

Reduktion eines Metall-organischen Gerüsts mit einem Organometallkomplex: magnetische Eigenschaften und Struktur der Einschlussverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]_{0.5}\text{@MIL-47(V)}^{**}$

Mikhail Meilikhov, Kirill Yusenko, Antonio Torrisi, Bettina Jee, Caroline Mellot-Draznieks, Andreas Pöpl und Roland A. Fischer*

Die Erforschung und Feinregulierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metall-organischen Gerüsten (MOFs) mithilfe von Funktionalisierungsschritten nach der Synthese (post-synthetic functionalization) ist ein anspruchsvolles Themengebiet.^[1] Ein Beispiel für diese Methode ist die Umwandlung des redoxneutralen MIL-53(Al) in ein redoxaktives Material durch Funktionalisierung der verbrückenden OH-Gruppen der AlO_6 -Sekundärbaugruppen (SBUs) des Gerüsts mit 1,1'-Ferrocendiyl-dimethylsilan.^[2] Die Wirt-Gast-Chemie von MOFs (einschließlich kristalliner poröser Koordinationspolymere, PCPs) mit redoxaktivem Gerüst und im Besonderen mit einem möglichen Ladungstransfer zwischen dem Gerüst und den adsorbierten Molekülen repräsentiert ein unerschlossenes und zugleich sehr vielversprechendes Teilgebiet der MOF-Chemie.^[3] Die wenigen existierenden Berichte behandeln die Oxidation des Gerüsts von Nickel(II)-MOFs mit I_2 , Silber(I)- und Gold(III)-Salzen.^[4] Ferner wurde die Steigerung der Wasserstoffaufnahme durch eine partielle Reduktion von MOFs, einschließlich deren organischen Linker, durch Lithium^[5] diskutiert.^[6]

Hier präsentieren wir erstmals eine stöchiometrische Reduktion des anorganischen Rückgrats eines neutralen MOF durch Beladung mit einem metallorganischen Reduktionsmittel (OMR) über die Gasphase. Die Aufklärung der neuartigen Struktur vom Typ $[\text{OMR}^+]\text{@}[\text{MOF}^-]$ wird ebenfalls diskutiert.

Die Adsorption des verdampfbaren OMRs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ (Cobaltocen) in den Kanälen von $[\text{VO}(\text{bdc})]$ (MIL-47(V); bdc = 1,4-Benzoldicarbonsäure; MIL = Materi-

als of the Institute Lavoisier)^[7a] führt selektiv zur Bildung der Einschlussverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]_{0.5}\text{@MIL-47(V)}$ (**1**, Abbildung 1). Das MIL-47(V)-Gerüst ist isostrukturell zu der

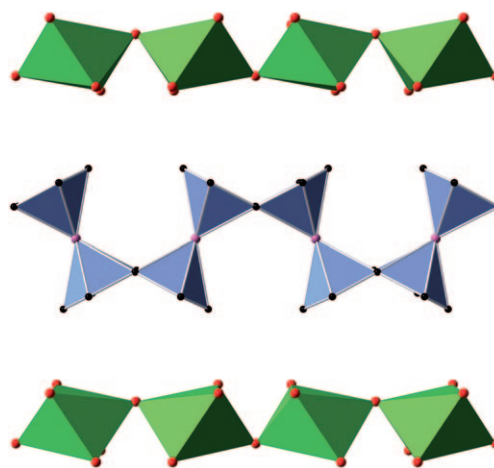


Abbildung 1. Die Struktur von **1** in der [010]-Projektion. Die Besetzung der Cobaltocenium-Position beträgt 50%, d. h. nur jede zweite gezeigte Position ist besetzt. C schwarz, O rot, Co violett. Zur besseren Übersicht sind die $\{\text{VO}_6\}$ -Fragmente als grüne Oktaeder dargestellt.

gründlich untersuchten neutralen MIL-53(Al)-Phase.^[7b] Das Produkt **1** wurde nach der bereits veröffentlichten Methode der lösungsmittelfreien Beladung von MOFs mit Organometallkomplexen hergestellt.^[8] Die Elementaranalyse von **1** bestätigt ein V/Co-Verhältnis von genau 2:1. Das FT-IR-Spektrum von **1** zeigt eine starke Schwingungsbande bei 860 cm^{-1} , die für die Bildung von Cobaltocenium-Spezies spricht (Abbildung 2).

Das Fehlen jeglicher Schwingungsbanden im Bereich zwischen 750 und 790 cm^{-1} spricht dafür, dass alle eingelagerten Cobaltocen-Moleküle oxidiert worden sind. Die Schwingungsbande $\gamma_9(\text{CH})\pi$ reagiert sehr empfindlich auf den Oxidationszustand von Cobaltocen. In der neutralen Form von (paramagnetischem) Cobaltocen taucht diese Bande bei etwa 778 cm^{-1} und verschiebt sich zu 867 cm^{-1} im Fall des (diamagnetischen) Cobaltocenium-Kations.^[9]

Die Kristallstruktur von **1** (Abbildung 1) wurde durch die Rietveld-Analyse von Röntgen-Pulverbeugungsdaten gelöst (siehe auch die Hintergrundinformationen). Im Unterschied zu der „atmenden“ Struktur von MIL-53(Al), die eine Änderung des Zellvolumens um $\pm 470\text{ Å}^3$ (33%) ermöglicht,

[*] M. Meilikhov, Dr. K. Yusenko, Prof. Dr. R. A. Fischer
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4174
E-Mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

Dr. A. Torrisi, Dr. C. Mellot-Draznieks
Department of Chemistry, University College London
Gower Street WC1E 6BT, London (Großbritannien)

B. Jee, Prof. Dr. A. Pöpl
Institut für Experimentelle Physik II
Universität Leipzig, 04103 Leipzig (Deutschland)

[**] Wir danken der Europäischen Gemeinschaft („Framework 6 program“, Referenznummer 032109) für finanzielle Unterstützung und Dr. E. Bill (MPI für Bioanorganische Chemie, Mülheim) für Studien der magnetischen Suszeptibilität.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200907126> zu finden.

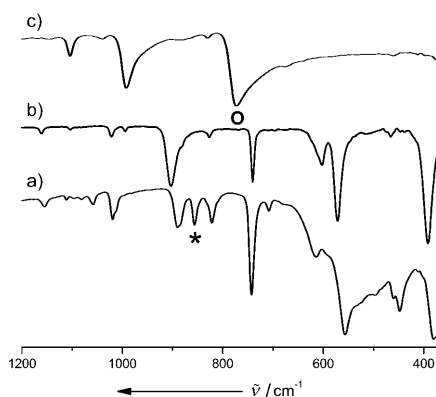


Abbildung 2. FT-IR-Spektren von **1** (a), aktiviertem MIL-47(V) (b) und Cobaltocen (c). Die charakteristische Schwingungsbande des Cobaltocenium-Ions $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+]$ ist durch einen Stern markiert, die entsprechende Bande für Cobaltocen durch einen Kreis.

weist MIL-47(V) ein sehr starres Gerüst auf. Dennoch ergibt sich für die Struktur von **1** eine signifikante Kontraktion der Zelle um 120 \AA^3 (9%) im Vergleich zu gastfreiem, aktiviertem MIL-47(V). Diese Beobachtung kann durch die ungewöhnlich starke Wirt-Gast-Wechselwirkung erklärt werden, die durch die elektrostatische Anziehung zwischen dem negativ geladenen Gerüst und den Cobaltocenium-Kationen erzeugt wird. Ähnliche Änderungen der Gitterkonstanten als Folge einer Ladungsübertragung sind für Einschlussverbindungen von Cobaltocen in schichtförmigen Metall-Phosphor-Trisulfiden (MPS) bekannt.^[10] Die $\text{Co-Cp}_{\text{centroid}}$ -Vektoren von **1** sind parallel zu der *c*-Achse ausgerichtet, mit einer Neigung von ungefähr 15° in Richtung des Kanals (*a*-Achse). Die Orientierung unterscheidet sich nur leicht von der Einschlussverbindung **2** (Ferrocen eingelagert in MIL-53(Al)), in der die Ferrocen-Moleküle eine strikt parallele Orientierung der $\text{Fe-Cp}_{\text{centroid}}$ -Vektoren aufweisen.^[8] Die C_5H_5 -Ringe von **2** sind coplanar zu den O_3Al -Flächen der AlO_6 -Oktaeder, die in Richtung des Kanals zeigen.^[11] Die Besetzung der Cobaltocen-Positionen von **1** beträgt 50%; das bedeutet, dass nur jede zweite Cobaltocenium-Position, die in Abbildung 1 gezeigt ist, auch besetzt ist. Dennoch ist die Anordnung von Cobaltocenium-Kationen genauso dicht wie im Fall von **2**.^[8] Die Bedeutung der Reduktion des Gerüsts in **1** wird dadurch

verdeutlicht, dass in der andersartigen Einschlussverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_{0.25}\text{@MIL-47(V)}$ (**3**; Abbildung S4) im Vergleich zu **1** und **2** weniger Metallocen aufgenommen wird.

Die Reduktion des Gerüsts wurde durch die Elektronenspinresonanz(ESR)-Messungen unterstützt. Reines MIL-47(V) ergab ein Signal für ein $S = 1/2$ -Spinsystem mit einem anisotropen *g*-Faktor, der einem d^1 -konfigurierten V^{IV} -Ion entspricht. Als Hauptwerte wurden $g_{xx,yy} = 1.969$ und $g_{zz} = 1.943$ bestimmt. Der axiale *g*-Tensor zeigte, wie erwartet, eine verzerrt-oktaedrische Umgebung (gestaucht in Richtung der Hauptachse) für das V-Atom in MIL-47(V).^[12] Eine Hyperfeinstruktur infolge einer Kopplung mit ^{51}V konnte wegen der durch die hohe Spin-Konzentration bedingten Spin-Austauscheffekte in dem magnetisch unverdünnten Material nicht beobachtet werden. In dem ESR-Spektrum von **1** (Abbildung 3) fehlt das starke Signal für das $S = 1/2$ -Spinsystem von MIL-47(V), wobei nur ein schwaches Signal detektiert ist. Eine genaue Analyse des Signals in dem Spektrum von **1** zeigt eine gut aufgelöste ^{51}V -Hyperfeinstruktur mit achsensymmetrischen *g*- und *A*-Tensoren ($g_{xx}, g_{yy} = 1.979$, $g_{zz} = 1.941$; $A_{xx}, A_{yy} = 0.0062 \text{ cm}^{-1}$, $A_{zz} = 0.0172 \text{ cm}^{-1}$), die ebenfalls im aktivierten Ausgangsmaterial MIL-47(V) präsent sind. Daher wurde dieses Signal isolierten V^{IV} -Verunreinigungen zugeordnet. Dieses V^{IV} -ESR-Signal ist durch ein breites Hintergrundsignal mit $g = 1.96$ überlagert, das vermutlich durch Cluster aus paramagnetischen Vanadiumzentren erzeugt wird; somit ist ein Co^{III} -Signal auszuschließen.

Die ESR-Parameter konnten durch eine Simulation mithilfe von EasySpin-ESR^[13] bestimmt werden. Die Analyse der magnetischen Suszeptibilität zeigt antiferromagnetisches Verhalten von **1** mit einer Néel-Temperatur von 100 K (Abbildung 3). Der lineare (paramagnetische) Abschnitt in der Auftragung von $1/\chi$ gegen die Temperatur kann durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden. Der experimentelle effektive magnetische Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 2.45 \mu_B$. Rein auf der Grundlage des Spins würden V^{III} und V^{IV} magnetische Momente von 2.83 bzw. 1.73 erwartet,^[12] und für ein System mit einem $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{IV}}$ -Verhältnis von 1:1 berechnet sich ein magnetisches Moment von $2.36 \mu_B$. Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentell beobachteten magnetischen Moment bestätigt das Vorliegen eines gemischtvalenten Gerüsts. Die Daten aus Messungen mit differentieller Pulsvoltammetrie zeigen eine Verschiebung des

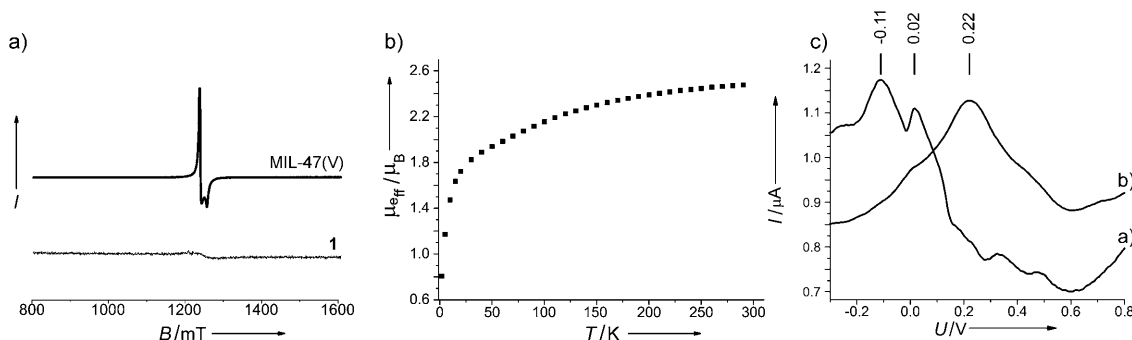


Abbildung 3. a) cw-ESR-Spektren von **1** und aktiviertem MIL-47(V) ($\nu_{\text{mw}} = 34 \text{ GHz}$, $T = 9 \text{ K}$). Das ESR-Spektrum von **1** ist mit einer 10-fachen Vergrößerung gezeigt. b) Die molare magnetische Suszeptibilität von **1** als Funktion der Temperatur. c) Differentielle Pulsvoltammetrie von **1** und aktiviertem MIL-47(V).

Hauptmaximums um 0.33 V in Richtung niedrigen Potentials gegenüber aktiviertem MIL-47(V) sowie das zusätzliche Auftreten eines zweiten Maximums (Abbildung 3). Beide Phänomene können durch das Vorliegen eines gemischtvalenten Materials erklärt werden. Das Redoxpotential für Cobaltocenium/Cobaltocen liegt außerhalb des Messbereichs bei $E^\circ \approx -1.3$ V.^[14]

Um ein besseres Bild des elektronischen Zustands von **1** zu erhalten, haben wir Einzelpunkt-DFT-Energierrechnungen mit dem PW91-Funktional und dem DNP-Basissatz („double numerical plus polarization“) durchgeführt. Ein dreidimensionales Modell der MIL-47(V^{IV}/V^{III})-Struktur mit drei möglichen Spinanordnungen (ferromagnetische, ferrimagnetische und antiferromagnetische Anordnung – A, B, C in Abbildung S12) für jedes System wurde berücksichtigt. Die Rechnungen wurden mit einem 321 K-Punkt-Sampling durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen). Die Rechnungen ergaben, dass die antiferromagnetische Spinanordnung die niedrigste Energie hat. Eine Spinpopulationsanalyse weist auf zwei wichtige Faktoren, die als Hauptgründe für die thermodynamische Stabilisierung dieses Systems genannt werden können: Der erste ist die Spin-Delokalisierung über zwei Metallkationen mit unterschiedlicher Valenz, und der zweite ist die antiparallele Anordnung der Spins zwischen den Ketten. Diese beiden Faktoren machen die antiferromagnetische Konfiguration zu der thermodynamisch begünstigten Konfiguration (Abbildung 4). Inter-

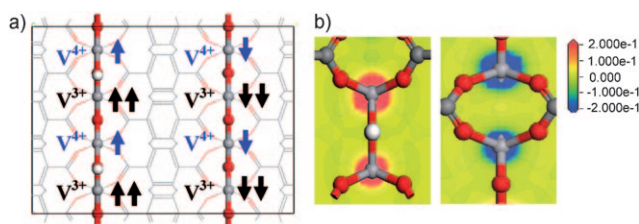


Abbildung 4. a) Darstellung der antiferromagnetischen Spinkonfiguration von 3D-MIL-47(V^{IV}/V^{III}). b) Eine Momentaufnahme der Spindichte für die antiferromagnetische Spinkonfiguration von 3D-MIL-47(V^{IV}/V^{III}). Die Einzelpunktenergien wurde mithilfe von PW91/DNP berechnet.^[16]

santerweise zeigen ähnliche Rechnungen zu den magnetischen Eigenschaften von MIL-53(Cr) eine ähnlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, und die antiferromagnetische Spinkonfiguration ist auch dort die stabilste Phase.^[15]

Die irreversible Adsorption von Cobaltocen und die ungewöhnlich starke Bindung der eingeschlossenen Cobaltocenium-Ionen im Wirtgerüst sind ebenfalls durch die thermogravimetrische Analyse (TG; siehe die Hintergrundinformationen). Unterhalb der Zersetzungstemperatur von MIL-47(V) ($T = 420^\circ\text{C}$) konnte kein Gewichtsverlust beobachtet werden. Anders verhält sich die ähnliche Einschlussverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_{0.5}@\text{MIL-53(Al)}$ (**2**).^[8] Die quantitative Desorption von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ (Ferrocen) beginnt bei 250 und endet bei 450 °C, weit unterhalb der Zersetzungstemperatur des Gerüsts. Offenbar tragen die elektrostatischen

Kräfte substantiell zu der Bindung von Cobaltocen innerhalb des teilweise reduzierten MIL-47(V)-Gerüsts bei.

Es wurden Coadsorptionsexperimente mit äquimolaren Mischungen der beiden Metallocene durchgeführt, und die Resultate wurden mit denjenigen von ähnlichen Experimenten mit MIL-53(Al) verglichen. Die Daten aus Elementaranalyse und Thermogravimetrie zeigen eine bevorzugte Aufnahme von Cobaltocen gegenüber Ferrocen im Verhältnis von 2:1. Dagegen zeigt das MIL-53(Al)-Gerüst eine umgekehrte Selektivität von 1:2 für die Aufnahme von Ferrocen. Die Ursache für die Selektivität von MIL-47(V) ist die Ladungsübertragung zwischen dem Wirtgerüst und den Gastmolekülen, die auch eine ungewöhnliche Gerüstflexibilität induziert.

Zum Abschluss möchten wir über das Herauslösen der eingeschlossenen Cobaltocenium-Ionen aus **1** berichten. Ein einfaches Waschen von **1** mit Wasser unter Argonatmosphäre führt zur Bildung eines Materials, dessen XRD-Diffraktogramm sehr ähnlich dem Diffraktogramm der hydratisierten Phase von MIL-47(V) ist (allerdings ist das Zellvolumen leicht vermindert). Die UV/Vis-Daten der wässrigen Waschlösung sind identisch mit dem Referenzspektrum für ein Cobaltocenium-Salz. Allerdings ist es unter diesen Bedingungen schwierig, die Reoxidation von V^{III} zu V^{IV} im wässrigen Medium zu vermeiden. Untersuchungen zum selektiven Kationenaustausch und zur Erhaltung des gemischtvalenten Zustands des Gerüsts sowie zu isostrukturellen redoxaktiven MIL-53-Gerüsten mit Fe^{III} und Cr^{III} sind in Vorbereitung.

Wir haben ein neues Konzept für eine stöchiometrische Reduktion von redoxaktiven Metallionen in MOF-Gerüsten durch die Einlagerung von metallorganischen Reduktionsmitteln vorgestellt. Die Reaktion resultiert in der Bildung von definierten gemischtvalenten Materialien, wobei die metallorganischen Reduktionsmittel in einer chemisch inerten oxidierten Form vorliegen und die Koordinationschemie und Stabilität der MOFs nicht beeinflussen. Die Redoxpotentiale der metallorganischen Reduktionsmittel lassen sich außerdem durch die Einführung von Substituenten fein einstellen. Die Coadsorption mit redoxneutralen Gastmolekülen unter lösungsmittelfreien Bedingungen mit anschließendem Kationenaustausch liefert einzigartige Möglichkeiten für die Einstellung des gemischtvalenten Zustands der redoxaktiven Gerüste.

Experimentelles

1: MIL-47(V) (50 mg, 0.22 mmol) wurde zusammen mit CoCp₂ (100 mg, 0.53 mmol, 2.5 Äquiv.) in getrennten Schalen in einem Schlenk-Rohr platziert. Nach der Druckverminderung auf 10^{-3} mbar bei Raumtemperatur und Versiegeln (statisches Vakuum) wurde das Reaktionsgefäß 72 Stunden bei 40 °C gelagert. Das gelbgrüne MIL-47(V)-Pulver wurde im Verlauf der Reaktion schwarz. Ausbeute: 95 mg.

Kristalldaten von **1**: Raumgruppe Imma (Nr. 74); $a = 6.711(2)$, $b = 18.743(3)$, $c = 10.281(2)$ Å, $V = 1293.1(5)$ Å³; $Z = 4$; $R_p = 0.021$, $R_{wp} = 0.027$, $R_b = 0.13$, $1/2 \text{ Co} - (1/4 \ 1/4 \ 1/4)$. Alle Details zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt. CCDC-757792 enthält 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.

Einzelheiten zu den Coadsorptionsexperimenten, Infrarotspektroskopie, differentieller Pulsvoltammetrie, Elementaranalyse, UV/Vis- und ESR-Spektroskopie sowie thermogravimetrischer Analyse von **1** sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

Eingegangen am 17. Dezember 2009,

veränderte Fassung am 16. März 2010

Online veröffentlicht am 22. Juli 2010

Stichwörter: Atmende Gerüste · Einschlussverbindungen · Koordinationspolymere · Ladungstransfer · Metall-organische Gerüste

- [1] a) Z. Wang, S. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1315–1329; b) C. J. Doonan, W. Morris, H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9492–9493; c) T. Gadzikwa, O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13613–13615.
- [2] M. Meilikhov, K. Yussenko, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9644–9645.
- [3] a) S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2490–2509.
- [4] a) H. J. Choi, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15844–15851; b) M. P. Suh, H. R. Moon, E. Y. Lee, S. Y. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4710–4718; c) H. R. Moon, J. H. Kim, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1287–1291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1261–1265.
- [5] a) G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M.-L. Doublet, J.-M. Grenèche, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3323–3327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3259–3263; b) K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9604–9605; c) K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7936–7938; d) K. L. Mulfort, T. M. Wilson, M. R. Wasielewski, J. T. Hupp, *Langmuir* **2009**, 25, 503–508.
- [6] D. Himsl, D. Wallacher, M. Hartmann, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4710–4714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4639–4642.
- [7] a) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 291–294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 281–284; b) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1373–1382.
- [8] a) M. Meilikhov, K. Yussenko, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2009**, 600–602; b) H. Kim, H. Chun, G. H. Kim, H. S. Lee, K. Kim, *Chem. Commun.* **2006**, 2759–2761.
- [9] H. P. Fritz, *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 239–316.
- [10] a) R. Clement, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1566–1568; b) D. G. Clerc, D. A. Cleary, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1344–1348.
- [11] K. Barthelet, K. Adil, F. Millange, C. Serre, D. Riou, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2208–2212.
- [12] a) D. Kivelson, S.-K. Lee, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 1896–1903; b) R. Gallay, J. J. van der Klink, J. Moser, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 3060–3068.
- [13] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42–55.
- [14] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910.
- [15] D. S. Coombes, F. Corà, C. Mellot-Draznieks, R. G. Bell, *Chem. Phys.* **1991**, 94, 7245–7250.
- [16] a) B. J. Delley, *Chem. Phys.* **1991**, 94, 7245–7250; b) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671–6687.