

Ionothemalsynthese von porösen kovalenten Triazin-Polymerenetzwerken**

Pierre Kuhn,* Markus Antonietti und Arne Thomas*

Die Synthese neuer poröser Architekturen mit maßgeschneiderten Funktionalitäten durch Selbstorganisation molekularer Bausteine ist ein wichtiges Forschungsziel in den Materialwissenschaften.^[1] Um dabei den Einsatz eines strukturbestimmenden Templaats zu umgehen, sollte ein solcher molekularer Baustein bereits die Strukturinformationen zur Erzeugung eines Netzwerks mir geordneter und homogener Porosität enthalten.

Anders als bei anorganischen Materialien wurden bisher nur wenige organische Polymere beschrieben, die eine permanente Mikroporosität aufweisen. Dies ist vor allem durch die „Weichheit“ organischer Materialien bedingt; durch Kapillardruck und hohe Oberflächenenergien werden kleine Poren durch einfache Deformationen des Netzwerks geschlossen.^[2,3] Folglich ist die Synthese mikroporöser organischer Materialien keine einfache Aufgabe. Ein Ansatz, den Zusammenfall der Porosität zu verhindern, besteht in der Vernetzung der Polymere. Die so erzeugten Polymerenetzwerke sind härter und weniger flexibel, und es wurde gezeigt, dass sie in der Lage sind, Mikroporen aufrechtzuerhalten. Beispiele mikroporöser Polymerenetzwerke sind hypervernetzte Harze von Polystyrol^[4] oder Polytriarylcarbinol^[5] und jüngst Polyaniline^[6] oder Polyarylenethiylene.^[7,8] Ein anderer Ansatz ist die Einführung sperriger oder gewundener molekularer Einheiten in ansonsten steife, lineare Polymerketten, sodass eine räumlich schlechtere Packung der Ketten resultiert. Diese Methode ermöglicht die Herstellung von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität (PIM).^[9,10]

Abgesehen von den Schwierigkeiten, die mit der Einführung großer Oberflächen in Polymere einhergehen, gestaltet sich die Synthese organischer Materialien, die dazu noch eine periodische Porosität aufweisen, als äußerst komplex. Die Synthese einer solchen kovalent gebundenen, geordneten organischen Struktur muss dabei auf reversiblen und selbstoptimierenden Polymerisationen unter thermodynamischer statt kinetischer Kontrolle aufbauen. Jüngst haben Côte, Yaghi et al. gezeigt, dass die Synthese kristalliner kovalenter Netzwerke durch die hochgradig dynamische Kon-

densationsreaktion von Borsäuren möglich ist. Dabei konnten kristalline und hochporöse 2D- und auch 3D-Netzwerke mit hohen Oberflächen erhalten werden.^[11–13]

Hier berichten wir über eine vielversprechende neue Klasse von Hochleistungspolymerenetzwerken, die geordnete und ungeordnete Porosität aufweisen können und die aus einfachen aromatischen Nitrilen gebildet werden (Abbildung 1a). Auf Triazin-Verknüpfungen basierende Materialien hoher Porosität und Oberfläche konnten daraus durch dynamische Trimerisierung unter Ionothemalbedingungen,^[14] hier in geschmolzenem Zinkchlorid bei hohen Temperaturen, erhalten werden. Diese Materialien sind in ihrer Struktur und ihren Eigenschaften mit metall-organischen Netzwerken (MOFs) oder den kovalenten Boroxidnetzwerken (COF) vergleichbar.^[11,12]

Geschmolzenes $ZnCl_2$ erfüllt bei $400^\circ C$ alle Voraussetzungen, um solche porösen Polytriazin-Netzwerke zu erzeugen: Erstens sind Nitrile in dieser ionischen Schmelze aufgrund von starken Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen sehr gut löslich; so bilden alle hier beschriebenen Monomere klare Lösungen in der Schmelze. Zweitens ist $ZnCl_2$ ein guter Katalysator der Trimerisierungsreaktion, die bei diesen Temperaturen hinreichend reversibel ist. Die meisten aromatischen und heterocyclischen Nitrile sind dabei temperaturstabile Verbindungen, die sich oft erst bei Temperaturen weit jenseits von $400^\circ C$ zersetzen, meist über C-H-Bindungsspaltung unter Verlust von Wasserstoff.^[15]

Die Polymere wurden durch Aufheizen eines Gemisches des Nitrils und $ZnCl_2$ in Quarzampullen bei $400^\circ C$ synthetisiert (siehe die Hintergrundinformationen). Die Ausbeuten dieser Reaktionen waren in der Regel annähernd quantitativ. Abbildung 1b zeigt die Entstehung eines Polytriazin-Netzwerks durch die Trimerisierung von 1,4-Dicyanbenzol. Der Verlauf der Trimerisierung kann durch FT-IR-Messungen der Produkte nach unterschiedlichen Reaktionszeiten und Temperaturen verfolgt werden (Abbildung 1c). Zum einen weist das Verschwinden der ansonst intensiven Carbonitrilbande bei 2218 cm^{-1} auf die erfolgreiche Trimerisierung hin. Zum anderen erscheint eine starke Absorptionsbande bei 1352 cm^{-1} , die die Bildung des Triazinrings anzeigen.^[16] Reaktionstemperaturen unter $350^\circ C$ ergeben auch nach 2 Tagen Umsetzung weitestgehend lösliche Produkte. Eine ebenso unvollständige Polymerisation wird auch bei höheren Temperaturen, aber kürzeren Reaktionszeiten beobachtet (z.B. $400^\circ C/10\text{ h}$). Bei Reaktionsbedingungen von $400^\circ C$ und 40 h hingegen beweisen die FT-IR-Messungen einen nahezu vollständigen Umsatz. Die Elementaranalyse zeigt im Verlauf der Synthese konstante Mengen von C, H und N an, wie für einen derartigen Reaktionsmechanismus erwartet werden kann.

[*] Dr. P. Kuhn, Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. A. Thomas
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Wissenschaftspark Golm, 14424 Potsdam (Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9502
E-Mail: kuhn@mpikg.mpg.de
thomas@mpikg.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom ENERCHEM-Netzwerk der Max-Planck-Gesellschaft unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

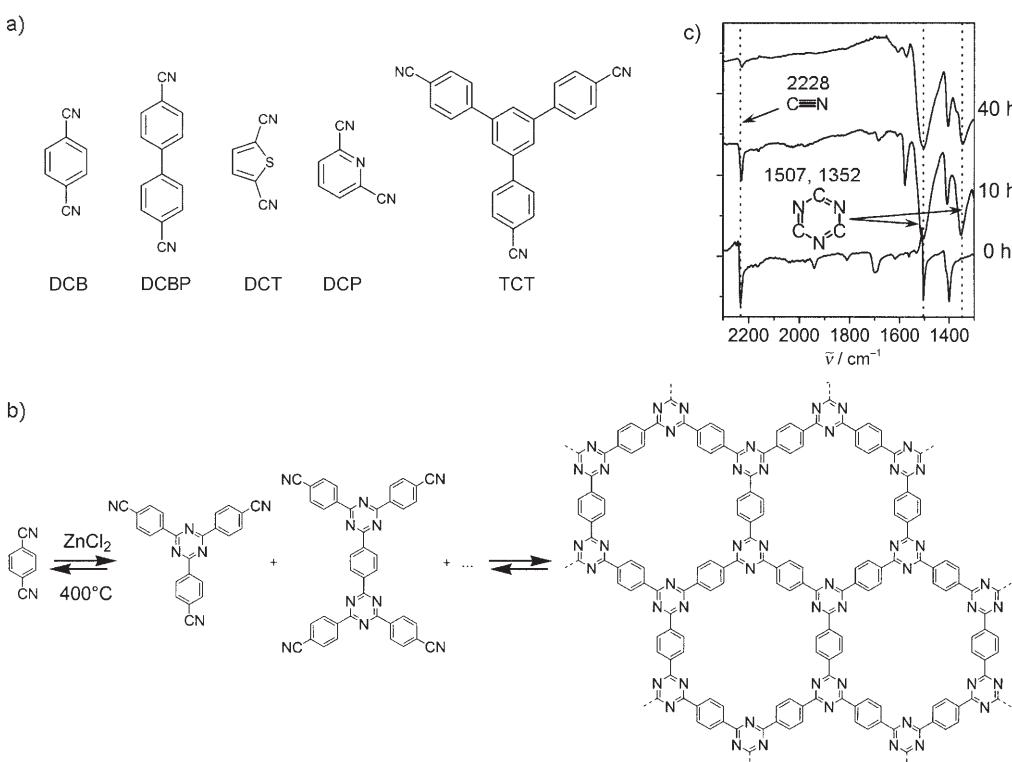


Abbildung 1. a) Nitril-Monomere, die für die Ionothermal-Synthese der Polytriazin-Netzwerke verwendet wurden. b) Trimerisierung von Dicyanbenzol in geschmolzenem ZnCl_2 zu Tri- und Oligomeren und weiter zu einem kovalenten Triazin-Netzwerk (CTF-1). c) FT-IR-Spektren von Produkten während des Kondensationsprozesses; gezeigt sind die Transmissionsspektren der Ausgangsverbindung (0 h) und der Produkte nach 10 h und 40 h Reaktionszeit. Charakteristische Absorptionsbanden der Carbonitrit- und Traizingruppen sind hervorgehoben.

Unabhängig vom verwendeten Monomer erhält man nach der Reaktion schwarze monolithische Materialien (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Zur gründlichen Entfernung des Metallsalzes wurden die Proben zuerst zu Pulvern gemahlen und anschließend mit einer verdünnten HCl -Lösung gewaschen. Thermogravimetrie (TGA) zeigt, dass maximal 5 Gew.% restliches ZnCl_2 am Material bindet.

Die Polymerisation von 1,4-Dicyanbenzol in Gegenwart eines molaren Äquivalents ZnCl_2 ergab ein Polymer-Netzwerk, das intensive Reflexe im XRD-Profil aufweist (Abbildung 2a). Diese können durch die Entstehung eines kristallinen organischen Triazin-Netzwerks, CTF-1, mit hexagonal gepackten Poren erklärt werden (Abbildungen 1b und 2b). Neben dem intensiven (100)-Peak bei niedrigem Winkel und zwei weiteren Peaks, die den (110)- und (200)-Reflexen zugeordnet werden können, zeigt der Peak bei 26.1° einen Schichtabstand (001) von 3.4 \AA an.

Die vorgeschlagene Schichtstruktur des CTF-1 ist vergleichbar mit der eines kovalent-organischen Boroxid-Netzwerks (COF-1), das von Cote et al. synthetisiert wurde.^[11] Ein Vergleich des COF-1 mit CTF-1 zeigt auch, dass beide Materialien

isoelektronisch sind, und tatsächlich hat ein aufgereinigtes COF-1 ein ähnliches XRD-Profil wie das CTF-1. Mit Mesitylen versetztes COF-1 hat der Literatur zufolge eine ABA-Schichtstruktur, die sich jedoch nach Entfernung des Gastmoleküls in die gezeigte AAA-Schichtstruktur umwandelt.

Für das vorliegende CTF-1 wurde eine Geometrieeoptimierung eines Ausschnitts der Schichten durchgeführt (MS

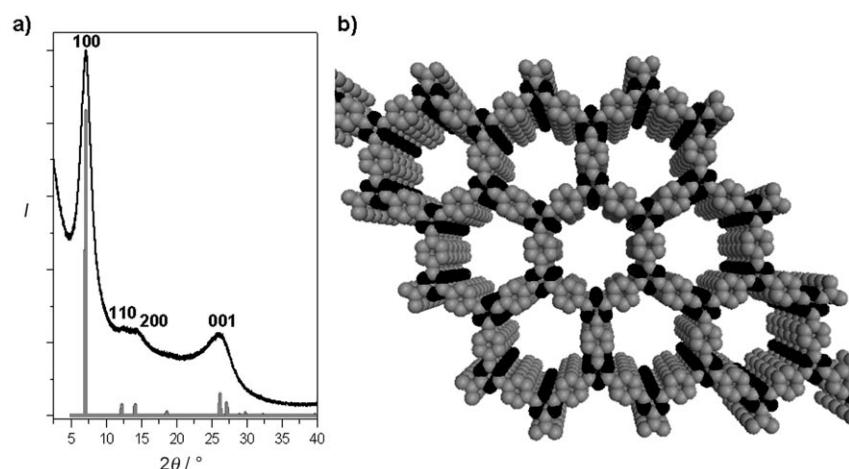


Abbildung 2. a) PXRD-Profil von CTF-1 (schwarz) und einer optimierten, mit Molecular Modeling berechneten Schichtstruktur (senkrechte Stapelung AAA...) von CTF-1 (grau). b) Struktur von CTF-1 (grau C, schwarz N; ohne Wasserstoffatome).

Tabelle 1: Oberflächen und Porenvolumen aromatischer Carbonitrile, die in $ZnCl_2$ -Schmelze trimerisiert wurden.

Monomer	Monomer/ $ZnCl_2$	Oberfläche ^[a] [$m^2 g^{-1}$]	Porenvolumen ^[b] [$cm^3 g^{-1}$]
DCB	1.0	791	0.40
DCB	0.1	1123	0.58
DCBP	0.1	2475	2.44
DCT	0.1	584	0.29
DCP	0.1	730	0.36
TCT	0.033	975	0.66

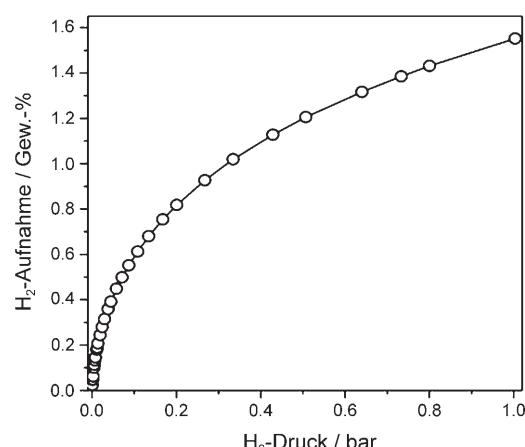
[a] Gemäß der BET-Gleichung über einen Bereich des relativen Drucks wie in Lit. [17] beschrieben. [b] Errechnet bei $P/P_0 = 0.99$.

Modeling 3.1). Mithilfe der errechneten Periodizitäten (z.B. der Abstand der Wände) wurde eine hexagonale Elementarzelle mit $a = b = 14.574 \text{ \AA}$ und einem Schichtabstand entsprechend dem Wert des (001)-Peaks ($c = 3.4 \text{ \AA}$) erstellt. Eine Schichtstruktur mit $P6/mmm$ -Symmetrie, bei der die Atome einer jeden Schicht über ihren Analogen der nächsten Schicht liegen, ergab ein Profil mit guter Übereinstimmung zu den experimentellen Werten (Abbildung 2a). Die postulierte Struktur des CTF-1 aus der beschriebenen Geometrieeoptimierung ist in Abbildung 2b gezeigt. Die Verbreiterung der Beugungssignale weist auf eine begrenzte Fernordnung hin.

Stickstoffsorptionsmessungen ergaben, dass CTF-1 eine Oberfläche von $791 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei einem Porenvolumen von $0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufweist (nahe den für COF-1 ermittelten Werten von $711 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $0.32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).^[11] Aus der mit nichtlokaler DFT (NLDFD) bestimmten Porengrößenverteilung lässt sich eine Porengröße von 1.2 nm ableiten, in Übereinstimmung mit der Porengröße, die für das optimierte CTF-1-Modell ermittelt wurde.

Werden größere Mengen $ZnCl_2$ im Reaktionsgemisch verwendet, so erhält man zwar immer noch poröse, nun jedoch amorphe Materialien. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, haben diese Materialien sogar eine größere Oberfläche, was auf die niedrigere Gesamtdichte der amorphen gegenüber kristallinen Materialien zurückzuführen sein könnte.

Monomere höheren Molekulargewichts (z.B. DCBP) ergeben bei der Umsetzung Monomer + $ZnCl_2$ im molaren Verhältnis 1:1 keine porösen Materialien. Es ist wahrscheinlich, dass bei diesen Reaktionsmischungen die vergleichsweise niedrige Masse an $ZnCl_2$ nicht ausreicht, um das Monomer und die gebildeten Oligomere vollständig aufzulösen. Um die Reaktionsprodukte der Nitrile höheren Molekulargewichts zu vergleichen, wurde daher ein höherer molarer $ZnCl_2$ -Anteil eingesetzt (Monomer/ $ZnCl_2 = 0.1$). Die Oberflächen und Porenvolumen aller Netzwerke, die unter vergleichbaren Bedingungen polymerisiert wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Dass hier ausschließlich nicht-periodische Porositäten beobachtet werden, kann durch die Struktur der Monomere erklärt werden. DCBP und TCT sind nicht planar, weil sich ein Benzolring des Biphenyls aus der Ebene herausdreht; in DCT und DCP stehen die Nitrilgruppen nicht linear zueinander. Planare Schichten, wie sie aus DCB gebildet werden, können mit diesen Monomeren deswegen nicht entstehen. Dennoch zeigen die Materialien sehr hohe Oberflächen und Porositäten. Besonders bemerkens-

**Abbildung 3.** Wasserstoffadsorption des DCBP-Polymer bei 77 K.

wert ist das aus DCBP gebildete Netzwerk, das eine Oberfläche von $2475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $2.44 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufweist (Tabelle 1).

Interessanterweise wurde beim DCBP-Material auch ein großer Anteil Mesoporen (d.h. $> 2 \text{ nm}$) gemessen (siehe Hintergrundinformationen; die relativen Beiträge des Mesoporenvolumens und der Oberfläche betragen ca. $1.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bzw. $1530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Verglichen mit den anderen Polymeren zeigt die Elementaranalyse des DCBP-Netzwerks einen relativ niedrigen Stickstoffanteil, was nur durch eine merkliche Abspaltung von Triazineinheiten erklärt werden kann. Möglicherweise führte diese Abspaltung einzelner Triazineinheiten zur Entstehung größerer Mesoporen ($\approx 4 \text{ nm}$, siehe Hintergrundinformationen).

Das ionische Lösungsmittel kann leicht entfernt werden, wie TGA-Messungen belegen (restliche Zinksalzanteile unter 5 Gew.-%). Diese Messungen bestätigen auch, dass es sich bei den resultierenden Materialien tatsächlich um organische kovalente Polymernetzwerke und nicht etwa um metall-organische Netzwerke handelt.

Mikroporöse Polymere werden aufgrund ihrer geringen Dichte als mögliche Wasserstoffspeicher betrachtet.^[18–20] Um das Potenzial der hier beschriebenen Materialien für diese Anwendung abzuschätzen, wurden am DCBP-Netzwerk, das die höchste Oberfläche aufweist, Wasserstoffsorptionsmessungen bei niedrigen Drücken ausgeführt (Abbildung 3). Das Polymernetzwerk adsorbiert 1.55 Gew.-% H_2 bei 1.00 bar und 77 K. Mit diesem Wert kann es sich mit den meisten MOFs, mikroporösen Kohlenstoffen oder Zeolithen messen^[21] und bietet zugleich hohe Temperaturstabilität, chemische und mechanische Beständigkeit sowie die Formbarkeit eines wärmehärtenden Polymerwerkstoffs auf. Speziell der letzte Punkt – zusammen mit der Möglichkeit, die Funktionalität der Porenwände zu variieren –, macht das vorgestellte Triazin-Netzwerk zu einem vielversprechenden Material für Anwendungen in der Gasspeicherung, der Sensorik, als Sorptionsmaterial und als Katalysatorträger.

Eingegangen am 13. Dezember 2007
Online veröffentlicht am 10. März 2008

Stichwörter: Ionothermalpolymerisation ·

Kristalline organische Netzwerke · Poröse Polymere · Triazin · Trimerisierungen

-
- [1] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813–821.
 - [2] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1299–1304.
 - [3] A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738–755.
 - [4] M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 768–779.
 - [5] C. Urban, E. F. McCord, O. W. Webster, L. Abrams, H. W. Long, H. Gaede, P. Tang, A. Pines, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1325–1332.
 - [6] J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4989–4997.
 - [7] 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.
 - [8] C. Weder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 456–458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 448–450.
 - [9] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675–683.
 - [10] J. Weber, Q. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1871–1876.
 - [11] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
 - [12] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272.
 - [13] M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445–447.
 - [14] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012–1016.
 - [15] I. B. Johns, J. O. Smith, E. A. McElhill, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1962**, *1*, 277–281.
 - [16] G. Manecke, D. Woehrle, *Makromol. Chem.* **1968**, *120*, 176–191.
 - [17] K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552–8556.
 - [18] P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, K. Mahmood, N. B. McKeown, B. Ghanem, K. Msayib, D. Book, A. Walton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1802–1808.
 - [19] J. Germain, J. Hradil, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4430–4435.
 - [20] C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, H. J. Niu, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, N. L. Campbell, R. Kirk, E. Stockel, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2034–2048.
 - [21] M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2643–2653.