

Rationales Design multifunktionaler Nanoporen durch Mischen passender Moleküle**

Michael Mastalerz*

Cokristalle · Kristall-Engineering · Nanoporöse Verbindungen · Steroide · Supramolekulare Chemie

Das Interesse an porösen Materialien aus diskreten Verbindungen hat in den letzten Jahren merklich zugenommen,^[1] da eindrucksvoll gezeigt wurde, dass in den Poren eingeschlossene Solvensmoleküle entfernt werden können, ohne dass die jeweilige Porenstruktur kollabiert.^[2] Solche porösen organischen Kristalle sind neuartige, alternative Materialien zu etablierten porösen Polymeren, wie Metall-organischen Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs),^[3] kovalent gebundenen organischen Gerüstverbindungen (covalent organic frameworks, COFs)^[4] oder anderen porösen organischen Polymeren.^[5] Erste Beiträge von Sozzani und Hulliger zeigten, dass Molekülkristalle permanent porös sind und spezifische Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberflächen von $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweisen können.^[6] Diesbezüglich wurden erhebliche Fortschritte gemacht, indem formstabile Käfigverbindungen verwendet wurden. Diese Systeme wiesen anfänglich spezifische Oberflächen bis $624 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf, und in nur zwei Jahren konnten Systeme entwickelt werden mit doppelt so großen spezifischen Oberflächen.^[7,8] Zurzeit liegt der Höchstwert für BET-Oberflächen in kristallinen Systemen, die lediglich aus diskreten organischen Verbindungen bestehen, bei $2071 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[9] Mit weiteren Verbesserungen ist zu rechnen.

Nun ist die spezifische Oberfläche lediglich ein Kriterium poröser Verbindungen und nicht das einzige, das solche Systeme interessant macht für diverse Anwendungen, z. B. in der Gasspeicherung und -trennung oder der heterogenen Katalyse.^[10]

Bisher gibt es nur sehr wenige Beispiele, in denen funktionelle Gruppen in den Poren des organischen Kristalls eingebettet sind.^[11] Das Anbringen eben solcher Gruppen in den Poren eröffnet die Möglichkeit, Systeme mit ganz neuen Eigenschaften und Funktionen zu erschaffen. Aus Sicht des Kristall-Engineerings ist es zurzeit aus verschiedenen Gründen immer noch eine Herausforderung, nanoporöse Systeme rational zu konstruieren: Erstens gilt die Vorhersage von Kristallstrukturen auf der Grundlage der jeweiligen Mole-

külstruktur immer noch als sehr schwierig, obwohl enorme Fortschritte bezüglich der Berechnung poröser Kristallstrukturen organischer Moleküle gemacht wurden.^[11,7a] Zweitens ist es für verschiedene Systeme weitestgehend bekannt, dass eine kleine, scheinbar unerhebliche, Änderung der Molekülstruktur zu einer komplett anderen molekularen Selbstanordnung im Kristallverband führen kann und so z. B. nicht notwendigerweise die erwünschten Poren gebildet werden. Aus diesem Grund müssen Systeme gefunden werden, in denen funktionelle Gruppen, die ins Innere der Poren des Kristalls hineinragen, hauptsächlich mit den Lösungsmittelmolekülen innerhalb der Poren wechselwirken und *nicht* zur Bildung des Molekülverbands im Festkörper beitragen. Als Konsequenz daraus sollten die ins Poreninnere ragenden funktionellen Gruppen im Sinne des Kristall-Engineering „schlechte“ oder zumindest orthogonale Synthone darstellen und idealerweise nicht mit den funktionellen Einheiten des Moleküls wechselwirken, die für die Selbstanordnung dieser verantwortlich sind.

Die oben genannten Eigenschaften können z. B. einer Reihe hydrophober Dipeptide zugeordnet werden, für die bekannt ist, dass sich bei der Kristallisation mikroporöse Strukturen mit einstellbaren Porendurchmessern bilden.^[12,13] Die Kanaldurchmesser sind direkt abhängig vom Raumbedarf der hydrophoben Seitenketten der Dipeptide.

Bereits 2005 hat die Gruppe um Davis gezeigt, dass die Bisphenylharnstoffderivate **1a–c** mit einem Steroidgerüst (Abbildung 1) sich im Kristallverband ganz ähnlich verhalten und eindimensionale hydrophile Kanäle mit Durchmessern zwischen 11.6 \AA und 14.3 \AA bilden.^[14] Dabei zeigen die Gruppen R^1 und R^2 (hier Methyl) ins Innere der Kanäle und scheinen keinen Einfluss auf die Selbstanordnungsprozesse zu haben, sodass unabhängig vom Raumbedarf dieser Reste (annähernd) das gleiche Selbstanordnungsmuster resultiert, wobei nanoporöse Kanäle gebildet werden (Abbildung 2).

Später zeigte dieselbe Arbeitsgruppe, dass durch gezielte Derivatisierung des molekularen Grundgerüsts die Porengrößen des resultierenden Kristalls eingestellt werden können.^[14] Dazu wurde die Größe der aromatischen Reste R^2 variiert, wobei R^1 für alle Strukturen unverändert blieb (-NHPh; siehe **2a–c** in Abbildung 1). Die aromatischen Reste R^2 „belegen“ die Porenwände und bilden so eine hydrophobe Umgebung mit definierten Kanaldurchmessern zwischen 5.5 und 7.6 \AA . Trotz der Hydrophobie der Porenwände wurde Wasser in Form eindimensionaler „Drähte“ in den Poren

[*] Dr. M. Mastalerz

Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien
Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
E-Mail: michael.mastalerz@uni-ulm.de

[**] Mein herzlicher Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für die finanzielle Unterstützung.

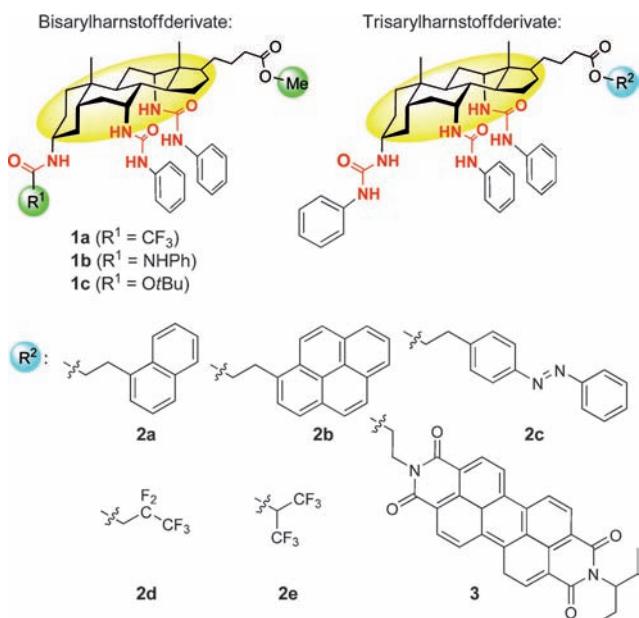


Abbildung 1. Ausgewählte Bisaryl- (**1a**, **1c**) und Trisarylharnstoffderivate (**1b**, **2a–e**, **3**), die Kristalle mit hexagonalen nanoporösen Kanälen bilden. Das starre Steroidgerüst ist gelb unterlegt, die Harnstoffgruppen, hauptsächlich verantwortlich für das Selbstanordnungsmotiv sind rot dargestellt. Die grün unterlegten (R^1 und Me) wie auch die hellblau unterlegten Substituenten (R^2) zeigen ins Innere der Poren der nanoporösen Kristalle.

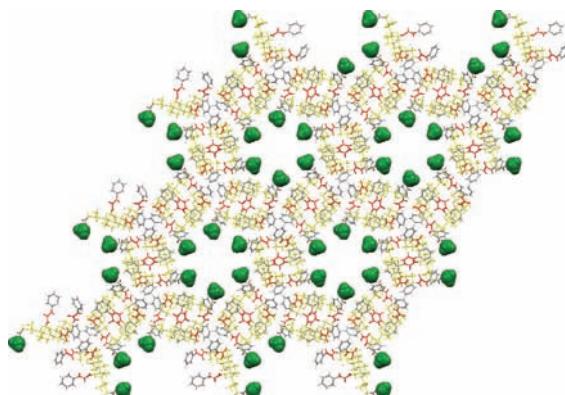


Abbildung 2. Kristallstruktur des Bisarylharnstoffderivats **1b**. Gezeigt ist eine $3 \times 3 \times 1$ -Packung der Elementarzelle, entlang der kristallographischen c -Achse. Das Steroid-Grundgerüst ist gelb, die Harnstoff-Gruppen sind rot dargestellt. Die Reste R^2 (hier Methyl) sind als Kalottenmodell abgebildet, um deren Anordnung in den Poren hervorzuheben. Andere Gruppen (Phenyl und Carboxy) sind in grau (Kohlenstoff) und weiß (Wasserstoff) dargestellt.

eingeschlossen.^[15] Wie bereits angemerkt, scheinen die Gruppen R^1 und R^2 die Packung der Moleküle nicht sonderlich zu beeinflussen, was unter anderem darin zum Ausdruck kommt, dass alle Verbindungen **1a** bis **2b** in der gleichen hexagonalen Raumgruppe $P6_1$ kristallisieren. Des Weiteren sind auch die Parameter der Elementarzellen nahezu identisch ($a = b \approx 29 \text{ \AA}$, $c \approx 11.4 \text{ \AA}$). Diese Eigenschaften schaffen ideale Voraussetzungen für die Herstellung von Cokristallen und offenbarten den Autoren die Möglichkeit,

die Moleküle nahezu beliebig zu mischen, um kristalline nanoporöse „organische Legierungen“^[16] mit einstellbaren Porenfunktionalitäten herzustellen.^[17] Tatsächlich können diese Moleküle (**1b**, **2a–e**) gemischt werden, um binäre, ternäre und sogar quaternäre poröse Cokristalle mit zwei, drei oder vier verschiedenen funktionellen Gruppen zu erzeugen, welche in die eindimensionalen Poren ragen (Abbildung 3).^[17]

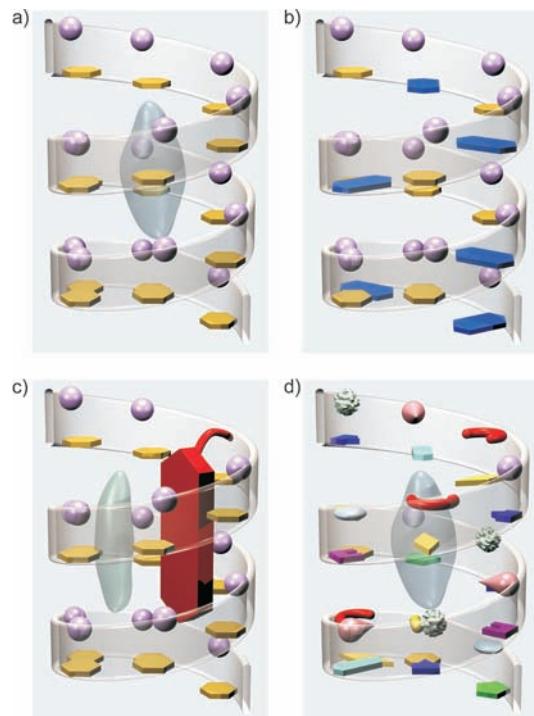


Abbildung 3. Von nanoporösen organischen Kristallen zu nanoporösen organischen Legierungen: a) Kristall aus einer einzelnen Komponente (z. B. **1b**). Kugeln repräsentieren $R^2 = OMe$ und hexagonale Prismen $R^1 = NPh$. Graue Ellipsoide deuten die Innenräume der Poren an. b) Cokristall aus zwei Komponenten (z. B. **1b** und **2b**) mit zufälliger Verteilung von R^2 . c) Bildung binärer Cokristalle der Verbindung **3** mit sperrigen PDI-Substituenten (rot) und **1b**. d) Hypothetische multifunktionale nanoporöse organische Legierung aus Molekülen mit verschiedenen Resten R^2 . Wiedergabe aus Lit. [17] mit freundlicher Genehmigung.

Alle Mischungen fielen als nadelförmige Kristalle an, mit denselben kristallographischen Raumgruppen $P6_1$ und ähnlichen Zellparametern. In den Cokristallen entspricht die Belegungsrate der einzelnen funktionellen Gruppen (die jeweils nur in einem der Moleküle vorhanden sind) ungefähr dem Mischungsverhältnis der Moleküle, was durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Elektrospray-Massenspektrometrie nachgewiesen wurde.

Das Trisarylharnstoffderivat **3** mit Perylenimid (PDI) als Rest R^2 konnte als Einzelkomponente nicht zur Kristallisation gebracht werden, aus dem einfachen Grund, dass R^2 zu groß ist, um in den resultierenden Poren Platz zu finden. Allerdings lässt sich **3** in verschiedenen Verhältnissen (1:1, 1:10, 1:100) mit **1b** cokristallisieren. Die auffallend gefärbten Kristalle zeigen bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 488 nm verschiedene Fluoreszenzeigenschaften. Je stärker

die PDI-Einheiten „verdünnt“ sind, je mehr gleicht das Fluoreszenzverhalten PDIs in Lösung. In diesem Zusammenhang ist sehr bemerkenswert, dass die Kristalle mit hohem PDI-Anteil in einer kleinen Region in der Mitte des Kristalls mit Licht angeregt, lediglich an den Kristallenden auffallend stark emittieren.

Bis jetzt ist noch nicht geklärt, wie die einzelnen Komponenten im Kristall verteilt sind und ob die Ausgangsverbindungen möglicherweise zufällig und/oder statistisch im Kristall angeordnet sind. Gleichwohl wurde eindrucksvoll gezeigt, dass die Poren in organischen Molekulkristallen mit verschiedenen funktionellen Gruppen bestückt werden können, um neuartige Materialien zu erhalten. Des Weiteren werden durch die Notwendigkeit der Orthogonalität der funktionellen Gruppen (solche, die in den Porenraum hineinragen und solche, die für die Kristallpackung verantwortlich sind) die Variationsmöglichkeiten für R^2 eingeschränkt. Deshalb kamen bisher für R^2 lediglich verschiedene große Arylreste, Alkyl- sowie fluorierte Alkylketten in Frage. Das lässt viel Spielraum für weitere Verbesserungen der multifunktionalisierten porösen Systeme hin zu neuartigen, noch stärker funktionalen Materialien.

Der Beitrag von Davis und Mitarbeitern ist ein Meisterstück des Kristall-Engineering und eröffnet vielseitige Möglichkeiten, maßgeschneiderte poröse Systeme mit angestrebten Eigenschaften herzustellen. Wir können optimistisch dem nächsten Entwicklungsschritt multifunktionalisierter Poren mit vielleicht ausgeklügelten und einzigartigen Eigenschaften entgegensehen. Davis et al. haben jedenfalls die Grundlage dafür geschaffen.^[17]

Eingegangen am 7. November 2011

Online veröffentlicht am 21. Dezember 2011

- [1] a) N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10588–10597; b) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915–920; c) A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1028–1030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 996–998; d) G. Couderc, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1545–1554.
[2] L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2006**, 1163–1168.
[3] Übersichtsartikel: a) S. Kitagawa, R. Kita, S.-i. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; b) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.

- [4] Übersichtsartikel: a) M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445–447; b) A. Thomas, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8506–8523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328–8344.
[5] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163–5176.
[6] a) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1850–1854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1816–1820; b) G. Couderc, T. Hertzsch, N.-R. Behrnd, K. Krämer, J. Hulliger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 170–175; c) T. Hertzsch, C. Gervais, J. Hulliger, B. Jaeckel, S. Guentay, H. Bruchertseifer, A. Neels, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 268–272.
[7] 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*, 973–979.
[8] a) J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Basca, K. E. Jelfs, M. Schmidtmann, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nature* **2011**, *474*, 367–371; b) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078–1083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046–1051.
[9] M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, DOI: 10.1002/chem.201102857.
[10] J.-X. Jiang, A. I. Cooper, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *293*, 1–33.
[11] Siehe zum Beispiel: A. J. Cruz-Cabeza, G. M. Day, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13033–13040.
[12] C. H. Görbitz, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1022–1031.
[13] R. V. Afonso, J. Durão, A. Mendes, A. M. Damas, L. Gales, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3098–3100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3034–3036.
[14] A. L. Sisson, V. del Amo Sanchez, G. Magro, A. M. E. Griffin, S. Shan, J. P. H. Charmant, A. P. Davis, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7038–7041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6878–6881.
[15] R. Natarajan, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, A. P. Davis, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5251–5255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5125–5129.
[16] Siehe zum Beispiel: a) K. Sada, K. Inoue, T. Tanaka, A. Eperges, A. Tanaka, N. Tohnai, A. Matsumoto, M. Miyata, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7059; b) M. Dabros, P. R. Emery, V. R. Thalladi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4132.
[17] R. Natarajan, G. Magro, L. N. Bridgland, A. Sirikulkajorn, S. Narayanan, L. E. Ryan, M. F. Haddow, A. G. Orpen, J. P. H. Charmant, A. J. Hudson, A. P. Davis, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11588–11592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11386–11390.