84.10(5) |
| <i>V</i> [Å ³] | 528.7(2) | 528.2(14) | 515.3(3) | 513.0(2) | 479.0(6) |
| <i>M</i> [g mol ⁻¹] | 581.42 | — | — | 545.39 | 473.33 |
| <i>ρ</i> _{ber.} [Mg m ⁻³] | 1.826 | — | — | 1.765 | 1.641 |

ion-Bindungen die beiden Kation-Kation- und die beiden Kation-Solvans-Bindungen ersetzen. Die Stapel aus H₂(TC-TTF)²⁻-Ionen werden bezogen auf die *a*-Achse beträchtlich von 45.1° auf 33.3° verkippt, was durch das Vorhandensein nichtbindender π-π-Wechselwirkungen zwischen den Anionen ermöglicht wird (Abb. 3). Diese Veränderungen bedingen auch eine Verringerung des Durchmessers der pseudorechteckigen Kanäle innerhalb des Gerüsts: Die Weite nimmt von ca. 9 auf 8 Å und die Höhe von 7 auf 5 Å ab. Dementsprechend sinkt das Kanalvolumen von ca. 62 Å³ (12% des Kristallvolumens) auf ca. 41 Å³ (8%) pro Elementarzelle^[8] trotz der Verlängerung um 23 %.

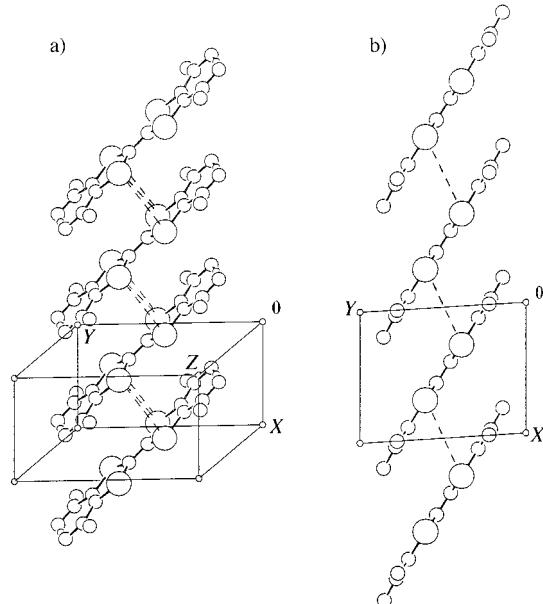


Abb. 3. Ansicht der eindimensionalen Stapel aus H₂(TC-TTF)²⁻-Einheiten in **A** (a) und **B** (b) senkrecht zur *a*-Achse und im gleichen Maßstab. Ausgewählte Abstände [Å] in **A**: S1-S1* 3.824(3), S1-S2* 3.737(2); in **B**: S1-S1* 4.115(7), 4.374(6).

In-situ-Röntgenbeugungsuntersuchungen^[7] zufolge ist der bei der Rehydratisierung auftretende Übergang von **B** zu **A** in der gesamten pulverförmigen Probe homogen und verläuft unter allmählicher Zunahme des Zellvolumens zu einer maximal hydratisierten Phase **B'**, die dann unter Veränderung der Struktur zu einer minimal hydratisierten Phase **A'** übergeht (Tabelle 1). Bei der weiteren Rehydratisierung entsteht daraus **A**. Angesichts der Robustheit der Kristalle verlaufen diese Strukturveränderungen über sehr niedrige Energiebarrieren, wobei Inhomogenitäten der Verteilung der Kanalwassermoleküle offensichtlich nicht ausreichen, um einen Gerüstbruch zu bedingen. Die **B**-Phase kann Wassermoleküle in den Kanälen sowohl aufnehmen als auch transportieren, was in Einklang mit Rechnungen ist,^[9] bei denen die Energien eingeschlossener Moleküle minimiert wurden. Diesen Rechnungen zufolge sind die Energien der Wassermoleküle in den Kanälen von **B** ähnlich niedrig wie die bei **A**. Der Strukturübergang von **B'** zu **A'** sollte daher hauptsächlich von einem Gleichgewicht der Wasserstoffbrückenbindungs-Energien bestimmt werden, wobei stark hydratisierte Kanäle zur Bildung

von Kation-Solvans-Bindungen wie in **A** führen und wenig hydratisierte Kanäle die Bildung von Gerüst-Wasserstoffbrückenbindungen wie in **B** fördern.

Die leeren Kanäle von **B** erwiesen sich bei der Adsorption von Gastmolekülen als sehr selektiv. Wie anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen deutlich wurde, gehen Proben von **B**, die bei Raumtemperatur Methanoldampf ausgesetzt wurden, in eine neue kristalline Phase über, wohingegen die Struktur von **B** bei Umsetzung mit Ethanol-, Kohlenstoffdisulfid- und Acetonitrildampf mehr als einen Monat intakt bleibt. Demzufolge werden kleine, polare Moleküle schnell von den leeren Kanälen aufgenommen, während größere oder weniger polare Moleküle nicht eingelagert werden.

Die Verbindung **A** besteht aus einem dreidimensionalen Gerüst aus Übergangsmetallzentren und redoxaktiven Tetra-thiafulvalenspezies und weist eindimensionale Kanäle auf, die von austauschbaren Wassermolekülen besetzt sind. Die über Wasserstoffbrückenbindungen aneinander gebundenen Einheiten können auf umschaltbare Weise sowohl miteinander als auch mit Gastmolekülen wechselwirken, so daß sich die Gerüsttopologie allmählich und reversibel in Gegenwart von Gastmolekülen verändern kann. Wir schreiben die bemerkenswerte Flexibilität und Stabilität dieses einzigartigen mikroporösen Gerüsts der Vielzahl unabhängiger schwacher (Wasserstoffbrückenbindungen) und nichtbindender (π - π) intermolekularer Wechselwirkungen zu, d.h., daß die für Bindungsbrüche und -bildung erforderlichen Energien kleiner sind, als die, die man zum Aufbrechen der Gerüststruktur benötigt. Wichtig ist, daß wegen der ähnlichen Energien für die Wechselwirkungen innerhalb des Gerüsts und solchen zwischen Gerüst- und Solvensmolekülen der Einschluß von Solvensmolekülen die Gesamtgitterenergie erheblich beeinflussen kann, womit eine starke Triebkraft für Umlagerungen auf molekularer Ebene zur Verfügung steht.

Experimentelles

Tetrathiafulvalentetraacbonsäure H₄(TC-TTF) wurde nach Lit. [10] synthetisiert. Langsames Eindiffundieren von H₄(TC-TTF) mit 0, 2 und 4 Teilen NaOH in wäßrige Silicagele lieferte bei der Umsetzung mit Co^{II}(NO₃)₂·6H₂O die Verbindung **A**.

Cyclovoltammetrie: H₄(TC-TTF) (wäbrig, 0.5 mmol L⁻¹) geht eine reversible Einelektronenoxidation bei 0.58 V relativ zur Standard-Kalomel-Elektrode (3.5 mol L⁻¹ KCl) ein.

Eingegangen am 14. April,
veränderte Fassung am 3. August 1998 [Z11721]

Stichwörter: Kristall-Engineering • Mikroporosität • Redoxchemie • Tetrathiafulvalen • Wasserstoffbrücken

- [1] a) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737–2738; b) K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8341–8352; c) A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **1997**, 2247–2248; d) Y. Aoyama, K. Endo, T. Anzai, Y. Yamaguchi, T. Sawaki, K. Kobayashi, N. Kanehisa, H. Hashimoto, Y. Kai, H. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5562–5571.
- [2] a) C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1998**, 31–32; b) O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. M. Li, H. L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861–2868; c) M. J. Plater, A. J. Roberts, R. A. Howie, *Chem.*

Commun. **1997**, 893–894; d) D. L. Lohse, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1692–1695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1619–1621; e) S. O. H. Gutschke, M. Molinier, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1028–1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 991–992; f) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795; g) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5385–5386; h) O. M. Yaghi, G. M. Li, H. L. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706; i) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600–11601; j) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729; k) C. Robl, *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 99–107.

- [3] a) K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hayashida, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4117–4122; b) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [4] a) I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1190–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144–1163; b) J. A. Dumesic, W. S. Millman, *ACS Symposium Series* **1990**, *437*, 66–74.
- [5] P. D. Beer, D. K. Smith, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 1–96; C. Valerio, J. L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J. C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2588–2589; P. D. Beer, *Chem. Commun.* **1996**, 689–696.
- [6] Einkristalle von **A** wurden in offenen Kapillarröhrchen auf einem Enraf-Nonius-DIP2000-Diffraktometer montiert, das mit einem Eu/Ba-Image-Plate-Detektorsystem und einem Stickstoff-Kryostaten ausgerüstet war. Um **B** zu erhalten wurde **A** mit 10 K h⁻¹ auf 328(2) K erhitzt und dann mit 150 K h⁻¹ auf 295(2) K abgekühlt. – Kristallstrukturanalyse von **A**: C₁₀H₁₈CoO₁₆S₄, triklin, Raumgruppe *P*1, *F*(000) = 297, λ (Mo_{Kα}) = 0.71073 Å, μ (Mo_{Kα}) = 1.283 mm⁻¹, Kristallabmessungen 0.45 × 0.30 × 0.08 mm³, $2\theta_{\max}$ = 53.26°, T = 295(2) K, Mosaizität 1.0°. – Kristallstrukturanalyse von **B** bei T = 295(2) und 328(2) K: C₁₀H₁₄CoO₁₄S₄, monoklin, Raumgruppe *P112/m*, *F*(000) = 277, μ (Mo_{Kα}) = 1.309 bzw. 1.313 mm⁻¹, Kristallabmessungen 0.50 × 0.20 × 0.04 mm³, $2\theta_{\max}$ = 53.44 bzw. 53.50°, Mosaizität 1.0°. – Die Datenreduktion wurde mit dem HKL-Programmpaket durchgeführt^[11] und die Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-86 und SHELXL-93^[12]. Für **A**, **B** (295 K) und **B** (328 K) ergab die Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F_o^2 für 2057, 1080 bzw. 934 unabhängige Daten (4011, 2889 bzw. 1684 aufgenommene Reflexe mit $R(\text{int.})$ = 0.034, 0.101 bzw. 0.109) und 182, 87 bzw. 86 Parameter sowie 16, 41 bzw. 41 Restraints $wR2$ = 0.1144, 0.2988 bzw. 0.3034 (alle Daten), R = 0.0651, 0.1686 bzw. 0.1783 (1885, 954 bzw. 779 Daten mit $F_o > 4\sigma F_c$) und max./min. Restelektronendichten von 0.511/–0.385, 1.610/–1.146 bzw. 0.807/–0.945 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101357“ 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).
- [7] Gemörserte Proben wurden in Kapillaren (Durchmesser 0.5 mm) auf einem Siemens-D5000-Röntgenpulverdiffraktometer mit monochromatisierter Cu_{Kα1}-Strahlung unter Verwendung eines positionssensitiven Lineardetektors (6°) gemessen. Eine allmähliche Rehydratisierung von **B** wurde in 5 d erreicht, wobei das offene Ende der Kapillare mit Glaswolle bedeckt wurde; die Reflexe verbreiterten sich nicht.
- [8] Die Kanalvolumina wurden durch Summieren aller Voxels erhalten, die mehr als 1.2 Å von der van-der-Waals-Oberfläche des Wirtmoleküls entfernt sind: A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201.
- [9] Rechnungen zum Andocken und zur Paßfähigkeit der Moleküle wurden unter Verwendung der Consistent-valence-force-field(CVFF)- und des CFF91-Kraftfeldes durchgeführt: *Solids Docking 7.0, InsightII, Version 4.0.0*, Biosym Technologies, San Diego, **1997**.
- [10] S. Yoneda, T. Kawase, M. Inaba, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*(4), 595–598.
- [11] Z. Otwinowski, W. Minor in *Methods in Enzymology* (Hrsg.: C. W. Carter, R. M. Sweet), Academic Press, New York, **1996**, S. 276.
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, SHELXL-93*, Universität Göttingen.