

Mikroporöse Polymere mit einstellbarer Porengröße**

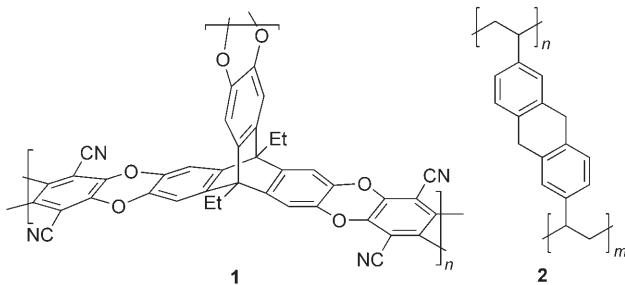
Christoph Weder*

Gas-Adsorption · Hochvernetzte Polymere ·
Mikroporöse Materialien · Polymere Netzwerke ·
Ultramikroporen

Mikroporöse Materialien mit hoher spezifischer innerer Oberfläche und Porengrößen mit molekularen Abmessungen sind von aktuellem Interesse für eine Vielzahl von Anwendungen, z. B. als selektive Membranen oder Molekularsiebe, in Katalysatoren und für photonische Kristalle. Insbesondere der mögliche Einsatz als Speichermedium für Wasserstoff (H_2) hat neue Forschungsaktivitäten angeregt, die die Entwicklung leichtgewichtiger, mikroporöser Materialien mit gezielt einstellbarer Porengröße zum Ziel haben. Die meisten mikroporösen Materialien, die heute in kommerziellen Anwendungen genutzt werden, sind anorganisch; Zeolithe und Aktivkohle sind die wichtigsten Beispiele. Eine attraktive Alternative wären organische Polymere, die sich durch geringe Dichten, gute mechanische Eigenschaften und einfache Verarbeitbarkeit auszeichnen. Darüber hinaus kann ihre chemische Beschaffenheit weitreichend modifiziert werden, wodurch es möglich wird, Oberflächen so maßzuschneidern, dass sie bestimmte Moleküle anziehen oder abweisen. Allerdings stand lange Zeit keine Methode zur Verfügung, um die Porosität und insbesondere die Porengröße von Polymeren gezielt einzustellen. Vor kurzem wurden nun mehrere neue Ansätze zur Lösung dieses Problems vorgestellt. Die damit verbundenen Forschungsaktivitäten haben schnell zur Entwicklung von Materialien geführt, deren spezifische Oberflächen die von Aktivkohlen ($3000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) übertreffen und deren H_2 -Speicherkapazitäten dem vom US-Energieministerium für das Jahr 2010 gesteckten Ziel (6 % w/w bei 77 K/10 bar) nahekommen. Besonders bemerkenswert ist eine jüngste Studie von Cooper und Mitarbeitern, die berichten, dass die Porengröße in amorphen konjugierten Polymerenetzwerken leicht gesteuert werden kann.^[1]

Wegen ihrer hohen Oberflächenenergie weisen mikroporöse Materialien generell eine viel geringere thermodynamische Stabilität auf als kondensierte Phasen. Im Fall von anorganischen Zeolithen ist es möglich, metastabile Netzwerke zu erzeugen, deren hohe Steifigkeit das Kollabieren

einzelner Poren verhindert. Gewöhnlich weisen organische Makromoleküle eine viel höhere molekulare Beweglichkeit auf, was dazu führt, dass sich die meisten Polymere beim Verfestigen zu kompakten, nicht-porösen Materialien verdichten. Allerdings können hohe molekulare Steifigkeit, Sperrigkeit und nicht-planare Architekturen verhindern, dass sich Makromoleküle effizient und kompakt anordnen können, sodass miteinander verbundene Hohlräume entstehen. Budd, McKeown und Mitarbeitern ist es kürzlich gelungen, auf der Grundlage solcher molekularer Strukturen und unter Verwendung einfacher und effizienter Reaktionen zur Bildung von Dioxanen Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs) herzustellen.^[2] Mehrere Vertreter dieser Materialklasse sind in der Zwischenzeit untersucht worden, z. B. das Leiterpolymer **1** (Schema 1). Einzelne dieser einfach zu-



Schema 1. Beispiele der von Budd und McKeown beschriebenen Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs, **1**)^[2] sowie der von Cooper^[3] und Fréchet^[4] untersuchten hochvernetzten Polymere (HCP, **2**).

gänglichen Polymere haben innere Oberflächen von über $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Eine Betrachtung der Porengrößenverteilung solcher Materialien verdeutlicht, dass Poredurchmesser von etwa 0.7 nm oder weniger erreicht werden können. Derart kleine Poren sind insbesondere für die Speicherung von H_2 attraktiv, weil eine hohe Konzentration solcher Ultramikroporen eine maximale Physisorption des kleinen H_2 -Moleküls ermöglicht. Die H_2 -Speicherkapazität einzelner PIMs (2.7 % w/w bei 77 K/10 bar) ist bemerkenswert hoch. Es ist gezeigt worden, dass die Mikroporosität unabhängig vom Verarbeitungsvorgang ist. Dies bestätigt, dass die Eigenschaft intrinsisch und auf die starre Molekularstruktur zurückzuführen ist, welche verhindert, dass Hohlräume komplett ausgefüllt werden.

[*] Prof. Dr. C. Weder

Department of Macromolecular Science and Engineering
and
Department of Chemistry, Case Western Reserve University
2100 Adelbert Rd, Cleveland, OH 44106-7202 (USA)
Fax: (+1) 216-368-4202
E-Mail: christoph.weder@case.edu
Homepage: <http://macromolecules.case.edu/>

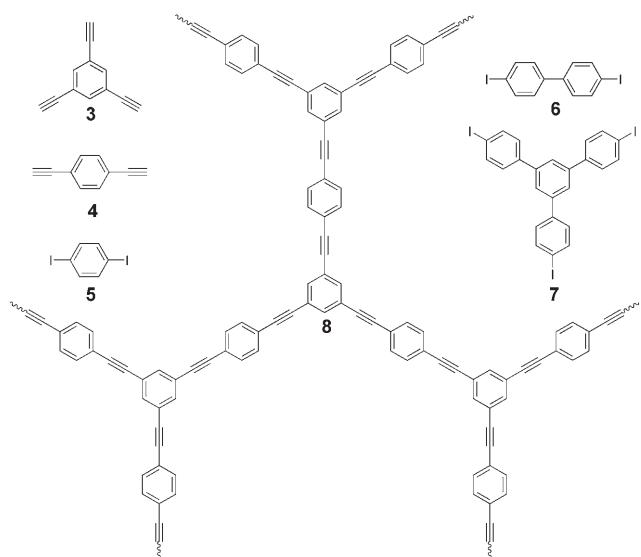
[**] Der Autor dankt der National Science Foundation für Förderung unter Projektnummer DMR-0215342.

Hochvernetzte Polymere (HCPs; hypercrosslinked polymers) sind eine weitere Familie organischer mikroporöser Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche. Die wichtigsten Beispiele sind die Davankov-Harze, die durch Friedel-Crafts-Alkylierung von chlormethyliertem Polystyrol in Lösungsmittel hergestellt werden können (**2**, Schema 1). Die Mikroporosität dieser Polymere ist direkt auf die hohe Steifigkeit des dichten Netzwerks zurückzuführen, die ein Kollabieren der durch das Lösungsmittel gebildeten Poren während des Trocknens verhindert. HCPs werden seit langem in Ionenaustauschharzen und Adsorptionsmitteln kommerziell genutzt – ihre hohe H₂-Speicherkapazität (in der Größenordnung von PIMs) wurde aber erst kürzlich von Cooper^[3] und Fréchet^[4] unabhängig entdeckt. PIMs und HCPs werden unter kinetischer Kontrolle gebildet und sind daher amorph. Ihre Porengrößen sind normalerweise breit verteilt und schwierig zu steuern – so jedenfalls die bisher gängige Meinung –, was es schwierig macht, PIMs und HCPs für Anwendungen zu optimieren, bei denen spezifische Porengrößen wichtig sind, z.B. Adsorption, Stofftrennung und Gasspeicherung.

Ein komplementärer Ansatz zur Entwicklung organischer mikroporöser Materialien mit wohldefinierten Poren beruht auf der Idee, die Architektur anorganischer Zeolithe nachzubilden. Die Entwicklung kristalliner metall-organischer Koordinationspolymere (MOFs; metal-organic frameworks), die unter thermodynamischer Kontrolle gebildet werden, ist ein wesentlicher Schritt in diese Richtung.^[5] Wie im vorhergehenden Highlight beschrieben wurde,^[6] haben Yaghi und Mitarbeiter dieses Konzept vor kurzem auf zwei-^[7a] und dreidimensionale^[7b] kristalline, kovalent gebundene organische Gerüstverbindungen (COFs; covalent-organic frameworks) ausgedehnt. Diese hoch geordneten Materialien haben tatsächlich sehr hohe spezifische Oberflächen (> 4000 m²g⁻¹), und die Größe der (Ultra-)Mikroporen ist gut kontrollierbar. Allerdings erfordert die Synthese solcher Materialien ein äußerst sorgfältiges Moleküldesign.

Cooper und Mitarbeiter haben kürzlich die Synthese konjugierter mikroporöser Poly(arylenethinylen)^[8](PAE)-Netzwerke beschrieben, die unter kinetischer Kontrolle gebildet werden und deshalb keine weitreichende Ordnung aufweisen.^[1] Trotzdem scheint ihre Porengröße gut definiert und gezielt einstellbar zu sein. Dies stellt zum einen die Auffassung in Frage, dass Ordnung eine Voraussetzung für wohldefinierte Porengröße sei, und zum anderen könnten diese neuen Materialien die speziellen Vorteile der PIMs (einfache Synthese, hohe chemische Stabilität) mit denen der COFs (Kontrolle über die Porengröße) vereinen. Eine Reihe konjugierter PAE-Netzwerke wurde durch die Pd-katalysierte Sonogashira-Hagihara-Reaktion von di- und trifunktionellen Arylenethinylenen (**3**, **4**) mit Arylhalogeniden (**5–7**, Schema 2) synthetisiert.^[9]

Die Netzwerke (z.B. **8**) wurden durch die Verknüpfung von 1,3,5-substituierten Benzol-Knotenpunkten mit starren Phenylbenzeneinheiten-Verstrebungen hergestellt. Die Länge der Streben wurde über die Zahl der Phenyleneinheiten (eins bis drei) variiert. Die Mikroporosität der so hergestellten PAE-Netzwerke wurde durch Stickstoff-Sorptionsmessungen bestätigt. Überraschenderweise zeigen diese Messungen, dass



Schema 2. Die von Cooper und Mitarbeitern für die Synthese mikroporöser PAE-Netzwerke verwendeten Monomere **3–7** und ein Segment des durch Polymerisation von **3** und **5** hergestellten Polymers **8**.^[1]

die N₂-Sorptionsisotherme, die innere Oberfläche (830 m²g⁻¹) und die Porengrößenverteilung eines durch Umsetzung der Monomere **3** und **5** hergestellten PAE mit den Werten eines von Yaghi et al. beschriebenen, zweidimensionalen COF vergleichbar sind.^[7a] Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass der Anteil der Ultramikroporen abnimmt, wenn die Strebenlänge erhöht wird. Diese Daten machen deutlich, dass die neuen PAE-Netzwerke, obwohl völlig amorph, viele Merkmale kristalliner COFs aufweisen.

Um das Verhalten der neuen Polymere zu erklären, haben Cooper und Mitarbeiter eine Reihe von Strukturmodellen untersucht. Atomistische Simulationen weisen darauf hin,

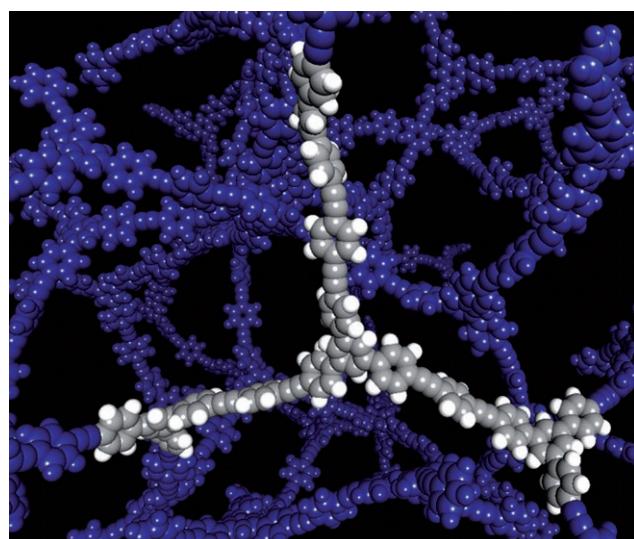


Abbildung 1. Knoten-Streben-Topologie eines simulierten, aus **4** und **7** gebildeten Netzwerksegments. Hervorgehoben ist ein 1,3,5-substituierter Benzol-Knoten, der durch drei starre Streben mit drei weiteren Knoten verbunden ist.^[1]

dass die dreidimensionale Beschaffenheit dieser PAEs auf eine Kombination mehrerer Effekte zurückzuführen ist. Erstens brechen die Streben aus der durch den Benzol-Knotenpunkt gebildeten Ebene aus, zweitens verbiegen sich die Streben selbst und drittens weichen die Diederwinkel zwischen den Streben direkt verknüpfter Knotenpunkte vom 120°-Winkel ab, der eigentlich von der *meta*-Substitution des Benzolrings erwartet wird (Abbildung 1).

Die Beobachtung, dass Ordnung keine Voraussetzung für die Kontrolle der Mikroporosität organischer Netzwerke ist, ist ein wichtiger Schritt für die weitere Entwicklung solcher Materialien. Die von Cooper und Mitarbeitern untersuchten PAE-Netzwerke schlagen eine Brücke zwischen COFs auf der einen und PIMs und HCPs auf der anderen Seite. Die Daten legen nahe, dass die Unterschiede zwischen diesen Materialklassen nicht von so fundamentaler Natur sind, wie bisher angenommen. Es ist unklar, in welchem Ausmaß die Porengrößenverteilung in ungeordneten Polymernetzwerken verengt werden kann, aber es scheint wahrscheinlich, dass die hier beschriebenen Arbeiten den Beginn wichtiger Entwicklungen hin zu Materialien mit kontrollierbaren Porenabmessungen bilden.

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2007

-
- [1] 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.
-

- [2] a) N. B. McKeown, B. Ghanem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1836–1839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1804–1807; b) B. Ghanem, K. J. Msayib, N. B. McKeown, K. D. M. Harris, Z. Pan, P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, D. Book, A. Walton, *Chem. Commun.* **2007**, 67–69; c) N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 995–1002.
- [3] a) J. Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2006**, 2670–2672; b) C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, H. Niu, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, N. L. Campbell, R. Kirk, E. Stöckel, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2034–2048.
- [4] J. Germain, J. Hradil, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4430–4435.
- [5] a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472; b) A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494–3495; c) H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3197–3204.
- [6] M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445–447.
- [7] a) A. P. Coté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170; b) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Coté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272.
- [8] G. Voskerician, C. Weder, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 209–248.
- [9] a) E. Hittinger, A. Kokil, C. Weder, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1844–1847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1808–1811; b) J. D. Mendez, M. Schröter, C. Weder, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1625–1636.