

Klick-Chemie findet ihren Weg in kovalente poröse organische Materialien**

Thierry Muller* und Stefan Bräse*

Huisgen-Cycloaddition · Klick-Chemie ·
Kovalente poröse organische Materialien

Poröse organische Materialien gewinnen zunehmend an Bedeutung in der Katalyse und Optoelektronik.^[1] Vorrangig sind sie jedoch für ihre guten Eigenschaften bei der Gasadsorption und -speicherung bekannt,^[2] bei der sie die anorganischen sowie Metall-organischen Vertreter durch ihre sehr geringen Dichten übertreffen. Da sie ausschließlich aus leichten Elementen bestehen, sind sie beispielsweise für die Automobilindustrie äußerst interessant, in der die Gewichtsreduzierung eine wesentliche Rolle spielt.

Die Entwicklung permanent poröser organischer Materialien stellt jedoch eine Herausforderung dar, da Hohlräume für eine größere Oberflächenenergie sorgen, sodass poröse Materialien prinzipiell instabiler sind. Dies führt im festen Zustand zu einer möglichst dichten Packung, und daher kolabieren Hohlräume meist zu dichteren Strukturen. Permanente Porosität in rein organischen Materialien kann nur durch ineffiziente Packung im Festkörper erreicht werden. In der Regel werden hierzu *starre, sterisch anspruchsvolle* und/oder *gewundene* organische Bausteine verwendet.^[3] Zwei unterschiedliche Konzepte haben sich hierbei bewährt. Eines beruht auf vorgefertigten organischen kovalenten Käfigverbindungen, die eine intrinsische Porosität aufweisen und durch gezielte Zusammenlagerung kristalline poröse Molekülfestkörper aufbauen.^[4] Cooper^[5] und Mastalerz^[6] haben unabhängig voneinander mikroporöse Materialien aus iminverbrückten Käfigstrukturen hergestellt, deren Oberflächen mit denen von klassischen amorphen und kristallinen Materialien konkurrieren. Das zweite Konzept beruht auf dem, durch Selbsterkennung gesteuerten, Aufbau von porösen Strukturen aus im Wesentlichen starren, jedoch nicht porösen Bausteinen über Wasserstoffbrücken oder kovalente Bindungen. Beispiele für kovalente Materialien sind die von Yaghi entwickelten boronat- und iminverbrückten kristallinen dreidimensionalen Netzwerke.^[7] Kristallinität ist jedoch keine Voraussetzung für eine einheitliche Porengröße; so

konnten z. B. auch in porösen organischen dreidimensionalen Polymeren sehr enge Porengrößenverteilungen erzielt werden.^[8] Es können also sowohl thermodynamisch als auch kinetisch kontrollierte Prozesse zur Herstellung von mikroporösen organischen Netzwerken verwendet werden. So werden amorphe kovalente poröse Überstrukturen oft durch Kreuzkupplungen erzeugt.^[9] Dies ist naheliegend, da die Ausgangsverbindungen oftmals aromatische und Alkineinheiten enthalten, die durch ihre Starrheit eine ineffiziente Packung im Festkörper stark begünstigen.

Boronat- und Iminverbrückung sowie Kreuzkupplungen erfüllen jedoch nicht alle von Sharpless im Jahr 2001 festgelegten Kriterien für eine Klick-Reaktion.^[10] Letztere – und vorrangig die 1,3-dipolare Cycloaddition von organischen Aziden und terminalen Alkinen – fanden große Anwendung in den Materialwissenschaften, insbesondere in der Entwicklung neuer Polymere.^[11]

Die Klick-Chemie wurde jedoch bis vor kurzem nicht zur Herstellung von porösen organischen Materialen verwendet. Nun haben gleich zwei Gruppen innerhalb eines Jahres über poröse Netzwerke berichtet, die sie ausgehend von tetraedrischen Bausteinen durch Klick-Reaktionen erhalten haben.^[12] Cooper hat mithilfe von Klick-Chemie ein konjugiertes mikroporöses Polymer (CMP) aus komplementären Azo- und Alkin-Tetrakisphenylmethanen hergestellt (Schema 1).^[12a] Das CMP weist eine beachtliche Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche von $1128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf. TGA-Messungen deuten auf eine Zersetzung von nichtumgesetzten Azid- und Alkingruppen bei 125 bzw. 275 °C hin. Guyen und Kollegen haben kurz darauf eine systematische Studie an dem gleichen Netzwerk, das unter leicht modifizierten Bedingungen erhalten wurde, durchgeführt (Schema 1).^[12b] Die Oberfläche ihres porösen organischen Polymers (POP) nimmt bei steigender Temperatur stark zu (von $440 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 25 °C auf $1260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei 100 °C) und bei vermehrter Zugabe von Natriumascorbat ab. Letzteres hängt vermutlich mit der erhöhten Konzentration von Cu¹, dem aktiven Katalysator, zusammen, die eine verstärkte Vernetzung und so eine Verringerung der Oberfläche zur Folge hat. Unter Verwendung von 10 Mol-% Natriumascorbat wird ein, im Wesentlichen mikroporöses, Material mit enger Porengrößenverteilung und einer primären Porenweite von 9.2 Å erhalten, wie die Bestimmung der Porengrößenverteilung durch Dichtefunktionaltheorie nahelegt. Da die Porengröße eines perfekten Diamant-Netzwerks bei 21 Å liegt, legt die Abweichung in-

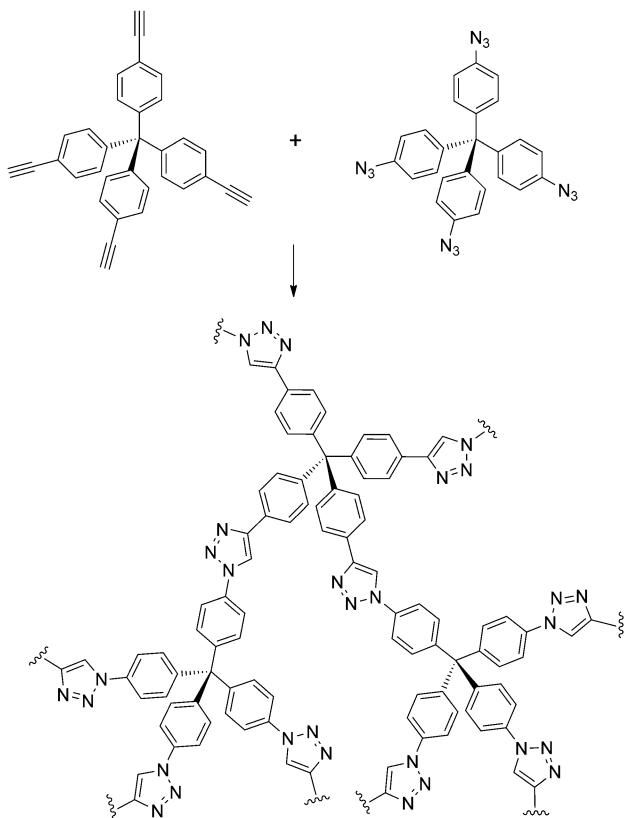
[*] Dr. T. Muller, Prof. Dr. S. Bräse

Institut für Organische Chemie und DFG-Zentrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fritz-Haber-Weg 6, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: thierry.muller@kit.edu

braese@kit.edu

Homepage: <http://www.ioc.kit.edu/braese/>

[**] Wir bedanken uns beim CFN (Projekt C5.2) für finanzielle Unterstützung.



Schema 1. Reaktionsbedingungen von Cooper:^[12a] THF/NEt₃ (10:1), 10 Mol-% CuSO₄, 20 Mol-% Natriumascorbat, 60°C, 84 h; von Nguyen:^[12b] DMF, 10 Mol-% CuSO₄·5 H₂O, 10 Mol-% Natriumascorbat, 100°C, 24 h, quant.

terpenetrierende Netzwerke nahe. Optimierte Bedingungen lieferten ein POP mit einer geringfügig größeren Oberfläche (1440 m² g⁻¹) als das CMP von Cooper.

Sowohl Cooper als auch Nguyen beobachteten nichtumgesetzte Azidgruppen und erhebliche Mengen an physisorbiertem Wasser. Nguyens POP ist thermisch stabil (nur 20 % Gewichtsverlust bis 500°C) und unter stark sauren und basischen Bedingungen resistent. Seine Adsorptionskapazitäten

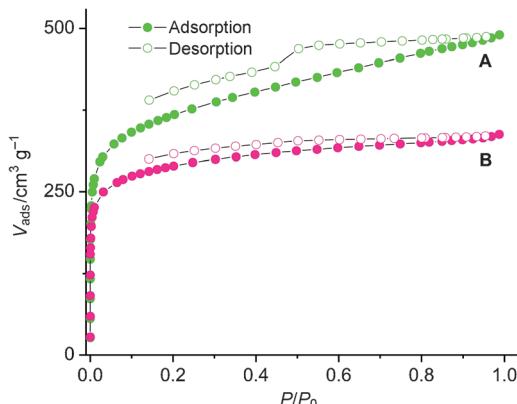


Abbildung 1. N₂-Adsorptions-Desorptions-Isothermen bei 77 K von zwei POP-Ansätzen. (A: 10 Mol-% und B: 70 Mol-% Natriumascorbat).

für N₂ und H₂ (1.6 Gew.-% bei 77 K und 1 bar) liegen im Bereich anderer Materialien mit vergleichbaren Oberflächen (Abbildung 1).

Diese ersten Studien zeigen das Potenzial der Klick-Chemie bei der Herstellung von kovalenten porösen organischen Materialien. Da diese oft nach dem „Shake-and-Bake“-Prinzip erhalten werden, ist ein großer Optimierungsaufwand mit ihrer Herstellung verbunden. Durch die einfache Durchführbarkeit von Klick-Reaktionen sollten diese in Zukunft häufiger Anwendung in der Herstellung poröser Materialien finden. Insbesondere Thiol-En- und Thiol-In-Reaktionen sind interessant, da sie durch UV-Bestrahlung aktiviert werden können und keine störenden Nebenprodukte entstehen; zudem können zum Teil die gleichen Alkine als Monomere dienen wie für die 1,3-dipolare Cycloaddition.

Eingegangen am 12. August 2011
Online veröffentlicht am 3. November 2011

- [1] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605–1644.
- [2] J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Small* **2009**, *5*, 1098–1111.
- [3] C. Weder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 456–458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 448–450.
- [4] M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164–5175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053.
- [5] 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. Bacsa, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973–978.
- [6] M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078–1083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046–1051.
- [7] a) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272; b) F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570–4571.
- [8] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333–13337.
- [9] a) M. Rose, N. Klein, W. Böhlmann, B. Böhringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3918–3923; b) A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291–1295; c) W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Müller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blume, R. Krishna, Z. Li, H.-C. Zhou, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964–5972.
- [10] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [11] a) S. Bakbak, P. J. Leech, B. E. Carson, S. Saxena, W. P. King, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6793–6795; b) C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4998–5006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4900–4908; c) C. Barner-Kowollik, F. E. Du Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junker, H. Schlaad, W. Van Camp, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 61–64; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 60–62.
- [12] a) J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8531–8538; b) P. Pandey, O. K. Farha, A. M. Spokoyny, C. A. Mirkin, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1700–1703; ein zweites durch eine Klick-Reaktion erhaltenes HCP wurde kurz darauf beschrieben; c) O. Plietzsch, C. I. Schilling, T. Grab, S. L. Grage, A. S. Ulrich, A. Comotti, P. Sozzani, T. Müller, S. Bräse, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1577–1581.