

Röntgenkristallographie an Materialien mit offenen Gerüsten

Witold M. Bloch, Neil R. Champness* und Christian J. Doonan*

Koordinationspolymere · Kristallisationsmatrices ·

Metall-organische Gerüstverbindungen ·

Röntgenkristallographie · Strukturaufklärung

Materialien mit offenen Gerüsten wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeiten zur Gasspeicherung und -trennung umfassend untersucht, doch ihre hochkristalline Struktur kann auch genutzt werden, um Gastmoleküle und nicht zur Struktur gehörende Atome (nichtstrukturelle Atome) periodisch anzutragen. Somit kann ein solches offenes Gerüst als Matrix zur Isolierung dieser Einheiten und zur Aufklärung ihrer Struktur durch Röntgenbeugung dienen. Diese Analysenmethode könnte hilfreich sein, wenn die Herstellung eines Einkristalls problematisch ist oder um Einblick in reaktive Verbindungen zu gewinnen, die im porösen Gitter stabilisiert werden können. Allerdings hat die Methode Grenzen, und bisher wurde keine allgemeingültige experimentelle Vorgehensweise entwickelt. Im Folgenden werden Beispiele vorgestellt, in denen Gerüstmaterialien verwendet wurden, um Moleküle für die Analyse durch Röntgenbeugung anzutragen, und mögliche künftige Anwendungen diskutiert.

1. Einleitung

Die Röntgenbeugung am Einkristall (SCXRD) ist als Methode zur Strukturaufklärung in der Chemie weit verbreitet. Sie wird sowohl bei niedermolekularen Verbindungen als auch bei Festkörpermaterialien angewendet, um die exakte Position der Atome im Raum zu bestimmen, und ermöglicht so Einblicke in den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität einer Verbindung. So war die SCXRD wichtig, um Details vieler Mechanismen der homogenen Katalyse durch Aufklärung der Struktur von Reaktionsprodukten und Intermediaten aufzudecken.^[1] Daneben wurde die SCXRD verwendet, um nichtkovalente Wechselwirkungen, die Basis

der supramolekularen Chemie, zu beschreiben.^[2] Auch führte die exakte Bestimmung der Position von Molekülen in einem Kristallgitter zur Entwicklung der Design-Prinzipien, die die Grundlage für das Konzept des Kristall-Engineering sind.^[3] Die SCXRD an Festkörpermaterialien wie

Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) und Koordinationspolymeren dient zur Bestimmung von Netzwerktopologien und Porenarchitekturen und ist somit essenziell, um zu verstehen, wie die physikalischen Eigenschaften des Materials mit seiner strukturellen Flexibilität,^[4] der gegenseitigen Durchdringung von Netzwerken^[5] und seiner chemischen Reaktivität^[6] zusammenhängen. Wegen der offenen Struktur sind die Poren eines „frisch“ kristallisierten Gerüstmaterials mit Gastmolekülen gesättigt, die üblicherweise bei der abschließenden Strukturbestimmung ignoriert werden. Allerdings haben Untersuchungen gezeigt, dass die Bestimmung der Positionen auch dieser nichtstrukturellen Einheiten ein grundlegendes Verständnis der physikalischen Eigenschaften des Materials ermöglichen kann.^[7] Ein herausragendes Beispiel ist die Anwendung der SCXRD, um die von Gasmolekülen bevorzugten Bindezentren in aktivierten Materialien zu bestimmen.^[8–10] Derartige Experimente sind für Chemiker von großer Bedeutung, da sie auf spezifische Design-Merkmale hinweisen, deren Modulation eine verbesserte Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens bewirken könnte.^[9,10]

Der Einsatz von Gerüstverbindungen als Wirtmatrices für die Analyse der Struktur von Gastmolekülen oder nicht-

[*] Dr. W. M. Bloch, Prof. C. J. Doonan
School of Physical Sciences, Centre for Advanced Nanomaterials
University of Adelaide
Adelaide, South Australia 5005 (Australien)
E-Mail: christian.doonan@adelaide.edu.au

Prof. N. R. Champness
School of Chemistry, University of Nottingham
University Park, Nottingham, NG7 2RD (Großbritannien)
E-Mail: Neil.Champness@nottingham.ac.uk

strukturellen Atomen wird vermehrt untersucht. So zeigten Fujita et al. 2013,^[11] dass die Poren eines Koordinationspolymers als „kristalliner Schwamm“ wirken, in dem die Gastmoleküle angeordnet und strukturell charakterisiert werden können. Diese Arbeit ergänzt frühere Studien,^[12] in denen ein hochreaktives Halbaminal durch Röntgenbeugung untersucht werden konnte, das mithilfe von „Steckmodul“molekülen zwischen den Schichten einer dreidimensionalen Gerüstverbindung geordnet gepackt war (Abbildung 1b). Außerdem wurde mittels SCXRD die Struktur von Metallverbindungen analysiert, die an Gerüstmaterialien gebunden waren. Diese Untersuchungen belegten, dass die Produkte chemischer^[13] und photochemischer Umsetzungen^[14] präzise charakterisiert werden können. Diese Beispiele illustrieren die Arten, wie Gerüstverbindungen nichtstrukturelle Moleküle innerhalb ihres Kristallgitters anordnen können: in den Poren (Abbildung 1a), durch Interkalation (Abbildung 1b) oder durch ein Andocken an das Netzwerk selbst (Abbildung 1c). Diese Vielseitigkeit gibt einen Hinweis auf die breite Anwendbarkeit von Gerüstverbindungen als Hilfsmittel für SCXRD-Untersuchungen von andernfalls dafür unzugänglichen Molekülen. Es ist bezeichnend, dass die in Fujitas Machbarkeitsstudie beschriebene Strategie schon jetzt als Analysenmethode Anwendung findet.^[15]

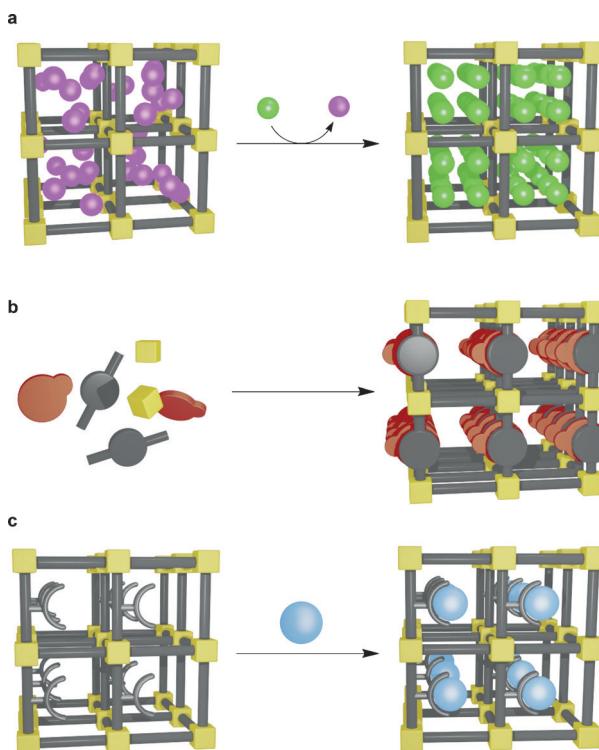


Abbildung 1. Schematische Darstellung der drei Methoden, um Gastmoleküle in MOFs anzurichten (die gelben Würfel symbolisieren Metallknoten, die grauen Zylinder Liganden). a) Durch Austausch von Gastmolekülen (die violetten und grünen Kugeln stehen für unterschiedliche Gastmoleküle); b) durch Aufbau des Gerüsts in Gegenwart eines interkalierenden Steckmodulmoleküls (die Steckmodulmoleküle sind durch ziegelrote kreisförmige Formen dargestellt); c) durch prä- oder postsynthetisches Andocken eines Gastmoleküls an einen nichtstrukturellen Ankerpunkt (blaue Kugeln: fixierte Gastmoleküle).



Witold Bloch promovierte 2014 an der University of Adelaide bei Christopher Sumby und Christian Doonan. Danach blieb er als Postdoktorand in dieser Gruppe und befasste sich vor allem mit der Anwendung von Metall-organischen Gerüstmaterialien als Wirtsmatrizes. Kürzlich wurde ihm ein Humboldt-Forschungsstipendium verliehen, das er zu einem Forschungsaufenthalt an der Universität Göttingen bei Guido Clever nutzen möchte.



Neil Champness promovierte an der University of Southampton bei Bill Levenson. Er ist Professor für Nanochemie und Leiter der Anorganischen und Materialchemie an der University of Nottingham. Seine Forschung befasst sich mit Nanochemie und allen Aspekten molekularer Organisation, mit einem Schwerpunkt auf dem Aufbau von supramolekularen Systemen auf Oberflächen und der Steuerung der Festkörperstruktur durch Kristall-Engineering.



Christian Doonan promovierte an der University of Melbourne bei Charles G. Young. Er ist Associate Professor an der University of Adelaide und Direktor des Centre for Advanced Nanomaterials. Seine Forschung hat als Schwerpunkt die Chemie ausgedehnter und molekülbasierter poröser Materialien.

Wir werden im Folgenden anhand einiger aussagekräftiger Beispiele erläutern, wie Gerüstmaterialien zur Anordnung von nichtstrukturellen Atomen und von Gastmolekülen verwendet werden, um deren Untersuchung mittels SCXRD zu ermöglichen. Es sei hier angemerkt, dass die Strukturen von Gastmolekülen in Clathraten schon in vielen Arbeiten beschrieben wurden;^[16] unser Fokus soll jedoch auf Fällen liegen, in denen ausgedehnte Netzwerke verwendet werden, um andere Verbindungen periodisch anzuordnen und so eine anschließende SCXRD-Analyse zu ermöglichen. Das wachsende Interesse an dieser Strategie als Hilfe für die Charakterisierung von Verbindungen sowie die großen Möglichkeiten, durch das Design neuer Gerüstmaterialien vorgegebene Funktionalitäten oder Struktureigenschaften einzuführen, versprechen aufregende Entwicklungen auf diesem Gebiet.

1.1. Gerüstporen als Wirtsmatrizes

Eine der größten Herausforderungen für die Einkristalldiffraktometrie besteht darin, dass man Einkristalle hoher Qualität braucht, um die zur Strukturaufklärung nötigen Daten zu erhalten. Auch wenn in den vergangenen Jahrzehnten durch Fortschritte in der Detektortechnik und dank der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung die routinemä-

Big Anwendung der SCXRD auf kleinere Kristalle erleichtert wurde, ist die Herstellung geeigneter Proben weiterhin ein potenzielle Einschränkung. Ein Gerüst als Matrix zur periodischen Anordnung von Gastmolekülen zu nutzen ist eine Strategie, um das Züchten von Einkristallen einer zu untersuchenden Verbindung zu umgehen. Dies wurde von Fujita et al. wie in Abschnitt 1 erwähnt erkannt.^[11] Ihre Idee der kristallinen Schwämme entwickelte die Gruppe von Fujita über mehrere Jahre. Zunächst schlugen sie vor, dass dieselben Wirt-Gast-Wechselwirkungen, die zu einer reichen Chemie in löslichen Systemen geführt hatten, auch auf Festkörper übertragen werden könnten. Diese Annahme wurde durch ein Experiment belegt, in dem Netzwerkporen aus Fullerenlösungen C_{70} bevorzugt gegenüber C_{60} aufnahmen.^[17] Die entscheidende Erkenntnis aus dieser Untersuchung war, dass Gastmoleküle im Festkörper in einem Einkristall-Einkristall(SC-SC)-Prozess ausgetauscht und so der Untersuchung mittels SCXRD zugänglich gemacht werden können.

Auch wenn eine kristallographische „Identifizierung“ von Gastmolekülen in den Poren eines Gerüstmaterials nicht ungewöhnlich ist, so wies diese Arbeit doch auf das Potenzial hin, das ein bewusstes Nutzen solcher Poren als Matrix für das periodische Anordnen von Gastmolekülen hat. Diese elegante Idee wurde mit dem Einsatz der kristallinen Schwämme $\{[(Co(NCS)_2)_3(2)_4]\cdot x(solvens)\}_n$ und $\{[(ZnI_2)_3(2)_2]\cdot x(solvens)\}_n$ (**1**) (**2**: 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin) verwirklicht, um Gastmoleküle zu konzentrieren und zu ordnen und anschließend mithilfe der SCXRD zu untersuchen (Abbildung 2).^[7b, 11] Bemerkenswerterweise konnte dabei in einem SC-SC-Prozess die Gastverbindung in Mengen von Nanogramm ausgetauscht und mittels SCXRD analysiert werden, ohne dass ein Tempern erforderlich war. In dieser Arbeit wurden die Vorteile dargelegt, die die Verwendung von Gerüstmaterialien gegenüber den traditionellen Methoden bietet, darunter der geringere Bedarf am zu analysierenden Material und die fehlende Notwendigkeit von Einkristallen des Materials.

Allerdings kennt auch dieser Ansatz Grenzen, und man findet Veröffentlichungen, die belegen, dass er nicht universell erfolgreich ist. Die Beugung an den Gastmolekülen hängt stark vom Grad ihrer Ordnung ab, und in einigen Fällen kann die Geometrie der Moleküle nicht ausreichend präzise bestimmt werden. Daher ist es oft notwendig, supramolekulare Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Gastmolekülen für das saubere Anordnen letzterer zu nutzen, was aber selbstverständlich nicht immer möglich ist. Außerdem ergibt sich eine natürliche Beschränkung für die Größe und Form der Gastmoleküle dadurch, dass sie kleiner als die Poren des Wirtsmaterials sein müssen. Entsprechend sollte diese Strategie nicht als universelle Antwort auf alle Probleme der Strukturaufklärung angesehen werden, sondern nur als eine Strategie, die sich für bestimmte Verbindungen nutzen lässt.

Trotz dieser Einschränkungen hat der Einsatz von kristallinen Schwämmen zur Untersuchung instabiler Einheiten, die sich ansonsten nicht durch Röntgenbeugung analysieren lassen, wegen der einzigartigen Umgebung in Gerüstporen ein breites Anwendungsspektrum. Ning et al.^[18] nutzten diesen Stabilisierungseffekt, indem sie reaktive Acrylatester in ein Gerüst einbrachten und dort strukturell analysierten.

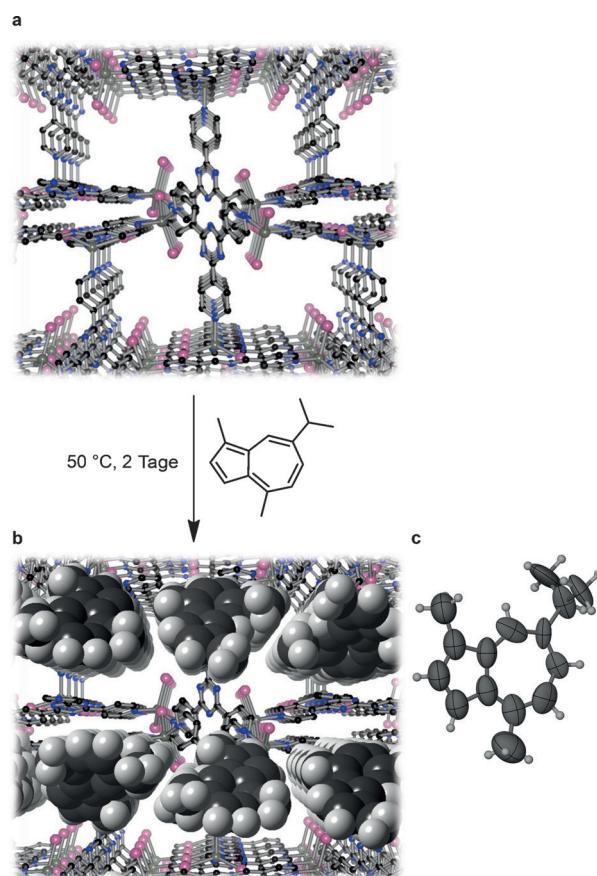


Abbildung 2. Anordnung von Gastmolekülen unter Verwendung des kristallinen Schwämmes **1**. a) Die Struktur des frisch synthetisierten MOF (zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Solvensmoleküle in den Poren weggelassen); b) **1** mit in den Poren geordneten Guajazulen-Gastmolekülen; c) die Struktur des in den Poren von **1** befindlichen Guajazulen (thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit).

Außer zum postsynthetischen Einfangen von Gastmolekülen in ihren Poren können Gerüstmaterialien auch genutzt werden, um funktionalisierte Steckmodulmoleküle einzuschließen. Auf diese Art konnte beispielsweise die Struktur einer schwer fassbaren Halbaminalgruppe bestimmt werden.^[12] Hierbei bildete sich aus ZnI_2 , **2** und 1-Aminotriphenylen ein dreidimensionales Netzwerk mit den elektronenreichen Triphenyleneinheiten als Steckmodulen zwischen den elektronenarmen Schichten aus **2**. Es sei hier erwähnt, dass eine solche Packung planarer Gruppen in diskreten Spezies schon früher ausführlich von der Arbeitsgruppe Fujita untersucht worden war^[19] und daher zweifellos als Anregung für das Design dieses Systems diente. Die strukturelle Charakterisierung der Intercalationsverbindung ergab, dass die Aminogruppe des Triphenylens in den Porenkanal ragt und somit für Reaktionen im Festkörper zur Verfügung steht. Eine Kondensationsreaktion mit Acetaldehyd wurde in einem SC-SC-Prozess durchgeführt und das Produkt mithilfe der SCXRD charakterisiert. Die sorgfältige Analyse der gewonnenen Daten ergab, dass bei tiefer Temperatur das bei der Schiff-Base-Reaktion intermediär gebildete Halbaminal kinetisch abgefangen werden konnte und sich so seine Struktur bestimmen ließ (Abbildung 3). Diese Arbeit ist somit ein

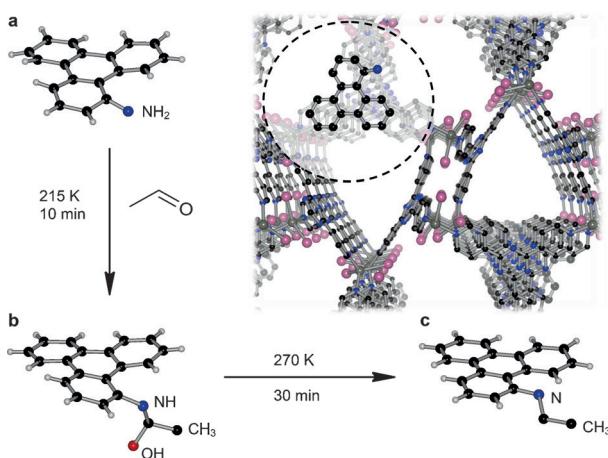


Abbildung 3. a) 1-Aminotriphenylen als Gastmolekül zwischen den Liganden **2** von **1** (rechts); b) das intermediäre Halbaminal, das bei zehnminütiger Behandlung von Kristallen von **1** mit Acetaldehyd bei 215 K in den Poren des MOF gebildet wird; c) das Imin, das als Endprodukt beim Erwärmen des intermediären Halbaminals im MOF auf 270 K entsteht.

gutes Beispiel dafür, wie man reaktive Spezies mithilfe von Gerüstmaterialien zur Strukturaufklärung isolieren kann.

Fujita et al. nutzten denselben Ansatz, um durch zeitaufgelöste Röntgendiffraktometrie Einblick in die durch Palladium vermittelte Bromierung einer Phenylgruppe zu erhalten.^[20] Die Elektronendichtekarte legte nahe, dass das bromierte Endprodukt Ar–Br durch Eliminierung von Pd aus einer intermediär auftretenden Ar-Pd-Br-Spezies gebildet wird. Die Entdeckung des Pd^{II}-Intermediats ist eine Besonderheit dieser Arbeit, da sich solche Verbindungen normalerweise schnell in zweikernige [Pd₂(μ-Br)₂]-Spezies umwandeln und aus der Lösung ausfallen. Die Autoren merken an, dass ihre Beobachtungen im Kontext der durch das Reaktionsmedium hervorgerufenen räumlichen Beschränkungen verstanden werden müssen, die mögliche Reaktionspfade beeinflussen. Dennoch zeigt diese Studie, dass Gerüstmaterialien verwendet werden können, um Reaktionen mithilfe der SCXRD zu beobachten, und belegt, welche wichtigen Strukturinformationen sich aus Elektronendichtekarten gewinnen lassen.

Der Einsatz von Gerüstmaterialien als molekulare Gerüste für die Charakterisierung von Gastmolekülen und nichtstrukturellen Atomen – zum großen Teil ein Resultat der bahnbrechenden Arbeiten der Arbeitsgruppe von Fujita – entwickelt sich langsam zu einem Analysenwerkzeug. Die Ursprünge dieser Idee lassen sich auf eine vergleichbare Wirt-Gast-Chemie in diskreten Systemen zurückführen, in denen supramolekulare Wechselwirkungen zur Aufnahme der Gastmoleküle und schließlich zu ihrer Anordnung im Wirtsystem führen.^[2] Die gerüstunterstützte Kristallisation von Analysenmaterial wird in Kombination mit spektroskopischen Verfahren und Reinigungstechniken sicherlich eine leistungsfähige Methode ergeben, um unbekannte Verbindungen eindeutig zu identifizieren. Daneben wurde schon gezeigt, dass Porennetzwerke die Bestimmung der Struktur reaktiver oder kurzlebiger Spezies zulassen.^[7b,12] Bedenkt

man die Vielzahl an Arbeiten, die zur ähnlichen Chemie diskreter Systeme im letzten Jahrzehnt erschienen sind,^[7b,21] sollte es auf diesem Gebiet immense Möglichkeiten für neue Entdeckungen geben.

2. Anordnen von Molekülen durch Verankern am Gerüst

Statt wie Fujita die Verbindungen in Form von Wirt-Gast-Komplexen zu untersuchen, kann man sie auch direkt mit dem Gerüst verbinden (Abbildung 1c). Bisher geht man dafür so vor, dass man organische Moleküle wählt, die nicht nur die Metallzentren des Gerüsts als Linker verknüpfen, sondern auch Koordinationszentren zur Aufnahme weiterer Metallkomplexe zur Verfügung stellen, die dann untersucht werden können. Das zu untersuchende Material ist also nicht Teil des tragenden Gerüsts, sondern nur an diesem verankert. Dadurch ist es möglich, die chemische Umgebung der Zielkomplexe zu ändern, ohne das Gerüst selber zu zerstören.^[22] Das starre Gerüst fixiert also die Zielkomplexe auf ihren Positionen und ermöglicht so die Beobachtung von Strukturänderungen, die in ihnen durch chemische oder photochemische Behandlung ausgelöst werden, solange dabei der Einkristall nicht zerstört wird.

Ein Beispiel für die Anwendung dieser Strategie ist das Nutzen der Chemie eines multifunktionellen Dicarboxylatliganden, der häufig in der Synthese von MOFs eingesetzt wird und zusätzlich einen Metallkomplex binden kann; 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat (**3**; Abbildung 4a,b) ist ein solcher Ligand. Er wurde in Form von $\{\text{M}(\mathbf{3})(\text{CO})_3\text{X}\}$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) als Linker für den Aufbau von MOFs verwendet, wobei die Carboxylatreste entweder an Mn^{II}^[14a] oder an Cu^{II}^[14b] koordinierten.

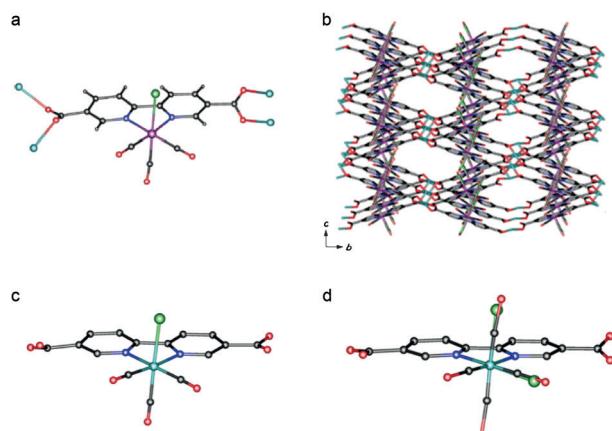


Abbildung 4. a) Der Ligand $\{\text{M}(\mathbf{3})(\text{CO})_3\text{X}\}$, der über seine Carboxylatgruppen mit Mn^{II}-Salzen zum komplextragenden MOF (b) reagiert. Photoinduzierte Umlagerung der $\{\text{Mn}(\mathbf{3})(\text{CO})_3\text{Cl}\}$ -Einheit aus dem *fac*-Isomer (c) in das *mer*-Isomer (d) in $\{\text{Mn}(\text{DMF})_2[\text{Mn}(\mathbf{3})(\text{CO})_3\text{Cl}]\}_n$. Anhand der Besetzung äquatorialer Positionen durch Chloratome (in (d) grün dargestellt) lässt sich aus den SCXRD-Untersuchungen eine Umwandlungsrate von etwa 25% ableiten. (Genehmigter Nachdruck aus Lit. [14a]; Copyright Nature Publishing Group, 2010.) Farbcode: C schwarz, H grau, N blau, O rot, Cl grün, Re violett, Mn hellblau.

In diesen MOFs ist die $\{M(3)(CO)_3X\}$ -Einheit also an das Gerüst gebunden, ohne selbst strukturgebendes Element zu sein. Die Photochemie dieses Komplexfragments ist wohlverstanden und kann mit zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden, namentlich der zeitaufgelösten Pikosekunden-IR-Spektroskopie (TRIR-Spektroskopie), beobachtet werden, was ein Verständnis der Einflüsse des Gerüstmaterials auf die Eigenschaften des Diiminkomplexes erleichtert. Untersuchungen der MOF-gebundenen $\{Re(3)(CO)_3Cl\}$ -Einheit zeigen $\pi-\pi^*$ -Übergänge durch Ladungstransfer (CT) sowohl vom Metall zum Liganden (3MLCT -Zustand) als auch innerhalb des Liganden (3IL -Zustand). Allerdings verschwinden die Banden des 3MLCT -Übergangs innerhalb von etwa 20 ps, während die Intensität der 3IL -Bande entsprechend zunimmt. Daneben zeigen TRIR-Spektren, die 1 ns nach einer Laseranregung erhalten wurden, ausschließlich den IL -Übergang. In Lösung ist der 3IL -Zustand von $[Re(3)(CO)_3Cl]$ nicht zugänglich, da er energetisch höher liegt als der normalerweise beobachtete 3MLCT -Zustand. Es lässt sich demnach schließen, dass es durch das Gerüst zu einer Änderung in der Art der angeregten Zustände des Diiminkomplexes kommt.

Weitere Untersuchungen der am Gerüst verankerten $\{M(3)(CO)_3X\}$ -Komplexe deuten darauf hin, dass sich unter geeigneten Bedingungen ihre Isomerisierung induzieren lässt. Bestrahlt man $\{Mn(DMF)_2[Re(3)(CO)_3X]\}_n$ bei 200 K 22 h lang, so beobachtet man die Bildung von freiem CO innerhalb des MOF. Eine Erwärmung dieser Proben auf mehr als 250 K führt zur Bildung des *mer*-Isomers der $\{M(3)(CO)_3X\}$ -Spezies. Bei $\{Mn(DMF)_2[Re(3)(CO)_3Cl]\}_n$ werden etwa 10 % in das *mer*-Isomer umgewandelt, während bei $\{Mn(DMF)_2[Mn(3)(CO)_3Cl]\}_n$ etwa 25 % in das *mer*-Isomer überführt werden. Die ausgeprägte Umwandlung im Fall der Manganverbindung erlaubt eine direkte Strukturbestimmung am *mer*-Isomer mithilfe der SCXRD (Abbildung 4c,d).^[14a] Diese Arbeit belegt, dass sich mittels SCXRD photoinduzierte Strukturänderungen in MOFs direkt beobachten lassen, sofern die Gerüstmaterialien entsprechend konstruiert und die Umwandlungsarten hinreichend groß sind.

Mit einem ähnlichen Ansatz lassen sich auch tiefgreifendere Änderungen einer Struktur beobachten, wie sie bei einer chemischen Reaktion eines an einem Gerüst verankerten Metallkomplexes auftreten. In einer neueren Arbeit wurde gezeigt,^[13] dass ein Dicarboxylat, das in seinem Rückgrat ein unbesetztes Koordinationszentrum – in diesem Fall eine Bis(pyrazol)-Einheit – aufweist, mit Mn^{II} zu einem Metall-organischen Gerüst $\{Mn_3(L)_2(L')\}_n$ ($L = \text{Bis}(4-(4\text{-carboxyphenyl})-1H-3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{methan}$) umgesetzt werden kann (Abbildung 5). In diesem Fall wird die Zielverbindung nicht während der Synthese eingebracht, sondern durch eine postsynthetische Metallierung dieser Bis(pyrazol)-Einheit.^[22,23] Auf diesem Weg sollte im Prinzip das Einführen vieler unterschiedlicher Metallkomplexe in dasselbe Gerüstmaterial gelingen, was bei diesem MOF für eine Reihe von Metallsalzen wie CoCl_2 , CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ schon gezeigt wurde.^[13,24]

Mithilfe der SCXRD wurde das Verhalten von Cobaltkomplexen untersucht, wenn diese am beschriebenen MOF $\{Mn_3(L)_2(L')\}_n$ fixiert waren. Eine postsynthetische Metallierung des Gerüstmaterials mit $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ führte hier zur

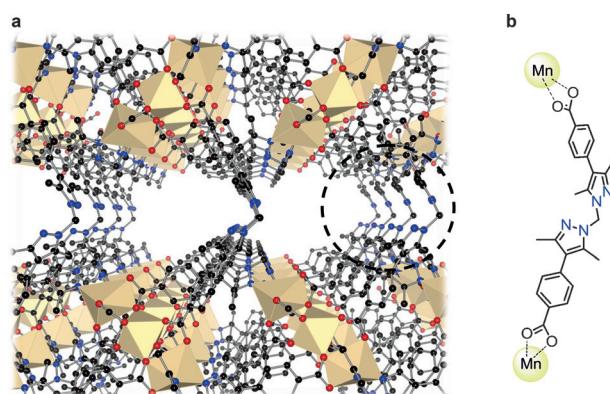


Abbildung 5. a) Perspektivische Ansicht von $\{Mn_3(L)_2(L')\}_n$ entlang der c -Achse; b) der in (a) mit dem gestrichelten Kreis hervorgehobene Ligand L' mit unbesetzten Donorzentren in der Bis(pyrazol)-Einheit. Im Liganden L sind diese Donorzentren an Mn^{II} -Knotenpunkte des Gerüsts koordiniert.

Bildung von $\{Mn_3(L)_2[(Co(L')(H_2O)_4]Cl_2\}_n$. Bei der Metallierung gingen die Bis(pyrazol)-Einheiten in L' von einer *anti*- in eine *syn*-Konformation über und chelatisierten die neu eingebrachten Metallzentren. Beim Erwärmen ändern die Kristalle ihre Farbe von Pink nach Blau. Der Prozess kann mithilfe der SCXRD beobachtet werden, weil dabei Wasserliganden der $[(\text{Bis}(\text{pyrazol}))\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Einheit durch Chloroliganden ersetzt werden, was zu $[(\text{Bis}(\text{pyrazol}))\text{CoCl}_2]$ -Komplexen führt, in denen die Cobaltumgebung tetraedrisch und nicht mehr oktaedrisch ist. Während dieser Umwandlung wird eine signifikante Rotation von L' beobachtet, was die Flexibilität des MOF unterstreicht. Diese Flexibilität hilft wahrscheinlich dabei, sekundäre Wechselwirkungen der zusätzlichen Metallzentren zu stabilisieren, ohne dass der Ein-kristall zerstört wird.

Von besonderem Interesse war die Reaktion mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, die nahezu quantitativ $\{Mn_3(L)_2[\text{Rh}(\text{L}')(\text{CO})_2][\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]\}_n$ lieferte. In diesem Gerüstmaterial existieren zwei Arten von Rh^{II} -Zentren: eine Bis(pyrazol)-gebundene $[\text{Rh}(\text{CO})_2]$ -Einheit und ein $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ -Anion in den Netzwerkporen. Die Zugabe von Methyliodid führte zu einer oxidativen Addition an die $[(\text{Bis}(\text{pyrazol}))\text{Rh}(\text{CO})_2]$ -Zentren, die mittels SCXRD charakterisiert werden konnten (Abbildung 6). Diese Untersuchungen belegten eindeutig die oxidative Addition und die Bildung eines $[(\text{Bis}(\text{pyrazol}))\text{Rh}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{COMe})\text{I}]^-$ -Zentrums, in dem das Rh^{III} -Metallzentrum oktaedrisch umgeben ist, wobei CO und MeCN in der Äquatorebene liegen und das Iodidion sowie $\text{C}(=\text{O})\text{Me}$ axiale Positionen einnehmen.

Die Möglichkeiten, die SCXRD für die Beobachtung einer Reaktion zu nutzen, werden durch eine weitere Studie belegt, in der Reaktionen in MOFs untersucht wurden, in denen Porphyrine als organische Linker fungieren.^[25] PCN-224 ist ein Zr-basiertes Gerüstmaterial mit Tetracarboxyphenylporphyrin-Brückenliganden, in das durch anschließende Metallierung Fe^{II} an den Porphyrinzentren eingeführt werden kann. Das metallierte MOF kann man dann als poröses Netzwerk ansehen, in dem sich entlang der Porenwände Häm-Einheiten befinden. Dieses Material wurde anschlie-

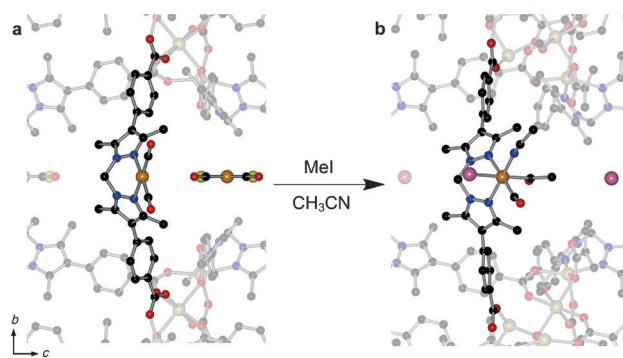


Abbildung 6. Oxidative Addition von Methyliodid an einen $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$ -Komplex in den Poren von $\{\text{Mn}_3(\text{L})_2(\text{L}')\}_n$. Die Strukturen von a) $\{\text{Mn}_3(\text{L})_2(\text{Rh}(\text{L}')(\text{CO})_2)[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]\}_n$ und b) $\{\text{Mn}_3(\text{L})_2[\text{Rh}(\text{L}')(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{COMe})\text{I}\}\}_n$ wurden mithilfe der SCXRD bestimmt. Farbcode: C schwarz, N blau, O rot, Cl gelb, I rosa, Rh golden.

ßend bei -78°C mit gasförmigem O_2 umgesetzt, wobei es Häm-artige Eigenschaften zeigte. Der Prozess ließ sich mittels SCXRD beobachten, was die Struktur des aus Fe-Porphyrin und O_2 gebildeten Komplexes eindeutig ergab. Hierbei handelt es sich um den ersten fünffach koordinierten Häm- O_2 -Komplex, bei dem das Eisenkation nicht durch eine zusätzlich Base wie Imidazol stabilisiert wird. Ähnlich wie vorher beschrieben konnte hier durch das Einbringen der Häm-Funktionalität in ein Gerüstmaterial eine ungewöhnliche Spezies, die in ihrer molekularen Form nur sehr kurzlebig ist, beobachtet und strukturell charakterisiert werden.

3. Herausforderungen und Grenzen

Wir haben einige Beispiele vorgestellt, in denen Gerüstmaterialien dazu verwendet wurden, Moleküle für eine SCXRD-Analyse anzugeordnen. Eine der Methoden ist die Verwendung kristalliner Schwämme. Sie ist eine vielversprechende Ergänzung zu anderen Methoden der Strukturaufklärung, doch es existieren experimentelle Grenzen und Hindernisse, die man beachten muss. Wie von Fujita et al. in einer neueren Arbeit hervorgehoben wurde,^[15] müssen die Porengröße und die Chemie des Gerüstmaterials zur Zielverbindung passen, damit diese im Gerüst eingeschlossen und geordnet werden kann; so verlangen beispielsweise hydrophobe Gastmoleküle ein hydrophobes Porennetzwerk. Wird eine nicht hinreichend gute Anordnung der Gastmoleküle erreicht, kann die Strukturbestimmung erschwert werden oder im schlimmsten Fall sogar fehlgeschlagen. Das größte Problem sind aber vermutlich mäßige Röntgenbeugungsdaten der Gastmoleküle, denn deren mangelnde Qualität kann selbst dann ein Hindernis für die Bestimmung der Struktur sein, wenn das Einfangen der Moleküle gelingt.

Dennoch wurde die Strategie schon erfolgreich angewendet, wobei in einigen Fällen die Anordnung der Gastmoleküle dadurch erleichtert wurde, dass man supramolekulare Wechselwirkungen als zusätzliches Hilfsmittel nutzte. Die Bedeutung solcher Gerüst-Gast-Wechselwirkungen wird auch durch die von Fujita et al. verwendete Methode der Steckmodulmoleküle belegt.^[12,18] Daher müssen neue Ge-

rüstmaterialien mit einem breiten Spektrum an Porengrößen und Oberflächenchemie entwickelt werden, um das Anwendungsgebiet dieser Methode zu erweitern. Bedenkt man die umfangreiche Bibliothek bekannter Gerüstmaterialien^[26] und das tiefgehende Verständnis der Wirt-Gast-Chemie, das durch die Untersuchung diskreter Systeme gewonnen wurde, so kann man vermuten, dass maßgeschneiderte kristalline Schwämme für Zielmoleküle unterschiedlicher Größe und Chemie hergestellt werden können. Uns ist bewusst, dass eine unzureichende Datenqualität der genauen Bestimmung der Konnektivität und Stereochemie von Gastmolekülen (vor allem flexiblen) in porösen Netzwerken im Weg stehen kann.^[27] Es ist daher anzunehmen, dass auch traditionelle Spektroskopieverfahren notwendig bleiben, um die Struktur unbekannter Verbindungen eindeutig zu bestimmen.

Will man anorganische Umsetzungen in den Poren eines Netzwerks beobachten, so ergeben sich weitere Einschränkungen bezüglich des Designs der Gerüstmaterialien. So benötigt man für die genaue Strukturbestimmung eine hohe Besetzung mit Metallzentren, was bei postsynthetischen Reaktionen problematisch sein kann.^[22] Außerdem ist eine gewisse strukturelle Flexibilität nötig, um die bei der Chelatisierung der Metallzentren und bei den Reaktionen auftretenden Geometrieänderungen zu ermöglichen. Dies belegt eine neuere Arbeit von Long et al., in der sie zeigten, dass die postsynthetische Chelatbildung eines nichtflexiblen 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat-Linkers mit einem Metallzentrum zu einer signifikanten Spannung im Gerüst führt.^[28] Daraus folgt ein Zwiespalt beim Design von Gerüstmaterialien, da diese zum einen hinreichend flexibel sein, zum anderen aber in der Größe genau zum Gastmolekül passen sollten. Diese potenziell widersprüchlichen Merkmale belegen die Herausforderungen, die sich beim Design von Gerüstmaterialien für die Untersuchung reaktiver Gäste stellen.

Wir möchten abschließend anmerken, dass nach unserer Erfahrung auch die Kristallmorphologie eine wichtige Rolle bei der Aufnahme von Gastmolekülen spielt. Wir stellten fest, dass die Kristallqualität bei Plättchen am besten erhalten blieb, da diese eine schnelle Diffusion der Gastmoleküle erlauben und somit den Schaden minimieren, der bei einem längeren Kontakt zwischen Einkristall und Reaktant entstehen könnte. Daher scheint es wahrscheinlich, dass die Form, die Größe und die Kristallinität des Kristalls zusammen für solche Studien von entscheidender Bedeutung sind. Insbesondere sind unzureichende Kristallinität oder gar ein Verlust derselben die größten Hindernisse bei der Verwendung eines gegebenen Gerüstmaterials zum Verankern von Gastmolekülen.

4. Ausblick und Zusammenfassung

Wir haben das breite Spektrum beleuchtet, das Gerüstmaterialien zur periodischen Anordnung anderer Einheiten bieten, um deren anschließende Analyse durch Röntgendiffraktometrie zu ermöglichen. Die Anwendung dieser Strategie steckt noch in den Kinderschuhen, und es werden noch einige Hindernisse zu überwinden sein, um ihr volles Potenzial als analytisches Werkzeug auszuschöpfen. Beispielsweise

könnten poröse Kristalle verwendet werden, um dynamische Prozesse zu untersuchen und so Einblick in molekulare Adsorption und Katalyse zu erhalten; neuere Arbeiten der Arbeitsgruppen von Shionoya^[29] und Fujita^[20] belegen eindeutig die Machbarkeit solcher Studien. In beiden Fällen waren akribisch vorbereitete und ausgeführte Experimente nötig, um durch Röntgendiffraktometrie Schnappschüsse kurzlebiger Spezies zu erhalten. Untersucht wurden dabei eine mehrstufige molekulare Adsorption in einem kristallinen Nanokanal^[29] und eine palladiumvermittelte aromatische Bromierung.^[20] Zwar waren die von Shionoya et al. untersuchten Porennetzwerke aus diskreten Makrocyclen aufgebaut, doch ihr experimenteller Ansatz ist prinzipiell auch bei ausgedehnten Netzwerken anwendbar. Zusätzlich zu den üblichen Experimenten, in denen MOFs als Wirtsysteme für Gastmoleküle untersucht werden, wären auch Experimente wünschenswert, mit denen sich die Routen, auf denen die Gastmoleküle durch das Gerüstmaterial wandern, eindeutig bestimmen lassen; solche Experimente wären für das zielgerichtete Design besserer Adsorptionsmaterialien von unschätzbarem Wert. Entsprechend würde die Fähigkeit, Transport und Organisation der Einheiten zu bzw. an einem aktiven Zentrum direkt zu untersuchen, zu faszinierenden Einblicken und einem besseren Verständnis von Reaktionspfaden in Gerüstmaterialien führen. Durch Analogiebetrachtungen könnten diese Erkenntnisse dann auf die Reaktionspfade von Prozessen in Lösung übertragen werden.

Eine logische Erweiterung solcher Anstrengungen ist das Design maßgeschneiderter Gerüstmaterialien zum Anordnen und Stabilisieren von Gastmolekülen. Diese Strategie ist vielversprechend, um neuartige Chemie mittels SCXRD zu untersuchen. So wurden entgegengesetzt geladene Gerüst-Gast-Kombinationen genutzt, um durch elektrostatische Anziehung molekulare Katalysatoren in die Poren eines MOF einzubringen.^[30] Eine SCXRD-Untersuchung ähnlicher Systeme könnte genauere Einblicke in die Struktur katalytischer Spezies oder die ersten Schritte einer Bindungsaktivierung liefern. Zusätzlich könnte das Design von Poren mit komplexer Funktionalität zu grundlegenden Strukturinformationen bezüglich einer selektiven Adsorption durch Mehrfachwechselwirkungen in solvensfreien Systemen führen.

In diskreten Käfigsystemen kann der Einschluss in Poren hochreaktive Spezies stabilisieren^[31] oder eine bimolekulare Reaktion unterstützen.^[32] Diese Art von Chemie ist für Gerüstmaterialien bisher nahezu unerforscht und bietet somit ein weites Feld für künftige Forschung. Die in Abschnitt 2 beschriebene Beobachtung und eindeutige Charakterisierung eines fünffach koordinierten Häm-O₂-Komplexes belegt das Vermögen von Gerüstmaterialien, selbst solche reaktiven und kurzlebigen Spezies separieren und periodisch anordnen zu können. Wie weitere hier besprochene Beispiele zeigt diese Arbeit Wege auf, die Struktur sehr schwer fassbarer Spezies zu untersuchen.

Es gibt zahlreiche Reaktionen und Moleküle in vielen Bereichen der Chemie, die nur auf ihre Beobachtung und Charakterisierung warten; das Fehlen von Einkristallen dieser Materialien stand einer SCXRD-Analyse aber bisher im Weg. Die hier beschriebenen Beispiele zeigen, dass durch

Verwendung von Gerüstverbindungen solche Zielverbindungen als Gastmoleküle in Einkristalle eingebracht und dort geordnet werden können, womit sich dann die Möglichkeit zu ihrer röntgendiffraktometrischen Untersuchung ergibt. Auch wenn diese Methode bisher nur sporadisch zum Einsatz kam und durchaus noch Hürden überwunden werden müssen, so scheint doch klar, dass sie eine vielversprechende Zukunft vor sich hat.

Danksagung

N.R.C. dankt für einen Royal Society Wolfson Merit Award.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12860–12867
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13052–13059

- [1] Beispiele: a) A. Berkessel, V. R. Yatham, S. Elfert, J.-M. Neudörfl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11158–11162; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11364–11369; b) T. Gensch, M. Rönnefahrt, R. Czerwonka, A. Jäger, O. Kataeva, I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 770–776; c) K. A. Nolin, J. R. Krumper, M. D. Pluth, R. G. Bergman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14684–14696; d) G. Wille, D. Meyer, A. Steinmetz, E. Hinze, R. Golbik, K. Tittmann, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 324–328.
- [2] „X-Ray Diffraction: Addressing Structural Complexity in Supramolecular Chemistry“: G. D. Enright, S. Takeya, J. A. Ripmeester in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, Vol. 2, John Wiley & Sons, **2012**, S. 425.
- [3] a) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117–138; b) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658; c) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8492–8508; d) S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [4] a) A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2491–2510; b) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704.
- [5] a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; b) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288.
- [6] a) S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 970–1000; b) F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tome, J. A. S. Cavaleiro, J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1088–1110.
- [7] a) S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2490–2509; b) Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349–358.
- [8] M. Wriedt, J. P. Sculley, A. A. Yakovenko, Y. Ma, G. J. Halder, P. B. Balbuena, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9804–9808; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9942–9946.
- [9] R. Vaideyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi, T. K. Woo, *Science* **2010**, *330*, 650–653.
- [10] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127–1129.
- [11] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, *495*, 461–466.
- [12] T. Kawamichi, T. Haneda, M. Kawano, M. Fujita, *Nature* **2009**, *461*, 633–635.
- [13] W. M. Bloch, A. Burgun, C. J. Coglan, R. Lee, M. L. Coote, C. J. Doonan, C. J. Sumby, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 906–912.

- [14] a) A. J. Blake, N. R. Champness, T. L. Easun, D. R. Allan, H. Nowell, M. W. George, J. Jia, X.-Z. Sun, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 688–694; b) T. L. Easun, J. Jia, T. J. Reade, X.-Z. Sun, E. S. Davies, A. J. Blake, M. W. George, N. R. Champness, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 539–544.
- [15] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, M. Fujita, *Nat. Protocols* **2014**, *9*, 246–252.
- [16] Beispiele: a) M. D. Hollingsworth, U. Werner-Zwanziger, M. E. Brown, J. D. Chaney, J. C. Huffman, K. D. M. Harris, S. P. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9732–9733; b) X.-M. Zhang, M.-L. Tong, M.-L. Gong, X.-M. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 138–142; c) J. A. Swift, A. M. Pivovar, A. M. Reynolds, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5887–5894; d) K. Kasai, M. Ao-yagi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2140–2141.
- [17] Y. Inokuma, T. Arai, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 780–783.
- [18] G.-H. Ning, Y. Inokuma, M. Fujita, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 466–468.
- [19] a) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369–378; b) J. K. Klosterman, Y. Yamauchi, M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1714–1725.
- [20] K. Ikemoto, Y. Inokuma, K. Rissanen, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6892–6895.
- [21] H. Amouri, C. Desmarests, J. Moussa, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2015–2041.
- [22] J. D. Evans, C. J. Sumby, C. J. Doonan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5933–5951.
- [23] E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14382–14384.
- [24] W. M. Bloch, A. Burgun, C. J. Doonan, C. J. Sumby, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5486–5489.
- [25] J. S. Anderson, A. T. Gallagher, J. A. Mason, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16489–16492.
- [26] J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213–1214.
- [27] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, *501*, 262.
- [28] M. I. Gonzalez, E. D. Bloch, J. A. Mason, S. J. Teat, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2995–3005.
- [29] R. Kubota, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 913–918.
- [30] D. T. Genna, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10586–10589.
- [31] S. Zarra, D. M. Wood, D. A. Roberts, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 419–432.
- [32] T. Murase, S. Horiuchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2866–2867.

Eingegangen am 16. Februar 2015

Online veröffentlicht am 16. September 2015

Übersetzt von Dr. Detlev Figgen (Neuseeland)