

# Funktionelle Gemischtmetall-organische Gerüste mit Metalloliganden

Madhab C. Das, Shengchang Xiang, Zhangjing Zhang und Banglin Chen\*

Heterogene Katalyse · Metall-organische Gerüste ·  
Sensoren · Trennverfahren · Wirkstoff-Transport

**Die Immobilisierung funktioneller Zentren innerhalb von Metall-organischen Gerüsten (MOFs) ist für ihre Fähigkeit zur Erkennung kleiner Moleküle und somit für ihre funktionellen Eigenschaften von großer Bedeutung. Das Metalloligandverfahren ermöglicht es uns, eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Zentren wie offene, katalytisch aktive und photoaktive Metallzentren, chirale Porenumgebungen und Poren abstimmbarer Größe/Krümmung in Gemischtmetall-organischen Gerüsten (M'MOFs) zielgerichtet zu immobilisieren. In diesem Kurzaufsatz richten wir die Aufmerksamkeit auf einige wichtige funktionelle M'MOFs mit Metalloliganden für die Gasspeicherung und -trennung, die enantioselektive Trennung, die heterogene asymmetrische Katalyse und die Sensorik sowie als photoaktive, nanoskalige Materialien für die Wirkstoff-Freisetzung und biomedizinische Bildgebung.**

## 1. Einleitung

Das Aufkommen der funktionellen Koordinationspolymere (CPs) und Metall-organischen Gerüste (MOFs) war in den letzten beiden Jahrzehnten eine der wichtigsten Errungenschaften der anorganischen Chemie und der Materialwissenschaften.<sup>[1]</sup> Derartige Gerüste lassen sich leicht aus Metallionen und/oder metallhaltigen Clustern (allgemein als sekundäre Baugruppen, SBUs, bezeichnet) und organischen Linkern über Metall-organische Linker-Koordinationsbindungen selbstorganisieren. Da die Metallionen und die Cluster bestimmte Koordinationsmodi bevorzugen können, kann die Selbstorganisation dieser Gruppen (Knotenpunkte) mit organischen Linkern (Konnektoren) von festgelegter Gestalt zum Aufbau von Metall-organischen Gerüsten mit vorhersagbaren Strukturen führen. Da sich beispielsweise die sechs Koordinations-Knotenpunkte der  $\{Zn_4O(COO)_6\}$ -Cluster mit den linearen Bicarboxylaten  $L^1(COO)_2$  ( $L^1 = \text{Ligand}$ ) verbinden, können sich die MOFs  $[Zn_4O(L^1(COO)_2)_3]$  mit kubischen Standardstrukturen bilden.<sup>[2]</sup> Ein rationales

Design und/oder die Methode der retikulären Synthese sind sehr wichtig, um mikroporöse MOFs mit vorher-sagbaren Strukturen und damit auf ihre Eigenschaften (insbesondere für die Gasspeicherung und -trennung) abstimmbaren Porengrößen/-krümmungen zu synthetisieren. Tatsächlich

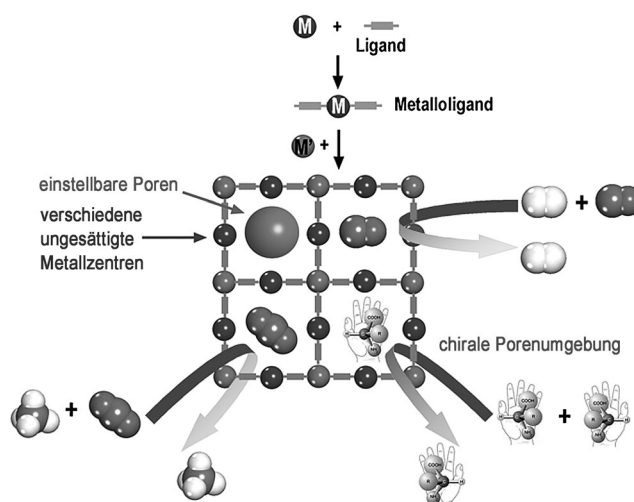
wurde eine Vielzahl von porösen MOFs mit verschiedenartigen Strukturen/Topologien wegen ihrer hohen Gasaufnahme und ihrer Eignung zur Trennung kleiner Gasmoleküle wie Wasserstoff, Methan, Kohlenstoffdioxid, Acetylen und Ethylen realisiert.

Die Immobilisierung funktioneller Zentren, wie offener Metallzentren sowie Lewis-saurer und -basischer Zentren, für die spezifische und selektive Erkennung von Gastsubstraten innerhalb poröser MOFs spielte eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung funktioneller MOFs und ihrer Anwendung zur Gasspeicherung, Trennung, heterogenen Katalyse, Sensorik und Wirkstoff-Freisetzung.<sup>[1]</sup> Eine allgemeine Methode zur Immobilisierung funktioneller Zentren in porösen MOFs ist der Einsatz organischer Linker mit organischen Gruppen, wie  $NH_2$ -,  $OH$ - und  $SO_3H$ -Gruppen. Ein MOF, das auf den Porenoberflächen immobilisierte terminale  $NH_2$ -Gruppen trägt, zeigt z. B. eine starke Bindung an  $CO_2$  und verstärkt die selektive  $CO_2$ -Abtrennung von  $N_2$ .<sup>[3]</sup> Trotz der bereits umfangreichen Forschungen zum Aufbau offener Metallzentren innerhalb herkömmlicher poröser MOFs und der großen Bedeutung derartiger offener Metallzentren für die Gasspeicherung, Trennung, heterogene Katalyse und Sensorik konnten vor der Erforschung des Metalloligandverfahrens nur wenige Typen von porösen MOFs mit offenen Metallzentren an den Knotenpunkten systematisch geplant werden. Ein Typ von porösen MOFs, in denen offene Metallzentren

[\*] Dr. M. C. Das, Dr. S. Xiang, Dr. Z. Zhang, Prof. Dr. B. Chen  
Department of Chemistry  
University of Texas at San Antonio  
San Antonio, Texas 78249-0698 (USA)  
Fax: (+1) 210-458-7428  
E-Mail: banglin.chen@utsa.edu

gezielt erzeugt werden können, sind die aus dem Schaufelradcluster (paddle-wheel cluster)  $\{\text{Cu}_2(\text{COO})_4(\text{Solvens})_2\}$  mit Carboxylaten aufgebauten MOFs. Die Freisetzung terminaler Solvensmoleküle von den  $\{\text{Cu}_2(\text{COO})_4(\text{Solvens})_2\}$ -Knotenpunkten durch thermische und Vakuumaktivierung führte zu einer Reihe von  $\{\text{Cu}_2(\text{COO})_4\}$ -haltigen, porösen MOFs mit offenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Zentren für die Speicherung von Wasserstoff-, Acetylen- und Methangas. Wegen der besonderen Bedeutung der funktionellen Zentren innerhalb solcher porösen Materialien für deren Eigenschaften ist es sehr wichtig, neue Methoden zur systematischen Immobilisierung von funktionellen Zentren in porösen MOFs zu entwickeln. In dieser Hinsicht ist das Metalloligandverfahren sicherlich eines der vielversprechendsten Verfahren. Wie Schema 1 zeigt, werden hier beim Aufbau anstelle rein organischer Linker, wie bei herkömmlichen MOFs, Metall-organische Komplexe als Metalloliganden genutzt, um durch Koordination mit den zweiten Metallionen/Metallclustern ( $\text{M}'$ ) die so genannten Gemischtmetall-organischen Gerüste ( $\text{M}'\text{MOFs}$ ) zu bilden. Ein solches Metalloligandverfahren kann nicht nur auf einfache Weise abstimmbare Porengrößen/-krümmungen und chirale Porenumgebungen (durch Nutzung chiraler Metalloliganden) ermöglichen, sondern auch verschiedene (etwa offene, katalytisch aktive und photoaktive) Metallzentren gezielt in porösen  $\text{M}'\text{MOFs}$  immobilisieren.

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpp})]$  ( $\text{tpp} = 5,10,15,20$ -Tetra(4-pyridyl)-21*H*,23*H*-porphin) und  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tcp})]$  ( $\text{tcp} = 5,10,15,20$ -Tetra(4-cyanphenyl)-21*H*,23*H*-porphin) könnten die ersten beiden Metalloliganden sein, die zum Aufbau der Koordinationspolymere  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpp})\text{Cu}^{\text{I}}]\text{BF}_4$  und  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tcp})\text{Cu}^{\text{I}}]\text{BF}_4$ <sup>[4]</sup> verwendet wurden. Offenbar wegen der flexiblen Koordinationsweise von



**Schema 1.** Das Metalloligandverfahren zum Aufbau Gemischtmetall-organischer Gerüste ( $\text{M}'\text{MOFs}$ ).

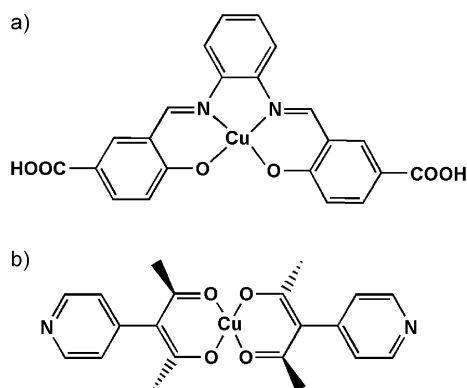
$\text{Cu}^{\text{I}}$  sind diese beiden Gerüste allerdings nicht stabil genug, um die porösen Strukturen aufrechtzuerhalten, nachdem die Solvensmoleküle aus den Porenkavitäten entfernt wurden. Einige wenige Metalloliganden, die chelatisierende pba-, opba- und opb-Gruppen (pba = 1,3-Propylenbis(oxamato), opba = *o*-Phenylbis(oxamato), opb = Oxamidobis(propionato)) enthalten, wurden während der 1980er Jahre entwickelt und in magnetische Hetero-/Dimetallkoordinationspolymere eingebracht.<sup>[5]</sup> Kosal et al. verwirklichten das erste stabile Co-CoT(*p*- $\text{CO}_2$ )PP-Gerüst  $[\text{CoT}(\text{p-CO}_2)\text{PPCo}_{1.5}]$  (PIZA-1;  $\text{T}(\text{p-CO}_2)\text{PP} = 5,10,15,20$ -Tetra(*p*-carboxyphenylporphyrinat)) unter Verwendung von Porphyrintetracarboxylaten.<sup>[6]</sup> Um einen phosphonsäuresubstituierten Ru-Binapden-Metalloligand-Synthesebaustein (Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl) in ein chirales poröses Zirkoniumphosphonat-Gerüst zu integrieren, synthetisierten Hu et al. ein amorphes poröses Gerüst  $[\text{Zr}(\text{Ru}(\text{L}^2)(\text{dpn})\text{Cl}_2)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_4\text{L}^2 = (\text{R})$ -2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl-4,4'-bis(phosphonsäure),  $\text{dpn} = 1,2$ -Diphenylethylendiamin) für die heterogene asymmetrische Hydrierung von aromatischen Ketonen.<sup>[7b]</sup> Kitaura et al. und Chen et al. nutzten den Metalloliganden  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{salphdc})]$  ( $\text{H}_2\text{salphdc} = N,N'$ -Phenylbis(salicylideneimin)dicarbonsäure) und  $[\text{Cu}(\text{Pyac})_2]$  ( $\text{Pyac} = 3$ -(4-Pyridyl)pentan-2,4-dionato) zum Aufbau mehrerer kristalliner  $\text{M}'\text{MOFs}$ , die erneut das Interesse am Aufbau Gemischtmetall-organischer Gerüste, insbesondere kristalliner funktioneller  $\text{M}'\text{MOFs}$ , weckten (Schema 2).<sup>[8,9]</sup> In den vergangenen Jahren wurde eine Reihe derartiger  $\text{M}'\text{MOFs}$  hergestellt, die eine permanente Porosität aufweisen und zur Trennung kleiner Gasmoleküle, für die asymmetrische Katalyse und chemische Sensorik geeignet und zudem photoaktiv und lumineszierend sind sowie als nanogroße Materialien zur Wirkstoff-Freisetzung und medizinischen Bildgebung fungieren können.<sup>[10–31]</sup> Im Mittelpunkt dieses Kurzaufsatzes stehen einige wichtige funktionelle Gemischtmetall-organische Gerüste ( $\text{M}'\text{MOFs}$ ).



**Madhab C. Das** wurde in Midnapore (West Bengal, Indien) geboren. Er erhielt den BSc (2002) vom Midnapore College und den MSc (2004) von der Vidyasagar University (Indien). Anschließend ging er an das Indian Institute of Technology (IIT) Kanpur, wo er im November 2009 in supramolekularer Chemie unter den Anleitung von Prof. Parimal K. Bharadwaj promovierte. Seit Dezember 2009 arbeitet er als Postdoktorand bei Prof. Banglin Chen an der University of Texas at San Antonio. Im Mittelpunkt seiner Arbeit stehen funktionelle Metall-organische Gerüste.



**Shengchang Xiang** wurde 1972 in Fujian (China) geboren und promovierte 2003 in physikalischer Chemie an der Fuzhou University. Er trat dann der Arbeitsgruppe von Prof. Xin-Tao Wu am Fujian Institute of Research on the structures of Matter, Chinese Academy of Sciences bei, zunächst als Postdoktorand und anschließend als Associate Professor (2003–2007). Zurzeit forscht er als Postdoktorand bei Prof. Banglin Chen an der University of Texas at San Antonio. Seine Arbeit konzentriert sich auf multifunktionelle organisch-anorganische Hybridmaterialien.



Schema 2. Metalloliganden: a)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{salphdc})]$ , b)  $[\text{Cu}(\text{Pyac})_2]$ .<sup>[8,9]</sup>

## 2. Funktionelle M'MOFs zur Gasspeicherung und -trennung

Derzeit befasst sich unsere Arbeitsgruppe mit dem Aufbau mikroporöser M'MOFs mit zielgerichtet immobilisierten offenen Metallzentren zur Gasspeicherung und -trennung.<sup>[10,11]</sup> Wir haben gezeigt, dass in einem ersten Schritt ein  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Schiff-Basen-Komplex als Metalloligandbaustein  $\{\text{Cu}(\text{Pyen})\}$  leicht über die Kondensation entsprechender Aldehyde mit Ethylendiamin sowie eine weitere Komplexbildung mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  zu erhalten ist.<sup>[10]</sup> Diese Metallo-Schiff-Base enthält zwei freie terminale Pyridineinheiten, die für die Bindung anderer Metallionen im zweiten Reaktionsschritt zur Verfügung stehen (Abbildung 1 Ia). Eine Solvothermalreaktion von  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Pyen})](\text{NO}_3)_2$  mit Benzol-1,4-dicarbonsäure ( $\text{H}_2\text{bdc}$ ) und  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  führte zur Bildung von  $[\text{Zn}_3-$

$\text{bdc})_3\text{Cu}(\text{Pyen})(\text{Gast})_x]$  (M'MOF **1**;  $\text{Gast}$  = Gastmolekül). Das Gerüst besteht aus dreikernigen  $\{\text{Zn}_3(\text{COO})_6\}$ -SBUs (Abbildung 1 Ib). Diese SBUs werden durch  $\text{bdc}$ -Einheiten verbrückt und bilden zweidimensionale,  $3^6$ -mosaikartige  $\{\text{Zn}_3(\text{bdc})_3\}$ -Platten (Abbildung 1 Ic), die mit dem säulenförmigen  $\{\text{Cu}(\text{Pyen})\}$  das dreidimensionale Netzwerk aufbauen. Die zielgerichtet immobilisierten Kupferzentren befinden sich innerhalb zweier Arten von Mikroporen (gekrümmte Poren sowie ungleichförmige Ultramikroporen entlang der  $c$ - bzw.  $b$ -Richtungen (Abbildung 1 Id,e); diese wechselwirken mit  $\text{H}_2$ -Molekülen über zwei offene Metallzentren pro Kupferatom mit einer Enthalpie von  $(12.29 \pm 0.53) \text{ kJ mol}^{-1}$  bei einem Bedeckungsgrad von null (Abbildung 1 II). Der wichtigste Aspekt waren die unterschiedlichen Adsorptionskinetiken für  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  (Abbildung 1 III): Die Geschwindigkeitskonstante für  $\text{D}_2$  war höher, die Aktivierungsenergie dagegen etwas niedriger als für  $\text{H}_2$ . Der höhere effektive Kollisionsquerschnitt des  $\text{H}_2$  wegen der größeren Nullpunktsenergie erzeugte eine höhere Barriere für die Diffusion durch die offenen Poren als im Fall von  $\text{D}_2$ .<sup>[32]</sup> Somit gelang der erste experimentelle Nachweis für eine kinetische Isotopen-Quantenmolekularsiebung in solchen mikroporösen M'MOF-Materialien.

Dieser Erfolg veranlasste uns, eine Reihe von isoretikulären M'MOFs zu konstruieren, in denen die Mikroporen mithilfe folgender Strategien abgestimmt und funktionalisiert werden können:

- Einbindung unterschiedlicher sekundärer organischer Linker, wie *trans*-1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure;
- Immobilisierung anderer Metallzentren als Kupfer(II) innerhalb der Metall-Schiff-Basen-Metalloliganden;
- Einführung chiraler Taschen/Umgebungen mithilfe unterschiedlicher chiraler Diamine;
- Einsatz verschiedener Derivate der Pyridyldonorgruppe, wie der *tert*-Butyl-, Phenyl- und Cyclohexyleinheit, anstelle der Methylgruppe;
- Einbau anderer Metallionen als Zink(II) als Knotenpunkte für M'MOFs.

Eine Kombination der Strategien a und c führte zur Bildung zweier isostruktureller M'MOFs, in denen die Mikroporen gezielt abgestimmt und funktionalisiert sind und sich durch eine Enantioselektivität bezüglich niederer Alkohole sowie eine hochselektive Abtrennung des Acetyls von Ethylen auszeichnen.<sup>[11]</sup>

Wie in Schema 3 gezeigt, diente das chirale (*R,R*)-1,2-Cyclohexandiamin zum Aufbau des vororganisierten chiralen Metalloliganden  $[\text{Cu}(\text{SalPyCy})]$ . Zusammen mit Zink(II) wurde der Metalloligand  $[\text{Cu}(\text{SalPyCy})]$  mit  $\text{H}_2\text{bdc}$  oder  $\text{H}_2\text{cdc}$  ( $\text{H}_2\text{cdc}$  = *trans*-1,4-Cyclohexandicarbonsäure) behandelt, die unter solvothermalen Bedingungen  $[\text{Zn}_3(\text{bdc})_3\{\text{Cu}(\text{SalPyCy})\}(\text{Gast})_x]$  (**2**) und  $[\text{Zn}_3(\text{cdc})_3\{\text{Cu}(\text{SalPyCy})\}(\text{Gast})_x]$  (**3**) mit isostrukturellen dreidimensionalen Gerüsten aufbauten. Erstaunlicherweise führte eine Feinabstimmung der Mikroporen durch den Wechsel von  $\text{bdc}$  in **2** zu  $\text{cdc}$  in **3** zu einer erheblich verbesserten  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Trennung sowohl bei 195 als auch 295 K im Fall des aktivierten M'MOF  $[\text{Zn}_3(\text{cdc})_3\{\text{Cu}(\text{SalPyCy})\}]$  (**3a**) (Abbildung 2).<sup>[11]</sup>

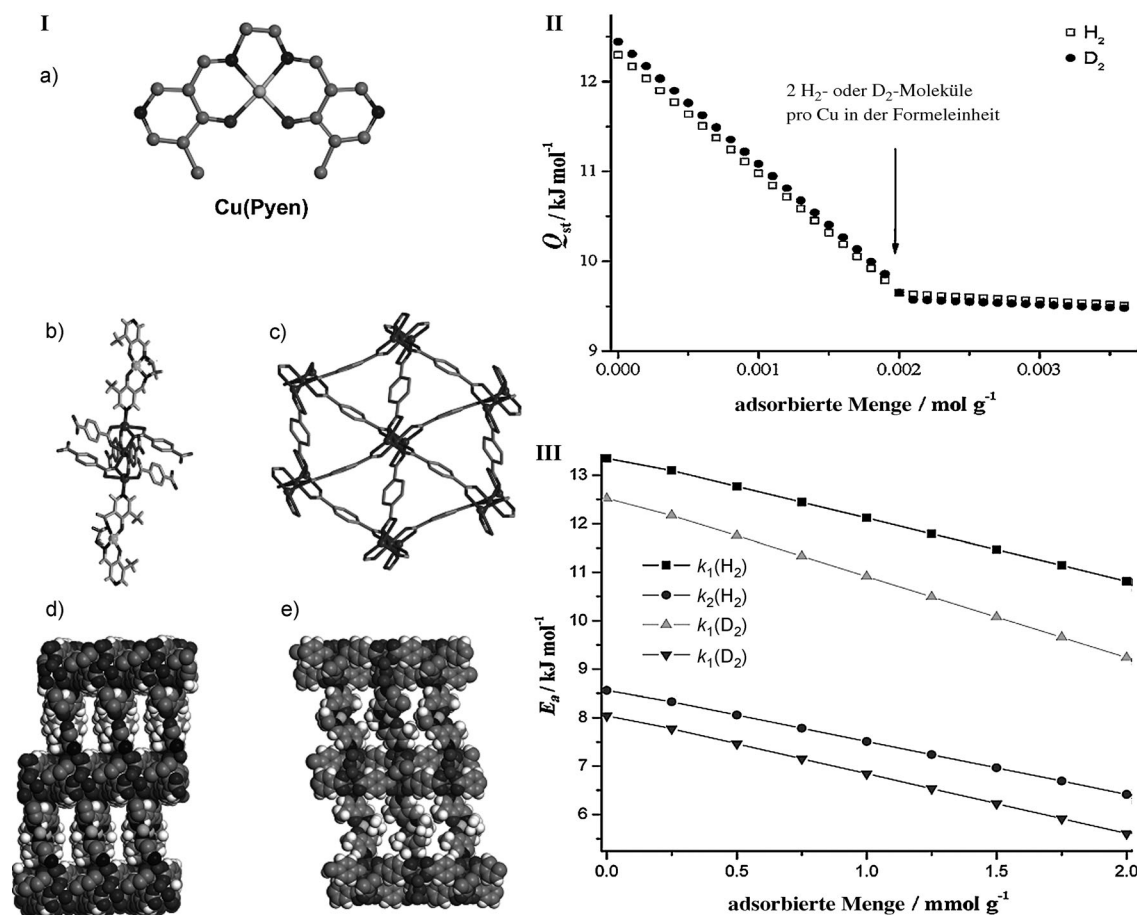


Zhangjing Zhang promovierte 2007 am Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, unter der Anleitung von Prof. Guocong Guo. Sie arbeitete bei Prof. Paul Maggard, bevor sie 2009 als Postdoktorandin an die University of Texas at San Antonio zu Prof. Banglin Chen wechselte. Ihre Forschungsinteressen sind Metall-organische Supramoleküle und Gerüste sowie deren Anwendung für die Gasspeicherung und -trennung, als Sensoren, in der Katalyse, der Elektronik und als Bauelemente.

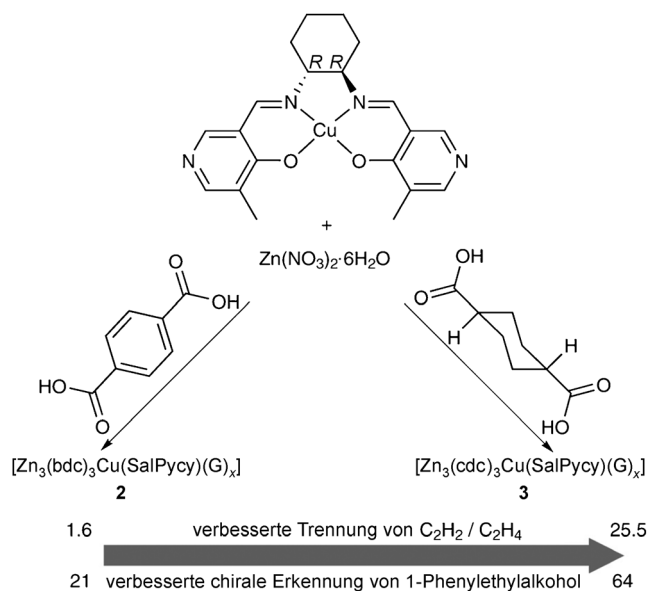


Banglin Chen wurde in Zhejiang (China) geboren. Er erhielt den BSc (1985) und MSc (1988) in Chemie von der Zhejiang University (China) und promovierte im Jahr 2000 an der National University of Singapore. 2000–2003 forschte er als Postdoktorand bei den Professoren Omar M. Yaghi an der University of Michigan, Stephen Lee an der Cornell University und Andrew W. Maverick an der Louisiana State University, bevor er 2003 zur University of Texas-Pan American wechselte. Im August 2009 wurde er Professor für Chemie an der University of Texas at San Antonio.





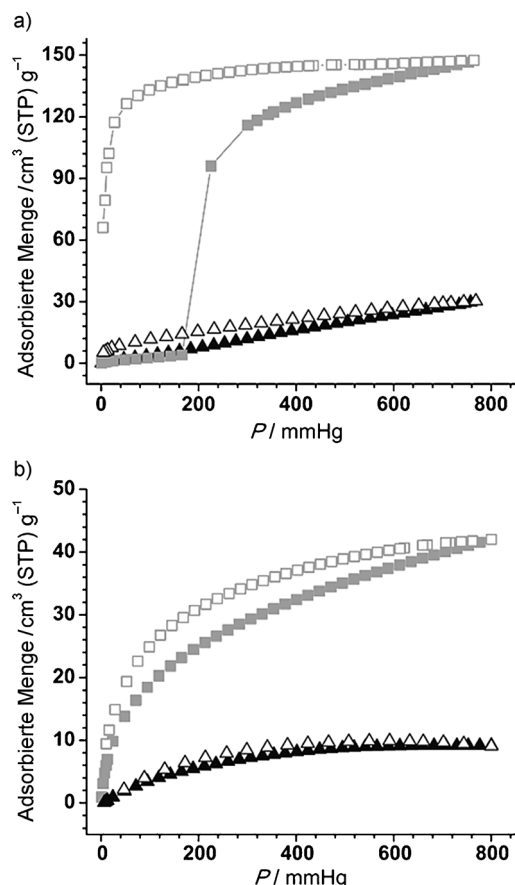
**Abbildung 1.** I. Die Röntgenkristallstruktur von M'MOF 1 ( $[\text{Zn}_3(\text{bdc})_3\text{Cu}(\text{Pyen})]$ ) zeigt a) Pyen, b) eine dreikernige sekundäre  $\{\text{Zn}_3(\text{COO})_6\}$ -Baupolymere, c) eine 3<sup>d</sup>-mosaikartige zweidimensionale  $\{\text{Zn}_3(\text{bdc})_3\}$ -Platte, die mit säulenförmigem  $\{\text{Cu}(\text{Pyen})\}$  das dreidimensionale mikroporöse M'MOF 1 bildet, das d) gekrümmte Poren von etwa  $5.6 \times 12.0 \text{ \AA}^2$  entlang der *c*-Achse und e) unregelmäßige Ultramikroporen entlang der *b*-Achse aufweist. II. Veränderung der Adsorptionseenthalpie ( $Q_{st}/\text{kJ mol}^{-1}$ ) mit der an 1 adsorbierten Menge ( $\text{mol g}^{-1}$ ) H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>. III. Veränderung der Aktivierungsenergie ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) mit der an 1 adsorbierten Menge ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>;  $k_1$  und  $k_2$  sind Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [10].



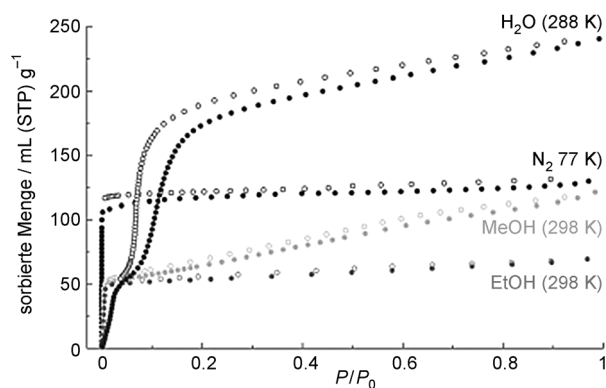
**Schema 3.** Metalloligandverfahren zum Aufbau zweier M'MOFs (2 und 3); 3 zeigt eine bessere C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gasttrennung und Trennung chiraler Alkohole als 2. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [11].

$[\text{Cu}(\text{Pyac})_2]$  (Schema 2b) ist ein vielseitiger Metalloligand zur M'MOF-Synthese.<sup>[8,9]</sup> Sakamoto et al. veröffentlichten ein M'MOF  $[\{\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{Cu}(\text{Pyac})_2\text{H}_2\text{O}^b\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^c]_n$  ( $\text{H}_2\text{O}^b$  = gebundenes Wasser,  $\text{H}_2\text{O}^c$  = Kristallwasser,  $\text{Na}_2\text{pzdc}$  = Dinatrium-2,3-pyrazindicarboxylat) mit durch komplementäre Umlagerung von Koordinationsbindungen erzeugten aktiven Metallzentren. Das resultierende Gerüst behielt seine permanente Porosität bei, wie die Sorptionen von N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, MeOH und EtOH bestätigen (Abbildung 3).<sup>[8b]</sup>

Bloch et al. demonstrierten eine Insertion von Metallionen in ein mikroporöses MOF-Material, ausgekleidet mit 2,2'-Bipyridineinheiten, zum Aufbau mikroporöser M'MOFs (Abbildung 4a).<sup>[12]</sup> Sowohl Palladium(II)- als auch Kupfer(II)-Zentren können in den Poren der resultierenden M'MOFs immobilisiert werden. Wegen der Immobilisierung der Kupferzentren auf den Porenoberflächen und der verkleinerten Poren weist das mikroporöse M'MOF  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{bpydc})][\text{Cu}(\text{BF}_4)_2]_{0.97}$  eine weitaus größere CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität (12) als das ursprüngliche MOF Al(OH)(bpydc) auf (2.8; Abbildung 4b).



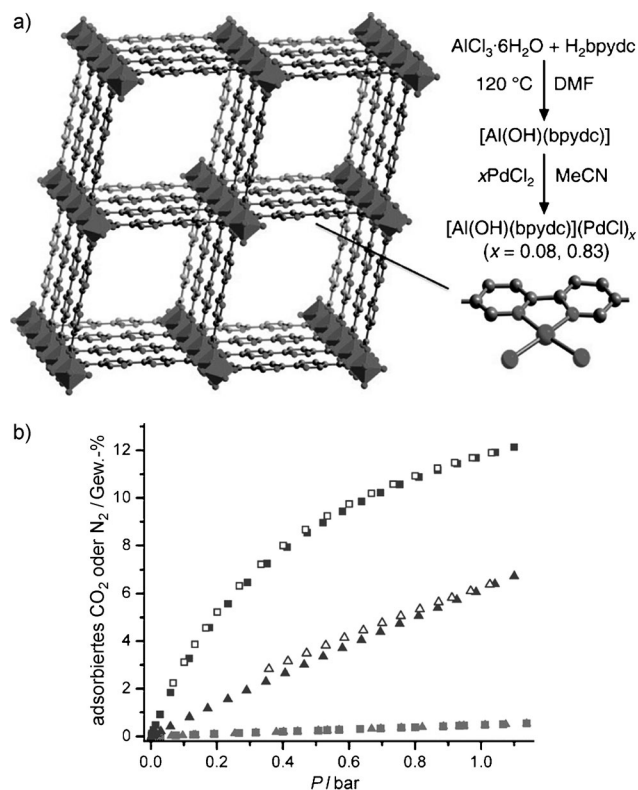
**Abbildung 2.** Adsorptions- (ausgefüllte Symbole) und Desorptionsisothermen (offene Symbole) von Acetylen (Quadrate) und Ethylen (Dreiecke) auf **3a** bei a) 195 K und b) 295 K. STP = Standardtemperatur und -druck. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [11].



**Abbildung 3.** Sorptionsisothermen von N₂ bei 77 K, H₂O bei 288 K, MeOH bei 298 K und EtOH bei 298 K für das dehydrierte M'MOF [Cu₂(pzdc)₂Cu(Pyac)₂]. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [8b].

### 3. Funktionelle M'MOFs zur größten-, form- und enantioselektiven Trennung kleiner organischer Moleküle

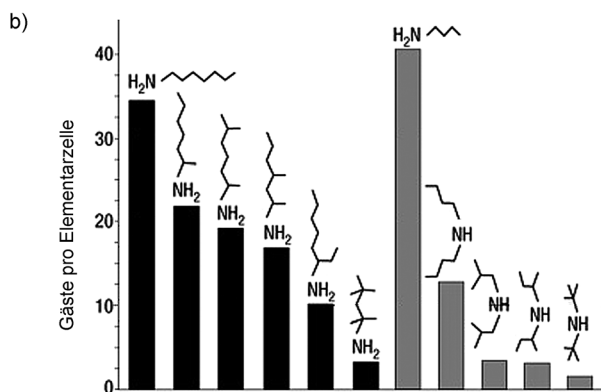
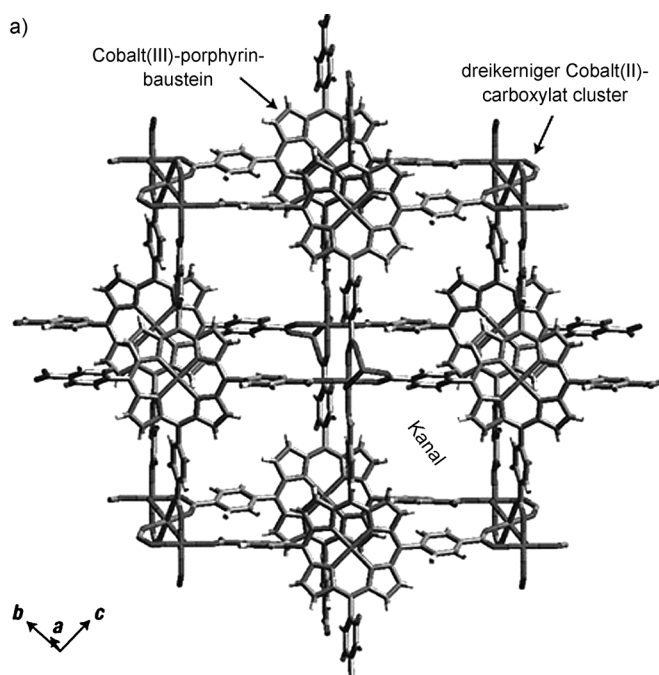
Kosal et al. veröffentlichten ein aus Metalloporphyrinen zusammengesetztes M'MOF (PIZA-1), in dem Cobalt(III)-porphyrinkerne durch dreikernige Cobalt(II)-carboxylat-



**Abbildung 4.** a) Synthese und repräsentative Struktur von [Al(OH)(bpydc)] mit anschließender Insertion von PdCl₂ in bpydc-Ligandenzentren. b) Adsorptionsisothermen von CO₂ in [Al(OH)(bpydc)] (schwarze Dreiecke) und [Al(OH)(bpydc)](PdCl)ₓ (schwarze Quadrate) sowie N₂ in [Al(OH)(bpydc)] (graue Dreiecke) und [Al(OH)(bpydc)](PdCl)ₓ (graue Quadrate). Ausgefüllte und offene Symbole stellen Adsorption bzw. Desorption dar. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [12].

cluster verbrückt sind (Abbildung 5a).<sup>[6]</sup> Die Beständigkeit und Integrität des aktivierten Materials wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie und N₂-Adsorptionsmessungen bestätigt. Untersucht wurden die Größen- und Formselektivität für verschiedene Gastmoleküle durch thermische Desorption, wobei die adsorbierten Gastmoleküle bei erhöhten Temperaturen wieder desorbiert wurden, um die Aufnahmemenge zu prüfen und auf diese Weise die Selektivität zu vergleichen. Zum Beispiel nimmt PIZA-1 geringere Mengen eines aromatischenamins als Gastmolekül auf, wenn dessen Größe zunimmt; gleichzeitig ist die Selektivität für lineare Alkylamine (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH₂) von der Kettenlänge abhängig, wobei kurzkettige Amine (n = 4–6) besser adsorbiert werden als langkettige (n = 7–10; Abbildung 5b).

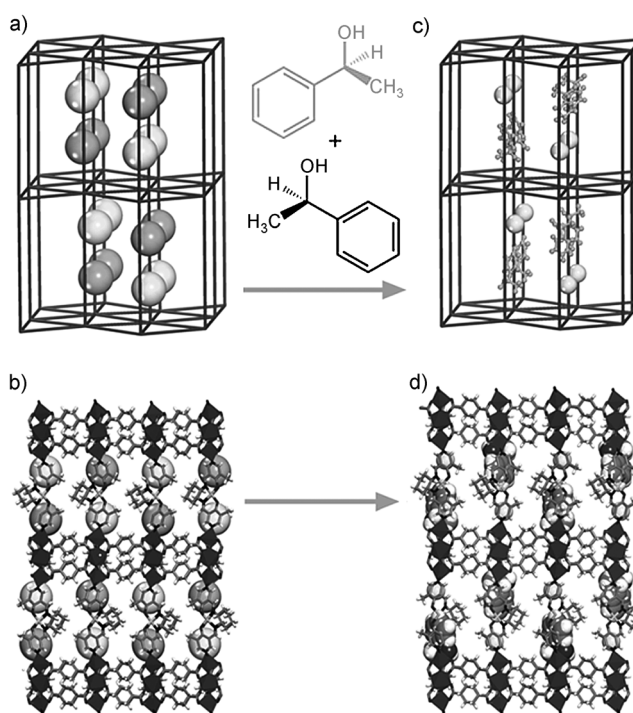
Die M'MOFs **2** und **3** wurden zur chiralen Erkennung und chiralen Trennung des niedermolekularen Alkohols 1-Phenylethanol (PEA) eingesetzt.<sup>[11]</sup> Wie Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigten, kapselte das achirale M'MOF **1** sowohl (R)- als auch (S)-PEA in seine Kanäle ein. Dagegen nahm **3** ausschließlich (S)-PEA in seine Kavitäten auf, was sein Potenzial zur chiralen Erkennung von kleinen Alkohalmolekülen verdeutlicht (Abbildung 6). Die HPLC-Analyse zeigte eine Aufnahme von (S)-PEA mit einem ee-Wert von 21.1 % (15.7 bzw. 13.2 % für die zweite und dritte regenerierte



**Abbildung 5.** a) Röntgenkristallstruktur von PIZA-1 mit Kanälen der Abmessung  $13.8 \times 6.8 \text{ \AA}^2$ ; b) Selektivität von PIZA-1 für verschiedene Substrate. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [6].

Probe) für **2**, während dieser Wert im Fall von **3** auf 64 % ansteigt (55.3 bzw. 50.6 % für die zweite und dritte regenerierte Probe). Dieser Unterschied beruht darauf, dass die Poren von **3** kleiner sind als die von **2**, wodurch sich die Enantioselektivität beträchtlich verbessert.

Ein homochiraler lamellarer Feststoff konnte aus einem unsymmetrischen Schiff-Basenliganden mit einer angefügten Carboxygruppe und Kupfer(II)-nitrat selbstorganisiert werden.<sup>[13]</sup> Der Ligand nutzte ein dreizähniges N<sub>2</sub>O-Donorzentrum zur Bindung eines Kupfer(II)-Zentrums und eine einzählige Carboxygruppe zur Koordination an ein weiteres Kupfer(II)-Zentrum, sodass eine H-verbrückte, helikal-chirale Schichtstruktur entstand. Dieses M'MOF zeichnete sich durch eine enantioselektive Erkennung und Trennung racemischer sekundärer Alkohole mit einem Enantiomerenüberschuss > 99.5 % aus.

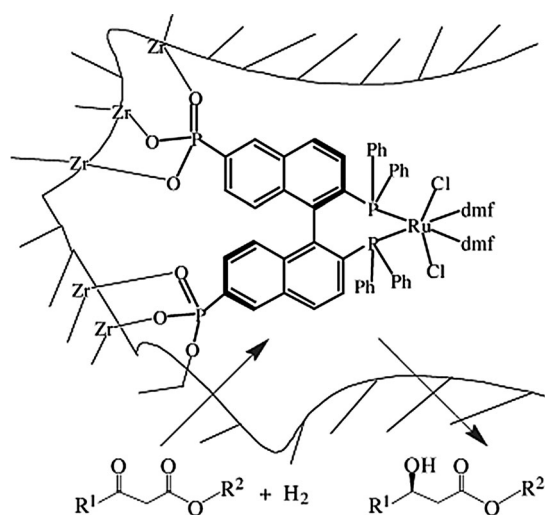


**Abbildung 6.** Links: Röntgenkristallstrukturen von **3** mit a) der hexagonal-primitiven Netzwerktopologie und b) dem säulenförmigen, dreidimensionalen Gerüst mit chiralen Kavitäten. Rechts: **3** mit verkapseltem (S)-PEA; c) hexagonal-primitive Netzwerktopologie und d) säulenförmiges, dreidimensionales Netzwerk, das ausschließlich (S)-PEA-Moleküle einkapselt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [11].

#### 4. Funktionelle M'MOFs für die heterogene asymmetrische Katalyse

Seit den Anfängen der MOF-Forschung hatten Wissenschaftler den Wunsch, ein MOF zur selektiven heterogenen Katalyse einzusetzen. Die asymmetrische Hydrierung gilt als eine der effizientesten Strategien zu Synthese optisch aktiver Moleküle. Die Ruthenium- und Rhodiumkomplexe von Binap erwiesen sich zwar als erfolgreich bei der Reduktion einer großen Auswahl von Substraten mit hoher Enantioselektivität, sind allerdings teuer und erfordern die Beseitigung ausgelaugter toxischer Metalle aus den organischen Produkten.<sup>[33]</sup> Zur Lösung dieser Probleme synthetisierten Hu et al. chirale poröse Zirkoniumphosphonate für die enantioselektive heterogene asymmetrische Hydrierung von  $\beta$ -Ketoestern, die Ru-Binap-Einheiten enthalten (Schema 4).<sup>[7a]</sup> Die enantiomerenreinen Metalloliganden  $[\text{Ru}(\text{H}_4\text{L}^3)(\text{dmf})_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{H}_4\text{L}^3 = 2,2'\text{-Bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{-1,1'-binaphthyl-6,6'-bis}(\text{phosphonsäure})$ ) und  $[\text{Ru}(\text{H}_4\text{L}^2)(\text{dmf})_2\text{Cl}_2]$  wurden mit einem Zirkoniumsalz selbstorganisiert und bildeten die beiden chiralen porösen M'MOFs **4** bzw. **5**. Das M'MOF **4** wies eine BET-Gesamtfläche<sup>[34]</sup> von  $475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  mit einem Porenvolumen von  $1.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf, während diese Werte im Fall von **5**  $387 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $0.53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  betrugen. Es zeigte sich, dass **4** die Hydrierung einer großen Zahl von  $\beta$ -alkylsubstituierten  $\beta$ -Ketoestern mit vollständigem Umsatz katalysiert. Die von 91.7 bis 95.0 % reichenden *ee*-Werte sind vergleichbar mit denen des homogenen Ru-Binap-Katalysators. Dieses



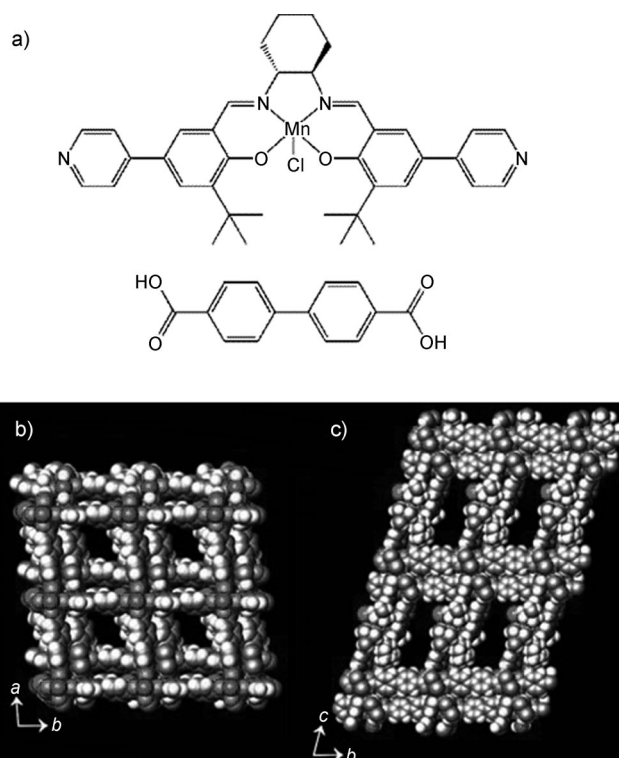


**Schema 4.** Chirales M'MOF 4 für die heterogene asymmetrische Hydrierung von  $\beta$ -Ketoestern. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [7a].

System zeigt eine ausgezeichnete Wiederverwendbarkeit mit vollständigen Umsätzen und hohen *ee*-Werten über fünf Zyklen.

Eine leichte Modifizierung der rutheniumhaltigen Metalloliganden durch die Einführung chelatisierender Liganden wie dpen unter nachfolgender Komplexierung mit einem Zirkoniumsalz führte zu zwei weiteren chiralen porösen M'MOFs, die hervorragende enantioselektive heterogene asymmetrische Hydrierungen von aromatischen Ketonen ergaben.<sup>[7b]</sup> Eine Beladung mit 0.1 Mol-% des 4,4'-disubstituierten Binap-M'MOF katalysierte die Reduktion einer Reihe aromatischer Ketone zu Alkoholen mit bemerkenswert hohen *ee*-Werten von 90.6–99.2% und vollständigen Umsätzen, die deutlich höher waren als solche mit der homogenen Ru-Binap-dpen-Katalysatorvorstufe.

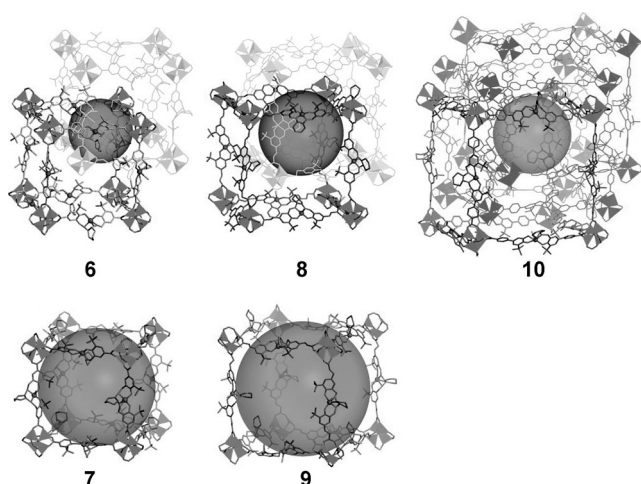
Das von Cho et al. veröffentlichte, chirale mikroporöse M'MOF  $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2\text{L}^4] \cdot 10\text{DMF} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}^4 = (R,R)\text{-(2-1,2-Cyclohexandiamino-}N,N'\text{-bis(3-tert-butyl-5-(4-pyridyl)salicyliden)Mn}^{\text{III}}\text{Cl)}$ ) fungierte als ein enantioselektiver Katalysator zur Olefinepoxidierung.<sup>[14]</sup> Die Solvothermalreaktion einer Mangan-Salen-artigen Metalloligandeneinheit mit Zink(II) und 4,4'-Biphenyldicarbonsäure führte zur Bildung dieser neuartigen M'MOF mit doppelt durchdrungener  $\alpha$ -Polonium-Netzstruktur (Abbildung 7). Die aktivierte Probe dieses bis 360 °C temperaturstabilen M'MOF bewahrte ihre Kristallinität und konnte so gut auf ihre katalytische Aktivität in der asymmetrischen Epoxidierung von 2,2-Dimethyl-2H-chromen in Gegenwart eines Oxidationsmittels untersucht werden. Das M'MOF zeigte einen geringfügigen Selektivitätsverlust mit 82% *ee* (88% *ee* für den freien Metalloliganden  $\text{L}^4$ ) wegen des elektronischen Effekts, der sich aus der Bindung der Pyridylgruppen an Zinkkationen ergibt, wies aber selbst nach drei Zyklen keinen weiteren Verlust der Enantioselektivität und nur einen geringen Rückgang der Aktivität auf. Dank der Wiederverwendbarkeit, einfachen Abtrennung sowie der erhöhten Katalysatorlebensdauer ist dieses M'MOF dem freien Metalloliganden  $\text{L}^4$  als Katalysator überlegen.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 7.** a) Mangan-Salen-Metalloligand  $\text{L}^4$  und 4,4'-Biphenyldicarbonsäure ( $\text{H}_2\text{bpdc}$ ); b) entlang der kristallographischen *c*-Achse betrachtetes Kalottenmodell von  $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{L}^4)] \cdot 10\text{DMF} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit durchdringenden Netzwerken und c) entlang der *a*-Achse betrachtete Gerüstöffnungen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [14].

Vor Kurzem berichteten Song et al. über eine Familie von isoretikulären chiralen M'MOFs mit kubisch-primitiver Netzwerktopologie zur asymmetrischen Alkenepoxidierung.<sup>[15]</sup> Durch die direkte Einlagerung dreier verschiedener chiraler Mangan-Salen-Untereinheiten von unterschiedlicher Länge wurden fünf M'MOFs mit abstimmbaren offenen Kanälen synthetisiert: **7** und **9** besaßen nicht durchdringende Gerüste, **6**, **8** und **10** zwei-/dreifach durchdringende Gerüste (Abbildung 8). Diese M'MOFs erwiesen sich als hoch wirksam für die Katalyse der enantioselektiven Epoxidierung einer Vielzahl nichtfunktionalisierter Alkene mit bis zu 92% *ee*. Die Reaktionsgeschwindigkeit stieg in der Reihenfolge **6** > **10** > **8** > **7** > **9**, einhergehend mit einer zunehmenden Kanalgröße. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser M'MOFs hängt von der Geschwindigkeit der Diffusion der Alkene, des Oxidationsmittels und der Epoxid-Endprodukte in die kleinen, offenen Kanäle ab. Im Fall von nicht durchdrungenen M'MOFs (d.h. solchen mit größeren Kanälen) wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt durch die intrinsische Aktivität der katalytischen molekularen Baueinheiten begrenzt.

Eine Reihe durch postsynthetische Modifizierung hergestellter chiraler M'MOFs ergibt eine hoch enantioselektive asymmetrische Addition von Diethylzink und/oder Alkylzink an Aldehyde.<sup>[16]</sup> In diesen Beispielen chiraler M'MOFs wirkten (*R*)-6,6'-Dichlor-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-bipyridin oder eine Binol-abgeleitete Tetracarbonsäure als chirale organische Linker zum Aufbau homochiraler MOFs,

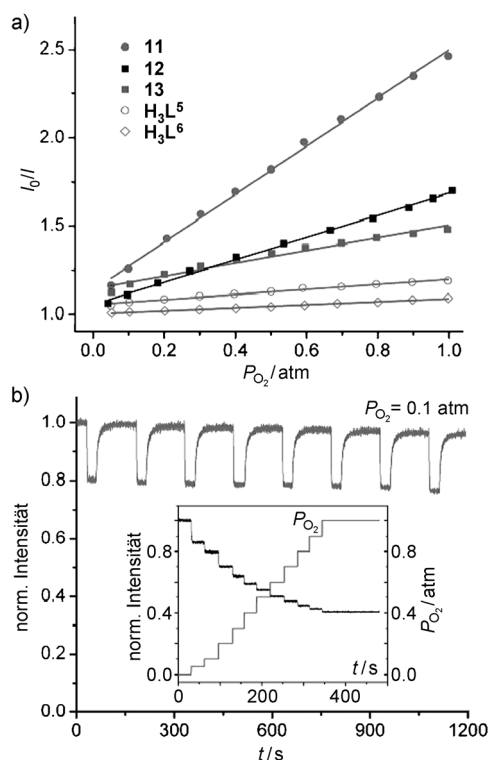


**Abbildung 8.** 6 (1.4 nm), 7 (2.6 nm), 8 (2.0 nm), 9 (3.2 nm) und 10 (1.8 nm); Kavitätsgrößen in Klammern. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [15].

während die Immobilisierung der Lewis-sauren Titan(IV)-Katalysezentren auf den chiralen Porenoberflächen durch die postsynthetische Reaktion von  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  mit den Phenolgruppen erfolgte.

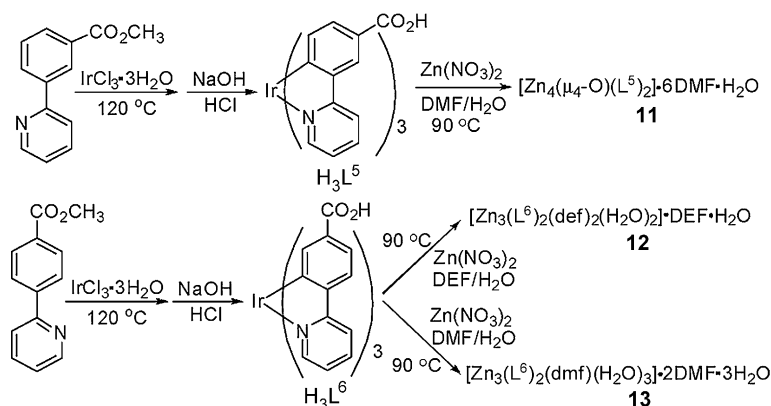
### 5. Funktionelle M'MOFs als chemische Sensoren

Zum Aufbau chemischer Sensoren integrierten Xie et al. die stark phosphoreszierenden Metalloliganden  $\text{H}_3\text{L}^5$  und  $\text{H}_3\text{L}^6$  in die M'MOFs  $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}^5)_2]\cdot 6\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (**11**),  $[\text{Zn}_3(\text{L}^6)_2(\text{def})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{DEF}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) und  $[\text{Zn}_3(\text{L}^6)_2(\text{dmf})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**13**; Schema 5).<sup>[17]</sup>  $\text{N}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Sorptionmessungen bestätigten die permanente Porosität von **11**, wogegen sich die beiden anderen Materialien als unporös erwiesen. Die wichtigste Beobachtung war eine molekulare  $\text{O}_2$ -Sensorik mit Löscheffizienzen von 59, 41, 32, 16 und 8 % für **11**, **12**, **13**,  $\text{H}_3\text{L}^5$  bzw.  $\text{H}_3\text{L}^6$ . Wie der Stern-Volmer-Graph verdeutlichte, fiel die Intensität von **11** nach jeder  $\text{O}_2$ -Dosierung auf einen stabilen Wert (Abbildung 9a), und die Lumi-



**Abbildung 9.** a) Stern-Volmer-Graph mit  $I_0/I$  gegen  $\text{O}_2$ -Partialdruck für die Iridiumkomplexe  $\text{H}_3\text{L}^5$  und  $\text{H}_3\text{L}^6$  und die M'MOFs **11**–**13**. b) Reversible Löschung der Phosphoreszenz von **11** nach abwechselnder Einwirkung von 0.1 atm  $\text{O}_2$  und Anwendung von Vakuum. Der Einschub zeigt die rasche Gleichgewichtseinstellung der Phosphoreszenz von **11** nach jeder  $\text{O}_2$ -Dosierung. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [17].

neszenz des Materials wurde durch molekulares  $\text{O}_2$  nach wechselnden Zyklen der  $\text{O}_2$ -Dosierung und -Entfernung reversibel gelöscht (Abbildung 9b). Dagegen waren geringe irreversible Löschungen bei den anderen beiden, unporösen Materialien zu beobachten. Die effiziente und reversible Lumineszenzlöschung durch das mikroporöse M'MOF-Material lässt auf die Notwendigkeit einer schnellen Diffusion von  $\text{O}_2$  durch die offenen Poren schließen.

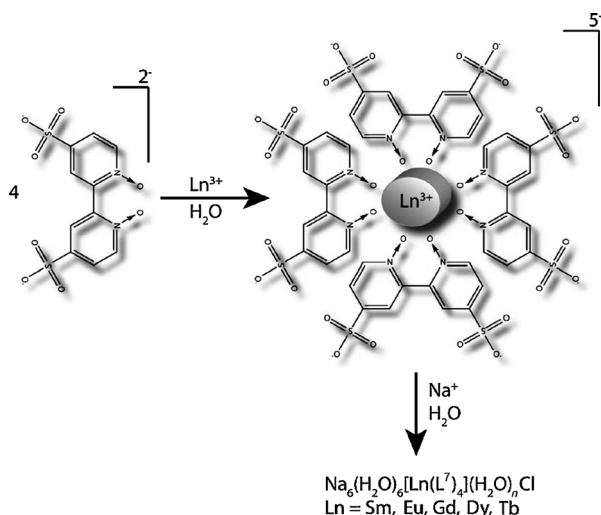


**Schema 5.** Synthese dreier M'MOFs sowie der Metalloliganden  $\text{H}_3\text{L}^5$  und  $\text{H}_3\text{L}^6$  der Tricarbonsäurederivate von  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ . Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [17].



## 6. Funktionelle M'MOFs als photoaktive Materialien

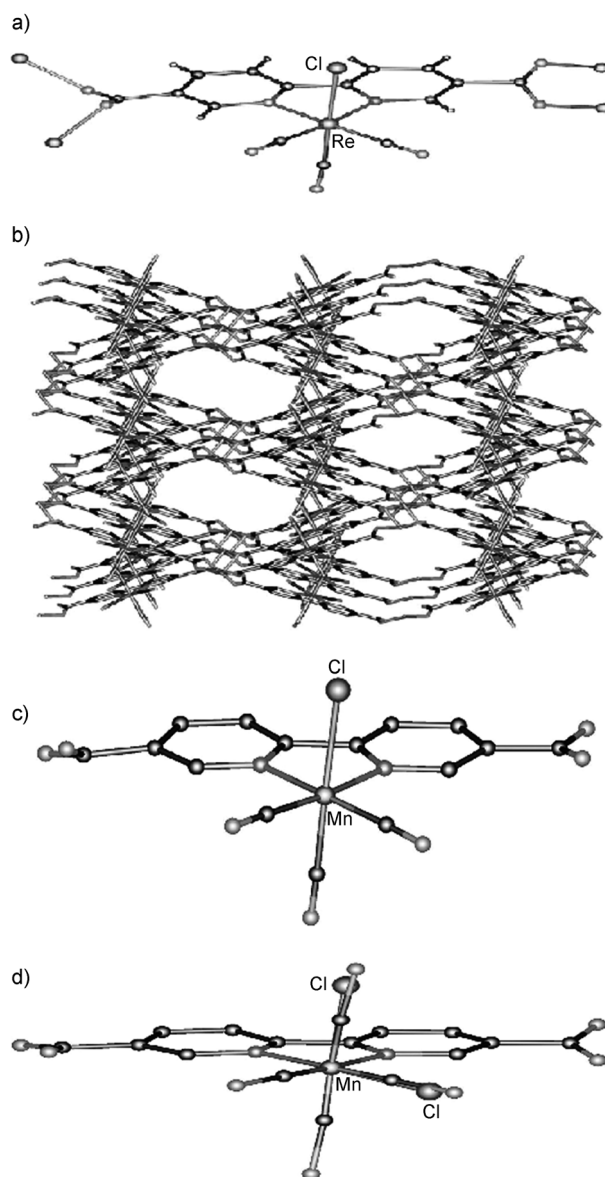
Chandler et al. verwendeten die lumineszierenden Metalloliganden  $[\text{Ln}(\text{L}^7)_4]^{5-}$  ( $\text{L}^7 = 4,4'$ -Disulfo-2,2'-bipyridin  $N,N'$ -dioxid), um dreidimensionale M'MOFs mit offenen Kanälen aufzubauen:  $[\{\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Ln}(\text{L}^7)_4\}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}]$  und  $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Ln}(\text{L}^7)_3(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}]$ , mit  $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  (Schema 6).<sup>[18]</sup> Obwohl sich diese Strukturen



**Schema 6.** Aufbau der lumineszierenden mikroporösen gemischten organischen Ln/Na-Gerüste. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [18].

nach der Entfernung des Solvens zusammenzogen, waren einige der Festkörper mikroporös, wie aus den  $\text{CO}_2$ -,  $\text{N}_2$ - und Wasserdampfsorptionsisothermen ersichtlich ist. Die Lanthanoidionen konnten mit Ausnahme von  $\text{Gd}^{3+}$  durch den Empfängerliganden sensibilisiert werden. Es war festzustellen, dass die Lumineszenzlebensdauer von der Hydratation und anderen Gastmolekülen in den Kanälen der Festkörper abhängt.

Es wäre interessant, die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften der photoaktiven Spezies innerhalb einer begrenzten M'MOF-Umgebung zu betrachten. Blake et al. gelang die Immobilisierung der photoaktiven Metalloliganden  $[\text{M}(2,2'\text{-Bipyridin})(\text{CO})_3\text{X}]$  ( $\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ), um Mangan(II)-Kationen als Knotenpunkte zu verbinden und drei M'MOFs zu erzeugen (**14**:  $[\{\text{MnC}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4(\text{dmf})_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}]_\infty$ ; **15**:  $[\{\text{MnC}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4(\text{dmf})_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}\}]_\infty$ , **15a**:  $[\{\text{MnC}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4(\text{dmf})_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}\}]_\infty$ ).<sup>[19]</sup> Die Röntgenkristallstruktur von **14** offenbarte das Vorliegen einer *fac*-Anordnung des Metalloliganden (Abbildung 10a) und der Mangancarboxylatketten entlang der *a*-Achse. Diese Ketten werden durch die Metalloliganden zu einem dreidimensionalen Gerüst mit Platinsulfidtopologie vernetzt (Abbildung 10b). **14** zeigt die Bildung eines angeregten Zustands als Folge eines Intra-Ligand-Ladungstransfers ( $\pi\text{-}\pi^*$ ). Die angeregten  $\pi\text{-}\pi^*$ -Zustände scheinen innerhalb der begrenzten M'MOF-Umgebung energetisch niedriger zu liegen als die Metall-Ligand-Charge-

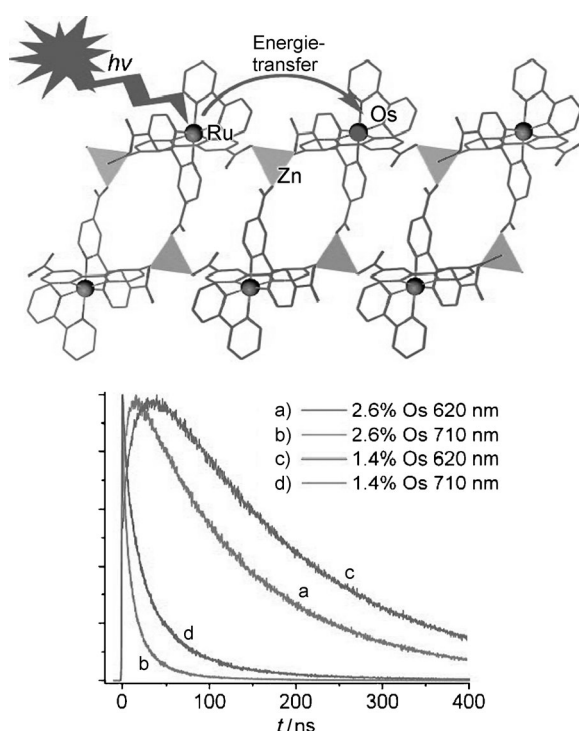


**Abbildung 10.** a) Ansicht der  $\{\text{Re}(\text{Diimin})(\text{CO})_3\text{Cl}\}$ -Gruppe, die die *fac*-Konfiguration in **14** bestätigt. b) Ansicht des von **14** erzeugten dreidimensionalen Netzwerks, die die Verbindung der  $\{\text{Mn}(\text{Carboxylat})\}_\infty$ -Ketten durch  $\{\text{Re}(\text{Diimin})(\text{CO})_3\text{Cl}\}$ -Gruppen erkennen lässt; c) die  $\{\text{Mn}(\text{Diimin})(\text{CO})_3\text{Cl}\}$ -Gruppe von **15a** mit Chloridbesetzung lediglich an den axialen Zentren als Bestätigung der *fac*-Konfiguration; d) die Struktur von **15b** zeigt eine Chloridbesetzung (30%) an den äquatorialen Positionen und bestätigt, dass ein Anteil der  $\{\text{Mn}(\text{Diimin})(\text{CO})_3\text{Cl}\}$ -Gruppe die *mer*-Anordnung einnimmt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [19].

Transfer(MLCT)-Zustände – ein außergewöhnliches Phänomen. **14** verlor nach UV-Bestrahlung eine CO-Gruppe, einhergehend mit einer photochemischen *fac*-zu-*mer*-Umwandlung. Eine ATR-IR-Messung (ATR = abgeschwächte Totalreflexion) von **15** vor und nach UV-Photolyse zeigte eine hohe Konversion des *fac*-Isomers zum *mer*-Isomer von ca. 25%. Wie aus einer röntgenkristallographischen Untersuchung ersichtlich, ist eine ähnliche Art der photochemischen Umwandlung bei **15a** zu beobachten. (Abbildung 10c,d).

Diese Untersuchungen eröffneten eine neue Möglichkeit zur Verwendung von M'MOFs als Wirtmoleküle, die typischerweise kurzlebige Spezies stabilisieren, um so weitere Erkenntnisse über den Charakter von kurzlebigen Intermediaten zu gewinnen.

Kent et al. veröffentlichten M'MOFs zur Untersuchung des Ru→Os-Energietransferprozesses, der eine Anwendung bei Lichtsammelmaterialien finden könnte.<sup>[20]</sup> Zudem wurden die M'MOFs mit einer Osmiumdotierung von 0,3, 0,6, 1,4 und 2,6 Mol-% synthetisiert, um die Energietransferdynamik mit einer Zweiphotonenanregung bei 850 nm zu untersuchen. Es zeigte sich, dass die Rutheniumlebensdauer bei 620 nm von 171 ns im reinen Ru-MOF auf 29 ns in der Probe mit 2,6 Mol-% Osmiumdotierung zurückgeht, einhergehend mit einem anfänglichen Anstieg der Osmiumemission, der in Übereinstimmung mit der Geschwindigkeit des Abklingens des angeregten Rutheniumzustands steht (Abbildung 11).



**Abbildung 11.** Oben: Die Röntgenkristallstruktur des  $L_{RuZn}$ -M'MOF zeigt eine Seitenansicht einer zweidimensionalen Doppelschicht entlang der  $b$ -Achse und den Energietransfer von Ru zu Os. Unten: Transienten für mit 1,4 und 2,6 Mol-% Osmium dotierte  $L_{RuZn}$ -M'MOFs bei 620 und 710 nm, wobei die Emission bei 620 nm durch  $Ru^{II*}$  und bei 710 nm durch  $Os^{II*}$  dominiert wird. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [20].

## 7. Nanoskalige M'MOFs zur Wirkstoff-Freisetzung und biomedizinischen Bildgebung

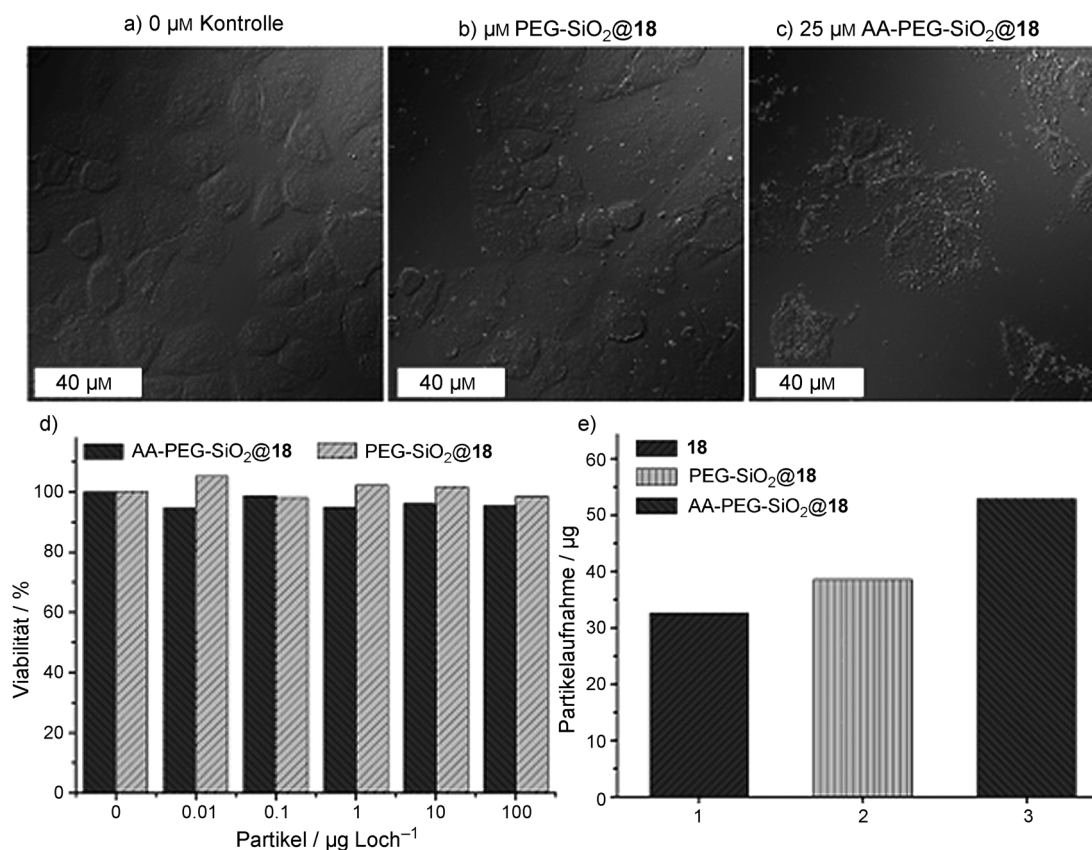
Mikro- und nanometergroße Partikel sind von großer Bedeutung wegen ihrer Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Bereichen wie der Katalyse, Optik, Biosensorik und Datenspeicherung.<sup>[28–31]</sup> Rieter et al. untersuchten das Platin-haltige nanoskalige M'MOF  $[Tb_2(dscp)_3(H_2O)_{12}]$  (**16**;

dscp = Disuccinatocisplatin) mit einem Durchmesser von  $(58,3 \pm 11,3)$  nm auf eine mögliche Anwendung in der Krebswirkstoff-Freisetzung.<sup>[29]</sup> Die Siliciumoxid-beschichteten Partikel **16'** wiesen längere Halbwertszeiten für die dscp-Freisetzung aus den Partikeln auf ( $t_{1/2} \approx 5,5$  h für **16'a** mit 2-nm-Siliciumoxidbeschichtung,  $t_{1/2} \approx 9$  h für **16'b** mit 7-nm-Siliciumoxidbeschichtung,  $t_{1/2} \approx 1$  h für das unveränderte **16**). In-vitro-Tumorzellen-Zytotoxizitätsassays mit humanen HT-29-Zellen ergaben, dass internalisierte **16'**-Partikel bereitwillig die dscp-Gruppen freisetzen, auf denen die Antikrebserwirkung dieser Siliciumoxid-beschichteten Partikel beruht.

Liu et al. veröffentlichten die phosphoreszierenden nanoskaligen M'MOFs **17** ( $Zn^{2+}$ ) und **18** ( $Zr^{4+}$ ), die aus dem Metalloliganden  $[Ru\{5,5'-(OOC)_2bpy\}(bpy)_2]$  ( $bpy = 2,2'$ -Bipyridin) und  $Zn^{2+}/Zr^{4+}$ -Salzen aufgebaut wurden und eine Farbstoffbeladung von 78,7 bzw. 57,4 % aufweisen.<sup>[30]</sup> **18** war in Wasser stabil, zersetzte sich jedoch schnell in phosphatgepufferter Salzlösung (PBS) bei 37 °C mit einer Halbwertszeit von etwa 0,5 h. Der langsameren Freisetzung von Farbstoffmolekülen in biologisch relevanten Medien diente die Beschichtung von **18** mit einer dünnen Hülle aus Siliciumdioxid, was zu  $SiO_2@18$ -Partikeln mit einer längeren Halbwertszeit von 3,2 h führte. Um eine Partikelaggregation zu vermeiden, das Dispersionsvermögen der Nanopartikel zu erhöhen und bestimmte Biomarker zu adressieren, wurden  $SiO_2@18$ -Partikel weiterhin mit  $CH_3OPEG2000-Si(OEt)_3$  und Anisamid-PEG2000- $Si(OEt)_3$  beschichtet, wodurch die PEGylierten Partikel PEG- $SiO_2@18$  bzw. AA-PEG- $SiO_2@18$  erhalten wurden (PEG = Polyethylenglycol). Zur Erprobung der nanoskaligen Koordinationspolymere für eine mögliche Anwendung als Kontrastmittel in der optischen Bildgebung wurden H460-Lungenkrebszellen 24 h mit PEG- $SiO_2@18$ - und AA-PEG- $SiO_2@18$ -Partikeln inkubiert, wonach kein merklicher Zelltod zu beobachten war (Abbildung 12 d). Studien mithilfe der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie (Abbildung 12 a–c) ließen ein signifikantes MLCT-Lumineszenzsignal erkennen, wenn H460-Zellen mit AA-PEG- $SiO_2@18$ -Partikeln inkubiert wurden. Dagegen war eine geringere Lumineszenzintensität bei unmodifizierten PEG- $SiO_2@18$ -Partikeln zu beobachten. Zudem zeigten AA-PEG- $SiO_2@18$ -Partikel eine verstärkte Farbstoffaufnahme (Abbildung 12 e) als **18**- oder PEG- $SiO_2@18$ -Partikel.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung funktioneller Gemischtmetall-organischer Gerüste (M'MOFs) befindet sich noch in der Anfangsphase. Die vielversprechende Aussicht, mithilfe dieses neuen Metalloligandverfahrens M'MOF-Materialien mit funktionellen Zentren zur Erkennung kleiner Moleküle aufzubauen, dürfte Anlass für umfangreiche Forschungsarbeiten zur Untersuchung und Entdeckung neuer funktioneller M'MOF-Materialien geben. Es ist absehbar, dass in naher Zukunft eine Vielzahl neuartiger M'MOFs verwirklicht werden wird, die sich für die Gasspeicherung und -trennung, die enantioselektive Trennung, die Katalyse, die Sensorik, photoaktive Materialien, die Wirkstoff-Freisetzung und die biomedizinische Bildgebung eignen.



**Abbildung 12.** Konfokale Fluoreszenzmikroskopie von H460-Lungenkrebszellen, inkubiert a) ohne jegliche Partikel, b) mit PEG-SiO<sub>2</sub>@18-Partikeln und c) mit AA-PEG-SiO<sub>2</sub>@18-Partikeln; d) In-vitro-Viabilitätsassay für H460-Zellen, inkubiert mit unterschiedlichen Mengen an PEG-SiO<sub>2</sub>@18- und AA-PEG-SiO<sub>2</sub>@18-Partikeln; e) Untersuchung der Partikelaufnahme in H460-Zellen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [30].

Wir danken für finanzielle Unterstützung durch ein Stipendium CHE 0718281 der NSF sowie AX-1730 der Welch Foundation (B.C.).

Eingegangen am 2. März 2011,  
veränderte Fassung am 19. Mai 2011  
Online veröffentlicht am 16. September 2011

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; b) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705; c) J. J. Perry IV, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400; d) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176; e) K. S. Suslick, P. Bhayrappa, J.-H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry, S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 283; f) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248; g) O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166; h) G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380; i) L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294; j) W. Lin, W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 650; k) J. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477; l) Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315; m) T. Dueren, Y.-S. Bae, R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1237; n) H.-L. Jiang, Q. Xu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3351; o) G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430;

- p) S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870; q) R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966; r) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, *306*, 1012; s) L. Pan, D. H. Olson, L. R. Ciemmolonski, R. Heddy, J. Li, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 616; t) S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. S. Walker, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 487; u) An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 38; v) J. Zhang, J. Bu, S. Chen, T. Wu, S. Zheng, Y. Chen, R. Nieto, P. Feng, X. Bu, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8876; w) J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5516; x) M. C. Das, P. K. Bharadwaj, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10942; y) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982; z) B. Chen, S. C. Xiang, G. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1115.
- [2] M. Eddaoudi, J. Kim, N. L. Rosi, D. T. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [3] R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, K. W. Dawson, G. K. H. Shimizu, *Chem. Commun.* **2009**, 5230; R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi, T. K. Woo, *Science* **2010**, *330*, 650.
- [4] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727.
- [5] a) Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7428; b) O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647.
- [6] M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 118.



- [7] a) A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 6000; b) A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11490.
- [8] a) R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684; b) H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Bureekaew, D. Tanaka, S. Kitagawa, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4985.
- [9] B. Chen, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8209.
- [10] B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6411.
- [11] S. Xiang, Z. Zhang, C.-G. Zhao, K. Hong, X. Zhao, D.-R. Ding, M.-H. Xie, C.-D. Wu, M. C. Das, R. Gill, K. M. Thomas, B. Chen, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 204.
- [12] E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14382.
- [13] G. Yuan, C. Zhu, W. Xuan, Y. Cui, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6428.
- [14] S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563.
- [15] F. Song, C. Wang, J. M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15390.
- [16] a) C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940; b) C.-D. Wu, W. Lin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1075; c) L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 838; d) L. Ma, C.-D. Wu, M. M. Wanderley, W. Lin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8420; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8244.
- [17] Z. Xie, L. Ma, K. E. deKrafft, A. Jin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 922.
- [18] a) B. D. Chandler, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10403; b) B. D. Chandler, A. P. Côté, D. T. Cramb, J. M. Hill, G. K. H. Shimizu, *Chem. Commun.* **2002**, 1900; c) B. D. Chandler, J. O. Yu, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4467.
- [19] A. J. Blake, N. R. Champness, T. L. Easun, D. R. Allan, H. Nowell, M. W. George, J. Jia, X.-Z. Sun, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 688.
- [20] C. A. Kent, B. P. Mehl, L. Ma, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12767.
- [21] D. W. Smithenry, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7719.
- [22] J.-P. Lang, Q.-F. Xu, R.-X. Yuan, B. F. Abrahams, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4741.
- [23] S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15255.
- [24] S. Kitagawa, S.-I. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.* **2006**, 701.
- [25] Y. Zhang, B. Chen, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4433.
- [26] E.-Y. Choi, P. M. Barron, R. W. Novotny, H.-T. Son, C. Hu, W. Choe, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 553.
- [27] M.-H. Xie, X.-L. Yang, C.-D. Wu, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5521.
- [28] Lit. [1j].
- [29] W. J. Rieter, K. M. Pott, K. M. L. Taylor, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11584.
- [30] D. Liu, R. C. Huxford, W. Lin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3696.
- [31] a) M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature* **2005**, *438*, 651; b) M. Oh, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5492; c) Y.-M. Jeon, J. Heo, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7480.
- [32] J. J. M. Beenakker, V. D. Borman, S. Y. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 379.
- [33] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108–2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022, zit. Lit.
- [34] In MOFs und verwandten Materialien sind BET-Oberflächen aussagekräftiger als Langmuir-Oberflächen; siehe T. Dueren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15350.