

Nanostrukturierte Koordinationspolymere

Antonio Facchetti*

Koordinationspolymere · Nanoröhren · Nanostrukturen · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

Die größte Herausforderung beim gezielten Entwurf molekularer Materialien besteht darin, die Synthese präziser Anordnungen mit wohldefinierten Nanostrukturen und Funktionen vorherbestimmen und steuern zu können.^[1] Die Eigenschaften nanoskopisch definierter Systeme hängen von ihrer Größe, Form, Morphologie und Zusammensetzung ab und bestimmen ihre möglichen Anwendungen in der Optik,^[1b] Elektronik,^[1c] Katalyse,^[1d] Sensorik^[1e–g] und medizinischen Diagnostik.^[1h] In diesem Zusammenhang haben sich geometrisch anspruchsvolle Metall-Ligand-Netzwerke als nützliche Systeme für die Herstellung von strukturell definierten funktionellen Materialien bewährt.^[2] In der klassischen Koordinationschemie lag der Schwerpunkt auf den Metall-Ligand-Wechselwirkungen löslicher Metallkomplexe und kleiner Cluster.^[3] Mit der Entwicklung der Koordinationspolymere und der Einführung von dynamischen Metallorganischen und Metall-ionischen Strukturen hat das Gebiet enorme Fortschritte durchlaufen.^[4] Die Bausteine von Koordinationspolymeren werden im Allgemeinen aus Metallionen als Verbindungscentren und Liganden als Brückeneinheiten konstruiert.^[5] Je nach Typ, Oxidationszustand und Koordinationszahl des Metalls können verschiedene Geometrien erhalten werden, und über die Art des Brückenliganden (z.B. neutral oder anionisch) lassen sich Bindungsstärken, Bindungslängen und die Direktionalität von Bindungen einstellen.

Im Bereich der Nanomaterialien haben sich zahlreiche Arbeiten mit der Synthese und den Eigenschaften von anorganischen und Kohlenstoffnanoröhren befasst.^[6] Gängige Herstellungsmethoden für solche Strukturen sind die chemische Dampfabscheidung,^[7] Selbstorganisation,^[8] Sol-Gel-Verfahren^[9] und Templatverfahren,^[10] um nur einige zu nennen. Vor kurzem wurden metallvermittelte Koordinationsbausteine entwickelt, um damit organisch-anorganische Koordinationsnanoröhren herzustellen.^[11] Koordinationspolymere sind eine faszinierende Klasse von Materialien, bei denen sich klassische und moderne Koordinationschemie zur

oftmals komplexen Bildung großer supramolekularer Strukturen vereinen.^[12] Sie können redoxchemische, optische, katalytische und magnetische Funktionen haben, die sich jeweils von ihrer metallischen Komponente ableiten. Die Primärstruktur der Koordinationspolymere wird durch die direkten Metall-Ligand-Wechselwirkungen festgelegt, während an den Sekundärstrukturen oftmals auch andere Parameter wie intermolekulare Wechselwirkungen und Lösungsmittelleffekte beteiligt sind. Zur Synthese eines Koordinationspolymers gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten: die direkte Komplexbildung zwischen Metall und Ligand oder die Polymerisation eines vorhandenen Monomerkomplexes. Je nach Polymerisationstechnik und den eingesetzten Reagentien können die Polymere in Form von unlöslichen Netzwerken, verarbeitbaren Kettenstrukturen, Gelen oder Kolloiden erhalten werden. Die Forschungen auf diesem interdisziplinären Gebiet haben von jüngsten Fortschritten in verwandten Bereichen wie der supramolekularen Chemie und der Kolloidchemie profitiert.^[13] Trotz zahlreicher Studien auf diesem Gebiet sind Nanoröhren aus Koordinationspolymeren (CPNTs) relativ selten, und ihr zugrundeliegender Bildungsmechanismus bleibt unklar. Demgegenüber sind mehrere andere nichtkovalente Nanoröhren bekannt – wichtige Beispiele sind die wasserstoffverbrückten helicalen Strukturen der Gruppe von Sanders (Abbildung 1)^[14] und die heterocyclischen Peptid-nanoröhren der Gruppe von Ghadiri.^[15]

In einer Serie von Veröffentlichungen haben van der Boom und Mitarbeiter gezeigt, wie die Molekülstruktur von

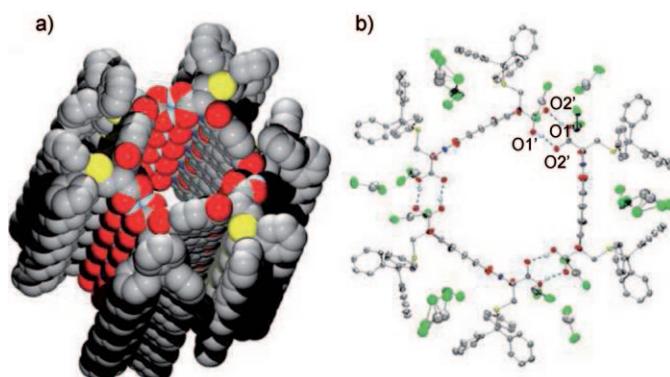


Abbildung 1. Beispiel für eine wasserstoffverbrückte nanotubuläre Struktur (seitliche Ansicht und Blick von oben). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[14]

[*] Prof. A. Facchetti

Department of Chemistry and the Materials Research Center
Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208
(USA)
und
Polyera Corporation, 8045 Lamon Avenue, Skokie, IL 60077 (USA)
E-Mail: a-facchetti@northwestern.edu
Homepage: <http://faculty.wcas.northwestern.edu/~afa912/>

Azinliganden die Bildung und Eigenschaften von koordinationsbasierten Nanostrukturen, dünnen Filmen^[16] und Goldnanopartikelaggregaten^[17] steuert. Zum Beispiel konnten durch systematisches Modifizieren der Ligandenstruktur Filme mit entweder linearem oder exponentiellem Wachstum hergestellt werden,^[16b] die oberflächengebundene dreidimensionale Metall-Ligand-Anordnungen aufweisen.^[16c] In einer weiteren, aktuellen Studie der gleichen Arbeitsgruppe führte dieser elegante molekulare Ansatz zu nanostrukturierten Koordinationspolymeren, deren Morphologie von verknüpften sphärischen und stabförmigen Partikeln über Schichten bis hin zu Nanoröhren reichte.^[18] Hochauflösende Transmissions- (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurde genutzt, um strukturelle und mechanistische Details aufzuklären. Insbesondere reagierten mehrzählige Liganden des Typs **1–4** bei Raumtemperatur mit Bisbenzonitrilpalladiumdichlorid, einem gebräuchlichen Palladiumsalz, unter Bildung der in Abbildung 2 dargestellten Koordinationsstrukturen (d.h. verknüpften sphärischen und stabförmigen Partikeln). Von Vinylpyridinliganden ist bekannt, dass sie Pd^{II} komplexieren und dabei die schwach gebundenen PhCN-Liganden verdrängen. Interessanterweise wurden CPNTs gebildet, wenn das Palladiumsalz mit dem Liganden **1** bei erhöhten Temperaturen umgesetzt wurde. Das bedeutet, dass diese offenbar thermodynamisch günstigen CPNT-Strukturen wahrscheinlich aus den sphärischen und stabförmigen Partikeln gebildet wurden (die Pd-N-Bindungen können dissoziieren). Erhitzte man dagegen die Netzwerke von verknüpften sphärischen Partikeln, die mit den Liganden **2–4** bei Raumtemperatur erhalten wurden, wurden nur geringfügige Strukturänderungen beobachtet.

Der Palladium- und Stickstoffgehalt in den CPNTs entspricht einem idealen Wert für ein vollständig koordiniertes

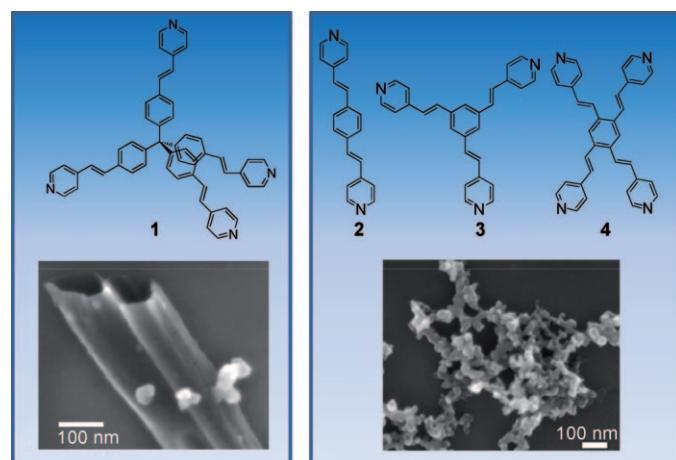


Abbildung 2. SEM-Aufnahmen von Aggregaten, die durch Umsetzung von $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ mit dem Liganden **1** (links) und den Liganden **2–4** (rechts) erhalten wurden (3 d, Toluol, 95 °C, N_2 -Atmosphäre).^[18]

Netzwerk (d.h. jedes Metallzentrum bindet an zwei Vinylpyridyleinheiten). Die CPNTs sind bis zu mehrere Mikrometer lang und haben einen Durchmesser zwischen 70 und 150 nm und eine einheitliche Wandstärke von ungefähr 25 nm. Diese Abmessungen ähneln denjenigen der Mehrkomponenten-CPNTs, die durch Qian und Mitarbeiter beschrieben wurden.^[19] Letztere Strukturen wurden an der Grenzfläche einer wässrigen HgCl_2 -Lösung und einem Lösungsgemisch aus Tetrapyridinporphin und Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin in Chloroform erhalten (Abbildung 3a). Überraschenderweise führte die Verwendung nur eines einzelnen der Liganden nicht zur Bildung von Röhrenstrukturen. Ein anderes interessantes Beispiel von Koordinationspolymer-

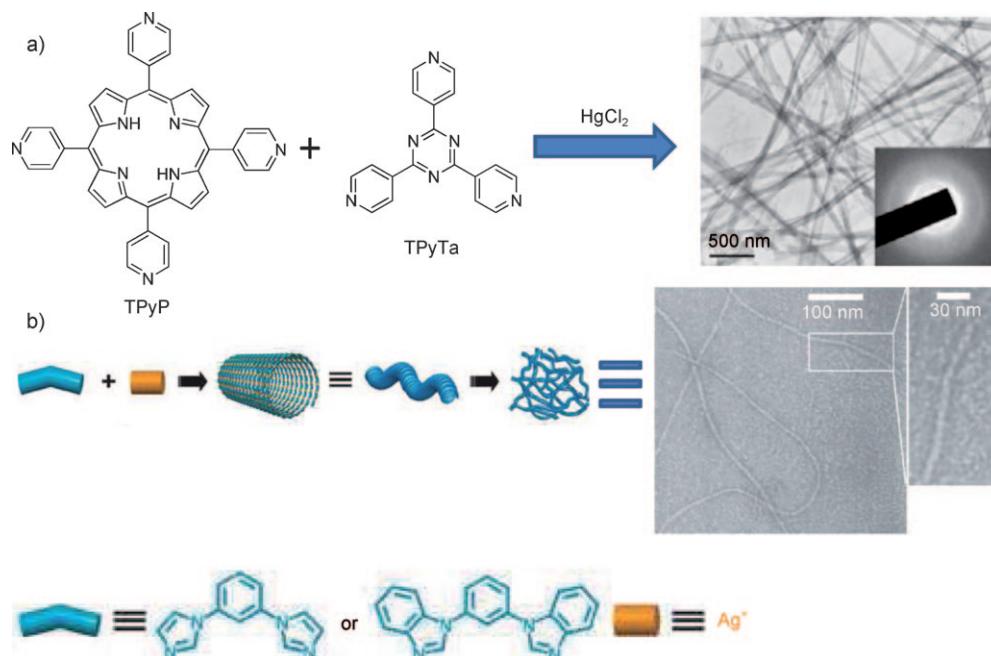


Abbildung 3. a) Synthese und TEM-Aufnahme von CPNTs aus TPYp, TPYTa und HgCl_2 . Einschub: Elektronenbeugungsmuster.^[19] b) Selbstorganisation von Koordinationspolymergelenken.^[20]

gelen mit Nanoröhrenstrukturen wurde durch You und Mitarbeiter beschrieben (Abbildung 3b).^[20] Das faserförmige 3D-Netzwerk wurde aus Ag⁺-Ionen und Imidazolderivaten synthetisiert. In einer bemerkenswerten Synthese setzten Tang und Mitarbeiter ein Metallogel aus Ag⁺-Ionen und einem organischen Liganden als Templat ein, um Polyacrylamid-Nanoröhren zu erhalten.^[21] Letztere Methode ist sonst eher für die Synthese von anorganischen Nanoröhren gebräuchlich.^[22]

Die Bildung von CPNTs basierend auf der Koordinationschemie eines Pyridinderivats ist sehr flexibel hinsichtlich der Art des Metallzentrums. Es ist bemerkenswert, dass die Geometrie der von van der Boom eingesetzten Liganden der dominierende Faktor ist, der die molekulare Selbstorganisation der CPNTs bestimmt, während die Zahl der Koordinationsstellen am Metall weniger wichtig zu sein scheint. Die Ursachen für diese „geometrische“ Selektivität des Liganden sind gegenwärtig noch unklar. Die Autoren präsentieren aber einige interessante experimentelle Daten, die ein gewisses Licht auf den Mechanismus der Nanoröhrenbildung werfen. Mikroskopische Aufnahmen lassen die Gegenwart von mehreren Schichten erkennen, die die passenden Abmessungen haben, um sich zu den beobachteten Nanoröhren aufzurollen – ein solcher Mechanismus tritt auch bei Kohlenstoffnanoröhren auf.^[23] Es wäre interessant zu untersuchen, ob die Abmessungen der CPNTs durch systematisches Variieren der Reaktivität des Metallsalzes gesteuert werden können. Eine andere offene Frage lautet, wie die Ausbeuten der CPNT-Synthese optimiert werden können. Die Tatsache, dass die CPNTs thermisch robust sind, deutet darauf hin, dass diese Strukturen in großen Mengen synthetisiert und isoliert werden können. Für mögliche technische Anwendungen wäre zudem eine enge Größenverteilung der Nanoröhren erforderlich. Schlussendlich haben die Autoren auch die Bildung von verschlossenen CPNTs beobachtet, was die Möglichkeit einer Verkapselung anderer Materialien aufzeigt, wie es an anderen Systemen schon demonstriert wurde.^[24] Solche verschlossenen CPNTs könnten als Mikroreaktoren eingesetzt werden.^[24c] Zusammenfassend sind CPNTs eine vielseitige Klasse von Materialien und bilden sicherlich eine willkommene Ergänzung zu den zahllosen gut untersuchten Kohlenstoffsystemen und anorganischen Nanoröhren.^[25]

Eingegangen am 6. März 2011
Online veröffentlicht am 25. Mai 2011

- [1] a) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989–1992; b) J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *293*, 1455–1457; c) R. P. Ortiz, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 205–239; d) A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688–1691; e) Y. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, *297*, 1536–1540; f) M. Bruchez, Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013–2016; g) R. J. Wojciecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14–27; h) X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 969–976.
- [2] a) A. Carné, C. Carbonell, I. Imaz, D. Maspoch, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 291–305; b) D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 184–208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176–199.

- [3] B. Olenyuk, S. Leininger, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–907.
- [4] V. E. Campbell, X. de Hatten, N. Delsuc, B. Kauffmann, I. Huc, J. R. Nitschke, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 684–687.
- [5] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [6] a) S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56; b) P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1026–1034; c) W. Tremel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2311–2315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2175–2179; d) M. J. Horner, K. T. Holman, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4169–4172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4045–4048; e) J. Liu, M. C. Hersam, *MRS Bull.* **2010**, *35*, 315–321.
- [7] a) T. M. Day, N. R. Wilson, J. V. Macpherson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16724; b) B. Zheng, C. Lu, G. Gu, A. Makarovski, G. Finkelstein, J. Liu, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 895–898.
- [8] S. B. Lee, R. Koepsel, D. B. Stoltz, H. E. Warriner, A. J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13400–13405.
- [9] G. Wu, L. Zhang, B. Cheng, T. Xie, X. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5976.
- [10] N. Nuraje, I. A. Banerjee, R. I. MacCuspie, L. Yu, H. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8088–8089.
- [11] a) S. Tashiro, M. Tominaga, T. Kusukawa, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3389–3392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3267–3270; b) R. Harada, Y. Matsuda, H. Okawa, T. Kojima, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1861–1864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1825–1828.
- [12] X. de Hatten, N. Bell, N. Yu, G. Christmann, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3158–3164.
- [13] G. Golubkov, H. Weissman, E. Shirman, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 944–948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 926–930.
- [14] G. D. Pantoš, P. Pengo, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 198–201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 194–197.
- [15] M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, *366*, 324–327.
- [16] a) M. Altman, A. D. Shukla, T. Zubkov, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7374–7382; b) J. Choudhury, R. Kaminker, L. Motiei, G. de Ruiter, M. Morozov, F. Lupo, A. Gulino, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9295–9297; c) M. Altman, O. Zenkina, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5040–5041.
- [17] R. Kaminker, M. Lahav, L. Motiei, M. Vartanian, R. Popovitz-Biro, M. A. Iron, M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1240–1243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1218–1221.
- [18] R. Kaminker, R. Popovitz-Biro, M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3282–3284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3224–3226.
- [19] B. Liu, D. J. Qian, M. Chen, T. Wakayama, C. Nakamura, J. Miyake, *Chem. Commun.* **2006**, 3175–3177.
- [20] S. Zhang, S. Yang, J. Lan, S. Yang, J. You, *Chem. Commun.* **2008**, 6170–6172.
- [21] K. Chen, L. Tang, Y. Xia, Y. Wang, *Langmuir* **2008**, *24*, 13838–13841.
- [22] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4208–4233.
- [23] K. J. MacKenzie, O. M. Dunens, A. T. Harris, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 5323–5338.
- [24] a) G. D. Pantoš, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2288–2290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2238–2240; b) E. Nakamura, M. Koshino, T. Tanaka, Y. Niimi, K. Harano, Y. Nakamura, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7808–7809; c) M. Remškar, A. Mrzel, M. Viršek, A. Jesih, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4276–4278.
- [25] a) R. Tenne, M. Redlich, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1423–1434; b) R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, *360*, 444–446.