

Multifunktionale, Defekt-manipulierte Metall-organische Gerüste mit Rutheniumzentren: Sorption und katalytische Eigenschaften**

Olesia Kozachuk, Ignacio Luz, Francesc X. Llabrés i Xamena, Heshmat Noei, Max Kauer, H. Bauke Albada, Eric D. Bloch, Bernd Marler, Yuemin Wang,* Martin Muhler und Roland A. Fischer*

Abstract: Das Konzept der „festen Lösungen mit gemischten Linkern“ (mixed-linker solid solution concept) ist angewendet worden, um die Metallzentren des gemischtvivalenten $Ru^{II/III}$ -Analogs der bekannten Familie der $[M_3^{II,II}(btc)_2]$ -MOFs ($M = Cu, Mo, Cr, Ni$ oder Zn ; $btc = Benzol-1,3,5-tricarboxylat$) zu modellieren und strukturelle Defekte in das Gerüst mit teilweise fehlenden Carboxylatliganden an den $Ru^{II,III}$ -„Schaufelradeinheiten“ einzubringen. Pyridin-3,5-dicarboxylat (pydc) als zweiter, Defekt-bildender Linker von ähnlicher Größe wie btc, aber geringerer Ladung führt zu einem porösen Derivat von Ru-MOF mit Eigenschaften, die sich von denen des Defekt-freien MOF unterscheiden. So bewirkt das Einbringen von pydc außer der Bildung von zusätzlichen koordinativ ungesättigten Metallzentren auch eine partielle Reduktion des Rutheniums. Die modifizierten Ru-Zentren sind für die Aktivität der „defekten“ Varianten hinsichtlich dissoziativer Chemisorption von CO_2 , erhöhter CO-Sorption, Bildung von Ru-H-Spezies und katalytischer Hydrierung von Olefinen verantwortlich.

Metall-organische Gerüste (metal-organic frameworks, MOFs) sind wegen ihrer großen Vielfalt und Modularität für viele Anwendungen konkurrenzfähig gegenüber den traditionellen porösen Materialien (z.B. Zeolithen).^[1] Weil die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren und Gastmolekülen für viele Prozesse an MOFs von entscheidender Bedeutung ist, ist die Bildung und Kontrolle von reaktiven, koordinativ ungesättigten Metallzentren (coordinatively un-

saturated sites, CUSS) innerhalb des molekularen Gerüstes höchst erstrebenswert.^[2] Generell resultieren MOFs aus der Selbstorganisation anorganischer und organischer Bauteile zu porösen und höchstgeordneten kristallinen Festkörpern: Die Metallionen werden durch die organischen Linker in festen Positionen eines Gitters gehalten, idealerweise alle mit exakt der gleichen Koordinationsumgebung. CUSS werden üblicherweise generiert, wenn adsorbierte Lösungsmittelmoleküle vom Metallzentrum durch Aktivierung entfernt werden. In $[M_3^{II,II}(btc)_2]$ ($M = Cu$,^[3] Mo ,^[4] Cr ,^[5] Ni ,^[6] oder Zn ,^[7] $btc = Benzol-1,3,5-tricarboxylat$) sind dies die axialen Positionen der Schaufelradeinheiten (paddle-wheel units). Mittlerweile ist es von besonderem Interesse, die Zugänglichkeit der Metallzentren zu erhöhen, gleichzeitig die Koordinationszahl zu verringern und somit die lokale Struktur und Umgebung der Metallzentren variieren zu können. Dies kann z.B. durch das Einfügen von so genannten „strukturellen Punktdefekten“, die durch das Fehlen einiger oder sogar aller Linker zwischen den Metallzentren entstehen, erreicht werden. Diese Defektstellen sollten die Integrität und Robustheit der Gerüstverbindungen nicht beeinträchtigen.^[8] Die auf diese Weise modifizierten CUSS weisen voraussichtlich andere Eigenschaften als ursprüngliche CUSS auf, und wir erwarten neue Möglichkeiten, die katalytische Aktivität und das Sorptionsverhalten von MOFs zu modellieren. Defekte in MOFs können einen signifikanten Einfluss auf ihre katalytischen Eigenschaften haben. Diese Defekte können aus einer unvollständigen Kristallisation des MOF resultieren,^[9] aber

[*] O. Kozachuk, Prof. Dr. R. A. Fischer
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)
E-Mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de
I. Luz, Dr. F. X. Llabrés i Xamena
Instituto de Tecnología Química (ITQ), Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia (Spanien)
Dr. H. Noei, Dr. Y. Wang, Prof. Dr. M. Muhler
Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)
M. Kauer, Dr. Y. Wang
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)
E-Mail: wang@pc.rub.de
Dr. H. B. Albada
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I – Bioanorganische Chemie,
Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)

E. D. Bloch
Department of Chemistry
University of California, Berkeley (USA)
Dr. B. Marler
Fakultät für Geowissenschaften
Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik
Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)

[**] O.K. dankt der RUB Research School (<http://www.research-school.rub.de>) für die Zulassung ihres PhD-Projekts und zusätzliche Unterstützung. I.L. und Dr. F.X.L.X danken Consolider-Ingenio 2010 (Projekt MULTICAT) und „Severo Ochoa“ für ihre Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Synthese von D1–D4 sowie Details zu den Analyse- und Charakterisierungsmethoden, die vollständige Elementaranalyse (Ru, C, H, N, Cl) sowie PXRD-, FTIR-, TG-, SEM-, BET-, Fern-IR-, XPS-, UHV-FTIR-, HPLC-, 1H -NMR-, Sorptions- und katalytische Daten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201311128> zu finden.

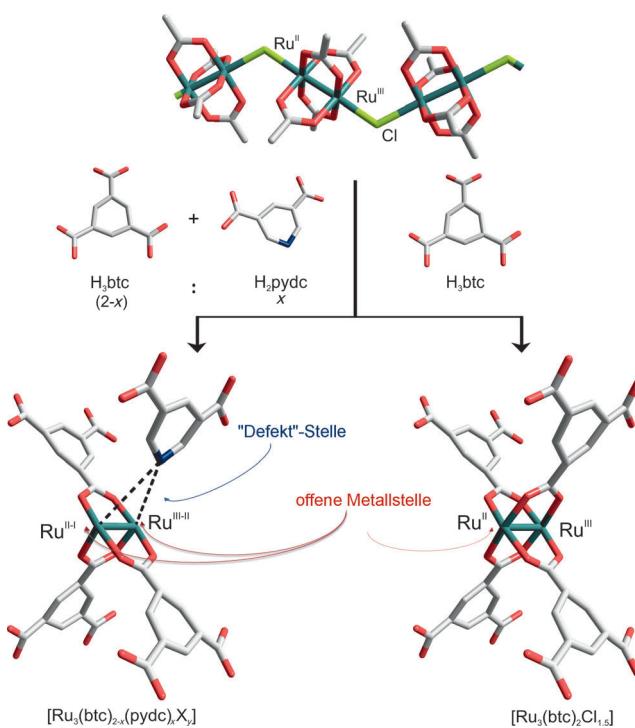


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Synthese von Defekt-manipuliertem $[\text{Ru}_3(\text{btc})_{2-x}(\text{pydc})_x\text{X}_y]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{OAc}, x = 0.1$ (**D1**), 0.2 (**D2**), 0.6 (**D3**), 1 (**D4**); $0 \leq y \leq 1.5$) (links) und Defekt-freiem $[\text{Ru}_3(\text{btc})_2\text{Cl}_{1.5}]$ (rechts).

auch kontrolliert durch das Einfügen von Defekt-bildenden Liganden mit einer fehlenden Carboxylatgruppe generiert werden.^[10,11]

Hier zeigen wir eine Serie von Defekt-manipulierten Variationen **D1–D4** (Abbildung 1), die durch das Einfügen von Defekt-bildenden Linkern in die Gerüstverbindung des Defekt-freien, gemischvalenten $\text{Ru}^{\text{II/III}}\text{-MOF}$ $[\text{Ru}_3(\text{btc})_2\text{Cl}_{1.5}]^{[12]}$ (**1**) hergestellt wurden. Wir berichten zudem über die multifunktionalen Eigenschaften von **D1–D4**, die gegenüber denen von **1** entweder verstärkt oder sogar neu hervorgebracht wurden. Diese Eigenschaften reichen von der recht unüblichen dissoziativen Chemisorption („Reduktion“) von $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ bei 90 K im Ultrahochvakuum (UHV) bis hin zur Spaltung von Wasserstoff (Ru-H-Bildung) unter Atmosphärenbedingungen und der damit verbundenen, katalytischen Hydrierung des Metallzentrums.

Für die Synthese der einphasigen MOFs $[\text{Ru}_3(\text{btc})_{2-x}(\text{pydc})_x\text{X}_y]$ (**D1–D4**; Abbildung 1) wurde das Konzept der festen Lösungen mit gemischten Linkern^[13] (durch die Mischung von H_3btc und Pyridin-3,5-dicarbonsäure, H_2pydc) genutzt. Die (deprotonierten) Linker btc^{3-} und pydc^{2-} weisen eine recht ähnliche Größe und Struktur auf, pydc hat lediglich einen Carboxylatliganden weniger. Die analogen Cu-Verbindungen $[\text{Cu}_3(\text{btc})_{2-x}(\text{pydc})_x\text{X}_y]$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$ usw.) wurden bereits in früheren Arbeiten synthetisiert und untersucht.^[8b] Pulverröntgenbeugung (powder X-ray diffraction, PXRD) der frisch synthetisierten und aktivierten Proben **D1–D4** ergab, dass diese isostrukturell sowohl zum Defekt-freien **1** als auch zur analogen Kupferverbindung $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (HKUST-1, MOF-199) und deren Varianten mit gemischten

Linkern (btc/pydc) sind. Die Proben weisen eine permanente Mikroporosität mit Werten ähnlich denen von **1** auf (Abbildungen S3–S6, Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Während **1** gemäß Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) Spin-Bahn-Dubletts ($\text{Ru}3\text{d}_{5/2}^-$ und $\text{Ru}3\text{d}_{3/2}^-$ -Region) bei 281.5 und 285.7 eV sowie bei 282.5 und 286.7 eV aufweist (jeweils charakteristisch für Ru^{II} - und Ru^{III} -Spezies),^[12] zeigen **D1–D3** ein zusätzliches Dublett bei ca. 280.3 und 284.5 eV (Abbildungen S7 und S8; **D4** wurde nicht gemessen). Die Intensität dieses neuen Dubletts steigt schrittweise mit zunehmender Konzentration des Defekt-bildenden Linkers pydc . Diese Beobachtung lässt auf das Vorhandensein zusätzlicher $\text{Ru}^{\delta+}$ -Spezies schließen, die elektronenreicher als $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ sind. Zeitgleich zur Bildung von reduziertem $\text{Ru}^{\delta+}$ findet eine Abschwächung sowohl der $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-3d}$ -Signale (bei 282.5 und 286.7 eV) als auch der Cl-2p -Signale (bei 198.4 und 200.0 eV) statt.^[12] Außer C1s- und O1s-Signalen der Carboxylatspezies bei 288.5 und 532.1 eV wird noch ein N1s-Signal von pydc bei 400.2 eV beobachtet. Es ist zu betonen, dass Verunreinigungen in Form von Ru-Oxid anhand der O1s-Daten auszuschließen sind. Die XPS-Messungen – zusammen mit den Daten aus der Elementaranalyse (Tabellen S2 und S3 der Hintergrundinformationen) und weiteren Analysemethoden (Abbildung S9–S12 der Hintergrundinformationen) – belegen das erfolgreiche Einbringen von pydc in die Gerüstverbindung. Die reduzierten, gemischvalenten Ru_2 -Schaufelradeinheiten, an denen pydc den ursprünglichen btc -Linker teilweise ersetzt hat, sind zufällig im Gerüst verteilt – sowohl mit als auch ohne (verbleibende) Gegenionen oder Liganden an den axialen Ru-Zentren (Abbildung 1).

Für die Untersuchung der Auswirkungen der pydc -Einführung auf die Sorptionskapazität wurden CO-Adsorptionsisothermen bei 298 K aufgenommen – ein Anstieg der Sorptionskapazität wurde beobachtet. Beispielsweise zeigt die aktivierte Probe **D3** mit 3.88 mmol g^{-1} eine um 28 % höhere Adsorption als **1** mit 2.8 mmol g^{-1} (Abbildung S13 und Tabelle S4 der Hintergrundinformationen). Für eine genauere Untersuchung wurde die CO-Adsorption *in situ* mit Hilfe der UHV-FTIR-Spektroskopie bei 90 K untersucht (Abbildungen S14 und S15 der Hintergrundinformationen).^[14] Die IR-Spektren der Proben **D1–D3** zeigen zwei neue Banden bei niedrigerer Wellenzahl (2000 und 2039 cm^{-1}), die in **1**^[12b] nicht zu sehen und hochempfindlich für den Anteil von pydc in den MOFs sind. Die deutliche Rotverschiebung der Banden ist charakteristisch für auf $\text{Ru}^{\delta+}$ ($0 < \delta < 2$) adsorbierte CO-Spezies (Tabelle 1). Thermische Desorptionsexperimente zeigen einen schnellen Rückgang der höherliegenden Banden bei 2171 und 2118 cm^{-1} . Der vollständige Rückgang dieser Banden bei 130 und 190 K lässt auf eine schwache Bindung von $(\text{CO})\text{Ru}^{3+}$ und eine relativ dazu stärkere Bindung von $(\text{CO})\text{Ru}^{2+}$ schließen. Die Banden bei 2000 und 2039 cm^{-1} verschwinden erst bei Temperaturen um 280 K. Diese Beobachtung stützt die Zuweisung dieser niedriger liegenden Banden zu CO, das an elektronenreichen, reduzierten $\text{Ru}^{\delta+}$ -Plätzen durch eine stärkere π -Rückbindung adsorbiert ist (Abbildung S15 der Hintergrundinformationen). Unsere theoretischen Untersuchungen der Adsorption von CO auf **1** haben gezeigt, dass auch die

Tabelle 1: UHV-FTIR-Daten nach CO- und CO₂-Adsorption an Ru-Spezies.^[a]

Probe	Banden [cm ⁻¹]	Zuordnung
<i>CO-Adsorption:</i>		
Defekt-freies Ru-MOF (1) D1	2171, 2137	(CO)Ru ³⁺ , (CO)Ru ²⁺
	2174, 2133	(CO)Ru ³⁺ , (CO)Ru ²⁺
	2045, 2002	(CO)Ru^{δ+}
	2171, 2118	(CO)Ru ³⁺ , (CO)Ru ²⁺
D3	2039, 2000	(CO)Ru^{δ+}
	<i>CO₂-Adsorption:</i>	
	2335, 2272	(CO ₂)Ru ²⁺ , (CO ₂)Ru ³⁺
	2335, 2272	(CO ₂)Ru ²⁺ , (CO ₂)Ru ³⁺
D3	2039, 2000	(CO)Ru^{δ+}
	2335, 2272	(CO ₂)Ru ²⁺ , (CO ₂)Ru ³⁺
	2039, 2000	(CO)Ru^{δ+}

[a] Die Frequenzen der auf reduziertem Ru^{δ+} adsorbierten CO-Spezies sind fettgedruckt dargestellt.

lokale Anordnung der Defekt-freien Gerüstverbindung nicht trivial ist.^[12b] Das simultane Vorhandensein zweier verschiedener Typen von Ru^{II/III}-Schaufelradeinheiten ergab die beste Übereinstimmung mit unseren experimentellen Untersuchungen. Während in der einen Einheit zwei Cl⁻-Anionen an jeweils ein Ru-Atom koordinieren, sind in der anderen Einheit beide Ru-Atome nicht mit Cl⁻ gebunden. Diese Daten lassen zudem ausschließen, dass **D1–D4** lediglich physikalische Gemische des Defekt-freien MOFs mit unterschiedlichen Anteilen an Ru-Nanopartikeln seien. In einem solchen Fall würden das Intensitätsverhältnis der (CO)Ru³⁺- und (CO)Ru²⁺-Spezies sowie deren ν(CO)-Frequenzen nicht von der Konzentration des pydc-Linkers abhängen. Vielmehr zeigen **D1–D4** (selbst bei geringer Konzentration von pydc) mehr als zwei nichtäquivalente und frei zugängliche Ru-Spezies, die in **1** nicht beobachtet werden. Hier ist zu erwähnen, dass durch CO-Adsorptionsexperimente an [Cu₃-(btc)₂]-Dünnfilmen (SURMOFs) mithilfe von UHV-FTIR-Spektroskopie das Vorhandensein von 4 % defekten Cu-Plätzen als gemischtsvalente Cu^I/Cu^{II}-Schaufelradeinheiten ermittelt wurde.^[8d] Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Ru-Zentren durch die schrittweise Verringerung der anionischen Gesamtladung mit zunehmender pydc-Dotierung in der Gerüstverbindung reduziert werden.

Auf Basis der obigen Befunde erwarten wir einzigartige Eigenschaften der Defekt-manipulierten Proben beim Vergleich mit dem Defekt-freien **1**. Zuerst untersuchten wir die Tieftemperatur-CO₂-Adsorption mit UHV-FTIR-Spektroskopie. Erstaunlicherweise wurden nach Adsorption von CO₂ an **D1–D3** zwei dominierende Banden bei niedrigeren Wellenzahlen von 2039 und 2000 cm⁻¹ beobachtet, die charakteristisch für (CO)Ru^{δ+}-Spezies sind. Dieser Befund lässt eindeutig auf eine CO₂→CO-Reduktion schließen. Für das Defekt-freie **1** dagegen wurden lediglich Banden gefunden, die charakteristisch für linear auf Ru physisorbiertes CO₂ bei 2335 und 2272 cm⁻¹ sind. Mit steigender pydc-Dotierung bei den Proben **D1–D3** ist die Intensität der CO₂-Banden zunehmend abgeschwächt, gleichzeitig wird ein schrittweiser Anstieg in der Intensität der Banden bei niedrigen Wellenzahlen – zugeordnet zu (CO)Ru^{δ+}-Spezies – beobachtet (Tabelle 1, Abbildung 2). Hier ist zu erwähnen, dass keine Re-

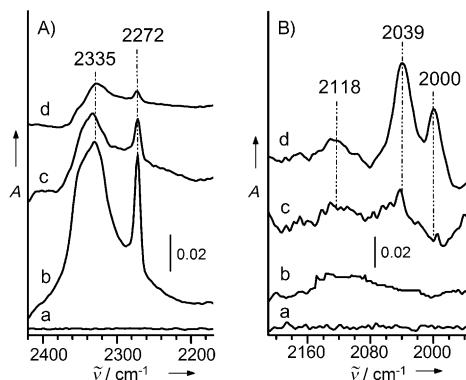
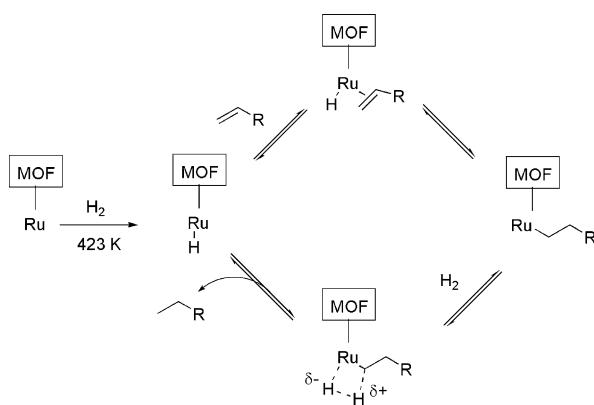


Abbildung 2: UHV-FTIR-Spektren (Bereiche von CO₂ (A) und CO-Schwingungen (B) sind gezeigt), aufgenommen bei 90 K nach CO₂-Adsorption (1×10^{-4} mbar) am b) Defekt-freien **1** und den Defekt-manipulierten c) **D1** und d) **D3** (repräsentative Proben). Die Spektren (a) zeigen die IR-Daten von **1** vor CO₂-Adsorption. Temperaturabhängige Desorptionsexperimente sind in den Abbildungen S16 und S17 der Hintergrundinformationen zu finden.

duktion von CO₂ zu CO an Ru-Nanopartikeln ohne Lichteinstrahlung stattfinden kann.^[15]

Die photoinduzierte Reduktion von CO₂ zu CO und weiteren organischen Molekülen dagegen wurde bereits auf Halbleiternanopartikeln (z. B. TiO₂, CdS, ZnO) unter Einstrahlung von UV- oder sichtbarem Licht beobachtet.^[16] Zusätzlich wurde von der elektrochemischen CO₂-Reduktion auf verschiedenen Metallelektroden berichtet.^[17] Für MOFs ist eine solche Eigenschaft allerdings recht neuartig, und nur wenige Verbindungen weisen eine gewisse Aktivität gegenüber der CO₂-Umwandlung auf.^[18] Eine photokatalytische Reduktion wurde lediglich für UiO-67, funktionalisiert mit [Re^I(dcbpy)(CO)₃Cl]⁻ (dcbpy = 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure), beobachtet.^[18a] Eine Reihe von Ru^{II}- und Ru^I-Komplexen ist effizient für die photo- und elektrokatalytische Reduktion von CO₂ unter Bildung von CO oder Methansäure (oder Formiatspezies).^[19] Da die Reaktion an **D1–D3** allerdings ohne Lichteinstrahlung stattfindet, kann ein photochemischer Reaktionsmechanismus ausgeschlossen werden, und die Umwandlung CO₂→CO bei 90 K ist wegen der vollständigen Inaktivität des Defekt-freien **1** höchstwahrscheinlich einer starken Wechselwirkung mit reduzierten Ru^{δ+}-CUss zuzuordnen. Der erhöhte Ladungstransfer des Ru-3d-Orbitals in das antibindende CO₂-2π_u-Orbital könnte zu einer chemisorbierten CO₂^{δ-}-Spezies führen, die als Zwischenprodukt der Reaktion zu CO fungiert. Die Aktivierung von CO₂ könnte durch die basischen Pyridin-N-Plätze in pydc in räumlicher Nähe zu den reaktiven Ru-Zentren gefördert werden (möglicherweise durch die Bildung von Pyridin-NO₂-Spezies).^[20] Sicher ist jedoch, dass während der Synthese von **D1–D3** und der Bildung reduzierter Ru^{δ+}-Zentren Energie im System gespeichert wird, die das Entfernen eines O-Atoms von CO₂ ermöglicht. Eine Aussage über den Verbleib dieses Sauerstoffatoms kann an dieser Stelle allerdings nicht getätigt werden.

Während sie gegenüber oxidativen Additionen inaktiv sind, haben Ru-Komplexe eine starke Tendenz zur heterolytischen, basischen Aktivierung von H₂ zur Bildung von Ru-



Schema 1. Olefinhydrierung mit basischer, heterolytischer H_2 -Spaltung an Defekt-manipulierten Ru-MOFs. Dabei ist zu beachten, dass der pydc-Linker in **D1–D4** (Abbildung 1) ein basisches Pyridyl-N-Atom in räumlicher Nähe zu den reaktiven Ru-Zentren enthält.

Hydrid-Spezies ($Ru-H$; Schema 1).^[21] Bemerkenswerterweise zeigt FTIR-Spektroskopie von **D1–D4** die Bildung solcher Hydridspezies infolge der H_2 -Umsetzung; die Strukturen von **D1–D4** bleiben dabei vollständig erhalten (Schema S1 und Abbildungen S18–S22 der Hintergrundinformationen). Nach dem Heizen der Proben unter $p(H_2)$ werden neue Banden in der charakteristischen Region für $Ru-H$ -Schwingungen bei 1956–1975 und 2057–2076 cm^{-1} beobachtet.^[22]

Im Anschluss untersuchten wir die katalytischen Eigenschaften der Defekt-manipulierten MOFs und den Einfluss der Defekte auf die katalytische Leistungsfähigkeit mit und ohne Wasserstoffvorbehandlung. Man kennt bereits vielzählige sowohl homogen als auch heterogen durch Ru (z. B. Ru/C oder RuO_2) katalysierte Reaktionen.^[23] Allerdings gibt es nur wenige Studien an porösen Festkörpern mit Ru in der Gerüstverbindung und – nach unserem Wissen – keine an Ru-CUSs.^[24] Zunächst untersuchten wir den Einfluss der Defektstellen in der Gerüstverbindung auf die Leistungsfähigkeit als Katalysator für die Olefinhydrierung an 1-Octen. Wir wählten **D1** mit niedriger und **D3** mit hoher Konzentration an pydc für diese Untersuchungen aus. Die Defekt-freie Probe **1** weist mit einer 12-prozentigen Umwandlung von 1-Octen binnen 20 h nur eine geringe Hydrierungsaktivität auf (Abbildung 3). Das Einbringen von Defektstellen resultiert in einem starken Anstieg der Aktivität, mit einer 50-prozentigen Umwandlung im Falle von **D3** (30 % pydc) ebenfalls innerhalb von 20 h. Außer dem erwarteten Produkt Octan wurden auch verschiedene Zwischenprodukte beobachtet; durch Isomerisierung entstanden (*E,Z*)-2-Octen, (*E,Z*)-3-Octen und (*E,Z*)-4-Octen, dessen Gesamtanteil ca. 30 % des umgewandelten 1-Octens ausmacht (Schema S2 und Abbildung S26 der Hintergrundinformationen). Dieser Befund zeigt, dass manche Ru-CUSs in den MOFs eine gewisse π -Acidität aufweisen, in guter Übereinstimmung mit unseren UHV-FTIR-spektroskopischen Untersuchungen des Defekt-freien **1** nach der Adsorption von CO bei 90 K (Abbildung S14 der Hintergrundinformationen).

Wie erwartet bildet sich im Fall der Defekt-manipulierten Proben ein geringfügig höherer Anteil an Isomerisierungsprodukten, übereinstimmend mit dem erhöhten π -Bin-

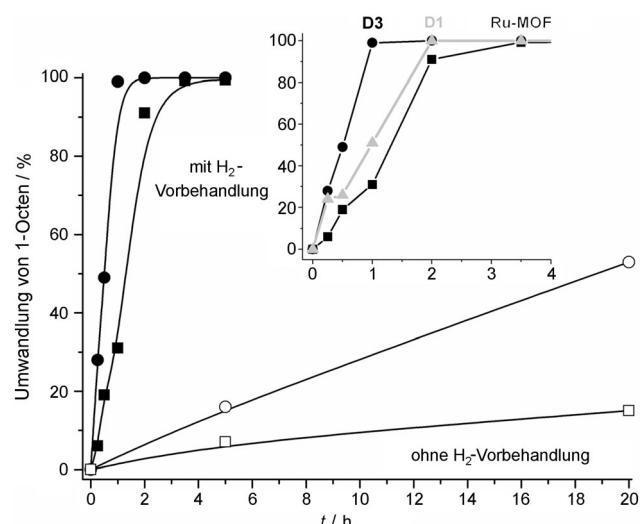


Abbildung 3. Vergleich der Umwandlung von 1-Octen an unterschiedlich vorbehandelten Proben (siehe Haupttext), repräsentiert durch offene (ohne H_2 -Vorbehandlung) und geschlossene Symbole (mit H_2 -Vorbehandlung): Defekt-freies Ru-MOF **1** (□ bzw. ■) und defekte Variante **D3** (○ bzw. ●). Erschub: Umwandlung von 1-Octen nach Hydrierung über H_2 -vorbehandeltem, Defekt-freiem **1** sowie über **D1** (▲) und **D3** mit unterschiedlichem pydc-Gehalt.

dungscharakter von **D1** und **D3** gegenüber dem Defekt-freien **1**. Nach In-situ-Vorbehandlung in H_2 ($p(H_2) = 8$ atm, 423 K, 2 h) vor der Zugabe des Olefins (bei Reaktionstemperatur) ist ein starker Anstieg der katalytischen Wirkung auf die Olefinhydrierung zu beobachten (Abbildung 3), während der Anteil an Nebenreaktionen in Form von Olefinisomerisierungen stark zurückgeht.

Die FTIR-Spektroskopie hat gezeigt, dass die erhöhte Aktivität und Selektivität zugunsten der Olefinhydrierung im Vergleich zu den konkurrierenden Isomerisierungsnebenreaktionen von der Bildung von $Ru-H$ -Spezies während der Vorbehandlung herrühren. Wie in Schema 1 dargestellt, ist die Bildung von $Ru-H$ -Spezies höchstwahrscheinlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einem solchen Prozess; pydc könnte dabei die heterolytische Aktivierung vorantreiben, indem das Pyridyl-N-Ende in räumlicher Nähe zu den Ru-Zentren als Basenligand fungiert. Eine erhöhte Hydrierungsgeschwindigkeit von 1-Octen bei höherer pydc-Dotierung infolge einer höheren Konzentration an $Ru-H$ -Spezies wurde ebenfalls beobachtet. Eine vollständige Umwandlung von 1-Octen wurde für das Defekt-freie **1** binnen 3–4 h erreicht, für **D1** binnen 2 h und für **D3** innerhalb von weniger als 1 h (Erschub in Abbildung 3). Für alle Proben wurde Octan als einziges Produkt nach Beendigung der Reaktion beobachtet. Ähnliche Eigenschaften in Bezug auf Hydrierungsreaktionen wurden bereits für MOFs mit Rh^{II} -Carboxylat-Schäufelradeinheit beobachtet.^[25]

Ähnlich zu der Aktivität bezüglich der Hydrierung von 1-Octen zeigen **D1–D3** auch eine erhöhte Leistungsfähigkeit für die Adsorption und Wechselwirkung von kürzeren ungesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Ethylen; Abbildung S27 der Hintergrundinformationen) im Vergleich zu dem Defekt-freien **1**. Dieser kontinuierliche Trend wird z. B. für den

Wasserstofftransfer bei der Meerwein-Pondorf-Verley-Reduktion von Carbonylverbindungen und der Isomerisierung von Allylalkoholen zu gesättigten Ketonen beobachtet. Die katalytischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Dotierung des defekten Linkers (DL) werden genauer untersucht und an anderer Stelle berichtet werden. Hier ist lediglich zu erwähnen, dass die modifizierten Ru-CUSs dieser Materialien multifunktionale Eigenschaften, von Hydrierung über Oxidation bis hin zur Funktion als Lewis-Säure-Katalysator, aufweisen.

Zusammenfassend haben wir „Defekte“ in einen porösen Ru-Analogen von HKUST-1 kontrolliert eingeführt und charakterisiert. Das Einbringen von pydc bewirkt eine teilweise Reduktion der Ru-Zentren an den defekten Schaufelradeinheiten und führt zu neuartiger Reaktivität, die am Defekt-freien $[Ru_3(btc)_2Cl_{1.5}]$ (**1**) nicht beobachtet wurde. Wir erwarten daher, dass andere, analoge $[M_3(btc)_2]$ -Verbindungen ähnlich modifiziert werden können. Der Defekt-bildende Linker könnte geändert werden (Abbildungen S28–S31 der Hintergrundinformationen); pydc ist lediglich ein repräsentatives Beispiel. Bemerkenswerterweise wird zusätzlich zur elektronischen Veränderung der CUSs (d.h. ein erhöhter Anteil an elektronenreichen Metallzentren) auch eine verringerte Koordinationszahl erreicht, d.h. ein größerer und funktionalisierter Koordinationsraum in der Nähe der modifizierten Metallzentren. Diese Kombination von Parametern, die durch die Wahl der DLs (und ebenfalls Mischungen der DLs; Abbildung S31 der Hintergrundinformationen) und der Konzentration der Defekt-bildenden Linker gesteuert werden, wird voraussichtlich zu einer Vielzahl multivariater MOFs führen, die geeignet für automatisches Screening und Optimierung ihrer Eigenschaften sind.

Eingegangen am 21. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 18. Mai 2014

Stichwörter: CO_2 -Reduktion · Heterogene Katalyse · Metall-organische Gerüste · Strukturelle Defekte · Wasserstoffspaltung

- [1] a) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 974–998; Sonderheft: b) *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213–1477; c) *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 453–1152; d) *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–1268.
- [2] a) Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655; b) T. Uemura, N. Uchida, M. Higuchi, S. Kitagawa, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2693–2697; c) Y.-Y. Fu, C.-X. Yang, X.-P. Yan, *Langmuir* **2012**, *28*, 6794–6802.
- [3] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [4] M. Kramer, U. Schwarz, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2245–2248.
- [5] L. J. Murray, M. Dinca, J. Yano, S. Chavan, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7856–7857.
- [6] P. Maniam, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085–5097.
- [7] J. I. Feldblyum, M. Liu, D. W. Gidley, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18257–18263.
- [8] a) L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 105–114; b) S. Marx,

- W. Kleist, A. Baiker, *J. Catal.* **2011**, *281*, 76–87; c) T.-H. Park, A. J. Hickman, K. Koh, S. Martin, A. G. Wong-Foy, M. S. Sanford, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20138–20141; d) P. St. Petkov, G. N. Vayssilov, J. Liu, O. Shekhah, Y. Wang, C. Wöll, T. Heine, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2025–2029.
- [9] a) C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A. Quoineaud, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12365–12377; b) F. X. Llabrés i Xamena, F. G. Cirujano, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 112–117.
- [10] U. Ravon, M. Savonnet, S. Aguado, M. E. Domine, E. Janneau, D. Farrusseng, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 319–329.
- [11] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11465–11468.
- [12] a) O. Kozachuk, K. Yusenko, H. Noei, Y. Wang, S. Walleck, T. Glaser, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8509–8511; b) H. Noei, O. Kozachuk, S. Amirjalayer, S. Bureekaew, M. Kauer, R. Schmid, B. Marler, M. Muhler, R. A. Fischer, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5658–5666.
- [13] A. D. Burrows, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3623–3642.
- [14] Y. Wang, A. Glenz, M. Muhler, C. Wöll, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 113108–6.
- [15] J. Raskó, *Catal. Lett.* **1998**, *56*, 11–15.
- [16] a) P. Usubharatana, D. McMurtin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2558–2568; b) V. P. Indrakanti, J. D. Kubicki, H. H. Schobert, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 745–758; c) K. Mori, H. Yamashita, M. Anpo, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3165–3172.
- [17] a) B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C. P. Kubiak, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 541–569; b) E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99.
- [18] a) C. Wang, Z. Xie, K. E. de Krafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445–13454; b) Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3420–3423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364–3367.
- [19] a) Y. Tsukahara, T. Wada, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1134–1135; b) Z. Chen, C. Chen, D. R. Weinberg, P. Kang, J. J. Concepcion, D. P. Harrison, M. S. Brookhart, T. J. Meyer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12607–12609; c) N. Planas, T. Ono, L. Vaquer, P. Miró, J. Benet-Buchholz, L. Gagliardi, C. J. Cramer, A. Llobet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19480–19484.
- [20] S. L. Jain, B. Sain, *Chem. Commun.* **2002**, 1040–1041.
- [21] a) H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231–281; b) D. Sellmann, R. Prakash, F. W. Heinemann, M. Moll, M. Klimowicz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1913–1916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1877–1880.
- [22] a) X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 551–563; b) C. P. Laua, S. M. Nga, G. Jia, Z. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2223–2237.
- [23] a) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1518–1521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1480–1483; b) F. Su, F. Y. Lee, L. Lv, J. Liu, X. N. Tian, X. S. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1926–1931; c) H. Over, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3356–3342; d) H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Sai, T. Kondo, M. Inoue, *Chem. Commun.* **2009**, 4112–4114.
- [24] a) R. Tannenbaum, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 550–555; b) R. Tannenbaum, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *107*, 207–215.
- [25] a) T. Sato, W. Mori, C. N. Kato, T. Ohmura, T. Sato, K. Yokoyama, S. Takamizawa, S. Naito, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 854–855; b) T. Sato, W. Mori, C. N. Kato, E. Yanaoka, T. Kurabayashi, R. Ohtera, Y. Shiraishi, *J. Catal.* **2005**, *232*, 186–198.