

Dünne Schichten metallorganischer Gerüstverbindungen als ideale Matrizes für die Azid-Photolyse im Vakuum

Jimin Song, Xiaojuan Yu, Alexei Nefedov, Peter G. Weidler, Sylvian Grosjean, Stefan Bräse, Yuemin Wang,* und Christof Wöll*

Abstract: Studien zu Reaktionen in Lösungen werden oft durch Lösungsmittelleffekte behindert. Zudem ist eine detaillierte Untersuchung der Kinetik auf den kleinen Temperaturbereich beschränkt, in dem das Lösungsmittel flüssig ist. Hier berichten wir über die spektroskopische in situ-Beobachtung UV-induzierter Reaktionen von Arylaziden in einer kristallinen Matrix im Vakuum. Die Matrizes werden durch Bindung der reaktiven Teile an ditopische Linker, die dann zu metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) und oberflächenverankerten MOFs (SURMOFs) zusammengesetzt werden, gebildet. Diese porösen, kristallinen Gerüstverbindungen werden dann als Modellsysteme verwendet, um die chemischen Prozesse im Zusammenhang mit Aziden unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen – bei denen Lösungsmittelleffekte sicher ausgeschlossen werden können – und in einem großen Temperaturbereich zu untersuchen. Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) ermöglichte es uns, die Photoreaktion von Aziden in SURMOFs präzise zu überwachen. Die in situ-IRRAS-Daten zeigten in Verbindung mit XRD, MS und XPS, dass die Bestrahlung mit UV-Licht zunächst zur Bildung eines Nitren-Zwischenprodukts führt. Im zweiten Schritt findet eine intramolekulare Umlagerung statt, die ein Indoloindol-Derivat ergibt. Diese Ergebnisse eröffnen einen neuartigen Weg für die präzise Untersuchung von chemischen Umwandlungen von Aziden. Referenzexperimente, die für lösungsmittelbeladene SURMOFs durchgeführt wurden, offenbaren eine enorme Vielfalt anderer Reaktionsschemata und unterstreichen daher den Bedarf an Modellsystemen, die unter UHV-Bedingungen untersucht werden.

Einleitung

Die außergewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften von metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) begründen ihr Potenzial als funktionelle Materialien für zahlreiche innovative Anwendungen.^[1] Diese kristallinen, porösen Koordinationspolymere fügen sich mit einem extrem hohen Oberflächenbereich, einer geordneten Porosität

und anpassbaren organischen Funktionen zusammen. Auf dem Gebiet der Katalyse macht das Vorhandensein von Metallkationenknotten in MOFs diese als Einzelatom-Zentren (*Single-Site*)-Katalysatoren äußerst vielversprechend.^[2] Darüber hinaus bieten MOF-Materialien ein vielseitiges Gerüst für die Einbettung verschiedener funktioneller Gruppen, die präzise an genau definierten Linkerpositionen verankert und innerhalb der Gerüstverbindung homogen verteilt werden können. Diese inhärente Abstimmbarkeit von MOFs liefert eine robuste Plattform zur Durchführung einer Vielzahl von Reaktionen, einschließlich photokatalytischer CO₂-Reduktionen^[3] sowie organischer Mehrkomponenten-Photoreaktionen.^[4]

Die Chemie von Azidgruppen hat in den letzten Jahren aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungen als „hochenergetische“ funktionelle Gruppen eine zunehmende Aufmerksamkeit erlangt.^[5] Organische Azide sind als potente Vorläuferstoffe bekannt, die durch thermische Zersetzung^[6] und/oder Photozersetzung oder Additionsreaktionen in eine Vielzahl an wertvollen Molekülen umgewandelt werden können, darunter Amine, Isocyanate und andere heterocyclische Verbindungen, die Stickstoff enthalten.^[5] Darüber hinaus hat die Photolyse von Arylaziden auch überzeugende Anwendungen für Photolacke gefunden,^[7] bei denen sich Arylazide effizient in der Photoaffinitätsmarkierung einsetzen lassen. Wenngleich über die Photolyse von matrixisolierten organischen Aziden berichtet wurde,^[8] konzentrierten sich die meisten Studien zur Photochemie von Aziden vor allem auf lösungsmittelbasierte Systeme. Angesichts ihrer Bedeutung in der Click-Chemie wurden verschiedene organische

[*] J. Song, Dr. X. Yu, Dr. A. Nefedov, Dr. P. G. Weidler, Dr. Y. Wang, Prof. Dr. C. Wöll
Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
E-mail: yuemin.wang@kit.edu
christof.woell@kit.edu

Dr. S. Grosjean, Prof. Dr. S. Bräse
Institut für Biologische und Chemische Systeme (IBCS-FMS) und IBG3-SML, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)

Prof. Dr. S. Bräse
Institut für Organische Chemie (IOC), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fritz-Haber-Weg 6, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

Azide in MOFs integriert, was einen interessanten Weg für die Erkundung darstellt.^[9] Allerdings mangelt es immer noch an grundlegenden Erkenntnissen über die mikroskopischen Mechanismen von Azid-Photoreaktionen. Verglichen mit dem herkömmlichen Ansatz zur Untersuchung von Reaktionen in Lösungsmitteln oder in inerten kryogenen Matrices^[5,10] birgt die hoch organisierte, kristalline und poröse Beschaffenheit von MOFs großes Potenzial für eine eingehende Untersuchung organischer Reaktionsmechanismen. Insbesondere die offene Struktur der Gerüstverbindungen erlaubt die Zugabe weiterer Reaktanten – eine Option, die in der konventionellen kryogenen Matrixisolationsspektroskopie nur sehr schwer zu realisieren ist.

Im Vergleich zu Pulvern, der häufigsten Form dieser kristallinen Koordinationsnetzwerke, weisen dünne Schichten oberflächenverankerter MOFs (SURMOFs), die auf festen Substraten mittels eines quasi Flüssigkeitsphasenepitaxie-Ansatzes gewachsen sind,^[11] geringe Defektdichten^[2d] und eine gut definierte Morphologie auf. Außerdem können Oberflächenbarrieren, die oft die Aufnahme von Gastmolekülen behindern, untersucht und entweder eliminiert oder stark reduziert werden.^[12] SURMOFs repräsentieren daher ein hervorragendes Modellsystem, das sich gut für Oberflächencharakterisierungen und grundlegende Untersuchungen eignet.^[13]

Hier berichten wir über die Synthese eines azidhaltigen Cu-(Da-SBDC)-SURMOF. Wir haben mit dem Azid-SURMOF ein lösungsmittelfreies Modellsystem geschaffen, um die photochemischen Reaktionen von Aziden mit einem Multitechnik-Ansatz zu untersuchen. Dies umfasst unter anderem die Ultrahochvakuum-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (UHV-IRRAS), das Röntgendiffraktogramm (XRD), die Massenspektrometrie (MS) und die Röntgen-photoelektronenspektroskopie (XPS). Die umfassenden Ergebnisse dieser Studie liefern detaillierte Einblicke in die Photoaktivierung von Aziden und den Reaktionsmechanismus in SURMOFs (Abbildung 1) und eliminieren gleichzeitig unerwünschte Effekte des Lösungsmittels.

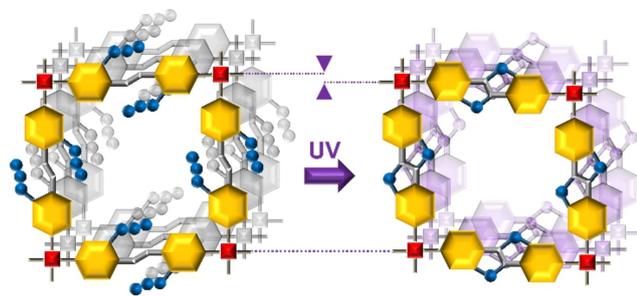


Abbildung 1. Schematische Darstellung intramolekularer Photoreaktionen von Azid in metallorganischen Gerüstverbindungen. Rotes Quadrat: Cu-Schaukelräder; Gelbes Sechseck: Benzolring; Blauer Punkt: Stickstoffatom; Grauer Balken: Kohlenstoffbindung.

Ergebnisse und Diskussion

Hochgradig orientierte und kristalline Cu-(Da-SBDC)-SURMOFs wurden durch schichtweise Abscheidung auf -COOH-funktionalisierten Goldoberflächen gezüchtet (CCDC-2264560).^[14] Die entsprechenden XRD-Ergebnisse bestätigten, dass die erhaltene Struktur der SURMOFs hochkristallin war und die kristallographische Richtung (001) senkrecht zum Substrat verlief (Abbildung S1).^[14] Die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Bilder zeigen die flache und glatte Oberflächenmorphologie (Abbildung S2). Die IRRAS-Daten belegten die charakteristische Schwingungsbande bei 2127 cm^{-1} , die der Streckschwingung der Azidgruppe $\nu(\text{N}_3)$ entspricht (Abbildung S4). Die zusätzlichen IR-Banden bei 1602 und 1428 cm^{-1} werden den Streckschwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ in der Carboxylatgruppe zugeschrieben. Die Bande bei 1558 cm^{-1} ist ein Hinweis auf die Streckschwingung $\nu(\text{C}-\text{C})$ des Phenylrings. Diese Schwingungsbanden bestätigten die Struktur des Da-SBDC-Linkers, wie in Abbildung 2d dargestellt. Mit Cu-Cu-Schaukelrädern als Metallknoten und Da-SBDC als Linker weist die Cu-(Da-SBDC)-MOF-Struktur die gleiche Topologie wie SURMOF-2 auf.^[15]

Die Photochemie von Aziden wurde in situ mit einem proprietären Mehrzweck-UHV-Gerät speziell für IRRAS-Messungen mit Monoschichtempfindlichkeit charakterisiert.^[16] Abbildung 2 zeigt die zeitaufgelösten UHV-IRRAS-Daten, die unter UV-Bestrahlung des Cu-(Da-SBDC)-SURMOFs erhalten wurden. Bei Bestrahlung mit UV-Licht bei 298 K nahm die Azid-Bande $\nu(\text{N}_3)$ bei 2127 cm^{-1} allmählich an Intensität ab (Abbildung 2a). In ähnlicher Weise zeigte auch die Bande bei 3058 cm^{-1} , die der Streckschwingung von C-H-Gruppen in $-\text{HC}=\text{CH}-$ zugewiesen wurde (siehe Abbildung 2d), eine allmähliche Abschwächung der Intensität. Bemerkenswerterweise blieben die Schwingungen des Benzolrings $\nu(\text{C}-\text{H})$ bei 2925 und 2855 cm^{-1} sowie die $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Schwingung bei 1558 cm^{-1} in ihrer Intensität unverändert (Abbildungen 2a, S5). Wichtig ist, dass die UV-Bestrahlung zum Auftreten einer neuen Schwingungsbande bei 1250 cm^{-1} (Abbildung S5) führte. Wie weiter unten diskutiert, ordnen wir diesen Peak der Streckschwingung $\nu(\text{C}-\text{N})$ in den pyrrolhaltigen Indolindolingen zu, die sich während der photochemischen Reaktion gebildet haben. Diese Zuordnung folgt der vorherigen Beobachtung.^[17]

Basierend auf einer quantitativen Analyse zeigt die Zeitabhängigkeit der Intensität der $\nu(\text{N}_3)$ -Bande bei unterschiedlichen Temperaturen, wie in Abbildung 2b dargestellt, eine kontinuierliche Abnahme unter UV-Bestrahlung bei 298 K , wobei die Bande nach 20 Minuten nahezu vollständig verschwindet. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Abnahme schwächer ausgeprägt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, dargestellt in Abbildung 2c, zeigen einen anfänglichen Anstieg, gefolgt von einer steilen Abnahme, wobei die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten bei 298 K zu beobachten waren. In Abbildung 2d-f sind die verschiedenen Schwingungsbanden detaillierter dargestellt. Die abnehmende Intensität für die $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Bande bei 3058 cm^{-1} in $-\text{HC}=\text{CH}-$ wies einen ähnlichen Trend auf wie die $\nu(\text{N}_3)$ -Bande bei 2127 cm^{-1} .

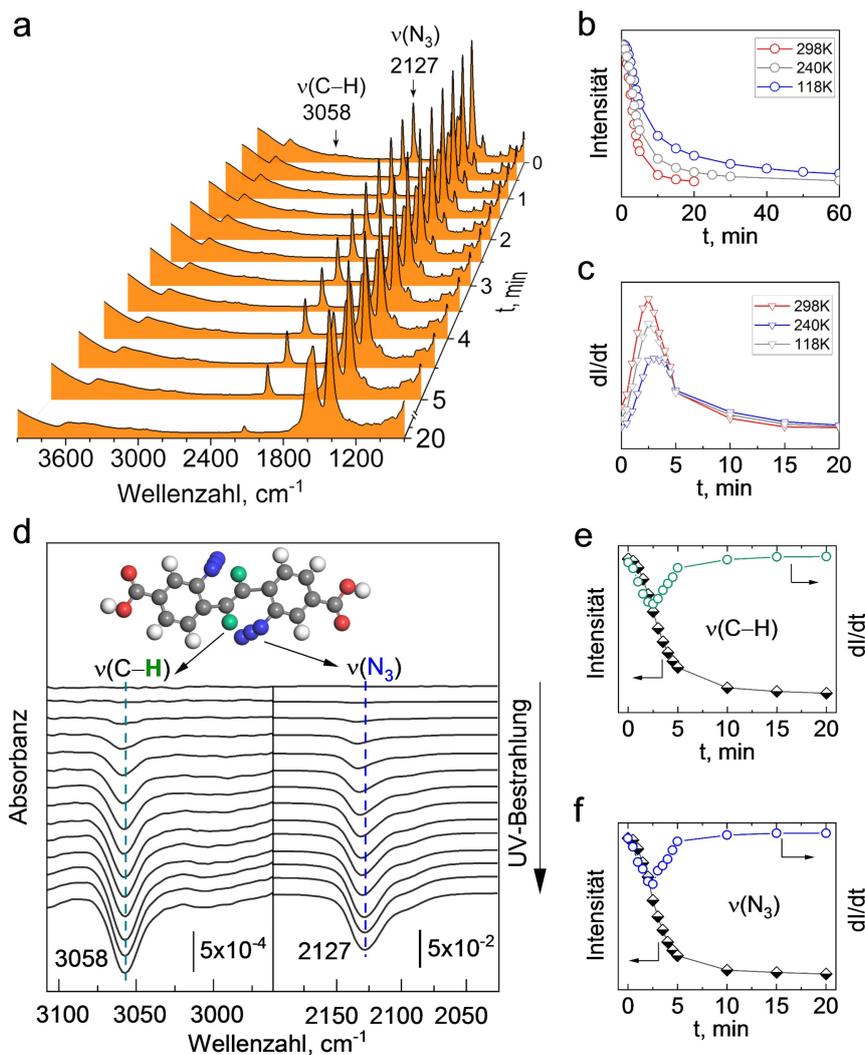


Abbildung 2. In situ-UHV-IRRAS-Ergebnisse von Photoreaktionen. **a)** Zeit aufgelöste Vollbereichs-IRRAS-Daten unter UV-Bestrahlung (254 nm) bei 298 K. **b)** Intensitätsentwicklung der 2127 cm^{-1} -Bande bei unterschiedlichen Temperaturen (298, 240 und 118 K) als Funktion der UV-Bestrahlungszeit. **c)** Verbrauchsrate (dI/dt) der 2127 cm^{-1} -Bande bei unterschiedlichen Temperaturen (298, 240 und 118 K) als Funktion der Bestrahlungszeit. **d)** UV-induzierte spektrale Entwicklung der $\nu(\text{C-H})$ - und $\nu(\text{N}_3)$ -Schwingungen in IRRA-Differenzspektren bei 298 K. **e)** UV-induzierte Entwicklung der Intensität und Änderungsrate (dI/dt) der $\nu(\text{C-H})$ -Schwingung bei 298 K. **f)** UV-induzierte Entwicklung der Intensität und Änderungsrate (dI/dt) der $\nu(\text{N}_3)$ -Schwingung bei 298 K.

¹. Die Verbrauchsrate beider Banden steigt in den ersten 2.5 Minuten zunächst an, erreicht ihr Maximum und nimmt danach ab. Diese Feststellung deutet auf eine Additionsreaktion zwischen den beiden Gruppen im MOF, $-\text{HC}=\text{CH}-$ (3058 cm^{-1}) und dem aktivierten Azid (2127 cm^{-1}) hin. Nicht zuletzt liefert die Abschwächung der beiden Banden, die von einer schrittweisen Zunahme der Intensität der $\nu(\text{C-N})$ -Bande bei 1250 cm^{-1} in der Indolindolgruppe begleitet wird (Abbildung S5), einen weiteren Nachweis für die anschließende Reaktion mit den angrenzenden $-\text{HC}=\text{CH}-$ Gruppen nach der Photoaktivierung der Azidgruppen.

Der Dipolcharakter von Aziden ermöglicht es ihnen, Cycloadditionsreaktionen mit Alkenen einzugehen. Die Möglichkeit der Bildung von Dihydroazepin durch die Insertion des N-Atoms in den Arylring kann in der vorliegenden Arbeit jedoch ausgeschlossen werden, da Dihydro-

azepin-Spezies bei Vorhandensein sehr starke Schwingungsspeaks um 1890 cm^{-1} aufweisen würden.^[18] In unserem Fall waren allerdings keine offensichtlichen Banden bei 1890 cm^{-1} vorhanden, ebenso wenig wie die Veränderung der 1558 cm^{-1} -Bande aus der $\nu(\text{C-C})$ -Schwingung der Phenylringe. Dies deutet darauf hin, dass in diesem System keine Umlagerung von einem Arylnitrenen^[19] stattgefunden hat. Darüber hinaus könnte die Alkenylarylazid in Gegenwart von Wasser durch Ringerweiterung substituierte Azepinonen ergeben. Unter UHV-Bedingungen bei $\sim 1 \times 10^{-10}$ mbar ist der Einfluss von Wasser nicht möglich.

Der Verlust von Stickstoff aus organischen Aziden führt zu ungeladenen, einwertigen Nitren-Zwischenprodukten, die eine kurze Lebensdauer (nur einige Mikrosekunden) mit Aktivierungsenergien für die Eliminierung von Stickstoff in der Größenordnung von -40 kcal/mol aufweisen.^[20] Unter

UV-Bestrahlung kann die Photolyse der Azidgruppe zur Insertion eines N-Atoms in das Phenylringmotiv führen, wodurch ein Azebin entsteht.^[19] Es wird berichtet, dass die Photochemie von Phenylazid in der Lösungsphase temperaturabhängig ist.^[21] So führt beispielsweise die Photolyse von Phenylazid in Gegenwart von Diethylamin bei Raumtemperatur zur Bildung von Azebin, eine Senkung der Temperatur verringert jedoch die Ausbeute an Azebin, und bei Temperaturen unter 160 K entsteht Azobenzol, das Produkt der Triplett-Nitren-Dimerisierung.

In dieser Studie wurden Photoreaktionsexperimente bei verschiedenen Temperaturen (298, 240 und 118 K) mit den lösungsmittelfreien Azid-SURMOFs durchgeführt, und es wurde festgestellt, dass die UV-Bestrahlung bei niedrigeren Temperaturen zu einer langsameren Umwandlung führt, aber immer noch dem gleichen Entwicklungstrend folgt, wie in Abbildung 2b, c und Abbildung S6 dargestellt. Auch beim Vergleich der IRRAS-Spektren, die in der Umgebungsumgebung aufgenommen wurden (Abbildung S7), wurden keine offensichtlichen Unterschiede beobachtet, außer dass das Rauschen in letzteren sehr viel stärker war. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass O₂ und Feuchtigkeit nicht in dem Reaktionsweg involviert sind. Diese Ergebnisse lassen erkennen, dass sich die lösungsmittelfreien photochemischen Reaktionen von Aziden in MOFs von denen in Lösungen unterscheiden. In den gut konzipierten Azid-SURMOFs, die in dieser Studie verwendet wurden, dienen die organischen Linker als isolierte funktionelle Gruppen für intramolekulare Reaktionen, während intermolekulare Nebenreaktionen wie die Bildung von Azobenzolen vermieden werden.

Die photochemischen Reaktionen von Aziden in SURMOFs wurden durch die Aufnahmen von Röntgen-Photoelektronenspektren vor und nach der UV-Bestrahlung weiter charakterisiert. Abbildung 3a zeigt ein Dublett in der N 1s-Region bei 403.6 und 400.2 eV, das der zentralen elektronenarmen Stickstoffspezies bzw. zwei lateralen Stickstoffatomen zugeordnet wird.^[22] Das relative Peakflächenverhältnis der beiden N-Komponenten liegt erwartungsgemäß nahe bei 1:2. In den dekonvolvierten Spektren wurde ein schwaches Signal bei 398.9 eV aufgelöst, das einem kleinen Anteil an zersetztem Azid zugeschrieben wird. Nach der UV-Bestrahlung konnten die Banden bei 403.6 und 400.2 eV nicht mehr nachgewiesen werden (Abbildung 3a), was auf eine vollständige Umwandlung der Azidgruppen hinweist. Eine quantitative Analyse ergibt einen Verlust von etwa 60 % der Stickstoffatome, was mit der UV-induzierten Zersetzung des Azids (–N₃) in gasförmiges N₂ und eine verbleibende N-Spezies übereinstimmt.

Einer der einzigartigen Vorteile von SURMOFs liegt in ihrer hohen Kristallinität, die eine detaillierte Charakterisierung struktureller Veränderungen ermöglicht. Die vor und nach der UV-Bestrahlung aufgezeichneten XRD-Ergebnisse (Abbildung 3b) lieferten Informationen über die Längenänderungen der azidhaltigen organischen Linker. Die Röntgendiffraktogramme außerhalb der Ebene (*out-of-plane*) und in der Ebene (*in-plane*) zeigten das Vorhandensein gut definierter Beugungspeaks, was darauf hinweist, dass die Kristallinität der Azid-SURMOFs während der photochemischen Reaktion weitgehend erhalten blieb. So haben sich

insbesondere die XRD-Reflex-Positionen für den (001)-Peak von 5.1 auf 5.8 Grad zu höheren Winkeln verschoben (Abbildung 3b). Diese Verschiebung deutet direkt auf eine Verkürzung der organischen Linker bei UV-Bestrahlung hin. Die Peaks zweiter und dritter Ordnung (002) und (003) sind fast verschwunden, was durch die schrittweise Kippung der Oberflächennormalen der (001)-Ebene von der Richtung des Streuvektors H₀₀₁ auf der Grundlage der Laue-Bedingung erklärt werden kann. Bei Cycloadditionsreaktionen in MOFs unter UV-Licht würde eine stärkere Ringspannung auf die Struktur ausgeübt werden.^[23] Wie oben erläutert, zeigt die beobachtete Entwicklung der IR-Spektren für Azidgruppen sowie die der C=C- und C–N-Schwingungen (Abbildung 2) die Additionsreaktion zwischen den Azid- und den C=C-Gruppen sowie den komprimierenden Effekt der durch die Gitterverzerrung verursachten Spannung. Die entsprechenden REM-Bilder (Abbildung S3) zeigten keine offensichtlichen Veränderungen, was die strukturelle Stabilität belegt.

In situ-XRD-Experimente wurden durchgeführt, um die zeitaufgelöste Entwicklung der Azid-SURMOF-Struktur zu untersuchen (Abbildung 3c). Wir stellen fest, dass eine schwächere UV-Lichtintensität erforderlich war, um die Photoreaktion zu verlangsamen und so die umsetzbare Erfassung von Röntgendiffraktogramme zu ermöglichen. Die Intensität des (001)-Reflexes nahm in den ersten 200 Minuten ab. Dann blieb sie nahezu unverändert, als die Azidgruppen erschöpft waren, was mit den IRRAS-Daten in Abbildung S7 übereinstimmt. Wie in Abbildung S8 dargestellt, blieben 60 % der Intensität in den nächsten 400 Minuten erhalten, was auf die strukturellen Veränderungen und die gute Stabilität während der photochemischen Reaktion hinweist. Der (001)-Beugungspeak verschob sich in einer 600-minütigen in situ-Beobachtung von 5.2 auf 5.5 Grad, wobei sich der berechnete Gitterabstand von 17.161 auf 16.434 Å verringerte (Abbildung 3d). Wir vermuten, dass die Verzerrung des Gitters aufgrund der Schrumpfung der MOF-Linker zu einem deutlichen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit für Azid führt. Dies wird durch zeitliche Entwicklung der (001)-Peakverschiebungsrates unter UV-Bestrahlung und die Veränderung der Spannungs-/Dehnungsparameter $\Delta d/d$ weiter gestützt (Abbildung S9). Wir stellen fest, dass die Ringspannung nachweislich die Azid-Alkin-Cycloaddition beschleunigt.^[24] Bei der Bildung einer Cyclisierungsstruktur zwischen einer der beiden Azidgruppen im Da-SBDC-Linker und der benachbarten C=C-Doppelbindung könnte die Reaktion der anderen Azidgruppe mit einer anderen benachbarten C=C-Gruppe beschleunigt werden. Diese Feststellung steht auch im Einklang mit den Beobachtungen aus der IRRAS, in denen die Verbrauchsrate der $\nu(\text{N}_3)$ -Bande bei 2127 cm⁻¹ und der $\nu(\text{C-H})$ -Bande in –HC=CH– bei 3058 cm⁻¹ dem gleichen Trend folgten (Abbildung 2e, f).

Die simulierten Röntgendiffraktogramme (Abbildung 3e) für diese Strukturen stimmten gut mit den experimentellen Ergebnissen für beide Proben vor und nach der UV-Bestrahlung (CCDC-2264561)^[14] überein. Der simulierte Gitterabstand verringerte sich von 17.684 auf 16.662 Å (Abbildung 3f), was mit den beobachteten strukturellen

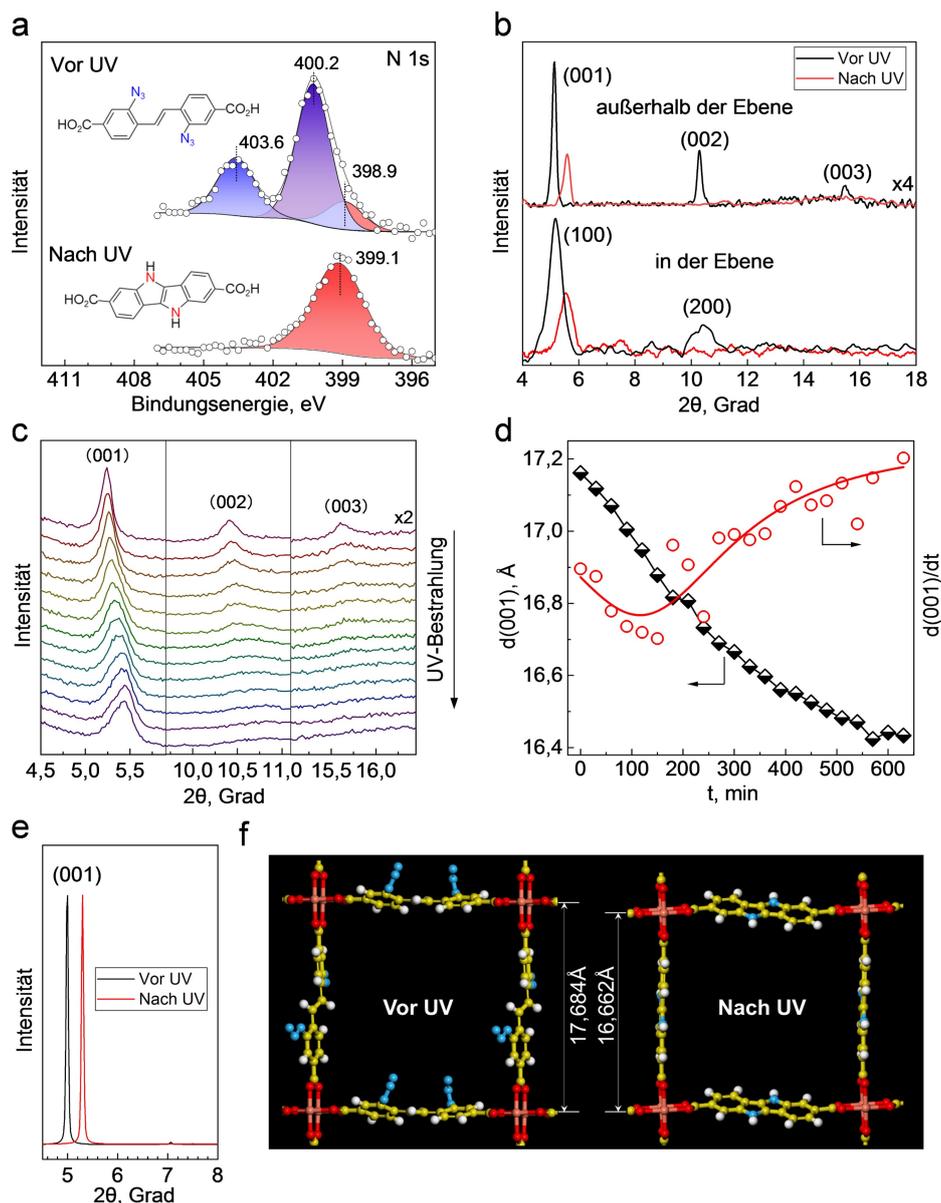


Abbildung 3. Chemische und strukturelle Eigenschaften von Azid-SURMOFs, charakterisiert durch XPS und in situ-XRD. **a)** XPS N 1s-Spektren vor und nach UV-Bestrahlung (298 K, 60 Min). **b)** Röntgendiffraktogramme außerhalb der Ebene und in der Ebene, aufgezeichnet vor und nach der UV-Bestrahlung (298 K, 60 Min). **c)** In situ-XRD von Cu(Da-SBDC)-SURMOF unter UV-Bestrahlung bei 298 K. **d)** Entwicklung des d-Abstands des (001)-Reflexes ($d(001)$) und der Änderungsrate ($d(001)/dt$) als Funktion der UV-Bestrahlungszeit. **e)** Simulierte Röntgendiffraktogramme vor und nach der UV-Bestrahlung. **f)** Simulierte strukturelle Veränderungen von Azid-SURMOFs vor und nach der UV-Bestrahlung.

Veränderungen während der photochemischen Reaktion in Einklang steht.

Basierend auf diesen Beobachtungen wird vorgeschlagen, dass sich im SURMOF unter UV-Bestrahlung eine Indolkomponente gebildet hat. Indol-Spezies repräsentieren wichtige Bestandteile für die pharmazeutische Industrie. Sie können durch verschiedene metallkatalysierte und photochemische Methoden synthetisiert werden, so zum Beispiel durch die Bestrahlung von Vinyl- und Arylaziden mit sichtbarem Licht in Gegenwart von Ru-Photokatalysatoren oder aus Dienylaziden bei Raumtemperatur, katalysiert durch ZnI_2 oder $Rh_2(O_2CC_3F_7)_4$.^[25] Darüber hinaus wurde

auch über die thermische Umwandlung von Stilbenbisaziden in Indoloindole berichtet.^[26] Bemerkenswerterweise wurden diese Experimente in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. In unserem Fall ist UV-Licht der einzige verblüffende Faktor, der die Indolbildung ohne Katalysatoren und Lösungsmittel beschleunigt.

Die formale Insertion in C(sp²)-H-Bindungen ist eine häufig verwendete Reaktion, die teilweise dem Cycloadditionsprinzip folgt. So können Indole, Carbazole und andere Heterocyclen gebildet werden. Auch hier in unseren Systemen finden die photochemischen Reaktionen von Azid in aktivierten SURMOFs statt, bei denen die Lösungsmittelf-

fekte und Nebenreaktionen vermieden werden. Um diesen wichtigen Punkt zu veranschaulichen, wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Photolyse von Aziden in SURMOFs untersucht (siehe Abbildung S10). Nach den Reaktionen für jedes Lösungsmittel wurden in einigen Fällen neue Signale in den IR-Daten beobachtet (Abbildung 4). Die Auswirkung des Lösungsmittels beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Bildung unterschiedlicher Produkte, die aus der Reaktion des Nitren-Zwischenprodukts mit unterschiedlichen Molekülen entstehen, sondern beeinflusst auch die anfängliche Photolyse von Azid zur Bildung von Nitren. Dies wird durch den Einschub in Abbildung 4 belegt, der zeigt, dass die Intensitätsabnahme der Azid-Bande bei 2129 cm^{-1} in Heptan und Cyclohexan sehr viel langsamer erfolgt als im UHV (und den anderen Lösungsmitteln). Der Grund für diese Abnahme könnte auf intermolekulare Wechselwirkungen (einschließlich der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen dem Lösungsmittel und der unpolaren Azideinheit zurückzuführen sein. Darüber hinaus könnte im Fall von Wasser und Ethanol ein Wasserstofftransfer stattfinden, wie für ähnliche Systeme bereits berichtet.^[27] Sicherlich unterscheiden sich die Produkte in den Lösungsmitteln von denen, die unter UHV-Bedingungen erhalten werden, so könnte z.B. eine inter- und intramolekulare CH-Aktivierung oder eine Ring-erweiterung zu Azepinonen stattfinden.

Insgesamt lieferten die umfassenden Ergebnisse Einblicke in den Photoreaktionsmechanismus von Aziden im Cu(Da-SBDC)-SURMOF. Im ersten Schritt erfolgt die Photoreaktion vom Azid unmittelbar bei UV-Bestrahlung, wodurch Nitrenspezies entstehen. Im zweiten Schritt reagiert die Nitrenspezies mit benachbarten C=C-Gruppen im

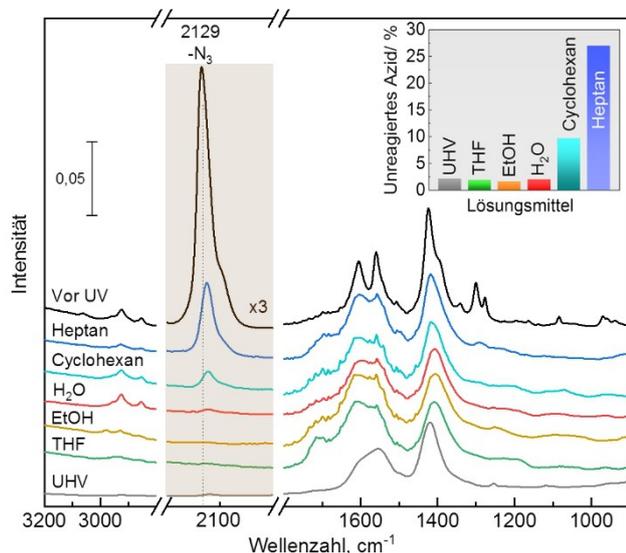


Abbildung 4. Vergleich der Photolyse vom Azid im UHV und in Lösungsmitteln. IRRAS-Daten von Azid-SURMOFs nach UV-Bestrahlung (254 nm) bei 298 K für 50 Minuten im UHV und in verschiedenen Lösungsmitteln, darunter H_2O , Tetrahydrofuran (THF), Ethanol (EtOH), Cyclohexan und Heptan. Die Einfügung zeigt die Konzentration des verbleibenden Azids auf der Grundlage einer quantitativen Analyse der Intensität der Azid- $\nu(\text{N}_3)$ -Bande bei 2129 cm^{-1} .

MOF und bildet durch intramolekulare Aminierung eine Indolkomponente. Um diese Schlussfolgerung weiter zu verifizieren, wurden Massenspektrometriedaten (MS) erhoben, um die Umwandlung organischer Linker zu untersuchen. Wie in Abbildung S11 dargestellt, dominierten vor der UV-Bestrahlung Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 349 , während nach UV-Bestrahlung Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 293 deutlich zunahm. Dies deutet auf eine strukturelle Veränderung der MOF-Linker und die Bildung eines pyrrolhaltigen Indolo-[3,2-b]indols^[28] im Photoreaktionsprozess hin.

Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir durch die Anwendung von UHV-IRRAS direkte Beweise für die strukturellen und chemischen Veränderungen während Photoreaktionen von Aziden in kristallstabilen Cu(Da-SBDC)-SURMOFs geliefert. Die kristalline Struktur fungiert als Gerüst, auf dem photochemische Reaktionen stattfinden, und die funktionalisierten organischen Linker werden als Sondenmoleküle zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus eingesetzt. Nach der Bildung von radikalem Nitren unter UV-Bestrahlung kommt es zu einer Additionsreaktion zwischen dem Nitren und benachbarten C=C-Doppelbindungen anstelle einer Ringerweiterung zwischen dem Nitren und dem Phenylring. Während dieser Reaktion sind O_2 und Feuchtigkeit nicht involviert, wenn Tests in einer Atmosphäre oder im UHV durchgeführt werden. Der vorgeschlagene Mechanismus, der die Reaktion zwischen einem Azid und C=C-Doppelbindungen beinhaltet, wird durch in situ-XRD, XPS und MS weiter gestützt. Aufgrund des Zusammenspiels zwischen Additionsreaktion und Gitterspannungen verläuft die Photoreaktion allmählich schneller und dann langsamer. Diese Arbeit bietet eine neuartige Strategie zur Charakterisierung von SURMOFs und zum detaillierten Verständnis organischer Reaktionsmechanismen ohne Lösungsmiteleinfluss. Mithilfe der Struktur-Reaktivitäts-Daten ist es möglich, das Verhalten der bei der Photolyse von Aziden entstehenden Verbindungen qualitativ vorherzusagen. Darüber hinaus bietet ein UV-aktivierter Weg eine alternative postsynthetische Modifikation, da die Zielfunktion nach der Bildung des MOF-Gitters hinzugefügt wird, ohne die Topologie des Ausgangsmaterials zu verändern. Hier zeigte sich auch, dass die Porenkontrolle von MOF durch eine einfache Bestrahlung realisierbar ist, was den Weg für einen erfolgreichen Einsatz von MOF-Materialien in steuerbaren Sensoren, Adsorptions- und Trennungsanwendungen eröffnet.

Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Exzellenzstrategie über den Exzellenzcluster „3D Matter Made to Order“ (3DMM20, EXC-2082/1-390761711, Teilbereich A1 und A3) und den SFB 1441 (Projekt-ID 426888090). J.S. bedankt sich für die Promotionsstipendien

des China Scholarship Council (CSC). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Stichwörter: Azid-Photolyse · IRRAS · Metallorganische Gerüstverbindungen · Photoreaktion · Reaktionsmechanismus

- [1] a) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444; b) H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–674; c) Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, G. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 483–493.
- [2] a) J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456–6482; b) S. M. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A. I. Olivos-Suarez, A. Sepúlveda-Escribano, A. Vimont, G. Clet, P. Bazin, F. Kapteijn, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3134–3184; c) Y. Wang, C. Wöll, *Catal. Lett.* **2018**, *148*, 2201–2222; d) W. Wang, D. I. Sharapa, A. Chandresh, A. Nefedov, S. Heißler, L. Heinke, F. Studt, Y. Wang, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10514–10518.
- [3] G. Lan, Z. Li, S. S. Veroneau, Y.-Y. Zhu, Z. Xu, C. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12369–12373.
- [4] a) Y.-Y. Zhu, G. Lan, Y. Fan, S. S. Veroneau, Y. Song, D. Micheroni, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14090–14094; b) H. Yonezawa, S. Tashiro, T. Shiraogawa, M. Ehara, R. Shimada, T. Ozawa, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16610–16614; c) S. Diring, D. O. Wang, C. Kim, M. Kondo, Y. Chen, S. Kitagawa, K.-i. Kamei, S. Furukawa, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2684; d) K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9730–9733; e) S. Kusaka, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4782–4785; f) T. Luo, L. Li, Y. Chen, J. An, C. Liu, Z. Yan, J. H. Carter, X. Han, A. M. Sheveleva, F. Tuna, E. J. L. McInnes, C. C. Tang, M. Schröder, S. Yang, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3583.
- [5] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [6] M. Schock, S. Bräse, *Molecules* **2020**, *25*, 1009.
- [7] Z. B. Wang, J. X. Liu, S. Grosjean, D. Wagner, W. Guo, Z. G. Gu, L. Heinke, H. Gliemann, S. Bräse, C. Wöll, *ChemNanoMat* **2015**, *1*, 338–345.
- [8] a) H. H. Wenk, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2742–2745; b) E. Mendez-Vega, J. Mieres-Perez, S. V. Chapyshev, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12994–12998.
- [9] a) H. Sato, R. Matsuda, K. Sugimoto, M. Takata, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 661–666; b) T. Devic, O. David, M. Valls, J. Marrot, F. Couty, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12614–12615; 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; d) H. C. Kolb, M. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [10] a) C. Wentrup, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11508–11521; b) I. R. Dunkin, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 1–23.
- [11] a) O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118–15119; b) O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 481–484; c) O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5038–5041; d) R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6205–6208.
- [12] L. Heinke, Z. Gu, C. Wöll, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4562.
- [13] J. Liu, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5730–5770.
- [14] a) M. Tsotsalas, J. Liu, B. Tettmann, S. Grosjean, A. Shahnas, Z. Wang, C. Azucena, M. Addicoat, T. Heine, J. Lahann, J. Overhage, S. Bräse, H. Gliemann, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8–11; b) Die Hinterlegungsnummern 2264560 (before UV) und 2264561 (after UV) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich.
- [15] J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Mullen, I. B. Magdau, T. Heine, C. Wöll, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 921.
- [16] a) Y. Wang, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1875–1932; b) Y. Wang, A. Glenz, M. Muhler, C. Wöll, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 113108.
- [17] a) P. O. Scokart, P. G. Rouxhet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1980**, *76*, 1476–1489; b) D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, Elsevier, Amsterdam **1991**; c) R. Kostić, D. Raković, S. Stepanyan, I. Davidova, L. Gribov, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3104–3109.
- [18] R. Warmuth, S. Makowiec, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1084–1085.
- [19] a) S. Bräse, K. Banert, *Organic Azides Syntheses And Applications*, Wiley, Hoboken **2010**; b) N. Gritsan, M. Platz, *Organic Azides Syntheses And Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Hoboken **2010**, S. 311–372.
- [20] F. R. Benson, W. L. Savell, *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 1–68.
- [21] E. Leyva, M. S. Platz, G. Persy, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3783–3790.
- [22] a) E. D. Stenehjem, V. R. Ziatdinov, T. D. P. Stack, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1110–1116; b) J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. Eberspacher, C. E. Chidsey, *Langmuir* **2006**, *22*, 2457–2464.
- [23] I.-H. Park, E. Lee, S. S. Lee, J. J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14860–14864.
- [24] a) N. J. Agard, J. A. Prescher, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15046–15047; b) C. Liu, T. Li, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18886–18888.
- [25] a) H. Dong, M. Shen, J. E. Redford, B. J. Stokes, A. L. Pumphrey, T. G. Driver, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5191–5194; b) E. P. Farney, T. P. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 793–797.
- [26] P. Kaszynski, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5209–5220.
- [27] M.-L. Tsao, N. Gritsan, T. R. James, M. S. Platz, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9343–9358.
- [28] a) L. Qiu, C. Yu, N. Zhao, W. Chen, Y. Guo, X. Wan, R. Yang, Y. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 12225–12227; b) Y.-Y. Lai, J.-M. Yeh, C.-E. Tsai, Y.-J. Cheng, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5076–5084.

Manuskript erhalten: 3. Mai 2023

Akzeptierte Fassung online: 26. Mai 2023

Endgültige Fassung online: 14. Juli 2023