

Koordinationspolymere: von metall-organischen Gerüsten zu Kugeln

Neil R. Champness*

Fluoreszenz · Koordinationspolymere ·
Magnetismus · Metall-organische Gerüste ·
Wirt-Gast-Systeme

Koordinationspolymere werden seit mehr als fünfzig Jahren erforscht,^[1] in letzter Zeit ist der Begriff „Koordinationspolymer“ allerdings immer mehr durch den Begriff „metall-organisches Gerüst“ (metal-organic framework, MOF) verdrängt worden.^[2] Die Forschung an metall-organischen Gerüsten hat in den letzten zehn Jahren so rasant zugenommen, dass man heute beim Studium der angesehensten chemischen und materialwissenschaftlichen Zeitschriften beinahe zwangsläufig auf die neuesten Entwicklungen beim Design dieser faszinierenden Materialien und bei der Evaluierung ihrer Eigenschaften stößt.^[2] Ursächlich für dieses Forschungsinteresse sind zwei Aspekte: Erstens gibt es eine fast unendliche Zahl möglicher Kombinationen von Baublöcken – Metallkationen oder -cluster und multitope Brückenliganden –, was Forschern ein riesiges Betätigungsfeld eröffnet. Zweitens lassen sich die Gerüste so gestalten, dass sie porös sind und als Wirte für eine Gastspezies dienen können.^[2] Aus solchen Systemen erwachsen viele interessante Eigenschaften, aber allen Materialien wohnt die Einschränkung inne, dass sie makroskopische Feststoffe sind, die so gut wie kein spezielles Verhalten in Lösung zeigen.

In einer Veröffentlichung von Maspoch et al.^[3] wurde nun eindrucksvoll beschrieben, dass sich die Einschränkungen metall-organischer Gerüste umgehen lassen, indem man aus Metallsalzen und ditopen Liganden nano- und mikroskalige Kugeln herstellt. Zudem zeigten die Autoren, dass solche Materialien zur Aufnahme einer Vielzahl an Spezies befähigt sind. Die Synthese derartiger metall-organischer Kugeln ist von mehreren Gruppen,^[4,5] insbesondere von Oh und Mirkin,^[4] beschrieben worden. Das ganze Potenzial und speziell die Einschlusseigenschaften dieser Materialien werden in der Arbeit von Maspoch et al. jedoch zum ersten Mal demonstriert.

Die metall-organischen Kugeln wurden durch Zugabe der wässrigen Lösung eines Zn^{II} -Salzes, hier $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, zur Ethanollösung des zweizähligen Brückenliganden 1,4-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzol (Bix) synthetisiert (Schema 1). Der wesentliche Unterschied gegenüber der her-



Schema 1. Schematische Darstellung der Bildung von $\text{Zn}(\text{bix})$ -Kugeln bei gleichzeitigem Einschluss einer Gastspezies.

kömmlichen Vorgehensweise bei der Synthese analoger Gerüstmaterialien ist, dass die Mischung während der Reaktion (fünf Minuten) heftig gerührt wurde, was letztlich zur kugelförmigen Morphologie des Produktmaterials führte. Maspoch et al. demonstrieren auch sehr elegant, dass die Kugeln eine große Vielfalt an Gastspezies und sogar mehrere Gastspezies gleichzeitig einschließen können. Das erhaltene Material, dessen Eigenschaften man maßschneidern kann, verfügt über eine bemerkenswerte Anpassungsfähigkeit.

Was diese metall-organischen Kugeln von anderen, auf den ersten Blick eng mit ihnen verwandten metall-organischen Polyedern aus wenigen Metallkationen und Brückenliganden unterscheidet, sind ihre Einschlusseigenschaften und ihre Gesamtgröße. Die typischen Abmessungen von Polyedern solcher seit einiger Zeit ausführlich untersuchten Verbindungen^[6] betragen ein paar Nanometer, und ihre Aufnahme-fähigkeit beschränkt sich auf einzelne oder im Höchstfall sehr wenige Gastmoleküle. Die Abmessungen der metall-organischen Kugeln von Maspoch et al. reichen von 100 nm bis über 1 μm (Abbildung 1). Sie sind also um mehrere Größenordnungen größer als metall-organische Polyeder, aber dennoch wesentlich kleiner als kristalline Proben analoger Gerüstmaterialien.

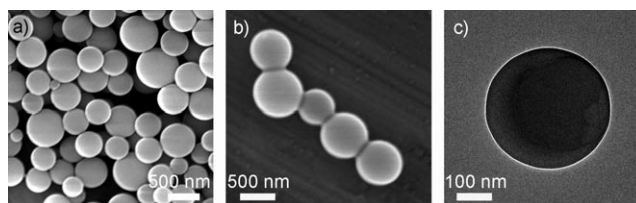


Abbildung 1. a, b) SEM-Bilder von $\text{Zn}(\text{bix})$ -Kugeln und c) bei hoher Auflösung aufgenommenes TEM-Bild einer einzelnen Kugel.

[*] Prof. Dr. N. R. Champness
School of Chemistry, University of Nottingham
University Park, Nottingham, NG72RD (UK)
Fax: (+44)115-951-3563
E-Mail: Neil.Champness@nottingham.ac.uk

Aufgrund der Abmessungen der metall-organischen Kugeln können die erhaltenen Materialien viele Gastspezies und sogar Kombinationen unterschiedlicher Spezies einschließen. So beschreiben Maspoch et al. den Einschluss von 10 nm großen Eisenoxid-Nanopartikeln, fluoreszierenden organischen Farbstoffen (Fluorescein und Rhodamin B) und lumineszierenden CdSe/ZnS-Quantenpunkten. Den Einschluss der Gastspezies erreicht man einfach, indem diese der Lösung des Bix-Liganden zugesetzt werden, bevor man das Zn^{II} -Salz zugibt, das dann die Bildung der Kugeln auslöst.

Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, dass die physikalischen Eigenschaften von Kugeln wie Gästen beim Einschluss erhalten bleiben. Die $\text{Zn}(\text{bix})$ -Kugeln zeigen eine starke blaue Fluoreszenz, selbst wenn sie Gastspezies enthalten. Werden beispielsweise Eisenoxid-Nanopartikel in $\text{Zn}(\text{bix})$ -Kugeln eingeschlossen, so bleiben die magnetischen Eigenschaften der ersteren erhalten. Folglich zeigen auf diese Weise hergestellte, mit Nanopartikeln imprägnierte Kugeln sowohl die Fluoreszenz von $\text{Zn}(\text{bix})$ als auch den Magnetismus des Eisenoxids. Ebenso zeigen Kugeln mit eingeschlossenen fluoreszierenden Gastmolekülen deren Fluoreszenzeigenschaften zusätzlich zu jenen der $\text{Zn}(\text{bix})$ -Kugel, d.h., $\text{Zn}(\text{bix})$ -Kugeln mit eingeschlossenem Fluorescein fluoreszieren sowohl blau als auch grün. Es gelang sogar, zwei un-

wärtigen, welche Komponenten, oder Baueinheiten, in einem solchen System kombiniert werden könnten. Auf der einen Seite kann das Metallsalz für die metall-organischen Kugeln variiert werden, auf der anderen Seite steht auch eine große Auswahl an Liganden zur Verfügung. Die Entwicklung bei den metall-organischen Gerüsten hat in den letzten Jahren bereits gezeigt,^[2] dass die möglichen Kombinationen von Baueinheiten außerordentlich vielfältig sind. Zieht man zusätzlich noch die Bandbreite denkbarer Gastspezies in Betracht, die in solche Kugeln eingeschlossen werden könnten, so offenbart sich der ganze Reichtum an Möglichkeiten. Schon die Arbeit von Maspoch et al. beweist, dass sehr unterschiedliche chemische Spezies eingebaut werden können, von anorganischen Eisenoxid-Nanopartikeln und Quantenpunkten bis zu organischen Farbstoffen wie Fluorescein. Zwar wird sich nicht jede Kombination bewähren, man kann aber mit großer Sicherheit annehmen, dass dieses Verfahren einen vielversprechenden Zugang zu einer Vielzahl an Multifunktionsmaterialien eröffnet. Die von Maspoch et al. beschriebenen Ergebnisse werden in jedem Fall die Fantasie vieler Wissenschaftler anregen, und die Forschung auf diesem Gebiet wird zu vielen hochinteressanten Materialien führen.

Online veröffentlicht am 11. Februar 2009

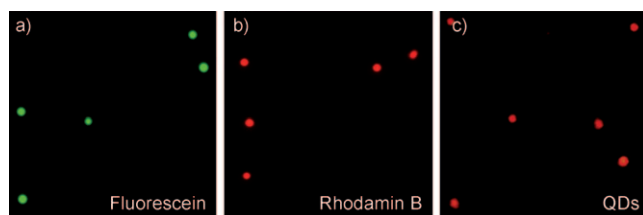


Abbildung 2. Mit einem optischen Fluoreszenzmikroskop aufgenommene Bilder von $\text{Zn}(\text{bix})$ -Kugeln mit eingeschlossenen fluoreszierenden Gastmolekülen (Fluorescein, Rhodamin B) oder Quantenpunkten.

terschiedliche Spezies einzubauen, nämlich Quantenpunkte und Fluorescein (Abbildung 2). In diesem Fall zeigt das Material die inhärenten Fluoreszenzeigenschaften aller drei Komponenten und emittiert folglich im blauen, roten und grünen Spektralbereich. Dass hier zugleich die Eigenschaften der metall-organischen Wirtkugel und die der Gastspezies vorliegen, macht diesen Ansatz zu einem idealen und relativ einfachen Verfahren zur Herstellung von Multifunktionsmaterialien.

Welchen Einfluss werden diese Spezies auf die Entwicklung von Multifunktionsmaterialien haben? Um diese Frage zu beantworten, braucht man sich nur einmal zu vergegen-

- [1] W. J. Peard, R. T. Pflaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1593; F. W. Knobloch, W. H. Rauscher, *J. Polym. Sci.* **1959**, *38*, 261.
- [2] a) X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7518–7524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7358–7364; b) N. R. Champness, *Dalton Trans.* **2006**, 877–880; c) S. K. Ghosh, W. Kaneko, D. Kiriya, M. Ohba, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8975–8979; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8843–8847; d) A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon, C. Richardson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8610–8614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8482–8486.
- [3] I. Imaz, J. Hernando, D. Ruiz-Molina, D. Maspoch, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2361–2365; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2325–2329.
- [4] M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature* **2005**, *438*, 651–654.
- [5] a) I. Imaz, D. Maspoch, C. Rodriguez-Blanco, J. M. Perez-Falcon, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1883–1886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1857–1860; b) X. Sun, S. Dong, E. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13102–13103.
- [6] a) K. Suzuki, J. Iida, S. Sato, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5864–5866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5780–5782; b) S. M. Biros, R. M. Yeh, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6151–6153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6062–6064; c) D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214–5225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136–5147.