

# Nanoporöse organische Festkörper im Zeichen des Käfigs\*\*

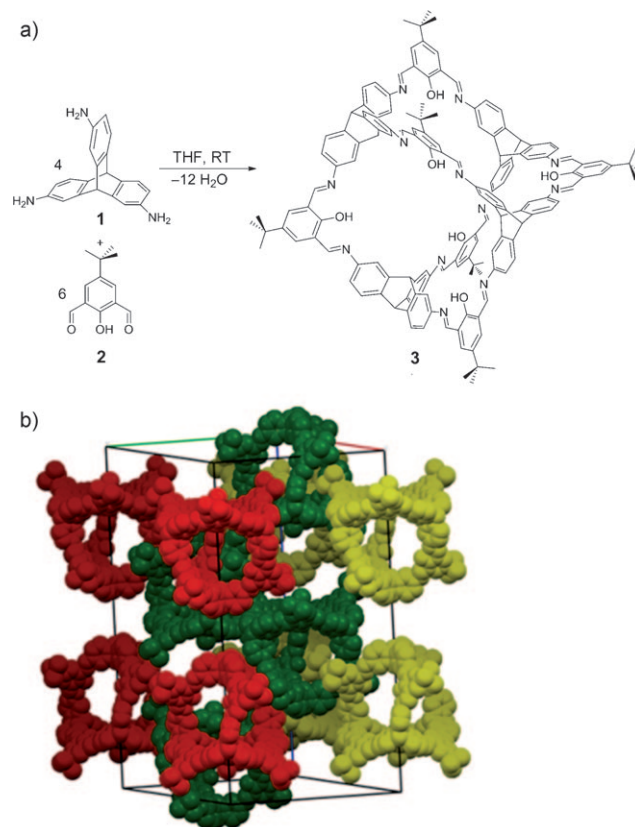
Andrew I. Cooper\*

Gastrennung · Käfigverbindungen ·  
Mikroporöse Materialien

**N**anoporöse Materialien sind wichtig für Anwendungen in Trennverfahren und Katalyse. Zurzeit wird dieses Forschungsgebiet von nanoporösen Gerüsten beherrscht, insbesondere von Metall-organischen Gerüsten (MOFs),<sup>[1]</sup> kovalenten organischen Gerüsten (COFs)<sup>[2]</sup> und nanoporösen Polymeren.<sup>[3]</sup> Nanoporöse Materialien, die aus einzelnen Molekülen aufgebaut sind, können prinzipiell Vorteile gegenüber ausgedehnten Netzwerken haben. Idealisiert erklärt sich dies wie folgt: Man entwickelt ein Ensemble von porösen molekularen Bausteinen – analog zu Lego-Steinen –, die dann modular und in geordneter Weise zusammengebaut werden. Durch chemische Derivatisierung oder durch Einschluss<sup>[4]</sup> könnten den Poren-„Modulen“ dann reaktive Funktionalitäten vermittelt werden, und die resultierenden reaktiven Module wären miteinander kombinierbar. Nun sind poröse Molekülfestkörper zwar bekannt,<sup>[5]</sup> will man diese aber in modularer Weise aufbauen, so müssen erst einige Hindernisse überwunden werden. Beispielsweise fehlen in Molekülfestkörpern die weitreichenden gerichteten koordinativen oder kovalenten Bindungen, die in MOFs,<sup>[1]</sup> COFs<sup>[2]</sup> und Polymeren<sup>[3]</sup> vorliegen, was die gesteuerte Zusammenlagerung der Bausteine zu einer Herausforderung macht. Bei den meisten Materialien handelt es sich daher bis jetzt um Einkomponentenkristalle mit beschränkter chemischer Funktionalität.<sup>[5,6]</sup> Das Fehlen weitreichender kovalenter oder koordinativer Bindungen in Molekülkristallen führt auch dazu, dass eine anfangs beobachtete Porosität oft bei der Desolvatisierung verlorengeht.<sup>[5a,i]</sup> Bleibt die Porosität trotzdem erhalten, so hinken die permanenten Oberflächen in Molekülfestkörpern ( $SA_{\text{BET}}$  nach Brunauer-Emmett-Teller: etwa  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>[5g,i,6]</sup> deutlich hinter den Werten für MOFs<sup>[1d,e]</sup> COFs<sup>[2]</sup> und Polymergerüste<sup>[3b]</sup> her ( $SA_{\text{BET}} = 5500\text{--}6200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>[7]</sup>

Mastalerz und Mitarbeiter gelang nun ein wichtiger Fortschritt bei der Entwicklung poröser organischer Mole-

küle, sodass diese in bestimmten Anwendungen mit Gerüstverbindungen konkurrieren könnten.<sup>[8]</sup> Auf der Grundlage ihrer Synthese der inwendig funktionalisierten adamantoiden Käfigverbindung **3** (Abbildung 1a)<sup>[9]</sup> erhielten sie einen organischen Molekülkristall mit einer beispiellosen Oberfläche  $SA_{\text{BET}} = 1375 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,<sup>[8]</sup> die andere Kristalle aus molekularen Metall-organischen Polyedern,<sup>[5g]</sup> nanoporöse Phthalocyanin-Kristalle<sup>[5i]</sup> und die kleineren iminverbrückten Käfigverbindungen in den Schatten stellt, die unsere Gruppe ein Jahr zuvor beschrieben hatte.<sup>[6]</sup> Eine Röntgen-Strukturanalyse für den Molekülkristall aus **3**, dessen Dichte gerade einmal



**Abbildung 1.** a) Synthese der inwendig funktionalisierten adamantoiden Käfigverbindung **3** durch eine [4+6]-Cycloiminierung. b) Die Packung der Moleküle in der Elementarzelle wird durch  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen vermittelt; so entsteht ein hoch poröser organischer Festkörper mit niedriger Dichte.

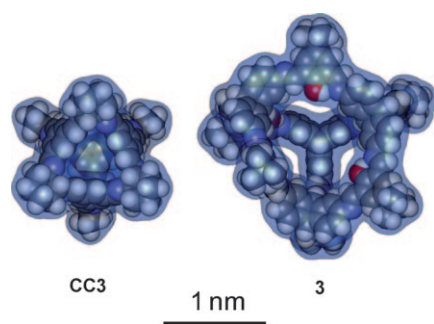
[\*] Prof. A. I. Cooper  
Department of Chemistry and Centre for Materials Discovery  
University of Liverpool  
Crown Street, Liverpool, L69 7ZD (Großbritannien)  
Fax: (+44) 151-794-2316  
E-Mail: aicooper@liverpool.ac.uk

[\*\*] A.I.C. wird durch einen Royal Society Wolfson Research Merit Award gefördert. Ich danke der EPSRC (EP/H000925/1) für finanzielle Unterstützung.

0.51 g cm<sup>-3</sup> beträgt, zeigte ein System aus untereinander verbundenen Poren (Abbildung 1b).

Dieses hoch poröse Material ist überdies frei von vielen möglichen Nachteilen von Molekülkristallen. Die Nanoporen bleiben auch nach der Desolvatisierung erhalten, obwohl ein großes Volumen im Hohlraum für Lösungsmittelmoleküle zugänglich ist (ca. 678 Å<sup>3</sup>). Zwar zerfallen die makroskopischen Kristalle rasch während dieses Prozesses, doch das resultierende mikrokristalline Pulver behält dieselbe kristallographische Packung und Porenstruktur bei. In dieser Hinsicht lässt sich **3** mit COFs vergleichen,<sup>[2]</sup> die typischerweise als mikrokristalline Pulver erhalten werden. Das Material verfügt auch über eine hohe physikalische Beständigkeit: In einer thermogravimetrischen Analyse verlor der Feststoff nach der Desolvatisierung bei 200 °C beim Erhitzen bis 450 °C nicht weiter an Gewicht. Mit der bemerkenswerten Ausnahme, dass es sich um eine Struktur aus löslichen Molekülen handelt, sind die physikochemischen Eigenschaften von kristallinem **3** denjenigen vieler MOF-<sup>[1]</sup> und COF-Materialien<sup>[2]</sup> nicht unähnlich.

Worauf beruht die hohe Porosität dieses Materials? Die Antwort auf diese Frage liegt in dem großen Hohlraum der kovalenten Molekülstruktur. Um wie viel das Porenvolumen in **3** gegenüber dem früher ebenfalls durch [6+4]-Iminverknüpfung erhaltenen Tetraederkäfig **CC3**<sup>[6]</sup> vergrößert ist, lässt sich anhand der Kalottenmodelle in Abbildung 2 schätzen.



**Abbildung 2.** Größer gleich besser: Molekülstrukturen der beiden [6+4]-Iminkäfige **CC3**<sup>[6]</sup> ( $S_{\text{BET}} = 624 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und **3** ( $1375 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>[8]</sup> Die für Lösungsmittelmoleküle zugängliche Oberfläche (Sondenradius 1.42 Å) ist blau eingefärbt.

Dieses Porenvolumen von **3** resultiert in einem Zuwachs an Oberfläche gegenüber **CC3** und ermöglicht eine deutlich gesteigerte Aufnahme von Distickstoff. Interessanterweise nimmt **3** aber bei 1 bar etwas weniger CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> auf als **CC3**,<sup>[6]</sup> was mit den im Durchschnitt größeren Poren erklärt werden kann. Man könnte erwarten, dass **3** bei höheren Drücken, wenn man sich der Sättigung nähert, auch mehr von diesen Gasen adsorbiert als **CC3**. Es sei darauf hingewiesen, dass sowohl **3** als auch **CC3** ausschließlich aus leichten Elementen aufgebaut sind: Beim Vergleich mit Materialien aus Metall-organischen Polyedern mit entsprechendem Hohlraumvolumen ergeben sich dadurch Vorteile hinsichtlich der spezifischen Oberfläche.<sup>[5g]</sup> Poröse Kristalle aus **3** weisen auch eine gute Selektivität für CO<sub>2</sub> gegenüber CH<sub>4</sub> auf, die durch

die polaren Hydroxygruppen im Inneren der Hohlräume bedingt sein könnte. Die Autoren halten es für möglich, dass sich die Sorptionseigenschaften in Zukunft durch die Funktionalisierung dieser Hydroxygruppen variieren lassen.<sup>[8]</sup>

Die Eigenschaften von **3** stellen die Vorteile von Synthesestrategien heraus, bei denen durch Bildung kovalenter Bindungen ein Hohlraum im Inneren eines Moleküls vorgebildet wird.<sup>[10]</sup> Schon die Molekülstrukturen in Abbildung 2 deuten an, dass die Porosität von **3** diejenige von **CC3** übersteigen sollte – vorausgesetzt, die einzelnen Poren sind untereinander verbunden. Daraus kann man ein Design-Prinzip für intrinsisch poröse Moleküle ableiten, doch könnte dies eine schwierigere Aufgabe sein als die Entwicklung extrinsisch poröser Molekülkristalle, deren Porosität aus einer ineffizienten Packung der Moleküle folgt.<sup>[5c]</sup> So hatten wir auf **3** als ein mögliches – seinerzeit noch nicht als solches erkanntes – nanoporöses Material in einem Perspektivartikel<sup>[5c]</sup> hingewiesen, der just vor dieser neuen Studie fertiggestellt wurde,<sup>[8]</sup> wobei wir uns einzig auf das Molekülmodell für **3** stützten, das Mastalerz im Vorgängerbeitrag zur Synthese der Verbindung gezeigt hatte.<sup>[9]</sup> Die Bestätigung ließ nicht lange auf sich warten! Das Beispiel von **3** zeigt auch, welche Herausforderungen mit der Strukturvorhersage für solche Molekülkristalle verbunden sind: In der Kristallpackung von **3** herrschen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen vor,<sup>[8]</sup> wohingegen die verwandten, aber arenverbrückten Käfige **CC1-CC3**<sup>[6]</sup> keinerlei  $\pi$ -Stapelung eingehen. Es gibt also keine einfache Faustregel, um die Art der Anordnung solcher Käfigmoleküle im Festkörper im Voraus zu erraten. Außerdem finden sich Hinweise auf eine Polymorphie von **3**.<sup>[8]</sup> Ein solches Phänomen könnte prinzipiell nützlich sein, etwa im Hinblick auf Materialien mit schaltbarer Porosität,<sup>[11]</sup> es gestaltet den Versuch, eine Struktur zu erklären oder gar vorherzusagen, aber umso komplizierter.

Der beschriebene poröse Molekülfestkörper bildet einen wichtigen Meilenstein, denn es gelang Mastalerz und Mitarbeitern beinahe, in Bezug auf die Porosität mit der ersten COF-Generation gleichzuziehen, die Yaghi et al. im Jahr 2005 beschrieben.<sup>[2a]</sup> Selbstverständlich sind Oberfläche und Porenvolumen nicht alles, und diese Maßzahlen werden gelegentlich allzu einseitig betont.<sup>[7]</sup> Wissbegierige Chemiker werden sich aber fragen, ob man Molekülfestkörper entwerfen kann, die in punkto Oberfläche an die zweite Generation dreidimensionaler COFs<sup>[2b]</sup> heranreichen ( $S_{\text{BET}} > 4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Um hierbei erfolgreich zu sein, könnte es erforderlich werden, Molekülkristalle mit Dichten unter 0.25 g cm<sup>-3</sup> zu entwerfen. Und auf dem Weg zu diesem Ziel haben Mastalerz und Kollegen vorerst einen Schritt Vorgesprung.

Eingegangen am 23. Oktober 2010

Online veröffentlicht am 22. Dezember 2010

- [1] a) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725; b) X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, 306, 1012; c) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dubour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **2005**, 309, 2040; d) H.

- Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, 329, 424; e) O. K. Farha, A. Ö. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 944.
- [2] a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 310, 1166; b) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, 316, 268.
- [3] a) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, 43, 5163; b) T. Ben, H. Ren, S. Q. Ma, D. P. Cao, J. H. Lan, X. F. Jing, W. C. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. L. Qiu, G. S. Zhu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9457.
- [4] F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1488.
- [5] a) L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2006**, 1163; b) N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, DOI: 10.1039/C0JM01867H; c) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 915; d) R. M. Barrer, V. H. Shanson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 333; e) J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *Science* **2002**, 296, 2367; f) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1816; g) D. J. L. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5136; h) A. Comotti, S. Bracco, G. Distefano, P. Sozzani, *Chem. Commun.* **2009**, 284; i) J. H. Chong, S. J. Arda-kani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11824; j) J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5492; k) K. J. Msayib, D. Book, P. M. Budd, N. Chaukura, K. D. M. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. E. Warren, M. Xu, N. B. McKeown, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3273; l) C. G. Bezzu, M. Helliwell, J. E. Warren, D. R. Allan, N. B. McKeown, *Science* **2010**, 327, 1627.
- [6] T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 973.
- [7] J. R. Holst, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2010**, DOI: 10.1002/adma.201002440.
- [8] M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1046.
- [9] M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756.
- [10] M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5042.
- [11] J. T. A. Jones, D. Holden, T. Mitra, T. Hasell, D. J. Adams, K. E. Jelfs, A. Trewin, D. J. Willock, G. M. Day, J. Bacsá, A. Steiner, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 749.