

Poröse organische Polymere: Muss Ordnung doch nicht sein?**

Abbie Trewin und Andrew I. Cooper*

Adsorption · Organische Gerüste · Polymere ·
Poröse Materialien

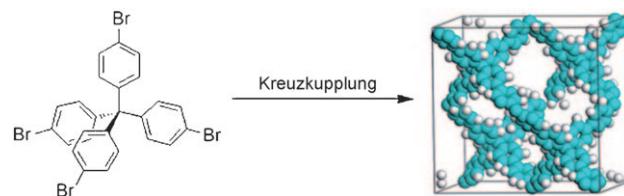
Mikroporöse Materialien wie Zeolithe sind von großer Bedeutung in der Stofftrennung und der heterogenen Katalyse. In jüngster Zeit wurde eine Bandbreite von mikroporösen kristallinen Zeolithanaloga entwickelt, darunter vor allem Metall-organische Gerüste (MOFs)^[1] und kovalente organische Gerüste (COFs).^[2] Diese Materialien können sehr große spezifische Oberflächen aufweisen: Zum Beispiel wurden für COF-103 eine Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche von $4210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $1.66 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ beschrieben.^[2b]

Ein Problem für die praktische Anwendung ist, dass einige der besonders porösen MOFs und COFs nicht allzu stabil sind. Zum Teil liegt das daran, dass die koordinativen Bindungen, aus denen diese kristallinen Materialien aufgebaut werden, reversibel sind. Demgegenüber gibt es eine zunehmende Zahl an mikroporösen organischen Netzwerken, die aus sehr stabilen, irreversiblen, kovalenten C-C-, C-H- und C-N-Bindungen bestehen.^[3] Von einigen erst neuerdings beschriebenen Ausnahmen abgesehen,^[2d,e] sind diese organischen Materialien amorph.^[3] Es ist aber dennoch möglich, eine gewisse Kontrolle über die Größe der Oberfläche und die mittlere Mikroporengroße zu erzielen, etwa bei konjugierten mikroporösen Polymeren (CMPs);^[4] die Fernordnung und atomare Präzision kristalliner Netzwerke werden allerdings nicht erreicht. Im Hinblick auf die spezifische Oberfläche sind die amorphen Polymere den besten kristallinen mikroporösen Materialien unterlegen, und die größten BET-Oberflächen ($> 1900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei hypervernetzten Strukturen)^[3b,c] sind deutlich kleiner als die Oberflächen typischer MOFs und COFs.

Ben et al. berichteten nun über ein mikroporöses Polyphenylen-Netzwerk PAF-1, das eine überraschend große Oberfläche aufweist (BET-Oberfläche $5640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Langmuir-Oberfläche $7100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, bestimmt mittels N_2 -Sorption).^[5] Die Stickstoffsorptionsmessungen sind im Einklang mit

den aufgenommenen Gasmengen an H_2 (7.0 Gew.-%, Überschuss bei $77 \text{ K}/48 \text{ bar}$) und CO_2 (1.3 g g^{-1} bei $40 \text{ bar}, 298 \text{ K}$). Unseres Wissens^[1–4,6] übertreffen die Oberflächengrößen von PAF-1 die jedes anderen Materials, ob kristallin oder amorph, und die eindrucksvollen Sorptionseigenschaften gehen außerdem mit einer außergewöhnlichen thermischen und hydrothermischen Stabilität einher. So ist PAF-1 an der Luft bis zu einer Temperatur von 520°C thermisch stabil, und die Sorptionseigenschaften wurden nicht beeinträchtigt, wenn das Material sieben Tage in siedendem Wasser gehalten wurde.

Das Netzwerk wurde durch eine Nickel(0)-katalysierte Yamamoto-Ullmann-Kreuzkupplung aufgebaut (Schema 1). Eine ähnliche Synthese hatten zuvor Schmidt et al. für Spi-



Schema 1. Synthese des mikroporösen Polymernetzwerks PAF-1 durch Yamamoto-Kreuzkupplung.

rofluoren-Netzwerke (BET-Oberfläche $1275 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) verwendet.^[7] Als Monomer wurde das tetraedrische Tetrakis(4-bromphenylmethan) eingesetzt,^[5] bei dem es sich um das Brom-Analogon eines Monomers handelt, das vor kurzem in der Synthese von tetraederverknüpften Polyarylenethinylen-CMPs Verwendung fand (BET-Oberfläche $1213 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).^[8] Die Molekülstruktur von PAF-1 wurde durch ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt. Trotz einiger breiter Signale in den Pulver-Röntgenbeugungsmustern (PXRD) lassen die Beugungs- und TEM-Daten den Schluss zu, dass die Netzwerke überwiegend amorph sind und eine nur geringe Fernordnung haben, in Einklang mit der reversiblen Natur der verwendeten Kupplungsreaktion.

Im Vergleich mit anderen molekularen Netzwerken sind die physikalischen Eigenschaften dieses Materials herausragend und von enormem praktischem Interesse. Eine zentrale Frage jedoch, die von den Autoren nur teilweise behandelt wird, lautet, warum diese Netzwerke so viel mikroporöser sind als andere amorphe Polyphenylene^[7] und ver-

[*] Dr. A. Trewin, Prof. A. I. Cooper
Department of Chemistry and Centre for Materials Discovery
University of Liverpool
Crown Street, Liverpool, L69 7ZD (Großbritannien)
Fax: (+44) 151-794-2316
E-Mail: aicooper@liverpool.ac.uk

[**] A.T. wird durch ein Royal Society University Research Fellowship unterstützt. A.C. ist Träger des Royal Society Wolfson Research Merit Award. Wir danken dem EPSRC (EP/H000925/1) und der NWDA für finanzielle Unterstützung.

wandte CMP-Netzwerke.^[4,8] Einen entscheidenden Hinweis gibt die Elementaranalyse von PAF-1 (gefunden: C 94.73, H 5.27), die den idealen theoretischen Werten (berechnet: C 94.94, H 5.06) sehr nahe kommt. Diese Analyse ist im Einklang mit FTIR- und ¹H-MAS-NMR-Analysen, die keinerlei Signale zeigen, die nichtumgesetzten Halogen-Endgruppen zuzuordnen wären. In mikroporösen CMP-Netzwerken wurden solche Halogen-Endgruppen dagegen durch ¹H-MAS-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse nachgewiesen (neben Ethinyl-Endgruppen).^[4] Die Befunde könnten bedeuten, dass diese Nickel(0)-katalysierte Yamamoto-Ullmann-Kreuzkupplung unter den gegebenen Bedingungen besser für die Bildung hoch kondensierter Netzwerke geeignet ist als analoge Sonogashira-Hagihara-Routen. Dazu passt, dass Elementaranalysen anderer mikroporöser Yamamoto-gekuppelter Netzwerke ebenfalls keine Resthalogengehalte zeigten.^[7]

Es wurde gefunden, dass die N₂-Sorption in PAF-1 mit einer simulierten Gassorptionsisotherme korreliert, wie sie für ein kristallines Diamondoidmodell (P2; Abbildung 1a)

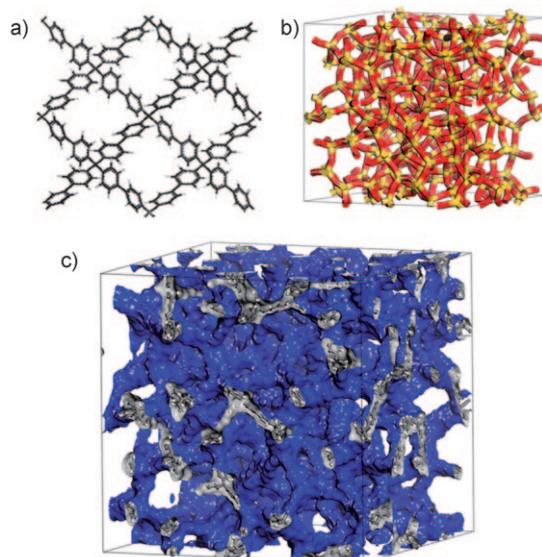


Abbildung 1. a) Diamondoide kristalline P2-Struktur, wie sie für PAF-1 vorgeschlagen wurde.^[5] b) Modell von amorphem SiO₂ (Accelrys Materials Studio 4.0); Si gelb, O rot. c) Modell von amorphem PAF-1, entworfen auf amorphem SiO₂ als Matrix. Die in Blau dargestellte Connolly-Oberfläche wurde mit einem Probenradius von 1.82 Å erzeugt.

mit einer simulierten Dichte von 0.315 g cm⁻³ berechnet wurde^[5] – und dies trotz der Tatsache, dass die PXRD-Analyse auf eine nur geringe Fernordnung hindeutet. Die Autoren weisen eigens darauf hin, dass der Abstand zwischen den Tetraederknoten in PAF-1 einerseits groß genug ist, um einen hohen Grad an Mikroporosität zu erzeugen, andererseits aber nicht zu groß, als dass das Netzwerk mesoporös würde oder eine Durchdringungsstruktur entsteht. Die Befunde stehen im Gegensatz zu molekularen Simulationen, wie sie kürzlich für CMP-Netzwerke vorgestellt wurden.^[9] Dort wurde eine gute Übereinstimmung zwischen simulierter und gemessener Mikroporenoberfläche nur bei amorphen Modellen mit

Durchdringung beobachtet, die die relativ hohe experimentelle Dichte dieser Festkörper richtig wiedergaben (0.83 g cm⁻³). Diese molekularen Simulationen amorpher CMPs schlossen auch Halogen-Endgruppen mit ein:^[9] Tatsächlich erwies es sich als schwierig, plausible Modelle mit einer Dichte von 0.83 g cm⁻³ zu konstruieren, ohne Endgruppen und Netzwerkdurchdringung zu berücksichtigen.

Im Prinzip könnte das Fehlen scharfer Beugungssignale im PXRD-Muster von PAF-1 z.B. durch Stapelfehler innerhalb einer ansonsten lokal geordneten diamandoiden Struktur erklärt werden. Allerdings lässt sich auch eine andere Erklärung für die große Oberfläche und das anscheinende Fehlen von Endgruppen in PAF-1 finden, ohne dass man eine periodische kristalline Struktur ins Spiel bringen muss. Um dies zu veranschaulichen, haben wir eine alternative Simulation unter Verwendung einer amorphen SiO₂-Matrix konstruiert (Abbildung 1 b,c). Hierzu wurden die Si-Atome durch die tetraedrischen Kohlenstoffknoten und die O-Atome durch die Biphenyl-Streben von PAF-1 ersetzt und anschließend eine Energieminimierung durchgeführt. Nur eine Brom-Endgruppe wurde in die amorphe Elementarzelle eingeführt, und die Bedingung hoch kondensierter Gruppen wurde durch Einführung von Schleifen-Strukturen erfüllt. Dieses amorphe Modell eines „ausgedehnten SiO₂-Analogons“ hat eine simulierte Dichte von 0.292 g cm⁻³, was geringfügig höher ist als die des kristallinen P2-Modells (0.315 g cm⁻³), das Ben et al. vorgestellt hatten.^[5] Die berechnete Zusammensetzung (C 94.82, H 5.06, Br 0.12) ist vergleichbar mit den experimentellen Werten für PAF-1;^[5] der Brom-Gehalt ist eher zu niedrig, um durch FTIR- oder ¹H-MAS-NMR-Spektroskopie nachweisbar zu sein. Mit einem Probenradius von 1.82 Å wurden eine Connolly-Oberfläche von 4900 m² g⁻¹ und eine lösungsmittelzugängliche Oberfläche von 6100 m² g⁻¹ errechnet. Wie beim kristallinen Modell, P2, stimmen die simulierten Werte gut mit den experimentell bestimmten Oberflächen von PAF-1 überein. Von SiO₂ ist bekannt, dass es eine Reihe von amorphen oder glasartigen Phasen sowie verschiedene kristalline Polymorphe bildet.^[10] Analogievergleiche zwischen PAF-1 und solchen Phasen (oder auch Silicium- oder Germaniumphasen) könnten weiteren Aufschluss über den Aufbau des PAF-1-Netzwerks geben.

Zusammengefasst vereint das neue Material PAF-1 eine hohe physikochemische Stabilität mit dem enormen Diversifizierungspotenzial eines organischen Polymers. Es verdient eine intensive Erforschung, vor allem weil die Ergebnisse die bisherige Auffassung in Frage stellen, dass außergewöhnlich große Oberflächen kristallinen Netzwerken mit hoher Fernordnung vorbehalten sind.

Eingegangen am 3. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 2. Februar 2010

- [1] a) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292;
b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375;
c) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.

- [2] a) A. P. Côté, 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. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272; c) H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875–8883; d) P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3499–3502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453; e) F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570–4571.
- [3] a) P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230–231; b) V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, *React. Polym.* **1990**, *13*, 27–42; 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] a) J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickenson, 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; b) J.-X. Jiang, F. Su, A.
- Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710–7720.
- [5] T. Ben, H. Rao, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qui, G. Zhu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621–9624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460.
- [6] a) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Ed-daoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523–527; b) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolakia, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042; c) Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1673–1679; d) K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185.
- [7] J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426–4429.
- [8] E. Stöckel, X. F. Wu, A. Trewin, C. D. Wood, R. Clowes, N. L. Campbell, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2009**, *2*, 212–214.
- [9] J.-X. Jiang, A. Trewin, F. B. Su, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2658–2666.
- [10] N. R. Keskar, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1–14.