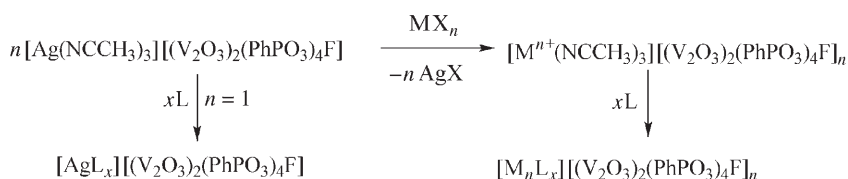


Die Käfigverbindungen $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_3][(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{CF}]$: Reaktion mit H_2 und NO^{**}

Jabor K. Jabor, Reinhard Stößer, Nguyen Huu Thong, Burkhard Ziemer und Manfred Meisel*

Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften eines neuen Typs organisch-anorganischer Hybridmaterialien, deren Eigenschaften sich gezielt verändern lassen, woraus auch ein unerwartetes Redoxverhalten gegen NO und H_2 resultiert. Die Synthesestrategie beruht auf der Verwendung von $[(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{CF}]$ -Käfigen mit F^- als Templat, die zusammen mit Fragmenten, die aus koordinierten Übergangsmetallionen bestehen, als Bausteine für die Bildung von Verbindungen des Typs $[\text{M}^{n+}\text{L}_x][(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{CF}]_n$ (M = Metallion, L = Ligand, R = organischer Rest) fungieren. Beispielsweise ist $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_3][(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{CF}]$ (**1**; Abbildung 1) im Unterschied zu den meisten Metallorganophosphonaten^[1–3] in polaren organischen Lösungsmitteln wie CH_3CN ,

Präparation neuer Materialien verwendet werden, die bisher nicht oder nur schwierig zugänglich waren. Eine Vorschrift zur Herstellung dieser Hybridmaterialien auf der Basis von Metallionen- und/oder Ligandenaustauschprozessen wird in Schema 1 veranschaulicht.



Schema 1. Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen mit $[(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{CF}]$ -Käfigen. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

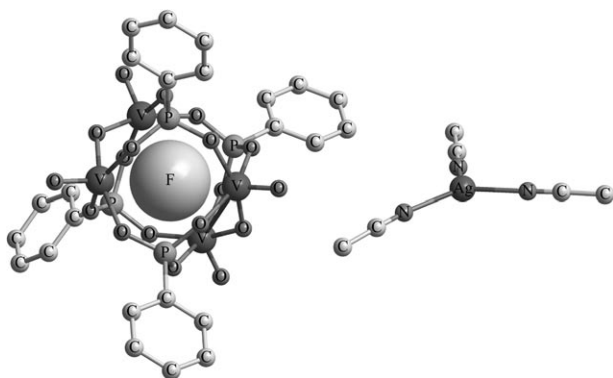


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (F^- mit Van-der-Waals-Radius).

Aceton und DMSO löslich. Daher lassen sich diese Verbindungen nicht nur mithilfe moderner analytischer Methoden charakterisieren, sondern können auch als Vorstufen zur

Auf diese Weise wurden z.B. die Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{ML}_x][(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{CF}]_n$ mit $[\text{ML}_x]^{n+} = [\text{Ag}(1,10\text{-Phenanthrolin})_2]^+$, $[\text{Ag}(4,4'\text{-Bipyridin})]^+$, $[\text{Ag}(1\text{-Methylimidazol})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$ und $[\text{Cu}(4,4'\text{-Bipyridin})_2(\text{NCCH}_3)_2]^{2+}$ hergestellt und charakterisiert, wodurch der mögliche Nutzen der Synthesevorschrift für die Herstellung neuer Hybridmaterialien demonstriert wird. Im Prinzip kann bei geeigneter Wahl von M und L jede Art von Metallkomplex-Kationen in diesen Typ der Metallorganophosphonate eingebaut werden. Synthese und Struktur des Käfigbausteins mit verschiedenen Ammonium- und Phosphonium-Ionen als Kationen wurden bereits untersucht.^[4–6]

Ein weiterer Vorteil der Titelverbindungen besteht in der Möglichkeit, sie in einfacher Weise durch Adsorption aus der Lösung auf Oberflächen von Trägermaterialien aufzubringen. Im Unterschied zur Herstellung anderer katalytisch aktiver Materialien wird bei diesem Verfahren die Struktur des Käfigbausteins genutzt, die zuvor separat zusammen mit dessen chemischen Eigenschaften bestimmt werden kann.

Wie Abbildung 2 zeigt, bestätigt die Multikern-NMR-Spektroskopie (^{19}F , ^{31}P und ^{51}V) des diamagnetischen Käfigs $[(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{CF}]^-$ überzeugend dessen Struktur in Lösung. Während das ^{51}V -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta \approx -582$ ppm zeigt, liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J \approx 14$ Hz infolge der Kopplung mit dem ^{19}F -Kern. Entsprechend bestätigt die ^{19}F -NMR-Spektroskopie mit dem Quintett bei $\delta = -176$ ppm den Kopplungseffekt mit den vier P-Atomen ($^1J \approx 15$ Hz).

Eine interessante chemische Eigenschaft der genannten Materialien ist ihre Fähigkeit, den Oxidationszustand reversibel zwischen dem Singulett- (4 V^{V} -Atome) und dem Dublettzustand (3 V^{V} , 1 V^{IV}) unter interner Strukturrelaxation

[*] MSc J. K. Jabor, Prof. Dr. R. Stößer, Dr. N. H. Thong, Dr. B. Ziemer, Prof. Dr. M. Meisel
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7468
E-Mail: manfred.meisel@chemie.hu-berlin.de

[**] J.K.J. dankt dem DAAD für finanzielle Unterstützung. Wir danken Dr. M. Feist, A. Thies, W.-D. Bloedorn, Dr. W. Hermann und Dr. A. Zehl für die Unterstützung bei den Experimenten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

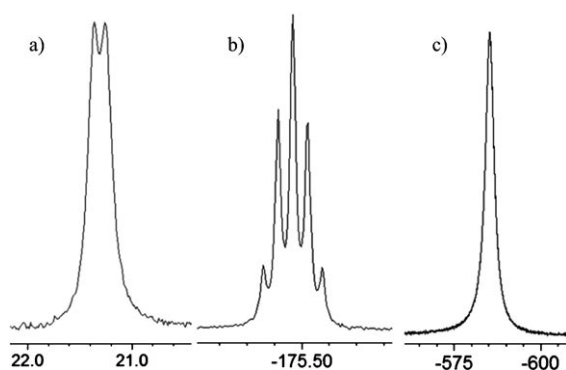


Abbildung 2. Multikern-NMR-Spektren von **1** in $[D_6]DMSO$: a) ^{31}P , b) ^{19}F , c) ^{51}V (chemische Verschiebung in ppm).

zu wechseln. Der Dublettzustand lässt sich leicht chemisch aus dem diamagnetischen Käfig durch Ein-Elektronen-Reduktion erzeugen, z. B. durch Reaktion mit I^- oder H_2/Pt bei 300 K in CH_3CN . Im Allgemeinen sind die EPR-Spektren des gemischtvalenten Zustandes ($3 V^V$, $1 V^{IV}$), aufgenommen in CH_3CN , durch ein Multiplett charakterisiert, das sich aus der Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit vier äquivalenten ^{51}V -Kernen ($I = 7/2$) des Käfigs bei dessen schneller Reorientierung ergibt.^[5,7,8] Einflussgrößen, die die Reorientierungsgeschwindigkeit des Käfigs z. B. durch spezifische Wechselwirkungen verringern, bewirken gleichzeitig eine partielle Lokalisierung der Spindichte an einem (oder mehreren) ^{51}V -Atomen. Beispielsweise führt die Verringerung der Temperatur einer CH_3CN -Lösung des Käfigs ($S = 1/2$) bis zum festen Zustand bei 77 K zu einer Verringerung der Hopping-Rate des ungepaarten Elektrons^[9] sowie zu einer partiellen Deformation des Käfigs. Beide Effekte bewirken eine Lokalisierung der Spindichte im Käfig. Sie sind reversibel und werden eindeutig angezeigt durch den Übergang des ursprünglich in fluider Lösung beobachteten Hyperfeinmultipletts aus 29 Linien (Abbildung 3) in ein anisotropes Acht-Linien-Spektrum (z. B. Spektrum im Zentrum von Abbildung 4), das typisch für die Lokalisierung der Ein-Elektronen-Spindichte an einem ^{51}V -Kern ist. Die Reversibilität dieses Redoxprozesses konnte anhand der Reaktion des Käfigs ($S = 1/2$) mit $NO(g)$ nachgewiesen werden, in der der

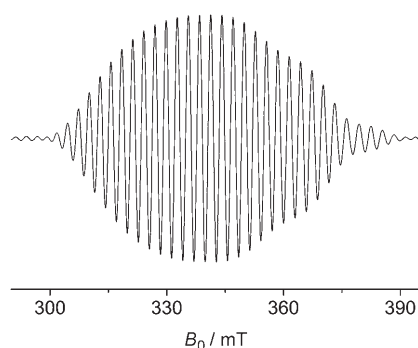


Abbildung 3. X-Band-EPR-Spektrum (nach Abzug einer breiten Grundlinie) von **1** in Acetonitril, umgesetzt mit H_2/Pt bei Raumtemperatur ($g_{iso} = 1.968$, $A_{iso} = 28.6$ Gauß).

Zustand mit $S = 0$ wiederhergestellt wurde (siehe Hintergrundinformationen).

Um ein theoretisches Modell für die Käfige einschließlich ihrer EPR-Parameter zu erhalten, wurden quantenmechanische Rechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional in Verbindung mit dem G-311G-Basisatz durchgeführt,^[8] und zwar sowohl für die Singulett- als auch für die Dublettzustände der Käfige. Diese Rechnungen ergaben, dass die Dublettzustände energetisch günstiger als die entsprechenden Singulettzustände sind. Weiterhin resultierten größere V-O-P- und V-F-Abstände als beim Singulettzustand; dies bedeutet, das Volumen des reduzierten Käfigs ist wegen der Zunahme des antibindenden Charakters der Bindungorbitale zwischen den V-Atomen und den O_3PR -Liganden ($R = H$) vergrößert.

Die feste Titelverbindung zeigt unerwartete chemische Eigenschaften in Redoxreaktionen. Dies soll am Beispiel der Systeme (a)–(d) in Abbildung 4 gezeigt werden. Durch gezielte Strukturvariation sowohl der kationischen als auch der anionischen Komponenten lassen sich bemerkenswerte Veränderungen des Redoxverhaltens der Vanadium-Ionen erzielen. Als Kriterium für die Redoxaktivität dieser Materialien wurde die Temperatur T_a eingeführt, das ist die Reaktionstemperatur, bei der das EPR-Signal des V^{IV} -Zentrums unter H_2 oder NO das erste Mal auftritt. Die an den vier Systemen erhaltenen Befunde sollen im Folgenden unter Reaktivitätsaspekten diskutiert werden:

- a) Das erste System besteht aus dem Käfig $[(V_2O_3)_2(PhPO_3)_4CF]^-$ mit einem Phosphonium-^[3] oder Ag^+ -Gegenion. Erwartungsgemäß wurde gefunden, dass hier der Käfig im Singulettzustand ($4 V^V$) seinen Oxidationszustand in Richtung Dublettzustand ($3 V^V$, $1 V^{IV}$) im NO-Strom bei 293 K nicht ändert. $NO(g)$ ist jedoch in der Lage, unter diesen Bedingungen den z. B. durch Reduktion mit I^- gebildeten Dublett- wieder in den entsprechenden Singulettzustand zu überführen, unabhängig vom jeweils

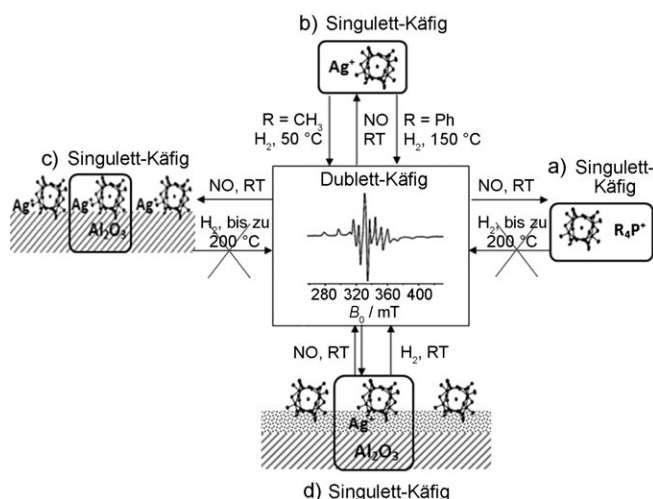


Abbildung 4. Der Käfig im Dublettzustand ($S = 1/2$) als Zentrum in einem Reaktionsschema, das aus den zwei wesentlichen Komponenten besteht: 1) den Singulett-Käfigen, die verschiedenen Wechselwirkungen unterliegen, und 2) den Reaktanten H_2 und NO . Spektrum im Zentrum: EPR-Antwort des V^{IV} -Zentrums im X-Band. Details zu den Systemen (a)–(d) finden sich im Text.

vorliegenden Kationentyp; das heißt, der Dublett-Käfig selbst wird auch im festen Zustand reoxidiert. Versuche zur Reduktion des Singulett-Käfigs im H_2 -Strom ergaben, dass dieser in Gegenwart eines Phosphonium-Gegenions unterhalb 200°C nicht reduziert wird (Abbildung 4a). Demgegenüber gelingt die Reduktion bei $T_a = 150^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Ag^+ -Gegenionen (siehe Abbildung 4b). Dieser für eine solche Silberverbindung vergleichsweise niedrige T_a -Wert wird einer bevorzugten Wechselwirkung der Ag^+ -Ionen mit H_2 zugeschrieben.^[10–12]

- b) Das zweite System demonstriert am Beispiel des Käfigs $[(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{CF}]^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$) und Ag^+ als Gegenion den Effekt einer Strukturmodifizierung durch Substitution am Käfig selbst auf den Redoxprozess. Im NO -Strom ergibt sich nur ein geringer Unterschied in der Effizienz der Reoxidation der Dublett-Käfige mit Ph - oder CH_3 -Substituenten. Ein deutlicher Unterschied im T_a -Wert lässt sich jedoch bei der Reaktion der Singulett-Käfige im H_2 -Strom feststellen: $T_a = 50^\circ\text{C}$ für $\text{R} = \text{CH}_3$ und $T_a = 150^\circ\text{C}$ für $\text{R} = \text{Ph}$. Diese unerwartet große T_a -Verschiebung sollte auf die größere sterische Behinderung des Elektronentransfers bei Phenylsubstitution zurückzuführen sein.
- c) Unter dem Aspekt einer möglichen Anwendung war es von Interesse, die Reaktivität von $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_3] \cdot [(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{CF}]$ nach Adsorption an der Oberfläche eines Trägermaterials, z.B. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zu untersuchen. Im Prinzip wurden dabei die gleichen Resultate wie bei (a) erhalten, wo allerdings Phosphonium-Ionen als Kationen bei der Reaktion mit H_2 oder NO eingesetzt wurden. Offensichtlich werden in (c) die Ag^+ -Ionen und die Käfig-Ionen an unterschiedlichen Positionen der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche gebunden, woraus eine größere Trennung zwischen den Ag^+ - und den Käfig-Ionen resultiert. Dadurch verringert sich die Wirkung der Ag^+ -Ionen auf den Elektronentransfer.
- d) Das vierte System bezieht sich auf den Redoxprozess von $[(\text{V}_2\text{O}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{CF}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ oder Ph), das an der Oberfläche von AgNO_3 -beschichtetem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorbiert wurde. Unter diesen Bedingungen wurde der Käfig im Singulettzustand bei Raumtemperatur im NO -Strom unerwartet durch Reduktion in den Dublettzustand überführt. Das zugehörige EPR-Signal (Spektrum in Abbildung 4) verringert sich allerdings mit der Zeit, weshalb die zu einem bestimmten Zeitpunkt beobachtete Konzentration an V^{IV} -Zentren einen Nettoeffekt repräsentiert. Dies ergibt sich unter anderem daraus, dass der Dublett-Käfig selbst mit NO reagiert und, wie separate Experimente zeigten, wieder zum Singulett-Käfig reoxidiert wird. Der zweite – ebenfalls unerwartete – Befund war, dass unter den genannten Bedingungen der Singulett-Käfig bereits bei Raumtemperatur im H_2 -Strom reduziert und damit in den Dublett-Käfig überführt wird.

Offenbar basiert der Mechanismus, der die Reaktion des Käfigs mit NO und H_2 ermöglicht oder beschleunigt, auf der kombinierten Wirkung verschiedener Elementarprozesse. Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass $[\text{Ag}^+]_n$ -Cluster, die

bei der Reduktion von Ag^+ durch H_2 gebildet werden, für die Aktivität von Ag -haltigen Katalysatoren verantwortlich sind.^[13–15] Die bisher vorgestellten Befunde lassen darauf schließen, dass zumindest ein Schritt im Reduktionsprozess der V^{V} -Zentren die Bildung polarer $\text{Ag}^+\text{-H}_2$ -Intermediate ist.^[10–12] Die Silberspezies und die Käfige wirken offenbar synergistisch zusammen, was für die Aktivität der Materialien verantwortlich ist. Die molekularen elektronischen Eigenschaften der Käfige machen dieses Verhalten möglich, da aus energetischer Sicht der Ein-Elektronen-Transfer in beiden Richtungen günstig ist.^[8] Dies folgt nicht zuletzt aus den Möglichkeiten zur internen Strukturrelaxation, z.B. Spindichtedelokalisierung und Veränderungen der Bindungslängen (z.B. V-O).

Experimentelles

1 wurde durch Solvothermalsynthese ausgehend von HVO_3 , PhPO_3H_2 und AgNO_3 in Acetonitril erhalten und durch Multikern-NMR-Spektroskopie (^{19}F , ^{31}P , ^{51}V), Elementaranalyse, Thermoanalyse und XRD charakterisiert. Weitere physikalische und chemische Eigenschaften wurden mithilfe der EPR-Spektroskopie untersucht, wobei die V^{IV} -Ionen als Monitor fungierten (Einzelheiten siehe auch Hintergrundinformationen)

Eingegangen am 19. März 2007

Online veröffentlicht am 19. Juli 2007

Stichwörter: EPR-Spektroskopie · Käfigverbindungen · Oberflächenchemie · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Vanadium

- [1] A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 47, 371–510.
- [2] W. Ouellette, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubietta, *Dalton Trans.* **2005**, 291–309.
- [3] N. G. Armatas, E. Burkholder, J. Zubietta, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2430–2435.
- [4] Q. Chen, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2663–2664.
- [5] D. Thorn, R. Harlow, N. Herron, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2629–2638.
- [6] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] G. B. Karet, Z. Sun, D. D. Heinrich, J. K. McCusker, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6450–6460.
- [8] N. H. Thong, J. K. Jabor, R. Stößer, M. Meisel, B. Ziemer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, DOI: 10.1002/ejic.200700083.
- [9] S. P. Harmalker, M. A. Leparulo, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4286–4292.
- [10] T. Baba, N. Komatsu, H. Sawada, Y. Yamaguchi, T. Takahashi, H. Sugisawa, Y. Ono, *Langmuir* **1999**, 15, 7894–7896.
- [11] C. N. Tam, F. R. Trouw, L. E. Iton, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4737–4743.
- [12] H. K. Beyer, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1982**, 12, 95.
- [13] R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier, *Appl. Catal. B* **2002**, 39, 283–303.
- [14] J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.* **2004**, 222, 368–376.
- [15] J. P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C. J. Hill, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4805–4807.