

- [8] J. M. Brown, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 169–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 190–203.
- [9] a) A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1307–1370; b) R. Annunziata, M. Benaglia, M. Cinquini, F. Cozzi, L. Raimondi, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4697–4706; c) O. B. Familoni, P. T. Kaye, P. J. Klaas, *Chem. Commun.* **1998**, 2563–2564.
- [10] W. R. Roush, B. B. Brown, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2151–2161.
- [11] a) J. Augé, N. Lubin, A. Lubineau, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 58, 7947–7948; b) M. K. Kundu, S. B. Mukherjee, N. Balu, R. Padmakumar, S. V. Bhat, *Synlett* **1994**, 444.
- [12] S. Rafel, J. W. Leahy, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1521–1522.
- [13] a) S. E. Drewes, S. D. Freese, N. D. Emslie, G. H. P. Roos, *Synth. Commun.* **1988**, 18, 1565–1668; b) M. Bailey, I. E. Markó, W. D. Ollis, P. R. Rasmussen, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 4509–4512; c) M. L. Bode, P. T. Kaye, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 5611–5614; d) F. Ameer, S. E. Drewes, S. Freese, P. T. Kaye, *Synth. Commun.* **1988**, 18, 495–498; e) H. M. R. Hoffmann, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3701–3712; f) D. Basavaiah, P. K. S. Sarma, *Synth. Commun.* **1990**, 20, 1611–1614.
- [14] R. J. W. Schuurman, A. Vanderlinden, R. P. F. Grimbergen, R. J. M. Nolte, H. W. Scheeren, *Tetrahedron* **1996**, 52, 8307–8314.
- [15] V. K. Aggarwal, A. Mereu, *Chem. Commun.* **1999**, 2311–2312.
- [16] V. K. Aggarwal, A. Mereu, G. J. Tarver, R. J. McCague, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7183–7189.
- [17] N. S. Isaacs, A. Gilbert, T. W. Heritage, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 969–972.
- [18] L. J. Brzezinski, S. Rafel, J. W. Leahy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4317–4318.
- [19] a) I. E. Markó, P. R. Giles, N. J. Hindley, *Tetrahedron* **1997**, 53, 1015–1024; b) T. Hayase, T. Shibata, K. Soai, Y. Wakatsuki, *Chem. Commun.* **1998**, 1271–1272.
- [20] A. G. M. Barrett, A. S. Cook, A. Kamimura, *Chem. Commun.* **1998**, 2533–2534.
- [21] Y. Iwabuchi, M. Nakatani, N. Yokoyama, S. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10219–10220.
- [22] a) C. von Riesen, H. M. R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 680–684; b) W. Braje, J. Frackepohl, P. Langer, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron* **1998**, 54, 3495–3512.
- [23] Zur Konformationsanalyse von Cinchonaalkaloiden siehe: a) G. D. H. Dijkstra, R. M. Kellogg, H. J. Wynberg, J. S. Svendsen, I. Marko, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8069–8076; b) G. D. H. Dijkstra, R. M. Kellogg, H. J. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6121–6131.
- [24] A. G. M. Barrett, A. Kamimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1755–1756.

Nanoporöse Strukturen durch Design

Michael J. Zaworotko*

Während die Entwicklung verlässlicher Methoden zur Voraussage von Kristallstrukturen nach wie vor eine enorme wissenschaftliche Herausforderung ist,^[1] hat die Bedeutung derartiger Methoden für bestimmte Aspekte der pharmazeutischen Chemie und der Materialwissenschaften eine rasche Entwicklung des Kristall-Engineering-Konzepts vorangetrieben.^[2] Sind Kristall-Engineering und Kristallstrukturvoraussage synonym? Die einfachste Antwort lautet: noch nicht. Allerdings hat sich das Kristall-Engineering als Paradigma für das Design und die Synthese neuer Festphasen entwickelt, da dessen fundamentale Annahme die ist, dass die meisten Kristallstrukturen als selbstorganisierte Einheiten angesehen werden können,^[3] d. h., sie sind „Supermoleküle par excellence“.^[4] Das Kristall-Engineering ist, mit anderen Worten, ein Synonym für Supramolekülsynthese.

Bislang konzentrierte sich das Kristall-Engineering auf chemische Einheiten, die ideale Voraussetzungen für die Bildung selbstorganisierter Netzwerke mit voraussagbarer Struktur bieten. Die Rede ist von Molekülen und Ionen, die an der Peripherie geeignete Funktionalitäten zur Bildung ein-, zwei- oder dreidimensionaler Strukturen aufweisen. Die Kristallstrukturvoraussage vereinfacht sich daher auf das

Design von Netzwerken. Dass solch eine Strategie erfolgreich sein kann, lässt sich vielleicht am besten an den neuen Arten von offenen Gerüststrukturen verdeutlichen, die mikroporös sind.

Zeolithe sind die Prototypen der mikroporösen Feststoffe. Sie weisen Kanäle und Hohlräume von 4–10 Å Durchmesser^[5] auf und haben eine weit verbreitete Anwendung in der Katalyse sowie bei der Stofftrennung gefunden.^[6] Die synthetischen „Zeolithanaloga“ der ersten Generation, die durch Kristall-Engineering erhalten wurden, bestanden aus steifen 3D-Netzwerken, die sich aus organischen oder metallorganischen Einheiten zusammensetzten. Allerdings litten diese Zeolithanaloga typischerweise unter Durchdringungen^[7] oder unter dem irreversiblen Zusammenbruch der Struktur beim Entfernen der Gastmoleküle. Nachfolgende Untersuchungen führten zu einer zweiten Generation von Gerüsten, die Zeolithen isoform ähnlicher sind, als beim vollständigen Entfernen der Gastmoleküle die Struktur nicht zusammenbricht, sondern sogar reversibel kleine, flüchtige Moleküle adsorbiert werden. Interessanterweise können derartige Strukturen rein organisch sein und durch Wasserstoffbrückenbindungen aufrechterhalten werden,^[8] oder sie können auf Koordinationspolymergerüsten basieren.^[9] Allerdings weisen derartige Verbindungen weder die großen Oberflächen von Zeolithen noch deren thermische Stabilitäten auf.

Erst kürzlich wurde eine dritte Generation synthetischer Gerüste entdeckt, die bislang nicht gekannte Porositätsgrade (so genannte nanoporöse Materialien) sowie Stabilitäten aufweisen. Beispielhaft verdeutlicht werden derartige Struk-

[*] Prof. Dr. M. J. Zaworotko
Department of Chemistry
University of South Florida
SCA 400, 4202 E. Fowler Avenue
Tampa, FL 33620 (USA)
Fax: (+1) 813-974-1733
E-mail: Zaworo@chuma1.cas.usf.edu

turen durch das Polymer $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ (bdc = Benzol-1, 4-dicarboxylat), dessen Zinkionen oktaedrisch koordiniert sind.^[10] $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ ist ein aus preiswerten Reaktanten einfach herstellbares Material, das gegenüber dem Entfernen oder dem Austausch von Gastmolekülen bemerkenswert stabil ist und bis zu Temperaturen oberhalb 300 °C kristallin bleibt. Was $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ so besonders macht, ist seine recht stark ausgeprägte Porosität, die bislang bei kristallinen Verbindungen nicht bekannt war. Kürzlich berichteten Kitagawa und Mitarbeiter über die Struktur und die Porositätseigenschaften von $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_2](\text{SiF}_6)$ **1**^[11] (bipy = Bipyridin). Der Komplex **1** ist das jüngste Mitglied dieser neuartigen Gruppe nanoporöser Materialien, und er ist bedeutend wegen der Zusammenhänge mit künftigen Designprinzipien sowie wegen seiner Eigenschaften.

Designprinzipien

Die Annahme liegt nahe, dass 3D-Strukturen komplexer sind als 1D- und 2D-Strukturen. In vielerlei Hinsicht stellen 3D-Strukturen die größten Herausforderungen an die Kristallchemiker, da im Erfolgsfall eine direkte Kontrolle über den Kristallaufbau sowie die Vorhersage der Kristallstruktur möglich wird. Daher mutet es ein wenig ironisch an, dass zwei der einfachsten Beispiele vorhersagbarer Netzwerke 3D-Strukturen sind. Das sind jene, die durch Zusammenlagern von Tetraeder- oder Oktaederknoten entstehen. Tetraederknoten sind zur Generierung diamantartiger Strukturen prädisponiert, während man bei der Verwendung von Oktaederknoten die Bildung oktaedrischer Netzwerke erwartet.

Diamantartige Strukturen, die unter Verwendung von tetraedrisch koordinierten Metallzentren als Knoten und Cyanidliganden (CN^-) als Spacer entstehen, sind die Prototypen diamantartiger Koordinationspolymere. Die Metallcyanide $\text{Zn}(\text{CN})_2$ und $\text{Cd}(\text{CN})_2$ bilden diamantartige Netzwerke, die zweifach durchdrungen sind.^[12] Allerdings lässt sich $\text{Cd}(\text{CN})_2$ auch als nicht durchdrungenes Netzwerk erhalten, in dem CCl_4 die Hohlräume füllt.^[12c] Dieses Ergebnis weist auf zwei Prinzipien hin, die wichtige Folgerungen ermöglichen: 1. Die Durchdringung lässt sich in Gegenwart geeigneter Template und Gastmoleküle vermeiden. 2. Derartige Verbindungen könnten untereinander als supramolekulare Catena- und Nichtcatenaisomere angesehen werden.^[13]

Das Paradebeispiel für oktaedrische Koordinationspolymere ist Preußischblau, das in gewisser Weise eine oktaedrische Version von $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ist. Beim Preußischblau tritt keine Durchdringung auf, da die Hohlräume im Gerüst von Gegenionen gefüllt werden. Erstmals wurde 1995 über synthetische Oktaedernetzwerke berichtet. Der Komplex $[\text{Ag}(\text{pyrazin})_3][\text{SbF}_6]$ ^[14] besteht aus oktaedrisch koordinierten Ag^+ -Ionen sowie, verglichen mit anderen verbrückenden Liganden, recht kurzen Pyrazinbrücken; das Gerüst ist demzufolge kationisch. Das Zinkanalogon von **1**, $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_2](\text{SiF}_6)$, weist ein neutrales Gerüst auf und ist isostrukturell zu **1**.^[15] Bei diesen beiden Strukturen liegt mit der Modifizierung von 2D-Strukturen durch Quervernetzung eine etwas andere Art vor, 3D-Strukturen aufzubauen. Diese Strategie ist anwendbar, wenn eine geeignete 2D-Struktur ausgewählt wird, die in

vertikaler Richtung ausgerichtete funktionelle Gruppen aufweist – was an den Säuleneffekt in Tonen erinnert. Man kann **1** als aus Koordinationspolymeren mit quadratischen Einheiten aufgebaut ansehen,^[16] die durch $\mu\text{-SiF}_6$ -Ionen quervernetzt sind. Die SiF_6^{2-} -Gegenionen vernetzen die quadratischen aus den Zinkzentren und den 4,4'-Bipyridinliganden bestehenden Einheiten, wobei ein steifes pseudooktaedrisches Polymer mit sehr gut vorhersagbaren Formen und Abmessungen entsteht (Schema 1). Weiterhin verhindern die



Schema 1. Von quadratischen Gittern zu Oktaederpolymeren. ● oktaedrische Einheit (z. B. Metallzentrum), — linearer bifunktionaler Ligand, ■ weiterer linearer Ligand (z. B. Anion).

4,4'-Bipyridinliganden die Bildung einer Durchdringungsstruktur. Das aus Synthetikersicht vielleicht herausragendste Merkmal von **1** ist nicht nur der rationale Aufbau der Struktur, sondern auch deren vollständige Vorhersagbarkeit. So kristallisiert **1** in der Raumgruppe $P4/mmm$ mit $Z=1$. Anders ausgedrückt heißt dies, dass die an den Zn- und Cu-Zentren vorliegende Punktgruppe (D_{4h}) in die Raumgruppensymmetrie übertragen wird. Weiterhin werden die Zellabmessungen effizient von den Metall-Metall-Abständen vorherbestimmt.

Eigenschaften

Die effektiven Abmessungen der Kanäle in **1**, die nahezu 50 % des Kristallvolumens ausmachen, betragen $8 \times 8 \text{ \AA}^2$. Solvensmoleküle können problemlos entfernt werden, und bemerkenswerterweise bleibt die Struktur im Vakuum bei 373 K intakt. Das Pseudooktaedergerüst weist eine große Oberfläche auf, die Gastmolekülen zugänglich ist (Abbildung 1). Die Oberfläche von **1** ist sogar so groß, dass die

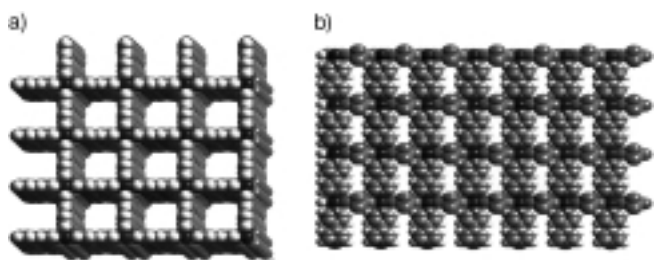


Abbildung 1. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_2]_n(\text{SiF}_6)_n$ – ein Koordinationspolymer mit Oktaedern und großen Kanälen. a) ab -Ebene. b) ac/bc -Ebenen.

Verbindung beträchtlich mehr (nahezu doppelt so viel) Methan adsorbiert als Zeolith 5A, der bislang der Feststoff mit der höchsten experimentell bestimmten Methanadsorptionskapazität war.^[11] So ist bei **1** und $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ (etwa 60 % des Porenvolumens von $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ ist zugänglich) ein

beträchtlich größeres Porenvolumen für Moleküle verfügbar als bei Zeolithen, bei denen dieser Wert etwa 30 % beträgt.^[5]

Die Zukunft

Die Fähigkeit, Netzwerke von Grund auf konstruieren zu können, liefert eine Methode zur Kontrolle und Feinabstimmung der Formen und damit der Erkennbarkeit von Molekülen durch die porösen Verbindungen. Sogar bei pseudooktaedrischen Netzwerken überspannen die Diversität einfach zugänglicher Komponenten und die Arten, nach denen sich diese zusammensetzen können, die gesamte Chemie. Ein Werk von M. C. Escher (Abbildung 2) bietet eine Perspektive, die die Situation perfekt verdeutlicht – im Prinzip kann

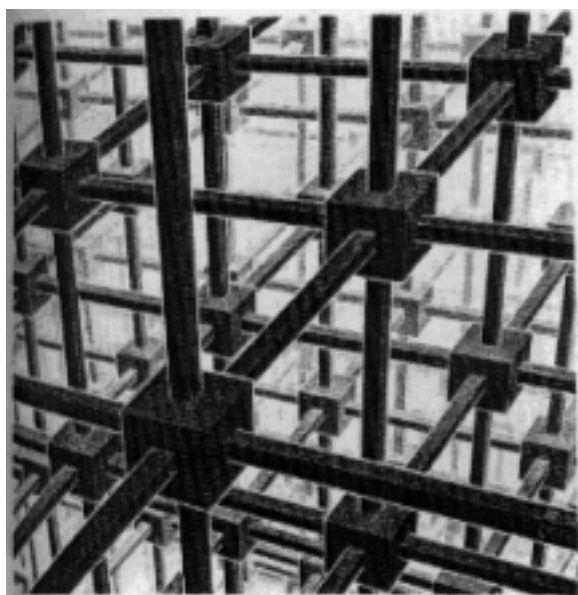


Abbildung 2. M. C. Eschers „Kubische Raumaufteilung“. (Wiedergabe mit Genehmigung von Cordon Art B.V. Baarn, Niederlande, Copyright © 2000. Alle Rechte vorbehalten.)

jede oktaedrisch koordinierte Einheit (z.B. ein Metallzentrum oder ein Metallcluster) als Knoten dienen, und der Spacer kann irgendeiner der vielen leicht erhältlichen Liganden sein. Es ist daher plausibel zu behaupten, dass bislang nur die Prototypen von dem beschrieben wurden, was ein großer Bereich synthetischer, gezielt konstruierter Koordinationspolymere werden sollte. Auch ist Nanoporosität nur eine mögliche Eigenschaft derartiger Feststoffe. Mit zunehmenden Größen der Kanäle und Hohlräume sollten poröse Strukturen

erhältlich sein, die mittelgroße und große organische Verbindungen aufnehmen können. Man könnte daher auf Anwendungen im Bereich der „Grünen Chemie“ (etwa chemische Reaktoren für Katalysereaktionen im Nanometermaßstab) und der Materialwissenschaften stoßen (Biokompositmaterialien für Sensoren und polare Einschlussverbindungen).

Und die Kristallstrukturvoraussage? Diese bleibt eine besondere Herausforderung und hat für sich enorme Bedeutung. Allerdings ist sie keine Vorbedingung für das Design neuer Strukturen. Oder mit den Worten von Hans Georg von Schnering: „Wer zu Lebzeiten ernten will, kann schließlich auf die Ab-initio-Theorie des Wetters nicht warten.“^[17]

- [1] a) J. S. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201; b) A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 309; c) D. Braga, F. Grepioni, A. G. Orpen, *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**.
- [2] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647.
- [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.
- [4] a) J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 177; b) J. D. Dunitz, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 2, Wiley, New York, **1996**, Kap. 1.
- [5] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3., überarbeitete Aufl., Butterworth-Heinemann, Boston, **1992**. Siehe auch: <http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/AtlasHome.html>
- [6] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
- [7] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460.
- [8] T. Ezuhara, K. Endo, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3279.
- [9] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725.
- [10] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276.
- [11] S.-i. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2082.
- [12] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546; b) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1677; c) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. P. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3045; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 60.
- [13] T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 972.
- [14] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1895.
- [15] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127.
- [16] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [17] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33.