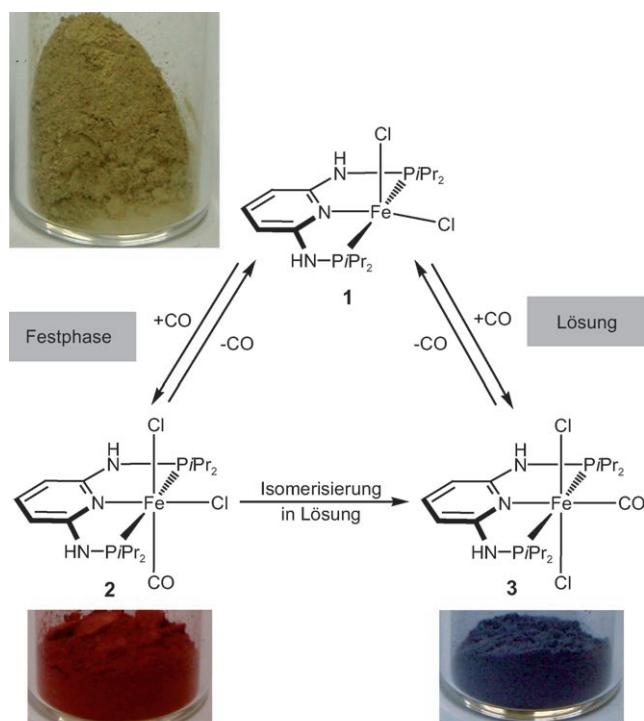


Stereospezifische und reversible Bindung von CO an Eisen-Pinzettenkomplexen**

David Benito-Garagorri, Michael Puchberger, Kurt Mereiter und Karl Kirchner*

Die Entwicklung von molekularen Bausteinen, die in der Lage sind, im Festkörper durch Selbstorganisation funktionelle und eindeutig definierte Strukturen zu bilden, ist ein wichtiges Ziel der Materialwissenschaften.^[1] Selbstorganisation, induziert durch nichtkovalente Kräfte, vor allem Wasserstoffbrücken, hat sich als besonders effektiv erwiesen, weil sie die Gestaltung von maßgeschneiderten Erkennungslementen ermöglicht, welche den Organisationsprozess steuern können.^[2,3] Darüber hinaus haben chemische Transformationen, die innerhalb von selbstorganisierten Strukturen stattfinden, wegen ihrer Anwendbarkeit für molekulare Schalter oder Sensoren besondere Beachtung gefunden.^[4] Dennoch sind solche Reaktionen selten, weil chemische Transformationen auf molekularer Ebene die Architektur und Eigenschaften des Kristallgitters häufig zerstören. Aus diesem Grund sind die am besten untersuchten Reaktionen in geschlossenen Strukturen jene, bei denen der Atominhalt des Systems unverändert bleibt, zum Beispiel reversible photochemische Isomerisierungsprozesse.^[5] Eine außergewöhnliche Reaktion in der Festphase, bei der die Kristallinität des Systems erhalten bleibt, ist die reversible Koordination von gasförmigem SO₂ an planar-quadratischen Platin(II)-Pinzettenskomplexen.^[6]

Kürzlich haben wir über die Synthese des koordinativ ungesättigten Eisen(II)-Pinzettenskomplexes [Fe(PNP-iPr)-Cl]₂ (**1**; Schema 1; PNP-iPr = *N,N'*-Bis(diisopropylphosphanyl)-2,6-diaminopyridin) berichtet.^[7–9] Diese Verbindung enthält metallgebundene Chloridionen als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und sekundäre Aminogruppen am Liganden als Wasserstoffbrücken-Donoren. Mit einer Einkristallstrukturanalyse^[10] konnte gezeigt werden, dass **1** in der Festphase durch intermolekulare Fe–Cl···H–N-Wasserstoffbrücken ein dreidimensionales Netzwerk bildet, in dem Lösungsmittelmoleküle (THF) eingebaut sind (Abbildung 1).



Schema 1. Stereospezifische Bildung von *cis*- und *trans*-[Fe(PNP-iPr)-(CO)(Cl)₂] (**2** und **3**).

Die THF-Moleküle befinden sich in durchgehenden Kanälen ovalen Querschnitts, die parallel zu der *a*-Achse des [Fe(PNP-iPr)Cl₂]-Netzwerks verlaufen. Wenn festes **1** bei Raumtemperatur mit CO umgesetzt wird, bildet sich innerhalb kurzer Zeit *cis*-[Fe(PNP-iPr)(CO)(Cl)₂] (**2**) als einziges Produkt. Dabei ändert sich die Farbe des Feststoffs von Hellgelb nach Dunkelrot (Schema 1). Allerdings verläuft die Bildung von **2** langsamer, wenn kristallines **1**·THF unter CO-Atmosphäre gesetzt wurde. Röntgenpulverbeugungsstudien zeigte, dass **1**·THF schrittweise THF verliert und eine desolvatisierte Form von **1** bildet, die sich unter 1 atm CO bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 2 min in **2** umwandelt. Es ist vernünftig anzunehmen, dass die Desolvatisierung von **1**·THF mit zumindest teilweiser Erhaltung der Netzwerkstruktur des Komplexes stattfindet. Die Freisetzung von THF könnte dann Kanäle öffnen, durch die CO in den Feststoff eindiffundieren kann.^[11] Eindeutige Belege für die Kristallinität der Metallkomplexe **1** und **2** wurden durch Röntgenpulverbeugung erhalten.

Die Koordination von CO ist vollkommen reversibel. Beim Erhitzen von festem **2** oder **3** auf 100 °C für 5 min unter Vakuum wurde analytisch reiner kristalliner Komplex **1** er-

[*] Dr. D. Benito-Garagorri, Prof. Dr. K. Kirchner

Institut für Angewandte Synthesechemie,
Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9
1060 Wien (Österreich)
Fax: (+43) 1-58801-16399
E-Mail: kkirch@mail.zserv.tuwien.ac.at

Dr. M. Puchberger
Institut für Materialchemie, Technische Universität Wien

Prof. Dr. K. Mereiter
Institut für Chemische Technologien und Analytik,
Technische Universität Wien

[**] Diese Arbeit wurde von dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (FWF) gefördert (Projektnummer P16600-N11).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803665> zu finden.

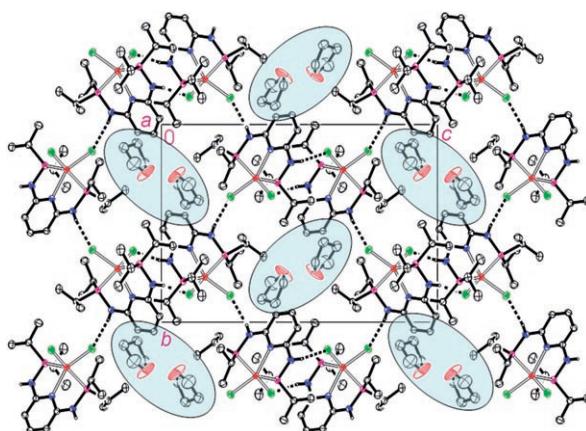


Abbildung 1. Packungsdiagramm von **1**-THF bei $T = 100\text{ K}$: Sicht entlang der a -Achse. Fe—Cl···H—N-Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien wiedergegeben, THF-Moleküle sind mit grauen Ellipsen unterlegt.

halten, der wiederum mit CO sowohl im Festkörper als auch in Lösung zu **2** und **3** umgesetzt werden kann. Bei Raumtemperatur verläuft die Desorption von CO langsamer, und man benötigt ca. zwei Wochen, um **1** vollständig zurückzu erhalten. Dieser Schaltprozess kann mindestens fünfmal ohne merkliche Zersetzung von **1** wiederholt werden. Die Reversibilität der Reaktion in der Festphase wurde mithilfe von IR-Spektroskopie untersucht; dabei wurde die Bande für die Strettschwingung von koordiniertem CO in **2** verfolgt ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1947\text{ cm}^{-1}$). Die Reaktion von **1** mit CO bei 25°C war in ca. 2 min abgeschlossen (Abbildung 2). Die Desorption von CO wurde in ca. 70 min durch Erhitzen von 25 auf 200°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ erreicht. Darüber hinaus zeigen thermogravimetrische Analysen von **2** und **3** einen Gewichtsverlust entsprechend einem Äquivalent CO unter Bildung von **1**.

Im Unterschied zu der Reaktion von festem **1** mit CO wurde beim Einleiten von CO in eine Acetonlösung von **1** ein

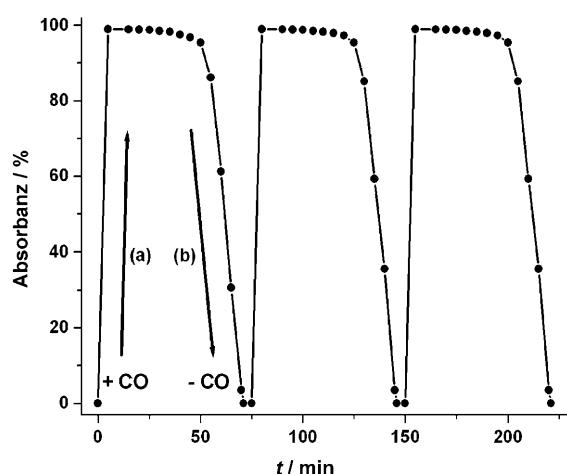


Abbildung 2. Zeitlicher Verlauf der Intensität für die IR-Strettschwingungsbande v_{CO} von **2** ($\tilde{\nu} = 1947\text{ cm}^{-1}$): a) Zunahme während der Reaktion von **1** mit CO bei 25°C und 1 atm CO; b) Abnahme beim Erhitzen von 25 auf 200°C an der Luft.

blauer Feststoff erhalten, der als *trans*-[Fe(PNP-iPr)(CO)(Cl)₂] (**3**) identifiziert wurde (Schema 1). Die Festkörperstruktur von **3**·(CH₃)₂CO wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 3).

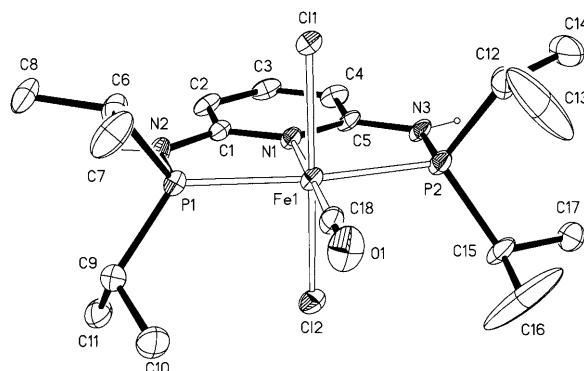


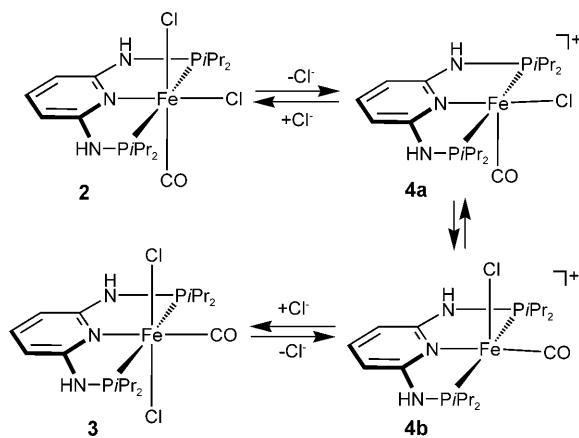
Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3**·(CH₃)₂CO; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Cl1 2.344(1), Fe1-Cl2 2.345(1), Fe1-P1 2.250(1), Fe1-P2 2.252(1), Fe1-N1 1.989(3), Fe1-C18 1.758(4); N1-Fe1-C18 179.4(2), P1-Fe1-P2 168.11(5).

Die Reaktion von **1** mit CO läuft also stereospezifisch ab und liefert je nach Reaktionsbedingungen entweder *cis*- oder *trans*-[Fe(PNP-iPr)(CO)(Cl)₂]. Diese Umwandlungen werden von Änderungen der Farbe, der Koordinationsgeometrie und des Spinzustands begleitet. Außerdem ist die Reaktion sehr selektiv, da **1** mit anderen Gasen wie NO oder SO₂ nicht reagiert.

Der Komplex **1** ist paramagnetisch und zeigt ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5.2\ \mu_{\text{B}}$, was vier ungepaarten Elektronen und einen Quintett-Grundzustand ($S = 2$) entspricht. Die Komplexe **2** und **3** sind diamagnetisch ($S = 0$).

Die selektive Bildung von **2** in der Festphase und von **3** in Lösung wurde auch mit Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigen beide Komplexe Signale bei $\delta = 111.5$ bzw. 125.3 ppm. Im ¹⁵N-NMR-Spektrum zeigt das Pyridin-Stickstoffatom von **2** ein Signal bei $\delta = 119.7$ ppm, das auf die *cis*-Konfiguration der Chloridionen zurückzuführen ist. Im Komplex **3**, in dem die Chloridionen *trans* zueinander stehen, zeigt dieses Stickstoffatom ein Signal bei $\delta = 167.5$ ppm.

Bei Raumtemperatur wandelt sich das rote *cis*-Isomer **2** in DMSO innerhalb von ca. 90 min in den blauen *trans*-Komplex **3** um. Der Mechanismus der Isomerisierung verläuft wahrscheinlich über Chlorid-Dissoziation unter Bildung der kurzebigen Zwischenstufe [Fe(PNP-iPr)(CO)(Cl)]⁺ (**4**), da durch Dissoziation des CO-Liganden **1** entstehen würde, wir aber mit ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie keine paramagnetischen Verbindungen detektieren konnten. Aufgrund der Fünffachkoordination von **4** kann dieser Komplex in zwei Konformationen existieren, eine mit CO in der apikalalen und Chlorid in der meridionalen Position (**4a**) und umgekehrt (**4b**, (Schema 2). Die Koordination eines Chloridions am zweiten Konformationsisomer würde dann den thermodynamisch bevorzugten Komplex **3** ergeben. Dieser Mechanismus



Schema 2. Mechanismus der Isomerisierung von **2** zu **3** über die ungesättigten Komplexe **4a** und **4b**.

wird auch dadurch gestützt, dass die Zugabe von *n*Bu₄NCl zu einer Lösung von **2** zu längeren Isomerisierungszeiten führt, während die Reaktion unter CO-Atmosphäre keinen Einfluss auf diese hat.

Unsere Studie hat gezeigt, dass der fünffach koordinierte Eisen-Pinzenkomplex [Fe(PNP-iPr)Cl]₂ (**1**) im festen Zustand ein dreidimensionales supramolekulares Netzwerk mit intermolekularen Fe–Cl···H–N-Wasserstoffbrücken bildet. Dieser Festkörper reagiert schnell und stereospezifisch mit CO zu *cis*–[Fe(PNP-iPr)(CO)(Cl)]₂ (**2**), wobei die Verknüpfung der Moleküle offenbar ohne Verlust der Kristallinität erhalten bleibt. Dagegen reagiert **1** in Lösung mit CO ebenfalls schnell und ausschließlich zum *trans*-Isomer **3**. Demgemäß stellt diese Substanzklasse eine neue Art funktioneller Materialien für das „Kristall-Engineering“ dar.

Die Selektivität und Reversibilität der CO-Aufnahme und -Abgabe sowie die Vielfalt von Techniken, mit denen die Reaktion von **1** mit CO verfolgt werden kann (z. B. Festkörper- und Lösungs-NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie, Messung der magnetischen Suszeptibilität, Röntgenpulverbeugung), könnten zu Anwendungen dieses Systems als CO-Sensor und kristalliner Schalter führen.^[12]

Experimentelles

2: CO wurde 2 min über eine feste Probe von **1** (500 mg, 1.1 mmol) geleitet, wobei der Feststoff seine Farbe von Gelb nach Rot änderte. Ausbeute: 530 mg (100%). C,H,N-Analyse (%) für C₁₈H₃₃Cl₂FeN₃OP₂: ber.: C 43.57, H 6.70, N 8.47; gef.: C 43.51, H 6.73, N, 8.52. ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 20 °C): δ = 8.20 (s, 2H, NH), 7.06 (t, J = 6.7 Hz, 1H, py⁴), 6.01 (d, J = 6.7 Hz, 2H, py^{3,5}), 2.48 (m, 4H, CH–(CH₃)₂), 1.42–1.28 ppm (m, 24H, CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]DMSO, 20 °C): δ = 106.85 ppm. Festkörper-NMR: ¹³C-CP/MAS-NMR (20 °C): δ = 214.7 (CO), 155.9 (py^{2,6}), 129.9 (py⁴), 92.3 (py^{3,5}), 19.3 (CH(CH₃)₂), 11.9 ppm (CH(CH₃)₂). ³¹P-HPDEC(NH₃, 20 °C): 111.5 ppm. ¹⁵N-CP/MAS-NMR (20 °C): δ = 119.7 (py), 52.6 ppm (NH). IR (ATR = attenuated total reflection): ν = 1947 cm⁻¹ (v_{C=O}). UV/Vis (Pulverproben, diffuse Reflexion): λ_{max} = 524 nm.

3: CO wurde 2 min in eine Lösung von **1** (500 mg, 1.1 mmol) in Aceton (10 mL) eingeleitet, wobei sich die Farbe von Gelb nach Blau änderte. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt, der Feststoff zweimal mit Et₂O (10 mL) gewaschen und im Vakuum ge-

trocknet. Ausbeute: 503 mg (95%). C,H,N-Analyse (%) für C₁₈H₃₃Cl₂FeN₃OP₂: ber.: C 43.57, H 6.70, N 8.47; gef.: C 43.61, H 6.65, N 8.51. ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 20 °C): δ = 8.45 (s, 2H, NH), 7.43 (t, J = 7.2 Hz, 1H, py⁴), 6.48 (d, J = 7.2 Hz, 2H, py^{3,5}), 2.77 (m, 4H, CH–(CH₃)₂), 1.42–1.28 ppm (m, 24H, CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]DMSO, 20 °C): δ = 224.81 (t, J = 22.7 Hz, CO), 163.1 (t, J = 9.2 Hz, py^{2,6}), 139.8 (py⁴), 98.7 (py^{3,5}), 25.5 (t, J = 11.8 Hz, CH(CH₃)₂), 19.3 (CH(CH₃)₂), 18.1 ppm (CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]DMSO, 20 °C): δ = 122.5 ppm. Festkörper-NMR: ¹³C-CP/MAS-NMR (20 °C): δ = 217.0 (CO), 155.7 (py^{2,6}), 132.6 (py⁴), 93.9 (py^{3,5}), 25.2 (CH–(CH₃)₂), 12.3 ppm (CH(CH₃)₂). ³¹P-HPDEC-NMR (20 °C): δ = 125.3 ppm. ¹⁵N-CP/MAS-NMR (δ = 20 °C): 167.5 (py), 49.1 (NH). IR (ATR): ν = 1956 cm⁻¹ (v_{C=O}). UV/Vis (Pulverproben, diffuse Reflexion): λ_{max} = 578 nm.

Eingegangen am 27. Juli 2008

Online veröffentlicht am 20. Oktober 2008

Stichwörter: Eisen · Gassensoren · Kohlenmonoxid · Koordinationschemie · Pinzettenliganden

- [1] a) *Perspectives in Supramolecular Chemistry. The Crystal as a Supramolecular Entity* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Wiley, Chichester, 1996; b) G. R. Desiraju in *Crystal Engineering; The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [2] a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, 1996; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [3] Beispiele für durch Wasserstoffbrücken vermittelte Selbstorganisation: a) D. C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 83; b) M. J. Krische, J.-M. Lehn, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 3; c) L. J. Prins, J. Huskens, F. de Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature* **1999**, *398*, 498; d) G. Desiraju, T. Steiner in *The Weak Hydrogen Bond: Applications to Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford 1999; e) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737; f) M. J. Zaworotko, *Nature* **1997**, *386*, 220; g) A. D. Burrows, C.-W. Chan, M. M. Chowdry, J. E. McGrady, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 329; h) J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383.
- [4] a) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400; b) M. D. Hollingsworth, *Science* **2002**, *295*, 2410.
- [5] a) K. Tanaka, H. Mizutani, I. Miyahara, K. Hirotsu, F. Toda, *CrystEngComm.* **1999**, *1*, 8; b) J. L. Foley, L. Li, D. J. Sandman, M. J. Vela, B. M. Foxman, R. Albro, C. J. Eckhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7262; c) S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamada, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8450; d) A. Matsumoto, T. Odani, M. Chikada, K. Sada, M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11122; e) K. Novak, V. Enkelmann, G. Wegner, K. B. Wagner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1614; f) J. R. Scheffer, P. R. Pokkuluri in *Photochemistry in Organized & Constrained Media* (Hrsg.: V. Ramamurthy), VCH, New York, 1990.
- [6] a) M. Albrecht, G. van Koten, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 171; b) M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature* **2000**, *406*, 970; c) M. Albrecht, M. Lutz, A. M. M. Schreurs, E. T. H. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3797.
- [7] D. Benito-Garagorri, E. Becker, J. Wiedermann, W. Lackner, M. Pollak, J. Kisala, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, *25*, 1900.
- [8] D. Benito-Garagorri, J. Wiedermann, M. Pollak, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2007**, *26*, 217.

- [9] D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201.
- [10] CCDC-683350, -683351, -683352 ($\mathbf{1}$ ·THF bei 100, 200 und 297 K) und -683353 ($\mathbf{3} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich..
- [11] Ein Eisenkomplex mit definierter dreidimensionaler Struktur vor und nach Lösungsmittelabgabe wurde beschrieben: V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3890; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3760.
- [12] „Reactivity of Pincer Complexes toward Carbon Monoxide“: D. Morales-Morales in *Modern Carbonylation Methods* (Hrsg.: L. Kollár), Wiley, Weinheim, **2008**. Beispiele für Metallkomplexe als CO-Sensoren: a) S. Ye, W. Zhou, M. Abe, T. Nishida, L. Cui, K. Uosaki, M. Osawa, Y. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7434; b) A. Gulino, T. Gupta, M. Altman, S. Lo Schiavo, P. G. Mineo, I. L. Fragalà, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *Chem. Commun.* **2008**, 2900.
-