

# Die nächste Generation formstabiler Zeolith-Analoga: kovalent gebundene organische Netzwerkverbindingen\*\*

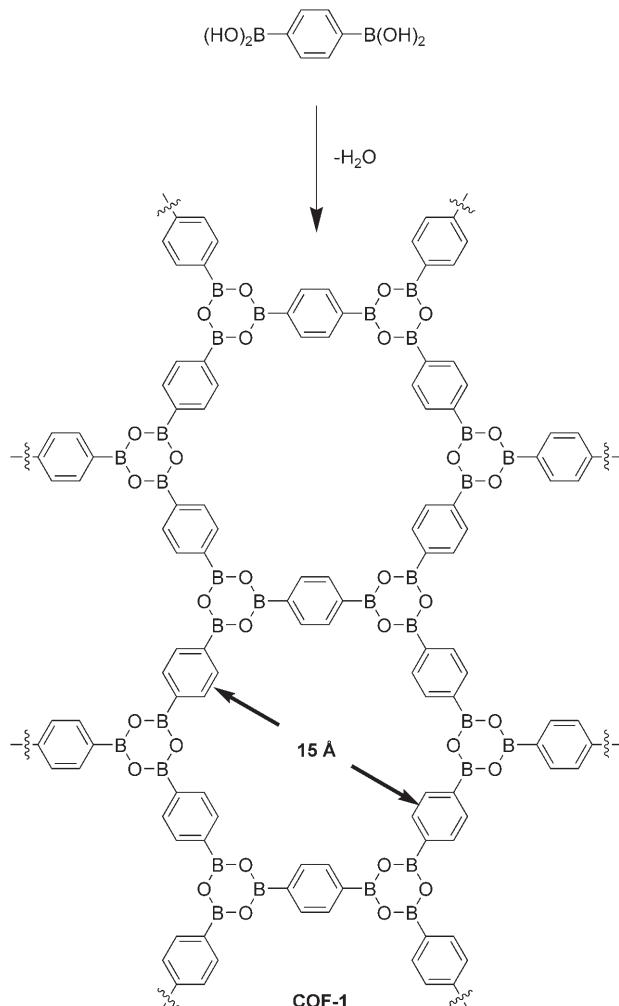
Michael Mastalerz\*

Boronsäuren · Mikroporöse Materialien · Nanostrukturen · Polymere · Selbstorganisation

Vor rund zehn Jahren wurde in einem Highlight in der *Angewandten Chemie* das damals neuartige, modulare Konzept der metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs, metal organic frameworks) vorgestellt.<sup>[1]</sup> Nachdem Yaghi et al. 1995 die ersten Arbeiten zu dieser Substanzklasse publiziert und den Begriff geprägt hatten,<sup>[2]</sup> ist die Zahl der Publikationen auf diesem Gebiet exponentiell angestiegen, und sie wird es mit hoher Wahrscheinlichkeit in den nächsten Jahren weiterhin tun.<sup>[3]</sup> Zur Synthese der MOFs werden organische Verbindungen mit koordinativen funktionellen Gruppen – den „Linkern“ – und Metallatomen oder Metalclustern als verknüpfende Einheiten eingesetzt.<sup>[4]</sup> Wegen ihrer definierten Porengrößen und guten thermischen Stabilitäten haben diese Materialien bereits breite industrielle Anwendung gefunden (Katalyse, Trennung von Stoffgemischen, Rohölsgewinnung, Gasspeicherung usw.) und werden zunehmend auch genutzt, um Zeolithe zu ersetzen oder zu ergänzen.

Gut zehn Jahre später beschrieben ebenfalls Yaghi et al. erstmals die Klasse der kovalent gebundenen organischen Gerüstverbindungen (COFs, covalent organic frameworks).<sup>[5]</sup> In diesen ersten Beispielen dienten 1,4-Benzoldiboronsäure (BDBA) und Hexahydroxytriphenyl (HHTP) als Bausteine. Durch gezielte Wahl der Reaktionsbedingungen wird BDBA zur Reaktion gebracht, wobei die Boronsäuremoleküle zu planaren Boroxinringen  $(RB)_3O_3$  kondensieren (Schema 1).<sup>[5]</sup> Die Boroxinringe haben eine ganz analoge Rolle wie die Metalcluster in den MOFs. Wichtig bei der Synthese scheint die Wahl des Lösungsmittels. Um eine möglichst gleichmäßige Struktur zu erhalten, wird das Lösungsmittelgemisch so gewählt, dass die Substanzen *schlecht* löslich sind, um dadurch den Prozess der Kondensation zu verzögern. Des Weiteren werden die Reaktionen in verschlossenen Pyrex-Gefäßen durchgeführt, um den reversibel ablaufenden Prozess zu verlangsamen, sodass das System durch Selbstheilung in der Lage ist, Defekte zu minimieren. Mit dieser Methode wurde COF-1 in guten Ausbeuten in

Form einer mikrokristallinen Substanz erhalten. Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen eine hoch geordnete Struktur, wobei einzelne Schichtebenen gestaffelt übereinander angeordnet sind. In den Poren mit 15 Å Durchmesser befinden sich Solvensmoleküle, die sich bei 200 °C entfernen lassen, ohne dass die Kristallstruktur kollabiert. COF-1 hat eine spezifische Oberfläche von  $711 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und ein Porenvolumen von  $0.32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Diese Werte lassen sich durchaus mit denen



**Schema 1.** Synthese des ersten kovalent gebundenen organischen Netzwerks, COF-1.<sup>[5]</sup>

[\*] Dr. M. Mastalerz  
Universität Ulm  
Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien  
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)  
Fax: (+49) 731-502-2840  
E-Mail: michael.mastalerz@uni-ulm.de

[\*\*] Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

anderer poröser Zeolith- oder Kohlenstoffmaterialien vergleichen.<sup>[4]</sup>

COF-5 wird unter ähnlichen Reaktionsbedingungen aus BDBA und HHTP synthetisiert und ebenfalls in guten Ausbeuten erhalten.<sup>[5]</sup> Der Poredurchmesser von COF-5 beträgt 27 Å bei nahezu einheitlicher Porengröße, wobei die Daten durch DFT-Rechnungen an Modellverbindungen gestützt werden. Die einzelnen Schichten des Festkörpers sind ekliptisch übereinander angeordnet. Die spezifische Oberfläche ist mit  $1590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  rund doppelt so groß wie die von MCM-41 (Mobil Crystalline Material 41) bei vergleichbarem Poredurchmesser.<sup>[6]</sup>

Ein weiterer Vertreter, das COF-18Å, wurde durch die Arbeitsgruppe von Lavigne durch Kondensation von 1,3,5-Benzoltriboronsäure (BTBA) mit 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol (THB) unter leicht modifizierten Reaktionsbedingungen in exzellenten Ausbeuten erhalten.<sup>[7]</sup> Somit scheint das Konzept der langsamten Kondensation zum Aufbau höher geordneter Strukturen allgemein anwendbar. COF-18Å hat einen Poredurchmesser von 18 Å, eine kleinere spezifische Oberfläche ( $1260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) als COF-5 und ein Porenvolumen von  $0.29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Um nachzuweisen, dass beide Monomere in ihrem stöchiometrischen Verhältnis kondensierten, wurde eine Probe von COF-18Å mit KOH in deuteriertem Wasser zerstetzt. Ein anschließend aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegte die erwartete BTBA/THB-Verteilung von 3:2.<sup>[7]</sup>

Kürzlich wurde nun von Yaghi et al. das Konzept der Vernetzung auf den dreidimensionalen Raum übertragen. Hierbei wurden tetraedrische Tetraboronsäuren verwendet, um die 3D-Strukturen COF-102, COF-103, COF-105 und COF-108 durch Kondensation oder durch gemeinsame Kondensation mit HHTP aufzubauen (Schema 2 und Abbildung 1).<sup>[8]</sup> Die Ausbeuten der 3D-COFs liegen etwas niedriger als die der 2D-Strukturen. Es bilden sich zwei Arten von Gitternetzstrukturen: ctn und bor, wobei lediglich COF-108 in der weit poröseren bor-Struktur vorliegt. Es ist noch nicht geklärt, warum ausgerechnet diese Verbindung in einer anderen Gitternetzstruktur kondensiert als COF-105, zumal sich beide nur durch das quartäre Zentralatom in der tetraedrischen Baueinheit unterscheiden. Die anderen drei COFs kondensieren in der ctn-Struktur. COF-102, -103 und -105 haben Porengrößen von 8.9, 9.6 bzw. 18.3 Å und Dichten von 0.41, 0.38 bzw.  $0.18 \text{ g cm}^{-3}$ . Dadurch, dass COF-108 in der bor-Struktur vorliegt, sind zwei Arten von Poren mit Durchmessern von 15.2 und 29.6 Å vorhanden. Mit  $0.17 \text{ g cm}^{-3}$  ist COF-

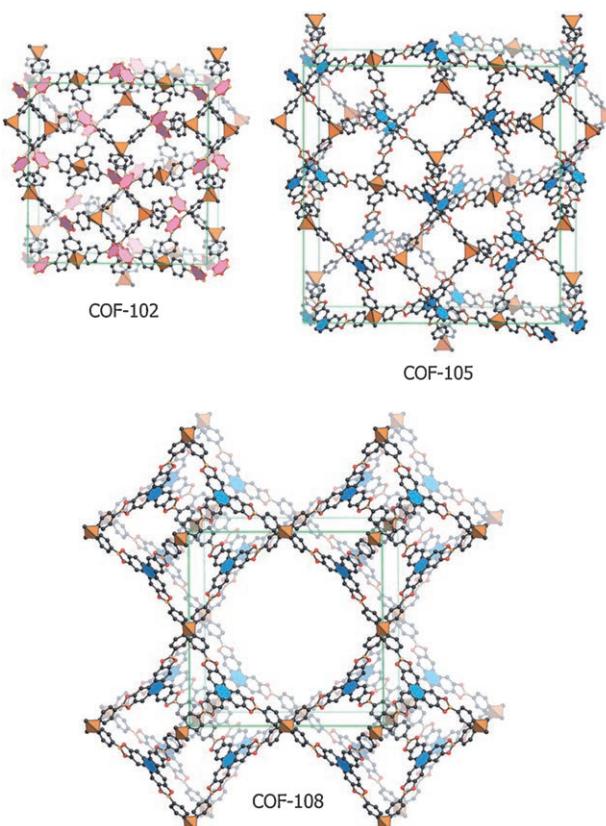
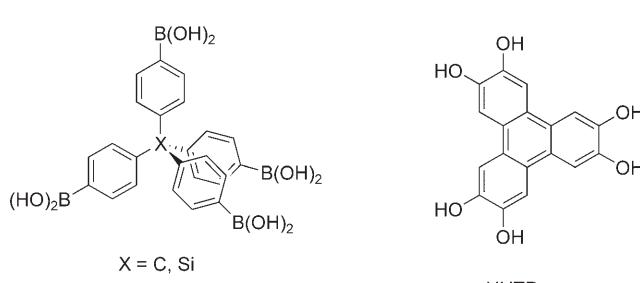


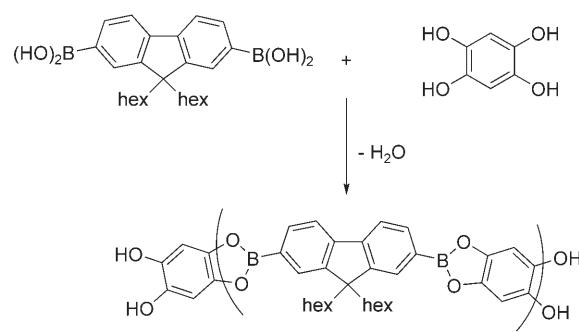
Abbildung 1. Strukturmodelle von COF-102, -105 und -108. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [8].

108 unter kristallinen Materialien das mit der geringsten Dichte (zum Vergleich: MOF-177  $0.42 \text{ g cm}^{-3}$ , Diamant  $3.50 \text{ g cm}^{-3}$ ).<sup>[9]</sup> Die spezifischen Oberflächen von COF-102 und -103 betragen 3472 bzw.  $4210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und sind mit der von MOF-177 vergleichbar ( $4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Die gleiche Kondensationsmethode wurde von der Arbeitsgruppe Lavigne verwendet, um ausgehend von Diboronsäuren und Tetraolen eine neuartige Klasse blau emittierender konjugierter Polymere herzustellen (Schema 3).<sup>[10]</sup> Einen sehr ähnlichen Ansatz zur Polymerisation von Diboronsäurefluoren und -carbazolen beschrieben Ding et al. bereits drei Jahre zuvor. Die Autoren gelangten durch Dehydratisierung der Substrate zu stabilen vernetzten Polyme-



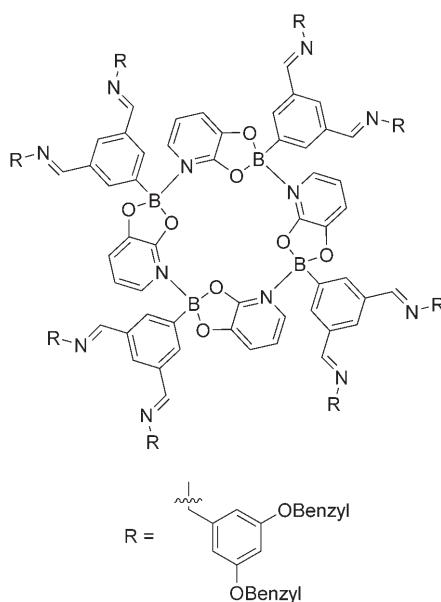
Schema 2. Monomere Untereinheiten der dreidimensionalen kovalenten organischen Netzwerkverbindungen COF-102, -103, -105 und -108.<sup>[8]</sup>



Schema 3. Blau emittierendes Polymer auf der Basis eines Boronsäureesters; hex = n-Hexyl.<sup>[10]</sup>

ren, die eine blaue Emission zeigten und auf eine mögliche Anwendung als Materialien für Leuchtdioden (OLEDs) untersucht wurden.<sup>[11]</sup> Bereits 1997 nutzten Farfán und Mitarbeiter die Kondensation zu Boronsäureestern mit anschließender Koordination eines im Rückgrat integrierten Stickstoff-Donors zum Aufbau stabiler makrocyclischer Boronate.<sup>[12]</sup>

Das gleiche Konzept setzten Severin und Mitarbeiter zum Aufbau makrocyclischer Strukturen ein,<sup>[13]</sup> indem sie Pyridydiole und mit Formylgruppen ausgestattete Boronsäuren zu Ringen kondensierten, die dann als innere Kerne zum Aufbau von Dendrimeren verwendet wurden (Schema 4). Je nach Stellung des Pyridyl-Stickstoffs zu den Hydroxyfunktionen werden bevorzugt vier- oder fünfkernige Ringe er-



Schema 4. Dendrimer mit makrocyclischem Borat-Kern.<sup>[13]</sup>

halten. Im Unterschied zu dem von Yaghi eingeführten Ansatz wird der Boronsäureester zusätzlich vom Pyridyl-Stickstoff koordiniert, wodurch sich die Ringstrukturen bilden. In einer Imin-Kondensation lassen sich so die peripheren Formylgruppen der gebildeten Makrocyclen mit Aminen zu Dendrimeren umsetzen. Diese Makrocyclensynthese ist somit eine neuartige Methode zum Aufbau dendrimerer Strukturen.

Während in den oben diskutierten Beispielen die Reaktionen unter thermodynamischer Kontrolle verlaufen (reversible Kondensation) und auf diese Weise zu hochgeordneten Strukturen führen, konnten Cooper und Mitarbeiter kürzlich zeigen, dass mikroporöse Materialien auch unter kinetischer Kontrolle zugänglich sind.<sup>[14]</sup> Diese amorphen mikroporösen Polymere lassen sich in mancherlei Hinsicht mit den COFs vergleichen (siehe auch das nachfolgende Highlight).<sup>[15]</sup>

Die gute Thermostabilität der COFs bis zu Temperaturen von 500 °C ist eine wünschenswerte Eigenschaft, die den technischen Anforderungen zahlreicher chemisch-industrieller Prozesse genügen könnte. Auch die geringen Dichten und hohen spezifischen Oberflächen von bis zu 4210 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> sind

Materialeigenschaften, die für mögliche Anwendungen interessant sind.

Die hier gezeigten Beispiele zeigen, dass sich das von Yaghi verwendete Konzept der reversiblen Kondensation zu Boronsäureestern schnell etabliert hat und bereits auf die Synthese von dreidimensionalen porösen Netzwerkverbindungen sowie von Polymeren und Dendrimeren ausgedehnt wurde. Man darf gespannt sein, ob sich dieses neue Feld der Chemie, insbesondere das der COFs, ähnlich rasant entwickeln wird wie das der MOFs.<sup>[16]</sup> Die Voraussetzungen sind jedenfalls gegeben.

Online veröffentlicht am 4. Dezember 2007

- [1] C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1499–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1431–1434.
- [2] O. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [3] 1995 bis 2000 war die Zahl der Publikationen noch relativ gering (< 15 pro Jahr), seither ist jedoch ein exponentieller Anstieg zu verzeichnen: Im Jahr 2007 sind bisher ca. 490 Arbeiten zum Thema MOFs veröffentlicht worden.
- [4] Übersichtsartikel: a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; b) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, B. L. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330; c) O. M. Yaghi, H. L. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484; d) S. Kaskel in *Handbook of Porous Solids*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1190–1249; e) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288.
- [5] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- [6] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 583.
- [7] a) R. W. Tilford, R. Gemmill, H.-C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296–5301.
- [8] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272.
- [9] a) D. Oron, N. Dudovich, D. Yelin, Y. Silberberg, *Phys. Rev. A* **2002**, *65*, 043408; b) S. H. Lim, A. G. Caster, S. r. Leone, *Phys. Rev. A* **2005**, *72*, 041803.
- [10] a) W. Niu, M. D. Smith, J. J. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16466–16467; b) W. Niu, C. O'Sullivan, B. M. Rambo, M. D. Smith, J. J. Lavigne, *Chem. Commun.* **2005**, 4342–4344.
- [11] Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu, M. D'iorio, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4936–4943.
- [12] a) N. Farfán, H. Höpfl, V. Barba, M. E. Ochoa, R. Santillan, E. Gómez, A. Gutiérrez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 70–81; b) H. Höpfl, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 71–77.
- [13] a) N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Commun.* **2004**, 1158–1159; b) N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2192–2200.
- [14] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8728–8732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574–8578.
- [15] C. Weder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 456–458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 448–450.
- [16] Anmerkung bei der Korrektur: Mittlerweile haben Yaghi et al. COF-6, COF-8 und COF-10 vorgestellt: A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914–12915. Diese Verbindungen lassen sich in ihren physikochemischen Eigenschaften mit den hier vorgestellten COFs vergleichen.