

Postsynthetische kovalente Modifizierung von metall-organischen Gerüsten (MOFs)

Yu-Fei Song und Leroy Cronin*

Festkörperreaktionen · Metall-organische Gerüste ·
Organisch-anorganische Hybridverbindungen ·
Poröse Materialien

In der Festkörperchemie ist man heute in der Lage, poröse anorganische Materialien, z. B. Zeolithe und andere rein anorganische Netzwerke bis hin zu Systemen aus komplexen anorganischen Koordinationsclustern und metall-organischen Koordinationsverbindungen, gezielt zu entwerfen, herzustellen und zu modellieren.^[1] Dies hat dazu geführt, dass sich der grundlegende Forschungsansatz auf diesem Gebiet von der Materialentdeckung hin zu einem gezielten Materialentwurf verschoben hat. Insbesondere gilt dies für die metall-organischen Materialien^[2] (MOMs, z. B. metall-organische Polyeder (MOPs), metall-organische Gerüste (MOFs) oder Koordinationspolymere), die in großer Vielfalt synthetisiert und für Anwendungen etwa in der Gasspeicherung,^[3] im Ionenaustausch,^[4] in der Katalyse,^[5] für magnetische Materialien,^[6] zur Stofftrennung^[7] und für nichtlinear-optische Materialien^[8] vorgeschlagen wurden.

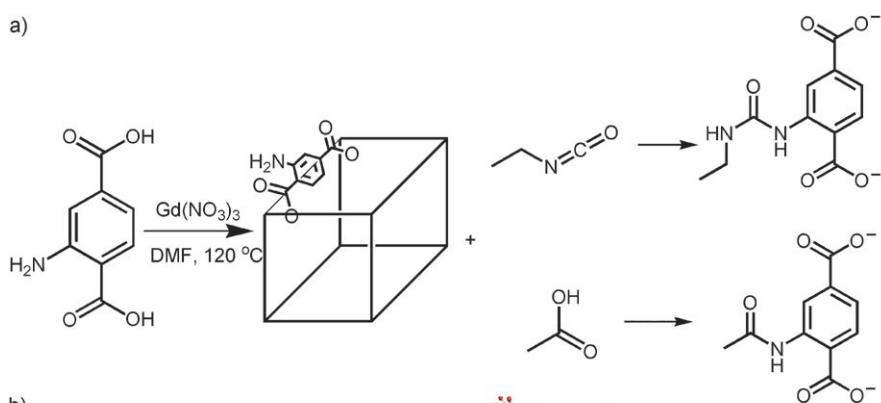
Zwei Vorgehensweisen stehen für die Synthese poröser Materialien hauptsächlich zur Verfügung: Die Templatmethode^[9] und der Aufbau von metall-organischen Netzwerken aus molekularen Baueinheiten (MBBs). Bei der Templatmethode werden entweder „weiche“ Template wie Triblockcopolymere und Tenside oder „harte“ Template wie poröses Aluminiumoxid und poröses Siliciumdioxid genutzt, um die Bildung der Porenstruktur zu dirigieren. Die andere Methode ist ebenfalls gut dokumentiert und war in der Praxis außerordentlich erfolgreich.^[10] Die Verwendung von strukturdirigierenden Liganden in MOFs ermöglicht einen systematischen Entwurf sowohl der Netzwerkstruktur als auch der Eigenschaften, Struktur und Oberfläche der Poren. Zum Beispiel wurden Hochdurchsatz-Methoden genutzt, um eine tragfähige Synthese eines zeolithischen Imidazolgerüsts (ZIF) zu entwickeln.^[11] Ein anderes Beispiel ist die Sekundärspillover-Technik, bei der mithilfe eines Katalysators, der Diwasserstoff im Innern einer Gerüststruktur dissoziieren kann, deutlich erhöhte Wasserstoffspeicherkapazitäten erzielt werden.^[12]

Ein wichtiges und zugleich auch anspruchsvolles Ziel ist die Entwicklung von MOFs mit funktionalisierten Poren. Die Fähigkeit, wohldefinierte Strukturen mit funktionalisierten Poren oder Hohlräumen herzustellen, öffnet den Zugang zum gezielten Entwurf von hybriden funktionellen Materialien (d. h. mit mehreren Funktionalitäten innerhalb der Porenstruktur), für die Anwendungen in der Katalyse,^[5] als Sensoren und als multifunktionelle Materialien in Aussicht stehen.^[13] Der entscheidende Punkt bei der Entwicklung funktioneller MOFs besteht darin, die Struktur gezielt aufzubauen, ohne dass störende Effekte der „funktionellen“ Bestandteile hineinspielen. Zwei mögliche Ansätze hierfür sind: 1) die Selbstorganisation des MOF aus bereits funktionalisierten Baueinheiten und 2) die postsynthetische Modifizierung des MOF nach der Selbstorganisation nichtfunktionalisierter Baueinheiten.

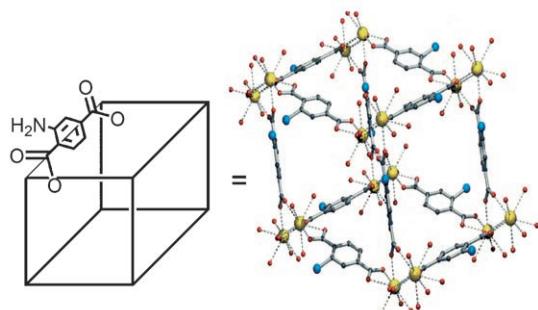
Die postsynthetische kovalente Modifizierung innerhalb der Poren eines MOF wurde kürzlich von Gamez et al. beschrieben.^[14] Hierzu wurden Aminogruppen innerhalb der Poren mit anderen organischen Molekülen unter Bildung kovalenter Bindungen umgesetzt, ohne dass die ursprüngliche Gerüststruktur verändert wurde. Entscheidend war die sorgfältige Auswahl des organischen Linkers, der den Aufbau von geeigneten molekularen Baueinheiten ermöglichte, die zu Zeolith-artigen metall-organischen Gerüsten (ZMOFs) mit gewünschter Funktionalität kombiniert wurden. Beim Linker handelte es sich um 2-Amino-1,4-benzoldicarbonsäure (N-H₂BDC), die bereits Yaghi und Mitarbeiter zum Aufbau neuartiger isoretikulärer MOFs genutzt hatten.^[3c] Die Reaktion dieses Liganden mit Gadolinium(III)-nitrat bei 120°C in DMF führte zu einer zweikernigen Gadolinium(III)-Verbindung, in der jedes Gadolinium(III)-Ion über vier verbrückende Carboxylateinheiten (von vier Liganden stammend) mit einem anderen Metallzentrum verknüpft ist (Schema 1). Acht Digadolinium-Baueinheiten bilden einen Würfel in der Kristallstruktur. Die Würfel sind weiter zu einem kontinuierlichen dreidimensionalen oktaedrischen Netzwerk verknüpft, das poröse Kanäle aufweist. Interessant ist, dass sich die Aminogruppen nicht an der Koordination des zweikernigen Gd₂O₇-Clusters (der dem von Yaghi et al. beschriebenen tetraedrischen Zn₄O-Cluster ähnelt) beteiligen^[3c] und somit für eine postsynthetische Umsetzung zur Verfügung stehen.

[*] Dr. Y.-F. Song, Prof. Dr. L. Cronin
WestChem, Department of Chemistry
The University of Glasgow, G12 8QQ, Glasgow (Großbritannien)
Fax: (+44) 141-330-4888
E-Mail: l.cronin@chem.gla.ac.uk
Homepage: <http://www.chem.gla.ac.uk/staff/lee/>

a)



b)

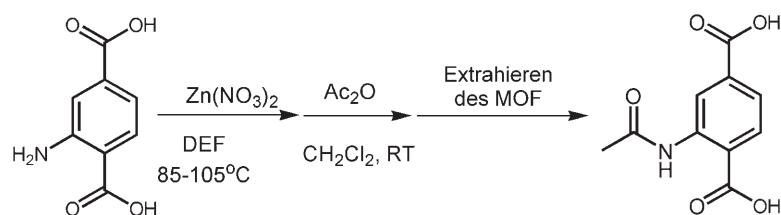


Schema 1. a) Postsynthetische Modifizierung eines Gadolinium-(N-H₂BDC)-MOF nach Gamez et al.: a) mit Ethylisocyanat (oben) und mit Essigsäure (unten). b) Struktur und schematische Darstellung des MOF. Gd gelb, N blau, O rot, C grau.^[14]

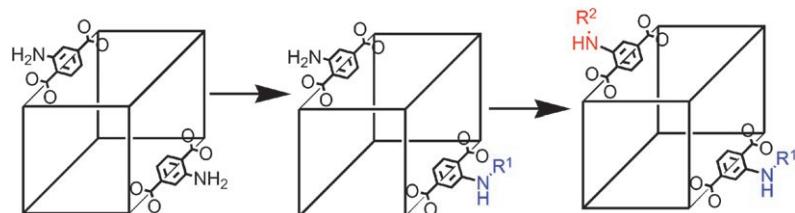
Zur postsynthetischen Umwandlung der Aminogruppen wurde Ethylisocyanat eingesetzt. Die Reaktion verläuft als eine topotaktische Kristall-zu-Kristall-Umwandlung (Schema 1). Eine weitere Reaktion wurde mit Essigsäure ausgeführt, wodurch eine Amidgruppe in die MOF-Struktur eingeführt wird. Auch diese funktionelle Gruppe konnte kris-tallographisch beobachtet werden. Damit ist belegt, dass dieser Ansatz geeignet ist, um durch kovalente Kupplung einer organischen Komponente an die MOF-Struktur neue MOFs mit anderen Eigenschaften, aber unveränderter Gerüststruktur zu erzeugen. Die Methode ist experimentell einfach, vielseitig und leistungsfähig und ermöglicht die systematische Modifizierung der Hohlräume poröser MOFs. Es sollte nun gelingen, eine ganze Reihe von isostrukturrellen MOFs mit einer Bandbreite chemischer Funktionalitäten zu entwerfen, die ganz andere chemische und physikalische Eigen-schaften haben als die ursprünglichen MOFs.

Es ist darauf hinzuweisen, dass eine chemische Modifizierung von MOFs innerhalb der Poren erstmals im Jahr 2000 durch Kim et al. beschrieben wurde.^[5a] Hierbei wurde eine N-Alkylierung der Pyridylgruppen in MOFs vorgenommen, indem eine Suspension von kristallinem porösem MOF-Material bei Raumtemperatur mit einem Überschuss Iodmethan umgesetzt wurde. Die Porengröße wurde durch die N-Alkylierung der Pyridylgruppen ebenfalls verändert, und das Porenvolumen des

MOF schrumpfte um 14%. Das I₃⁻-Anion kann durch andere Anionen reversibel ausgetauscht werden. Die Gegenwart der Pyridylgruppe in den Kanälen verleiht dem Material interessante Perspektiven für katalytische Anwendungen. 2007 beschrieben Wang und Cohen^[15] ebenfalls die postsynthetische Modifizierung eines MOF, des isoretikulären IRMOF-3.^[3c] Eine Reihe von analytischen Methoden (Röntgenpulverbeugung und spektroskopische Techniken) wurde eingesetzt, um die direkte kovalente Funktionalisierung nachzuweisen (Schema 2). Wang und Cohen haben in jüngster Zeit weitere Fortschritte erzielt,^[16] die zu einer postsynthetischen Tandemmodifizierung von MOFs mit reaktiven funktionellen Gruppen geführt haben. Beide Modifizierungsmethoden waren hoch effizient und boten einen zielgerichteten Ansatz zur Funktionalisierung der MOFs. Die Ergebnisse belegen, dass auch mehrere postsynthetische Reaktionen ausgeführt werden können, wodurch sich unterschiedliche funktionelle Gruppen in eine MOF-Struktur einführen lassen (Schema 3). Das Konzept könnte auf beliebige funktionelle Gruppen enthaltende MOFs von ausreichender Porosität und Stabilität angewendet werden.



Schema 2. Postsynthetische Modifizierung von IRMOF-3 durch Wang und Cohen. Nach Bildung des MOF wurde das Gerüst durch Essigsäureanhydrid (Ac₂O) modifiziert und das MOF anschließend extrahiert, um die modifizierte organische Gruppierung für die Charakterisierung freizulegen. DEF = Diethylformamid.^[15]



Schema 3. Tandemmodifizierung eines MOF mit zwei unterschiedlichen Gruppen R¹ und R² nach Wang und Cohen.^[16]

Zusammengefasst haben jüngste Arbeiten gezeigt, dass MOFs unter milden Bedingungen postsynthetisch modifiziert werden können. Die Methode kann neue MOFs mit interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften, über die die ursprünglichen Materialien nicht verfügen, zugänglich machen. Durch „Programmieren“ der Hohlräumarchitekturen kann es gelingen, spezifische Wechselwirkungen von MOFs mit Gastmolekülen vorzugeben, was z.B. zur Speicherung von Wasserstoff genutzt werden könnte. Angesichts der vielen MOFs, die in der Literatur beschrieben wurden, und der riesigen Zahl an geeigneten organischen Reaktionen ergeben sich enorme Perspektiven für die systematische postsynthetische Modifizierung von MOFs als eine allgemeine Methode zur Entwicklung von gezielt funktionalisierten porösen Materialien, die z.B. als Sensoren, spezifische Reaktionsumgebungen („Nanoreaktoren“) und responsive Systeme genutzt werden können. Eine andere Art von postsynthetischer Umwandlung, die in diesem Zusammenhang zu erwähnen ist und weitere Perspektiven zulässt, ist der Aufbau von kontinuierlichen Festkörpern, die reversible Substitutionsreaktionen eingehen können.^[17] Die nächste Herausforderung wird sein, funktionelle Materialien auf der Basis dieser derivatisierten MOFs zu entwickeln und MOFs herzustellen, an denen unterschiedliche gezielte Modifizierungen innerhalb ein und derselben Gerüststruktur vorgenommen werden können, um so komplexe und hoch funktionelle Materialien zu erzeugen.

Online veröffentlicht am 19. Mai 2008

[1] D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. J. Hutchings, *Nature* **1996**, 382, 604.

[2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.

[3] a) S.-i. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2081; b) B. Kesanli, Y. Cui, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 72; c) M. Eddaoudi, J. Kim, V. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469; d) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 300, 1127.

[4] K. S. Min, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6834.

[5] a) J. S. Seo, D. Wand, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, 404, 982; b) L. Pan, H. Liu, X. Lei, X. Huang, D. H. Olson, N. J. Turro, J. Li, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 542; c) B. Kesanli, W. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 305; d) C. D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8940; e) C. D. Wu, W. Lin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1075.

[6] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 647.

[7] B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1390.

[8] S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K. P. Lillerud, M. Bjørgen, A. Zecchina, *Chem. Commun.* **2004**, 2300.

[9] a) X. Y. Lai, X. T. Li, W. C. Geng, J. C. Tu, J. X. Li, S. L. Qiu, S. L, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 738; b) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216; c) S. M. Abubakar, J. C. Lee, D. M. Marcus, J. O. Ehresmann, J. F. Haw, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 14598; d) J. F. Haw, D. M. Marcus, *Top. Catal.* **2005**, 34, 41.

[10] a) Y. Liu, V. Ch. Kravtsov, D. A. Beauchamp, J. F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7266; b) D. F. Sava, V. Ch. Kravtsov, F. Nouar, L. Wojtas, J. F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3768; c) X. C. Huang, Y. Y. Lin, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1557; d) K. S. Park, Z. Ni, A. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 10186.

[11] R. Ranerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, 319, 939.

[12] a) A. J. Lachawiec, G. S. Qi, R. T. Yang, *Langmuir* **2005**, 21, 11418; b) Y. W. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 726; c) Y. W. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8136.

[13] a) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, 309, 2040; b) C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6285.

[14] J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1551.

[15] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12368.

[16] Z. Wang, S. M. Cohen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4699.

[17] D. Bradshaw, J. E. Warren, M. J. Rosseinsky, *Science* **2007**, 315, 977.