

Mikroporöse Materialien auf Molekülbasis: auf den Geschmack gekommen

K. Travis Holman*

Cyclodextrine · Metall-organische Gerüste ·
Porosität · Wirt-Gast-Chemie

Kristalline mikroporöse Materialien – das heißt, Stoffe mit beständigen/zugänglichen Poren mit der Größe von Molekülen (<2 nm) – die aus molekularen Komponenten bestehen, kennen wir nun schon seit über vierzig Jahren. Historische Beispiele sind aus der Untersuchung von kristallinen Clathraten (z.B. Dianin-Verbindung, Werner-Clathrate) bekannt, bei denen eine Porosität entdeckt wurde. Aus Molekülen aufgebaute mikroporöse Materialien werden jedoch zunehmend im Rahmen des Werkstoffdesigns interessant, da sich Fortschritte in der Synthesechemie mehr und mehr in werkstoffrelevanten Themen niederschlagen. In der Tat wird immer wieder versucht, die Kristallstruktur – und somit die Eigenschaften – von molekularen Materialien allein auf der Grundlage ihrer Bausteine vorherzusagen, was gegenwärtig allerdings noch nicht gelingt. Was Maddox vor über zwanzig Jahren^[1] hinsichtlich der Problematik, eine Kristallstruktur vorherzusagen, äußerte, trifft auch heute noch fast unverändert zu. Daher umgeht man bei Versuchen zur Synthese von Materialien auf Molekülbasis meist das Thema der Strukturvorhersage, indem man empirische Strategien anwendet und auf bekannte, reproduzierbare Strukturausteine zurückgreift.

Der empirische Ansatz hat insbesondere bei der Entwicklung von mikroporösen Materialien Früchte getragen. Es wurden molekulare Kristalle erhalten, die eine Mikroporosität,^[2] eine „Porosität ohne Poren“^[3] oder andere wichtige Eigenschaften (z.B. Reaktivität, Polarität) aufweisen. Ferner verwendete man in den letzten Jahren regelmäßig organische Ligandenstränge mit mehreren Bindestellen, die durch anorganische Koordinationscluster verbunden wurden, um kristalline Koordinationspolymere oder Metall-organische Gerüste (MOFs) zu erzeugen; bei einer überlegten Wahl der Bestandteile war oft eine Mikroporosität zu erwarten.^[4] In ähnlicher Weise sind nun kristalline kovalente organische Gerüste (COFs) durch die reversible Kondensation von starren, symmetrischen molekularen Vorstufen realisierbar. Und wenn man auf Kristallinität keinen Wert legt, sind Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs) durch die Kondensation von starren Moleküleinheiten zugänglich, die

nicht zur dichtesten Packung fähig sind. Viele dieser Ansätze werden durch Fortschritte auf den Gebieten der supramolekularen Chemie, der Selbstorganisation und der Koordinationschemie getragen, und obgleich ein Strukturdesign in bestimmten chemischen Systemen zu einem gewissen Ausmaß realisierbar ist – zum Beispiel durch den retikulären Ansatz^[5] – spielen zufällige Entdeckungen in der Materialsynthese weiterhin eine wichtige Rolle. In zwei neueren Beiträgen beschreiben Stoddart, Yaghi und ihre Gruppen^[6,7] die Rolle von Design und zufälliger Entdeckung angesichts neu entstehender Anwendungen für mikroporöse Materialien auf Molekülbasis.

Auf einem elementaren Niveau lässt sich in der geordneten dreidimensionalen Nanoumgebung mikroporöser Kristalle das dynamische Verhalten von Atomen und Molekülen beeinflussen (zum Beispiel Rotation/Translation, Aufnahme/Freisetzung, Abtasten/Erkennung, Schaltprozesse und Reaktionen). Es ist also nicht verwunderlich, dass die Porosität mit technologisch wichtigen Funktionen wie Ionenauftausch, Trennungen, Einlagerung oder heterogener Katalyse in Zusammenhang gebracht wird. Bei dem Versuch, die adressierbare Dynamik von mechanisch verknüpften Molekülen mit den kristallinen Anordnungen von MOFs zu koppeln – eine Strategie, die als robuste Dynamik^[8] beschrieben wurde – konnten die Gruppen um Stoddart und Yaghi zum ersten Mal erfolgreich ein molekulares Catenan in einem dreidimensionalen (3D) MOF verankern (Abbildung 1).^[6] Chiralität, Ethinylbausteine, Ladung (kationische Grundeinheit und Anionen als Gegenionen), große Oberfläche und außergewöhnliche Länge (3.3 nm!) des catenierten Liganden (\pm -)[H₂L][PF₆]₄ stellen bedeutende Herausforderungen für eine retikuläre Designstrategie dar. Es ist allerdings anzunehmen, dass die strukturellen Besonderheiten des exemplarischen MOF-1030 (z.B. die **nbo**-Topologie) ursprünglich nicht geplant waren. Trotzdem sollte man annehmen, dass (\pm -)[H₂L][PF₆]₄ und vergleichbare Liganden sich mit Metallionen unter gewissen Bedingungen zu offenen 3D-Gerüsten zusammenlagern können. Solche Liganden eröffnen somit wahrscheinlich neue Möglichkeiten in der Strategie der robusten Dynamik. Es sind weitere Fortschritte zu erwarten, und der nächste Schritt besteht ganz klar darin, unsymmetrische bistabile Catenane zu integrieren, deren unterschiedliche Zustände als Folge externer Impulse angesteuert werden können. Es ist nur eine Frage der Zeit, bis selbst diese komplexen Liganden im Rahmen des Struktur-

[*] Dr. K. T. Holman

Department of Chemistry, Georgetown University
37th and O St. NW, Washington, DC 20057 (USA)
Fax: (+1) 202-687-6209
E-Mail: kth7@georgetown.edu

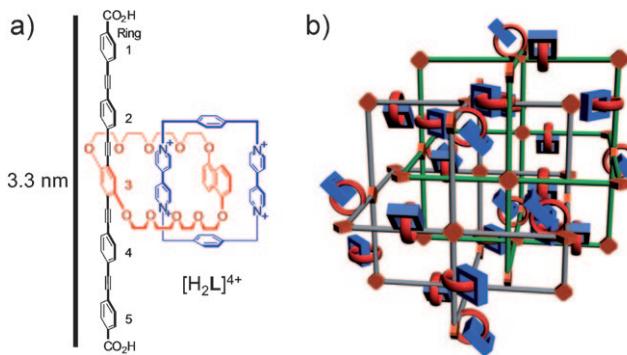


Abbildung 1. MOF-1030, ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit einem außergewöhnlich langen catenierten Liganden. a) Der 3.3 nm lange Ligandenstrang $[\text{H}_2\text{L}][\text{PF}_6]_4$. b) Die rbo-Gerüststruktur von MOF-1030.

designs einigermaßen zuverlässig in MOFs integriert werden können.

In einem anderen aktuellen Beitrag von Stoddart und Mitarbeitern werden die Anwendungsmöglichkeiten in eine andere Richtung erweitert. Der Aufbau von MOFs erfolgt selten aus biologisch kompatiblen und/oder erneuerbaren Bestandteilen. In einer bemerkenswerten Entdeckung wurden die Strukturen von scheinbar einfachen Alkalimetallsalzkomplexen des C_8 -symmetrischen γ -Cyclodextrins (γ -CD, Abbildung 2) – die synthetischen CD-MOFs $[(\gamma\text{-CD})(\text{MX})_2]$, ($\text{M}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X}^- = \text{OH}^-, \text{Halogenid}, \text{RCO}_2^-$ usw.) – realisiert und deren Mikroporosität nachgewiesen.^[7] Selten betrifft eine Entdeckung so viele Bereiche der modernen Chemie – unter anderem grüne Chemie, Lebensmittelchemie, Werkstoffchemie (Stichworte: molekular, geringe Dichte, homochiral, mikroporös), Wirt-Gast-Chemie und die Nanowissenschaften. CD-MOFs sind vollkommen „grüne“ Mate-

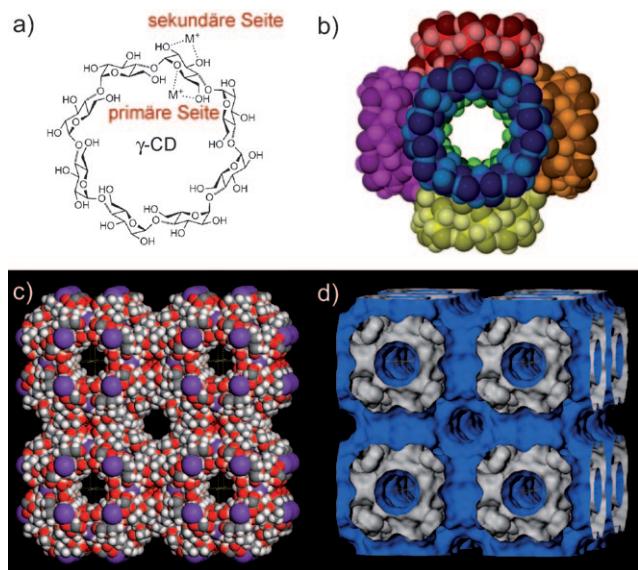


Abbildung 2. Essbare CD-MOFs: a,b) Durch die Verknüpfung von sechs γ -CDs entsteht ein großer zentraler Hohlraum. c) Modell der kubischen CD-MOFs und d) ihre lösungsmittelzugänglichen Poren.

rialien. Sie werden unter milden Bedingungen aus erneuerbaren Bestandteilen in Lebensmittelqualität synthetisiert, sie sind essbar und offensichtlich für Anwendungen in der Lebensmittelwissenschaft oder Biologie/Medizin (z.B. in Medikamenten) geeignet.

Die kubische Struktur der CD-MOFs ist insofern bemerkenswert, als die meisten CD-Materialien säulenförmig sind. Eine kubische Struktur verlangt gewissermaßen nach einer offenen räumlichen Struktur, da die γ -CDs nicht die Dreifachsymmetrie aufweisen, die für kubische Systeme erforderlich ist. Die Kristallsymmetrie scheint die Packungseffizienz in diesen Materialien vorzugeben, was durch die Chelatisierung der achtfach koordinierten Alkalimetallionen durch vier γ -CDs erleichtert wird – jeweils zwei Chelatbildungen durch primäre Hydroxygruppen und Glycosidsauerstoffatome und zwei Chelatbildungen durch die sekundären Hydroxygruppen. Somit könnte die C_8 -Symmetrie des γ -CDs entscheidend sein, da diese mit der erforderlichen Vierfachsymmetrie für die Seiten einer kubischen Elementarzelle vereinbar ist. Durch die Endverknüpfung der primären Seiten von sechs γ -CD-Ringflächen werden große offene Käfige mit ca. 18 Å Durchmesser erzeugt, die mit benachbarten Käfigen durch gemeinsame sekundäre Seiten verknüpft werden. Die resultierende kubische Packung geringer Dichte erinnert an jene, die von einigen anderen neueren porösen Molekülkristallen angenommen wird, z.B. von porösen Phthalocyanin-Kristallen.^[2]

Die überladene Koordinationssphäre der Metallionen und die ausgeprägten Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten γ -CDs scheinen den CD-MOFs eine Starrheit zu verleihen, die es ermöglicht, enthaltene Lösungsmittel zu entfernen, ohne dass die Struktur zusammenbricht. Somit weisen CD-MOFs mit Na^+ -Ionen eine geringe Dichte und ein großes Porenvolumen auf – Eigenschaften, die sie für Einlagerungsanwendungen prädestinieren. Die CD-MOFs sind auch homochiral und in dieser Hinsicht gegenüber den achiralen anorganischen mikroporösen Materialien offensichtlich im Vorteil. Und schließlich scheint es von Bedeutung zu sein, dass die CD-MOFs aus Bestandteilen aufgebaut sind, deren Wirt-Gast-Chemie genutzt werden kann. Eine neue Variante zur Einführung von Funktionalitäten in MOFs (z.B. für Trennungen und selektive Katalysen) besteht darin, diese aus selektiven Komplexbildnern aufzubauen. Wir haben mit der Synthese von Polymeren aus molekularen Behältern unseren bescheidenen Beitrag dazu geleistet.^[9]

Es muss jedoch erwähnt werden, dass Gatteschi und Team schon früher über ein Material mit gleicher Struktur wie die CD-MOFs berichteten,^[10] aufgrund der Kristallqualität konnten sie jedoch die Kristallstruktur und somit die genaue Zusammensetzung des Materials nicht aufklären; außerdem haben sie die Porosität des CD-MOFs nicht nachgewiesen. Nichtsdestotrotz wurde die kubische Phase verwendet, um Maghemit-Nanopartikel ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit einer ziemlich gleichmäßigen Verteilung (18 Å, $\sigma=0.19$) einzuschließen. Die Strukturuntersuchungen der kubischen CD-MOFs durch die Gruppe von Stoddart machen nun deutlich, dass die $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel in den Studien von Gatteschi und Mitarbeiter innerhalb der 18 Å großen Käfige der $[(\gamma\text{-CD})(\text{NaOH})_2]_n$ -Struktur eingeschlossen und an den primären Seiten der sechs

γ -CD-Ringflächen eingekapselt waren. Somit ist eine Anwendung von CD-MOFs in der Nanowissenschaft schon realisiert worden.

In Bezug auf die Möglichkeiten der synthetischen Modifizierung von CDs wird es interessant sein zu erforschen, inwieweit Veränderungen an den funktionellen Gruppen noch mit der Mikroporosität der CD-MOFs vereinbar sind. Erstaunlicherweise gibt es auch fast 120 Jahre nach der Entdeckung der CDs immer noch Überraschungen, und die neuen CD-MOFs sind im Begriff, sich zu einer großen Familie von wertvollen Materialien auf Molekülbasis zu entwickeln.

Eingegangen am 28. Oktober 2010

-
- [1] J. Maddox, *Nature* **1988**, 345, 201.
 - [2] C. G. Bezzu, M. Helliwell, J. E. Warren, D. R. Allan, N. B. McKeown, *Science* **2010**, 327, 1627–1630.
-

- [3] L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2006**, 1163–1168.
- [4] Themenheft zu MOFs: J. R. Long, O. M. Yaghi, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 38, 1213–1214.
- [5] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Ed-douadi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705–714.
- [6] Q. Li, C.-H. Sue, S. Basu, A. K. Shveyd, W. Zhang, G. Barin, L. Fang, A. A. Sarjeant, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6903–6907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6751–6755.
- [7] R. A. Smaldone, R. S. Forgan, H. Furukawa, J. J. Gassensmith, A. M. Z. Slawin, O. M. Yaghi, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8812–8816; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8630–8634.
- [8] H. Deng, M. A. Olson, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 439–443.
- [9] S. T. Mough, K. T. Holman, *Chem. Commun.* **2008**, 1407–1409.
- [10] D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Dorignac, A. Falqui, D. Gatteschi, D. Rovai, C. Sangregorio, R. Sessoli, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2016–2020.