

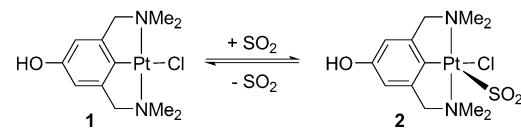
# Nacheinander ablaufende Reaktionen von Metallkomplexen in Molekülkristallen\*\*

Milko E. van der Boom\*

Katalyse · Koordinationschemie · Kristall-Engineering · Übergangsmetalle

Das Kristall-Engineering ist ein reges Forschungsgebiet, zu dessen neueren Entwicklungen beeindruckende Umwandlungen von Molekülen in Einkristallen (SCs) zählen, die unter Erhaltung der Kristallinität stattfinden.<sup>[1]</sup> Zu den am besten erforschten Systemen zählen SC-SC-Umwandlungen von Molekülen, die auf einer lichtinduzierten Kupplung ungesättigter Kohlenwasserstoffe oder auf Wirt-Gast-Wechselwirkungen in SCs von Molekülkristallen beruhen.<sup>[2-7]</sup> Zum Beispiel ist die Aufnahme oder Abgabe von Lösungsmittelmolekülen durch die SCs „Donut“-förmiger Metall-organischer Komplexe mit signifikanten reversiblen Konformationsänderungen verbunden.<sup>[7]</sup> Solche Beobachtungen zeigen, dass es in SCs durchaus komplexe Molekulumwandlungen, einschließlich selektiver chemischer Reaktionen, geben kann, die deren geordneten Aufbau nicht zerstören. Hieraus ergeben sich viele spannende Möglichkeiten, und man hat solche SC-SC-Umwandlungen von Molekülen für metallvermittelte Reaktionen und Katalyse sowie für Speicher-, Trenn- und Sensoranwendungen vorgeschlagen. Die Erzeugung dieser Funktionsmaterialien beruht auf reversiblen und/oder schrittweisen SC-SC-Umwandlungen, an denen organische Substrate, Reagenzien und/oder verschiedene Analyte beteiligt sind. Im letzten Jahrzehnt ist jedoch nur über wenige Ligandenaustauschreaktionen berichtet worden, die in SCs von Metallkomplexen<sup>[8-14]</sup> ablaufen, und normalerweise führen solche Reaktionen zur Zerstörung der einkristallinen Struktur. Die im Folgenden diskutierten Beispiele werden jedoch zeigen, dass in den SCs bestimmter Komplexe von späten Übergangsmetallen durchaus (reversible) chemische Reaktionen und selbst selektive Katalysen stattfinden können.

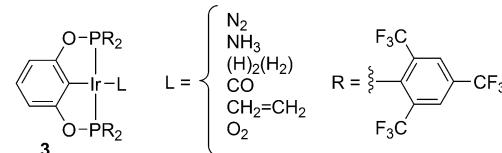
Im Jahr 2000 demonstrierten van Koten und Mitarbeiter die Adsorption von SO<sub>2</sub> in den SCs molekularer Platin-Pinzenkomplexe (Schema 1). Der Komplex **1** bildet im festen Zustand ein supramolekulares Netzwerk auf der Basis von Pt-Cl-H-O-Wechselwirkungen. Kommen Kristalle von **1**



**Schema 1.** Reversible Adsorption von SO<sub>2</sub> durch Platin-Pinzenkomplexe.<sup>[8,9]</sup>

mit gasförmigem SO<sub>2</sub> in Kontakt, so entsteht das Addukt **2**. Diese SC-SC-Umwandlung wird von einer Änderung der Koordinationsgeometrie des d<sup>8</sup>-Metallzentrums von quadratisch-planar (in **1**) nach quadratisch-pyramidal (in **2**) begleitet. Bei der SO<sub>2</sub>-Abgabe entsteht wiederum Komplex **1**, der dann als kristallines Pulver vorliegt.

Die SCs des in Schema 2 dargestellten Iridium-Pinzenkomplexes **3** gehen eine Reihe von Metall-Ligand-Aus-



**Schema 2.** Iridium-Pinzenkomplexe, die mit dem Austausch des Liganden (L) eine Reihe reversibler SC-SC-Umwandlungen durchlaufen können (irreversibel mit CO als Ligand). SCs von Komplex **3** sind auch selektive Katalysatoren für die Olefinhydrierung.<sup>[11]</sup>

tauschprozessen mit gasförmigen Verbindungen (z.B. N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und O<sub>2</sub>) ein.<sup>[11]</sup> Weiterhin wurde die selektive Hydrierung von Ethylen in Gegenwart von Propylen beobachtet, falls die reaktiven Oberflächenzentren durch CO blockiert waren. Brookhart und Mitarbeiter zeigten, dass die SCs von **3** bei diesen bemerkenswerten SC-SC-Umwandlungen als Reaktionsbehälter wirken.<sup>[11]</sup> Sie liefern gleichzeitig eine wirksame Barriere, indem sie das größere Olefin vom Erreichen des Katalysators abhalten. Über SC-induzierte Selektivität hatten vorher bereits Supriya und Das berichtet.<sup>[13]</sup> Diese Autoren beobachteten, dass das koordinierte Wasser eines Eisenclusters in Gegenwart verschiedener Alkohole selektiv und reversibel gegen Methanol ausgetauscht werden kann.

[\*] Prof. M. E. van der Boom

Department of Organic Chemistry

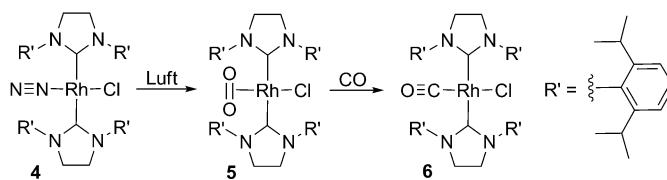
The Weizmann Institute of Science, Rehovot, 76100 (Israel)

E-Mail: milko.vanderboom@weizmann.ac.il

Homepage: <https://sites.google.com/site/milkovanderboomslab/>

[\*\*] Diese Studie wurde gefördert vom Helen und Martin Kimmel Center for Molecular Design. M.B. ist Bruce-A.-Pearlman-Professor für organische Synthesechemie.

Eine aktuelle SC-SC-Molekülumwandlung ist die von Crudden und Mitarbeitern beschriebene schrittweise Reaktion zwischen Rhodiumkomplexen mit N-heterocyclischen Carben(NHC)-Liganden und gasförmigen Verbindungen (Schema 3).<sup>[12]</sup> Der  $\eta^1$ -koordinierte  $\text{N}_2$ -Ligand von Komplex 4



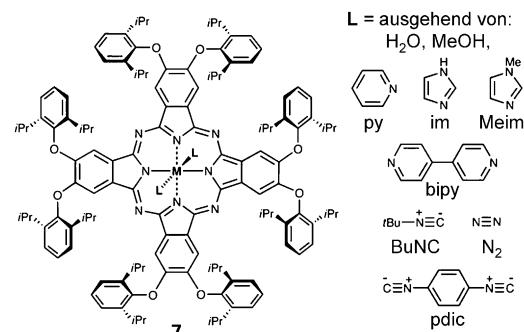
Schema 3. Rhodium-NHC-Komplexe mit sperrigen Substituenten reagieren mit  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$ .<sup>[12]</sup>

wird durch  $\text{O}_2$  (an Luft) ersetzt, sodass Komplex 5 entsteht. Werden die Kristalle von 5 danach einer CO-Atmosphäre ausgesetzt, so kann der side-on-gebundene  $\text{O}_2$ -Ligand leicht und irreversibel durch  $\eta^1$ -koordiniertes CO ersetzt werden. Diese Molekülumwandlungen im SC erfolgen, ohne dass die Einzelkristalle aufbrechen, und sie werden von deutlichen, mit dem bloßen Auge erkennbaren Farbänderungen begleitet (4: gelb, 5: blau, 6: braun). Die Oxidation der niedervalenten Rhodiumzentren ( $4 + \text{O}_2 \rightarrow 5 + \text{N}_2$ ) könnte durch den sperrigen Substituenten der NHC-Liganden verhindert werden.

Ligandenaustauschreaktionen mit späten Übergangsmetallen in Lösung sind eingehend untersucht worden.<sup>[15]</sup> Über die Mechanismen der entsprechenden Prozesse im Inneren von SCs ist allerdings erst wenig bekannt. In den Kristallen von Komplex 4 bleibt  $\text{N}_2$  in einer Argonatmosphäre oder unter Vakuum noch für mehrere Tage an das Rhodium gebunden.<sup>[12]</sup> Zudem berichtete Brookhart, dass der Iridiumkomplex 3- $\text{N}_2$  im Vakuum stabil ist.<sup>[11]</sup> Diese Beobachtungen zeigen an, dass der Ligandenaustausch innerhalb der SCs stattfindet. Andererseits gibt der Komplex 2 in einer Inertatmosphäre  $\text{SO}_2$ -Gas ab.<sup>[8,9]</sup> Augenscheinlich ist das mögliche Auftreten dissoziativer Prozesse von den Eigenschaften des Metallkomplexes abhängig. Die Ligandenaustauschreaktionen sind aller Wahrscheinlichkeit nach komplex, da die Kristalloberfläche und die Packung der Komplexe zusätzliche und möglicherweise entscheidende Einflussfaktoren sind. Im Vergleich zum Transport und zu Metall-Ligand-Austauschreaktionen, welche in den SCs stattfinden, laufen die Absorption und Desorption von Gasmolekülen auf der großen Oberfläche eines kristallinen Materials wahrscheinlich schnell ab. Diese Prozesse könnten von einer Reorganisation der supramolekularen Struktur begleitet werden, wie sie von van Koten beobachtet hat.<sup>[8,9]</sup> Jedoch führen die von Brookhart<sup>[11]</sup> und Crudden<sup>[12]</sup> beschriebenen SC-SC-Umwandlungen zu keiner Änderung der Raumgruppensymmetrie, und die Gitterparameter ändern sich nur gering. Die Reaktionszeit könnte von der Kristallgröße abhängen.

Alle hier beschriebenen Beispiele beinhalten einen Ligandenaustausch mit kleinen Gasmolekülen (Schema 1–3).<sup>[8,9,11,12]</sup> Die Bandbreite von SC-Umwandlungen mit Liganden gut definierter Metallkomplexe ist nicht auf Organometallverbindungen und Festphase-Gasphase-Reaktio-

nen beschränkt. Im SC können Eisenphthalocyanin-Moleküle ihre axialen Liganden rasch gegen eine organische Verbindung aus einer Lösung oder Gasphase tauschen (Schema 4).<sup>[10]</sup> Der Festkörper von Komplex 7 besteht aus millimetergroßen Kristallen mit  $8 \text{ nm}^3$  großen Poren, die über



Schema 4. In nanoporösen Molekulkristallen des Eisenphthalocyanin-Derivats 7 findet ein Austausch des axialen Liganden L mit den angegebenen Verbindungen aus der Lösung oder der Gasphase statt.<sup>[10]</sup>

Kanäle miteinander verbunden sind. Dieses Häm-Modellsystem kann deshalb Austauschreaktionen mit einzähnigen Liganden (z. B. BuNC, Pyridin, *N*-Methylimidazol) sowie mit zweizähnigen Liganden, die sogar zwei Metallzentren miteinander verbrücken können, eingehen. 4,4'-Bipyridyl (bipy) sowie 1,4-Phenylendiisocyanid (pdic) haben zum Beispiel die richtige Länge (ca. 1 nm), um jeweils gleichzeitig an die Metallzentren zweier Phthalocyanine zu binden.

Es sind erst wenige Reaktionen bekannt, die in SCs von Molekulkristallen von Organometall- und Koordinationskomplexen stattfinden. In Lösung katalysieren Pinzettenkomplexe<sup>[16,17]</sup> sowie Komplexe mit NHC-<sup>[18]</sup> und Phthalocyanin<sup>[19]</sup>-Liganden eine Vielzahl chemischer Reaktionen. Reaktionen, die im beengten Raum von SCs durch Metallkomplexe katalysiert werden, können zu Produkten führen, die auf andere Weise nicht einfach herzustellen sind.<sup>[20]</sup> Die bemerkenswerten Ergebnisse von McKeown und Mitarbeitern bezüglich nanoporöser Einkristalle eines Eisenphthalocyanin-Derivats (7; Schema 4) lassen es möglich erscheinen, dass man ein organisches Substrat aus der Lösung erst in der Festkörperstruktur funktionalisiert und das Produkt danach freigibt.<sup>[10]</sup> So unterliegen SCs von Rheniumdinitrosyl-Komplexen der Oxidation eines ihrer Nitrosyl-Liganden, bei der die Kristallinität aufrechterhalten wird.<sup>[21]</sup> Erst grundlegender Untersuchungen werden ein genaues Bild des Mechanismus liefern, das dann als Basis für ein rationales Design der Funktionalität und für neue SC-Reaktionen dienen kann. Ein Gegenstand dieser Forschung sollte der Entwurf nanoporöser SCs von reaktiven Metallkomplexen sein, die bei chemischen Reaktionen ihre Einkristallinität bewahren. Die Molekülordnung im Kristall sollte durch (geringe) Strukturänderungen nicht verändert werden, oder sie sollte sich der neuen Umgebung leicht anpassen können.<sup>[6]</sup> Ob die hier vorgestellten Beispiele<sup>[8–12]</sup> oder andere Molekülumwandlungen im SC Materialien hervorbringen können, die alternativen Systemen wie Metall-organischen Gerüsten (MOFs) überlegen sind, wird die künftige Forschung zeigen.<sup>[22,23]</sup>

Eingegangen am 23. August 2011  
Online veröffentlicht am 27. Oktober 2011

---

- [1] a) D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Commun.* **2005**, 3635–3645; b) N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10588–10597.
- [2] Bahnbrechende Beispiele: a) H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *71*, 44–48; b) G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2014–2021.
- [3] M. Nagarathinam, A. M. P. Peedikakkal, J. J. Vittal, *Chem. Commun.* **2008**, 5277–5288.
- [4] L. R. MacGillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Friščić, T. D. Hamilton, D. K. Bučar, Q. Chu, D. B. Varshney, I. G. Georgiev, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 280–291.
- [5] C. Massera, M. Melegari, E. Kalenius, F. Ugozzoli, E. Dalcanale, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3064–3068.
- [6] J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, B. L. Schottel, *Science* **2002**, *298*, 1000–1002.
- [7] L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, C. Esterhuyzen, L. J. Barbour, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5988–5991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5856–5859.
- [8] M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature* **2000**, *406*, 970–974.
- [9] M. Albrecht, M. Lutz, A. M. M. Schreurs, E. T. J. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3797–3804.
- [10] C. G. Bezzu, M. Helliwell, J. E. Warren, D. R. Allan, N. B. McKeown, *Science* **2010**, *327*, 1627–1630.
- [11] Z. Huang, P. S. White, M. Brookhart, *Nature* **2010**, *465*, 598–601.
- [12] O. V. Zenkina, E. C. Keske, R. Wang, C. M. Cradden, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8250–8254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8100–8104.
- [13] S. Supriya, S. K. Das, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3464–3465.
- [14] K. Uehara, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1622–1625.
- [15] Ein Beispiel: A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1839–1844.
- [16] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781.
- [17] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.
- [18] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [19] E. M. Sul'man, B. V. Romanovskii, *Russ. Chem. Rev.* **1996**, *65*, 609–616.
- [20] Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349–358.
- [21] C. M. Frech, O. Blacque, H. W. Schmalle, H. Berke, *Dalton Trans.* **2006**, 4590–4598.
- [22] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 184–208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176–199.
- [23] D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 123–133.

---