

# Heterogene Oxidationskatalyse durch MFU-1, eine Cobalt(II)-haltige Metall-organische Gerüststruktur

Markus Tonigold, Ying Lu, Björn Bredenkötter, Bernhard Rieger, Stefan Bahnmüller, Julia Hitzbleck, Gerhard Langstein und Dirk Volkmer\*

Poröse Metall-organische Gerüste (MOFs) sind eine sich rasant entwickelnde Gruppe (multi)funktioneller Hybridmaterialien, die für verschiedene technische Anwendungen nützlich sein könnten, beispielsweise in der Adsorption und Trennung von Gasen und Flüssigkeiten, der molekularen Erkennung oder der Katalyse.<sup>[1]</sup> Aus Polycarboxylatliganden und (Übergangs)metallionen können mäßig stabile MOFs hergestellt werden, bei denen 1,4-Benzoldicarboxylat (bdc, Terephthalsäure) und 4,4'-Biphenyldicarboxylat (bpdc) häufig als Linker verwendet werden. Man erhält so hochporöse, nichtinterpenetrierende Gerüststrukturen, wie das bekannte MOF-5 ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ )<sup>[2]</sup> oder IRMOF-9 ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bpdc})_3]$ ).<sup>[3]</sup> Im Allgemeinen sind diese mikroporösen MOFs thermisch sehr stabil (Zersetzung bei  $T > 350^\circ\text{C}$ ). Ein wesentlicher Nachteil ist jedoch ihre geringe Hydrolysestabilität: Sobald die Gas- oder Flüssigphase geringe Mengen Wasser enthält, wird die Gerüststruktur rasch zersetzt,<sup>[4]</sup> was die potenzielle Verwendbarkeit der Verbindungen in katalytischen Oxidationsreaktionen, bei denen  $\text{H}_2\text{O}$  als Reaktionsprodukt entsteht, stark einschränkt. Über die Verwendung von MOF-5 als Photokatalysator wurde in jüngerer Zeit berichtet.<sup>[5]</sup> Da zinkhaltige Gerüststrukturen ausschließlich Lewis-saure Zentren enthalten, sind redoxkatalytische Anwendungen mit ihnen nur eingeschränkt möglich.

Um die intrinsischen Nachteile MOF-5-artiger Gerüststrukturen zu umgehen, wurden konzeptionell unterschiedliche Ansätze vorgeschlagen. Fischer et al. berichteten über die Abscheidung flüchtiger metallorganischer Vorstufen aus der Gasphase in den offenen Hohlräumen von MOF-5. Durch nachfolgende photolytische oder reduktive Spaltung dieser

Vorstufen in der MOF-5-Gerüststruktur wurden feinverteilte katalytisch aktive Metallcluster (Cu, Pd, Au) erhalten.<sup>[6]</sup> Erste Oxidationsreaktionen unter Verwendung eines MOF-Katalysators wurden von Nguyen, Hupp et al. vorgestellt.<sup>[7]</sup> Zum Aufbau einer dreidimensionalen Gerüststruktur wurde der Mangankomplex eines chiralen Salenliganden als Gerüstbaustein verwendet. Ein anderer Ansatz, um zu einer heterogenen asymmetrischen Katalyse zu kommen, wurde kürzlich von Lin et al. vorgeschlagen; dieser Ansatz beruht auf einer homochiralen Metall-organischen Gerüststruktur.<sup>[8]</sup> Allerdings werden für typische Oxidations- oder Oxygenierungsreaktionen im Industriemaßstab in der Regel sehr hohe Umsatzzahlen (TONs) und -frequenzen (TOFs) benötigt, die durch derzeit existierende MOF-Katalysatoren noch nicht erreicht werden.

Unsere eigenen Versuche, thermisch und hydrolysestabile, redoxaktive MOFs herzustellen, konzentrierten sich anfänglich auf den isostrukturellen Ersatz einzelner Zinkionen in der  $[\text{Zn}_4\text{O}]$ -Koordinationsseinheit von MOF-5 durch offenschalige Übergangsmetallionen M. Sämtliche Versuche in dieser Richtung führten allerdings bisher zu heteronuklearen MOFs mit dreikernigen Koordinationsseinheiten (z.B.  $[\text{MZN}_2(\text{bpdc})_3(\text{dmf})_2]$ ,  $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$ ), die sich strukturell von MOF-5 stark unterscheiden.<sup>[9]</sup> Über eine CSD-Datenbankrecherche konnten wir schließlich einen vierkernigen Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{O}(3,5\text{-dmpz})_6]$  (3,5-dmpz = 3,5-dimethylpyrazolat) identifizieren,<sup>[10]</sup> der eine zum „basischen Zinkacetat“ ( $= [\text{Zn}_4\text{O}(\text{OAc})_6]$ ) analoge Struktureinheit aufweist (Abbildung 1). Durch Solvothermalreaktion des Liganden 1,4-Bis[(3,5-dimethyl)pyrazol-4-yl]benzol ( $\text{H}_2\text{bdpb}$ )<sup>[11]</sup> mit geeigneten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Salzen wurde in rascher Folge eine Reihe neuartiger  $\text{Co}^{\text{II}}$ -basierter MOF-Verbindungen erhalten,<sup>[12]</sup> von denen wir eine –  $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{O}(\text{bdpb})_3]$  („MFU-1“) – im Folgenden detailliert beschreiben.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von MFU-1 wurden unter Solvothermalbedingungen bei  $120^\circ\text{C}$  aus einer DMF-Lösung des Liganden  $\text{H}_2\text{bdpb}$  und Cobalt(II)-chlorid erhalten (siehe die Hintergrundinformationen). Zur Synthese größerer Mengen des phasenreinen Materials wurde ein Mikrowellensystem verwendet, durch das die Reaktionszeit von mehreren Tagen auf wenige Minuten verkürzt werden konnte. Wie Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Pulvern ergaben, liefert die Mikrowellensynthese strukturell identische Kristalle von MFU-1, allerdings mit wesentlich geringeren Kristallitabmessungen und homogener Größenverteilung (Abbildungen S3 und S4 in den Hintergrundinformationen).<sup>[16]</sup>

MFU-1 kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  mit  $a = 15.963 \text{ \AA}$ .<sup>[17]</sup> Die bdpb-Liganden

[\*] M. Tonigold,<sup>[+]</sup> Dr. Y. Lu,<sup>[+]</sup> Dr. B. Bredenkötter, Prof. D. Volkmer Institut für Anorganische Chemie II – Materialien u. Katalyse Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland) Fax: (+49) 731-50-23039 E-Mail: dirk.volkmer@uni-ulm.de Homepage: <http://www.uni-ulm.de/nawi/anorg2>

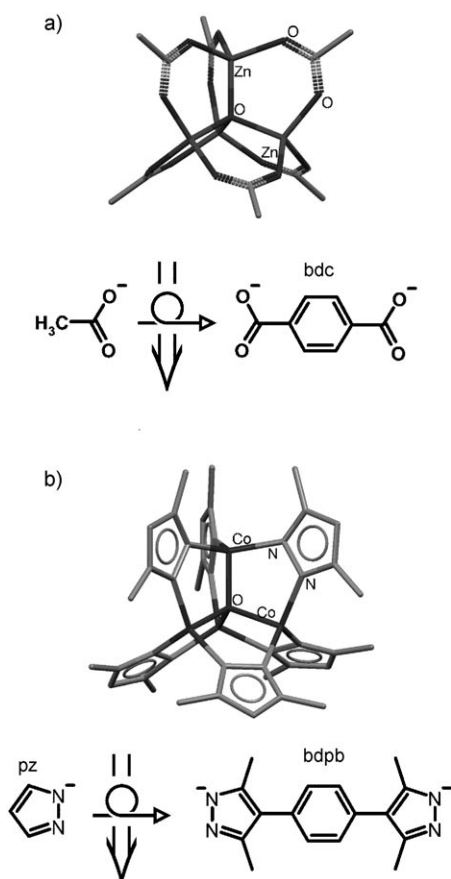
Prof. B. Rieger WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie Technische Universität München Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)

Dr. S. Bahnmüller, Dr. J. Hitzbleck, Dr. G. Langstein Bayer MaterialScience AG, BMS-CD-NB-NT Gebäude B211, 51368 Leverkusen (Deutschland)

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zur Arbeit beigetragen.



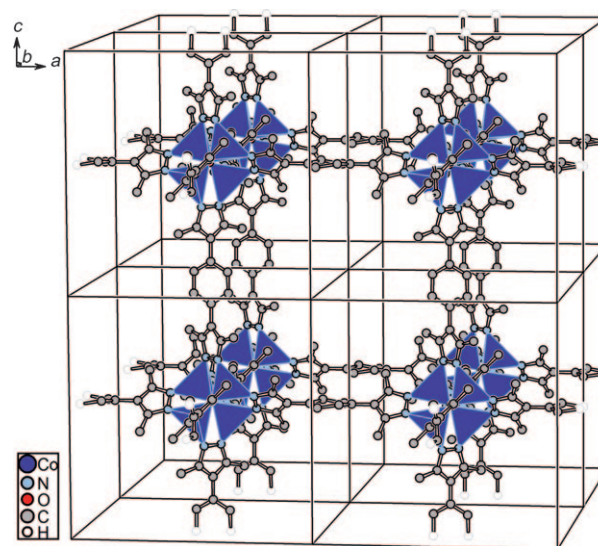
Hintergrundinformationen (17 Seiten) zu diesem Beitrag (Details zur Synthese von MFU-1, experimentelle Methoden, die für die Untersuchungen verwendeten Apparaturen sowie die Prozeduren zur Durchführung der katalytischen Reaktionen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901241> zu finden.



**Abbildung 1.** a) Austausch von Acetat in basischem Zinkacetat<sup>[14]</sup> gegen bdc führt zum bekannten Metall-organischen Gerüst MOF-5 ( $=[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]^{2-}$ ). b) Analog leitet sich das redoxaktive MOF („MFU-1“) vom Pyrazolat(pz)-haltigen Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{O}(3,5\text{-dmpz})_6]^{15-}$  ab, indem man die Pyrazolatliganden durch  $\text{H}_2\text{bdpb}$  ersetzt.

und  $\{\text{Co}_4\text{O}\}$ -Einheiten sind zu einem nichtinterpenetrierenden Netzwerk geringer Dichte ( $\rho_{\text{ber.}} = 0.43 \text{ g cm}^{-3}$ ) verknüpft (Abbildung 2). Die Struktur von MFU-1 ähnelt der von MOF-5 mit seiner  $\text{CaB}_6$ -artigen Netzwerktopologie. Das MFU-1-Netzwerk besteht aus oktaedrischen  $\{\text{Co}_4\text{O}(\text{dmpz})_6\}$ -Baueinheiten, die den  $\{\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6\}$ -Sekundärbau-einheiten in MOF-5 gleichen. Wie bei MOF-5 werden die Sekundärbau-einheiten durch Phenylenringe zu einem kubischen Netzwerk verknüpft. In ihm finden sich ineinander übergehende dreidimensionale Kanäle und annähernd kugelförmige Hohlräume. Diese Hohlräume haben ein Volumen von ca.  $3100 \text{ \AA}^3$  (entspricht einem Durchmesser von ca.  $18.1 \text{ \AA}$ , Abbildung 2). Ein strukturell ähnliches MOF-Netzwerk wurde vor kurzem vorgestellt; es besteht aus 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyrazolat-Linkern und  $\mu_4$ -Oxo-verbrückten Tetrazink-einheiten.<sup>[18]</sup>

Die thermische Stabilität von MFU-1 wurde mittels thermogravimetrischer (TG) Analyse und temperaturabhängiger Röntgenbeugung an pulverförmigen Proben (VTXRPD) untersucht. Die TG-Analyse ergab im Temperaturbereich von  $75\text{--}225^\circ\text{C}$  einen Verlust der eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle, der zur lösungsmittelfreien Kristallspezies führte (Gewichtsverlust experimentell: 11.9%; berechnet: 12.3% unter Annahme einer vollständi-



**Abbildung 2.** Kristallpackung von MFU-1. Die  $\{\text{CoON}_3\}$ -Koordinations-einheiten sind als blaue Polyeder dargestellt. Die Phenylenreste des verbrückenden bdpb-Liganden besetzen zwei Positionen mit gleicher Wahrscheinlichkeit, von denen nur eine dargestellt ist. Zur besseren Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet.

gen Freisetzung von DMF aus MFU-1·2DMF). Bei Temperaturen unterhalb von  $340^\circ\text{C}$  trat kein weiterer Gewichtsverlust auf;  $\text{H}_2\text{bdpb}$ -Moleküle wurden im Temperaturbereich von  $340\text{--}600^\circ\text{C}$  freigesetzt. Wird MFU-1 24 h in Dichlormethan suspendiert und anschließend im Vakuum getrocknet, so werden die im Kristallgitter eingelagerten DMF-Moleküle nahezu vollständig entfernt (die TG-Analyse ergibt dann einen verminderten Gewichtsverlust von insgesamt ca. 2.9% im Temperaturbereich von  $30\text{--}195^\circ\text{C}$ ). Nach den VTXRPD-Diffraktogrammen ist das MFU-1-Netzwerk thermisch bis  $270^\circ\text{C}$  stabil (Abbildungen S5–S7).

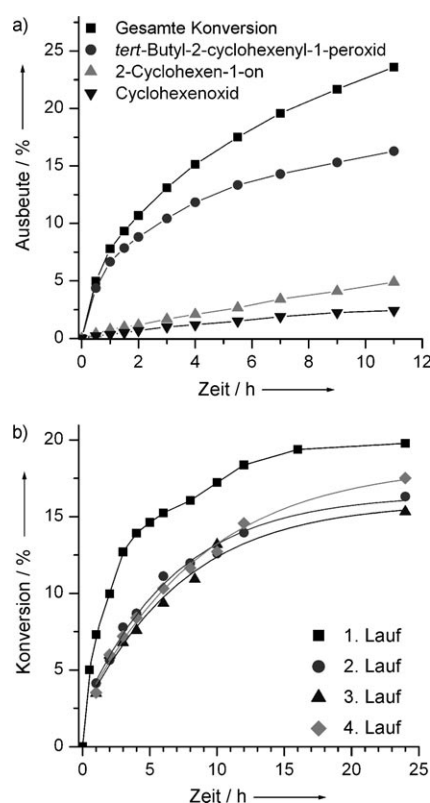
MFU-1 hat eine permanente Porosität, wie Argonsorptionsmessungen belegen. Um die schwerflüchtigen DMF-Moleküle auszutauschen, wurde die Probe vor jeder Messung wiederholt mit Dichlormethan refluxiert. Die Argonsorptionsisotherme von MFU-1 zeigt ein für einheitlich mikroporöse Feststoffe charakteristisches Typ-I-Sorptionsverhalten (Abbildung S8). Die Auswertung der Adsorptionsisothermen ergab BET-Oberflächen für MFU-1 von  $1525 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Kristalle aus der Solvothermalsynthese) oder  $1485 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Kristalle aus dem Mikrowellenansatz).<sup>[19]</sup> Verglichen mit den Werten von mikroporösen Zeolithen und Alumophosphaten sind die Werte von MFU-1 zwar relativ hoch, doch gegenüber den Spitzenwerten, die für MOF-5 und ähnliche Materialien bisher veröffentlicht wurden ( $600\text{--}3400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ),<sup>[3,20]</sup> sind sie eher gering. Die gegenüber dem theoretischen Wert verringerte innere Oberfläche von MFU-1 führen wir auf eine partielle Belegung der mikroporösen Kanäle mit schwerflüchtigen, bislang nicht charakterisierten Molekülspezies zurück,<sup>[21]</sup> wobei auch die Ostwald-Reifung des Porensystems<sup>[22]</sup> eine Rolle spielen könnte.

Die diffuse UV/Vis-Reflexion von MFU-1 liefert mehrere Absorptionsbanden in der UV-Region (Abbildung S9), die den  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Intraligandübergängen entsprechen

(Abbildung S10). Im sichtbaren Bereich zeigt MFU-1 eine breite Absorptionsbande bei 610 nm ( $16.393\text{ cm}^{-1}$ ), die dem spinierlaubten d-d-Übergang  $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_2(F)$  tetraedrischer  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen zuzuordnen ist.<sup>[23]</sup>

Die ausgezeichnete Hydrolysestabilität von MFU-1 wird durch mehrere Experimente belegt. Mikrokristalle von MFU-1 wurden zunächst 96 h in Ethanol (verwendet als protisches Testlösungsmittel) suspendiert, was keine merkliche Änderung der UV/Vis-Spektren oder der XRPD-Muster zur Folge hatte (Abbildung S11). Auch bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  zur Kristallsuspension (bis 30 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ) blieben die Kristalle stabil. Ferner war bei unter Umgebungsbedingungen gelagerten Kristallen von MFU-1 in Langzeitstudien (mehr als sechs Monate) keinerlei Zersetzung zu beobachten; damit unterscheidet sich MFU-1 deutlich von den vielen hydrolyseempfindlichen MOFs aus Zinkterephthalat-Baueinheiten.

Um die katalytische Aktivität von MFU-1 zu testen, wurde die Flüssigphasenoxidation von Cyclohexen mit *tert*-Butylhydroperoxid untersucht. Während in der Literatur einige Berichte über die (katalytische) Oxidation von Cyclohexen mit  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen<sup>[24]</sup> zu finden sind, gibt es über die entsprechende Umwandlung von Cyclohexen bisher nur wenige Arbeiten.<sup>[25]</sup> Die experimentellen Daten zeigen, dass die Oxidation von Cyclohexen in Gegenwart von MFU-1 schnell ist und dass dabei mehrere Formelumsätze erreicht werden (Abbildung 3a), wohingegen der Umsatz ohne den Katalysator, unter sonst gleichen Bedingungen, vernachlässigbar ist (ca. 1 % Konversion nach 12 h). Unter Katalysebedingungen liegt die maximale Substratkonversion nach 22 h bei ca. 27.5 %. Laut GC/MS-Analyse sind die Hauptreaktionsprodukte *tert*-Butyl-2-cyclohexenyl-1-peroxid, 2-Cyclohexen-1-on und Cyclohexenoxid. MFU-1 zeigt eine außerordentlich hohe Selektivität für die allylische Substitution, hier speziell für die Bildung von *tert*-Butyl-2-cyclohexenyl-1-peroxid (ca. 66 %). Ein ähnliches Reaktionsverhalten wurde bereits für die homogene Katalyse mit Cobalt(II)-bis(salicylamid)-Komplexen beschrieben, bei der Alkylhydroperoxide als eigentliches Oxidans verwendet wurden.<sup>[25]</sup> Durch Immobilisierung niedermolekularer Cobaltkomplexe auf Aluminiumoxidträgern wurde vor wenigen Jahren eine vergleichbare heterogenkatalytische Oxidation von Cyclohexen erreicht.<sup>[26]</sup> Nach einem typischen Katalysatortestlauf wurde MFU-1 nahezu vollständig aus dem Reaktionsgefäß zurückgewonnen. Während der Reaktion von MFU-1 mit *tert*-Butylhydroperoxid verändert sich die Farbe der Mikrokristalle langsam von blau nach grün, die Kristallmorphologie bleibt dabei aber vollständig erhalten (Abbildungen S9 und S12). Die Röntgenpulverdiffraktogramme des wiedergewonnenen Katalysators enthielten keinerlei Hinweise auf eine Zersetzung (Abbildung S13). In einem zweiten Testzyklus war die katalytische Aktivität von MFU-1 signifikant geringer (Abbildung 3b), wohingegen in den nachfolgenden Testläufen kein weiterer Aktivitätsverlust auftrat. Die BET-Oberfläche von MFU-1 verminderte sich nach dem ersten Lauf von  $1485\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  auf  $1018\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Wir führen die Herabsetzung der spezifischen Oberfläche und die damit verbundene Verminderung der katalytischen Aktivität auf die Bildung polarer Reaktionsprodukte zurück, die aktive Zentren und Adsorptionsplätze im Kristallgitter blockieren.

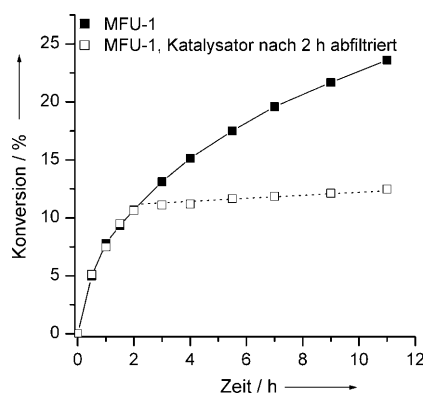


**Abbildung 3.** a) Ausbeute als Funktion der Reaktionszeit für die Cyclohexenoxidation mit MFU-1 als Katalysator. b) Cyclohexenkonversion als Funktion der Zeit für die katalytische Oxidation unter Verwendung von MFU-1 in vier aufeinanderfolgenden Durchläufen. Reaktionsbedingungen: Cyclohexen (16 mmol), *t*BuOOH (8 mmol), 1,2,4-Trichlorbenzol (2 mmol) (als interner Standard), MFU-1 (0.095 mmol bezogen auf Cobaltzentren),  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Um den heterogenen Verlauf der Katalysereaktion zu bestätigen, wurden Heißfiltrationsexperimente durchgeführt. Dazu wurde der feste Katalysator, 2 h nach Beginn der Testreaktion, durch Filtration aus dem heißen Reaktionsgemisch entfernt. Im Filtrat wurde anschließend innerhalb von 10 h keine signifikante katalytische Konversion beobachtet. Das Ausbleiben der Reaktion im Filtrat ist ein deutlicher Beleg dafür, dass die in Spuren aus dem Katalysator austretenden Cobaltionen für die beobachtete katalytische Aktivität von MFU-1 insgesamt nicht verantwortlich sind (Abbildung 4). Das Heißfiltrat wurde zusätzlich durch Atomabsorptionsspektroskopie analysiert, die eine sehr geringe Konzentration der „freien“  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen ergab (weniger als  $1.1 \times 10^{-3}\%$  der Co-Ionen in MFU-1 werden in die Reaktionslösung abgegeben).

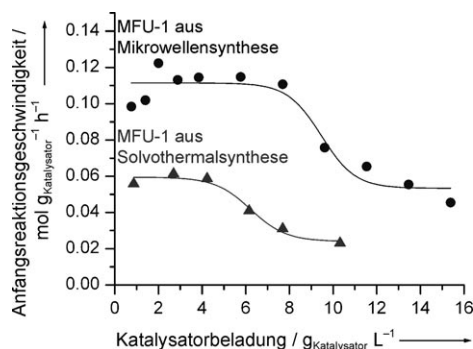
Abschließend haben wir uns noch die Frage gestellt, ob sich die katalytische Reaktion hauptsächlich innerhalb der Poren abspielt, was angesichts der großen Porenöffnungen von MFU-1 nicht einfach zu klären ist. Um zunächst den Einfluss der auf der Kristalloberfläche vorliegenden aktiven Zentren abschätzen zu können, wurde der Einfluss der Kristallitgröße auf die katalytische Aktivität von MFU-1 untersucht. Da die Oberfläche der aus der Mikrowellensynthese erhaltenen MFU-1-Kristalle um den Faktor acht größer ist als die von Kristallen, die aus der Solvothermalsynthese stam-





**Abbildung 4.** Einfluss der Entfernung von MFU-1 auf die Cyclohexen-oxidation.

men (Abbildungen S3 und S4), sollten Kristalle aus einem Mikrowellenansatz auch eine achtfach höhere katalytische Aktivität aufweisen (wenn gleiche Mengen an MFU-1 unter identischen Reaktionsbedingungen in beiden Testreaktionen verwendet würden und die Reaktion vorwiegend an der Kristalloberfläche abliefe). Läuft die Reaktion dagegen in engen Poren oder Kanälen ab, kann die Effektivität eines Katalysators durch Diffusionslimitierung drastisch reduziert werden. Sowohl Filmdiffusion (Geschwindigkeit des Transports zur äußeren Oberfläche) als auch Porendiffusion (Geschwindigkeit des intrakristallinen Transports) gewinnen mit zunehmender Partikelgröße an Bedeutung.<sup>[27,28]</sup> In der Zeolithkatalyse wird häufig beobachtet, dass die Porendiffusion geschwindigkeitslimitierend ist.<sup>[28]</sup> Daher ermittelten wir die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Katalysatorbeladung für Kristalle aus der Solvothermal- und der Mikrowellensynthese (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Bildung von *tert*-Butyl-2-cyclohexenyl-1-peroxid als Funktion der Katalysatorbeladung.

Bei geringer Katalysatorbeladung ist in beiden Fällen die Aktivität konstant, bei höheren Beladungen dagegen wird sie durch Filmdiffusion vermindert. Im Bereich niedriger Katalysatorbeladungen unterscheiden sich die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten für MFU-1 aus der Solvothermal- und der Mikrowellensynthese um den Faktor zwei. Da dieser Faktor weitaus kleiner ist als für eine reine Oberflächenreaktion erwartet (Faktor acht), führen wir die beobachtete Kristallit-

größenabhängigkeit der katalytischen Aktivität derzeit auf Porendiffusionseffekte zurück.

Diese Interpretation wird durch Oberflächen-Inhibierungsstudien gestützt, in denen Proben von MFU-1 vor den Katalysatortests mit Cyanid- oder Fluoridionen behandelt wurden. Diese Untersuchungen ergaben, dass die katalytische Aktivität durch die Behandlung der Katalysatorpartikel mit stark koordinierenden Liganden nahezu unbeeinflusst ist. Da sich das UV/Vis-Absorptionsspektrum des Katalysators durch die Behandlung mit  $\text{CN}^-$  oder  $\text{F}^-$  nicht ändert, kann deren Koordination an intrakristalline  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Zentren (z.B.  $\{\text{Co}^{\text{II}}_4\text{O}\}$ -Bausteine) faktisch ausgeschlossen werden. Eine Katalysatorvergiftung und -inhibierung könnte jedoch an Defekten auf der Kristallitoberfläche von MFU-1 auftreten, was dessen katalytische Aktivität allerdings nicht maßgeblich beeinflusst (Abbildung S14).

Weitere Hinweise darauf, dass die Oxidationsreaktion tatsächlich in den Poren von MFU-1 stattfindet, wurden durch vergleichende Reaktionen gefunden, in denen *tert*-Butylhydroperoxid durch das sterisch anspruchsvollere Triphenylmethylhydroperoxid ( $\text{Ph}_3\text{COOH}$ ) ersetzt wurde. Mit diesem sterisch anspruchsvolleren Oxidans sinkt die Geschwindigkeit der Testreaktion signifikant. Darüber hinaus zeigt das UV/Vis-Spektrum von MFU-1 in Anwesenheit von  $\text{Ph}_3\text{COOH}$  keine Veränderungen, während *t*BuOOH zu einer im Spektrum erkennbaren Aktivierung der Gerüststruktur führt (Abbildungen S15 und S16). Diese Befunde sprechen dafür, dass bei  $\text{Ph}_3\text{COOH}$  die Aktivierung des Katalysators und die Reaktion auf die Partikeloberfläche beschränkt sind, wohingegen die Reaktion bei Verwendung von *t*BuOOH, das im Netzwerk frei diffundieren kann, überwiegend in den Poren von MFU-1 stattfindet.

Wir möchten abschließend darauf hinweisen, dass sämtliche bisher erzielten Ergebnisse zur Katalyse durch MFU-1 deutlich dafür sprechen, dass eine heterogenkatalytische Oxidationsreaktion in den Poren des MOF-Gitters stattfindet. MFU-1 ist nach aktuellem Kenntnisstand das erste MOF, für das diese Eigenschaft eindeutig nachgewiesen wurde. Die Tatsache, dass *tert*-Butyl-2-cyclohexenyl-1-peroxid das Hauptreaktionsprodukt ist, legt einen Reaktionsmechanismus nahe, bei dem frei diffundierende Peroxylradikale durch reduktive Spaltung von *tert*-Butylhydroperoxoliganden, die an  $\text{Co}^{\text{III}}$  koordiniert sind, generiert werden (siehe die Hintergrundinformationen).<sup>[24]</sup> UV/Vis- und XPS-Messungen erbringen weitere Belege für die Anwesenheit von  $\text{Co}^{\text{III}}$  nach langen Katalyseläufen, während anfangs nur  $\text{Co}^{\text{II}}$  vorhanden ist (Abbildungen S9 und S17). Das Nebenprodukt 2-Cyclohexen-1-on wird vermutlich durch thermische Zersetzung des Hauptprodukts *tert*-Butyl-2-cyclohexenyl-1-peroxid gebildet.

Wir haben hier einen neuartigen redoxaktiven MOF mit einer zum zinkhaltigen (redoxinaktiven) MOF-5 analogen Struktur vorgestellt (MFU-1). Anders als viele literaturbekannte MOFs wird MFU-1 durch Wasser oder ähnliche protische Lösungsmittel nicht hydrolysiert. Dies ist hauptsächlich auf die Verwendung von N-heterocyclischen Liganden zurückzuführen, die thermodynamisch stabile Komplexe mit  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen bilden. Darüber hinaus konnten wir zeigen, dass redoxaktive MOFs Oxidationen katalysieren können. Es wurden mehrfache katalytische Umsätze pro aktivem Zen-

trum erreicht, und der Katalysator kann leicht aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden. Von Corma et al.<sup>[29]</sup> wurde vor kurzem die katalytische Oxidation von Tetralin mit molekularem Sauerstoff unter Verwendung von Co<sup>II</sup>-haltigem ZIF-9<sup>[30]</sup> als Katalysator beschrieben. Sie erhielten innerhalb von 30 h 23 % Konversion (mit Tetralon als Hauptprodukt) und beschreiben eine Induktionsperiode von 10 h ohne Tetralinkonversion. Wie bei MFU-1 tritt auch beim Corma-Katalysator kein Auslaugen des Metalls auf, allerdings wurde der Einfluss von an der Partikeloberfläche exponierten aktiven Metallzentren nicht untersucht. Der Vergleich der molekularen Dimensionen von Tetralin (0.46 × 0.65 nm) mit den Porenöffnungen in ZIF-9 (0.30 nm)<sup>[31]</sup> lässt vermuten, dass die Diffusion von Tetralin in den Poren von ZIF-9 stark eingeschränkt ist. Anders als bei MFU-1 sollte also die Oxidationskatalyse vornehmlich an der Partikeloberfläche stattfinden. Wir hoffen, dass die Untersuchungen an MFU-1 weitere Forschungsaktivitäten zu katalytisch aktiven MOFs stimulieren werden. Zur Zeit untersuchen wir die katalytische Aktivität von MFU-1 in verschiedenen Reaktionen, wobei wir eine Vielzahl unterschiedlichster Oxidationsmittel und Substrate kombinieren.

Eingegangen am 5. März 2009,  
veränderte Fassung am 22. Juli 2009  
Online veröffentlicht am 10. September 2009

**Stichwörter:** Metall-organische Gerüste · Mikrowellensynthesen · Oxidationskatalyse · Poröse Festkörper · Redoxaktive Gerüste

- [1] Neuere Übersichten zu den unterschiedlichen Einsatzgebieten von MOFs: a) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330; b) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217–225; c) U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [3] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [4] J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678–10679; Erratum: J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13312.
- [5] a) F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, H. Garcia, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 80–85; b) J. Gascon, M. D. Hernández-Alonso, A. R. Almeida, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn, G. Mul, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 981–983.
- [6] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6394–6397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237–6241.
- [7] S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563–2565.
- [8] C.-D. Wu, W. Lin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1093–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1075–1078.
- [9] Y. Wang, B. Bredenkötter, B. Rieger, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2007**, 689–696.
- [10] (μ<sub>4</sub>-Oxo)hexakis(μ<sub>3</sub>-5,5-dimethylpyrazolato-*N,N'*)tetracobalt(II) (CSD-Kennung: LESNUS): M. K. Ehlert, S. J. Rettig, A. Storr, R. C. Thompson, J. Trotter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1023–1026.
- [11] F. Ramirez, S. B. Bhatia, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3547–3553.
- [12] Deutsches Patent- und Markenamt, S. Bahn Müller, G. Langstein, J. Hitzbleck, D. Volkmer, Y. Lu, M. Tonigold, DE102008027218A1, **2009**.
- [13] MFU ist das Akronym für Metal–Organic Framework Ulm University.
- [14] Hexakis(μ<sub>2</sub>-acetato-O,O')(μ<sub>4</sub>-oxo)tetrakis(μ<sub>2</sub>-oxo)zink (CSD-Kennung: ZNOXAC): H. Kovama, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, *27*, 112–114.
- [15] Catena[bis(μ<sub>2</sub>-pyrazolato)cobalt(II)] (CSD-Kennung: AQOP-EB): N. Masciocchi, G. A. Ardizzone, S. Brenna, G. LaMonica, A. Maspero, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6080–6089.
- [16] Ähnliches wurde bei der mikrowellengestützten Synthese einer Reihe von Zinkterephthalat-basierten MOFs beobachtet: Z. Ni, R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12394–12395.
- [17] Einkristalldaten von MFU-1: [Co<sub>4</sub>O(C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub><sup>∞</sup>, C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>N<sub>12</sub>OCo<sub>4</sub>, *M<sub>r</sub>* = 1044.70, kubisch, Raumgruppe *P43m* (Nr. 215), *a* = 15.963(2) Å, *V* = 4067.9(8) Å<sup>3</sup>, *Z* = 1, *ρ*<sub>ber.</sub> = 0.426 g cm<sup>-3</sup>. Die Phenylengruppe des verbrückenden Liganden bdpb nimmt in der gewählten (achiralen) Raumgruppe zwei Positionen mit je 50 % Wahrscheinlichkeit ein. Da die erhaltenen Kristallite klein sind (< 50 μm) und eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von (Inversions)zwillingen aufweisen, sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle notorisch schwer zu erhalten. Zur Entfernung von eingelagerten Lösungsmittelmolekülen (DMF) wurden die Kristalle mehrmals in Dichlormethan refluxiert und mindestens 12 h im Hochvakuum (*p* < 10<sup>-4</sup> mbar) getrocknet. Die kristallographischen Daten von sechs unabhängigen Messungen ergaben einheitlich eine große Restelektronendichte in den Hohlräumen des Kristallgitters, die nicht weiter verfeinert werden konnte. Sie ist vermutlich auf fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle oder Verzwillingung zurückzuführen.
- [18] L. Hou, Y.-Y. Lin, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1346–1351.
- [19] a) T. Dören, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15350–15356; b) K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1578–1585.
- [20] Die veröffentlichten Werte der spezifischen Oberfläche von MOF-5 schwanken beträchtlich: a) B. Panella, M. Hirscher, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 538–541; b) Y. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 726–727; c) Y. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8136–8137; d) B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520–524; e) L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 105–114.
- [21] J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3612–3620.
- [22] C.-S. Tsao, M.-S. Yu, T.-Y. Chung, H.-C. Wu, C.-Y. Wang, K.-S. Chang, H.-L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15997–16004.
- [23] a) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1968**, Kap. 9, S. 323; b) L. Poul, N. Jouini, F. Fiévet, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3123–3132.
- [24] a) F. A. Chavez, J. M. Rowland, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9015–9027; b) F. A. Chavez, J. A. Briones, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1603–1608; c) L. Saussine, E. Brazi, A. Robine, H. Mimoun, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3534–3540.
- [25] a) J. D. Koola, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4545–4553; b) M. S. Kharasch, A. J. Fono, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 72–78.
- [26] M. Salavati-Niasari, M. Hassani-Kabutarhiani, F. Davar, *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 955–962.

- [27] H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, New Jersey, **1986**.
- [28] a) M. Al-Sabawi, J. A. Atias, H. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1583–1593; b) G. Tonetto, J. A. Atias, H. de Lasa, *Appl. Catal. A* **2004**, *270*, 9–25; c) M. A. Camblor, A. Corma, F. Martinez, F. A. Mocchi, *Appl. Catal.* **1989**, *55*, 65–74; d) J. Maselli, A. Peters, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, *26*, 525–559; e) K. Rajagopalan, A. W. Peters, G. C. Edwards, *Appl. Catal.* **1986**, *12*, 69–80; f) C. Ercan, F. M. Dautzenberg, C. Y. Yeh, H. E. Barner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1724–1728; g) A. Chantong, F. E. Massoth, *AIChE J.* **1983**, *29*, 725–731.
- [29] F. X. Llabrés i Xamena, O. Casanova, R. G. Tailleux, H. Garcia, A. Corma, *J. Catal.* **2008**, *255*, 220–227.
- [30] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [31] Die Größe der Porenöffnungen wurde mithilfe des Van-der-Waals-Radius von C (0.17 nm) berechnet: A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
-