

Superhydrophobie in hoch fluorierten porösen Metall-organischen Gerüsten**

Christian Serre*

Adsorption · Fluorierte Linker · Hydrophobie ·
Metallorganische Gerüste · Stabilität

Poröse Metall-organische Gerüste (MOFs) und poröse Koordinationspolymere (PCPs) bilden eine vielseitige Klasse von kristallinen anorganisch-organischen Festkörperhybriden mit bestimmten Schlüsselmerkmalen, die bei den klassischen anorganischen (Zeolithe, Phosphate und Oxide) oder organischen porösen Strukturen (aktivierter Kohlenstoff) fehlen. Die MOFs sind strukturell sehr vielseitig mit – teilweise flexiblen – Porengrößen im Bereich von wenigen Ångström bis hin zu einigen Nanometern. Als einer ihrer Hauptvorteile gilt jedoch ihre Funktionalisierbarkeit.^[1] So lassen sie sich durch direkte Synthese, nachträgliche Modifikation mit organischen Gruppen oder Aufpfropfen auf die Positionen der Lewis-Metalle mit erstaunlichen Merkmalen versehen, die eine Feinjustierung der Sorptionseigenschaften, besonders für Trennanwendungen, möglich machen. So wurden MOFs durch ihre Sorptionsfähigkeit bereits zum Auffangen von Treibhausgasen, zur Trennung von Xylolen oder Propan von Propylen sowie zum Auffangen von Spuren von N/S-Derivaten aus Kraftstoff verwendet.^[2–5] Die Auswirkungen einer Funktionalisierung wurden intensiv erforscht, besonders bei der Speicherung von CO₂ oder Wasserstoff, wobei der Schwerpunkt auf Materialien mit polaren funktionellen Gruppen lag (NH₂, NO₂, Cl, Br, CO₂H oder SO₃H).^[6] Demgegenüber wird die Untersuchung der Hydrophobie als Mittel zur Effizienzsteigerung bei Trennungen noch eher vernachlässigt. Zudem weisen die meisten MOFs wegen ihrer gegenüber der Metall-Wasser-Bindung schwächeren Metall-Ligand-Bindung nur eine geringe hydrothermische Belastbarkeit auf und eignen sich daher kaum für die Verwendung unter industrierelevanten Bedingungen.^[7] Die chemische Stabilität kann hier durch Linker mit stärkeren Baseneigenschaften oder Metalle in höheren Oxidationsstufen verbessert werden.^[7] Dennoch wird selbst bei ausreichender Wasserbeständigkeit ein starker Abfall im Leistungsvermögen beobachtet, wenn feuchte Bedingungen, wie beim Auffangen von CO₂ aus Abgasen, vorliegen.^[8]

Hydrophobie kann durch Alkyl- und Fluorgruppen oder durch fluorierte Alkylgruppen (F, CF₃, ...) eingeführt werden und bietet, wie unlängst an modifizierten Zn-Terephthalat-MOF-5-Strukturen gezeigt wurde, eine effiziente Möglichkeit zur Steigerung der Stabilität gegen Wasser. Kürzlich beschrieben Omary und Mitarbeiter die Synthese und Strukturcharakterisierung zweier hoch fluorierter poröser Silberazolat-MOFs: FMOF-1 und FMOF-2. Zur Herstellung dieser MOFs wurden zunächst 3,5-Bis(trifluormethyl)-1,2,4-triaziolat-Linker mit drei oder vier gebundenen Silberkationen hergestellt und anschließend durch Assoziation hydrophobe Kanäle von 1.2 nm × 0.8 nm Größe erzeugt (Abbildung 1).^[9]

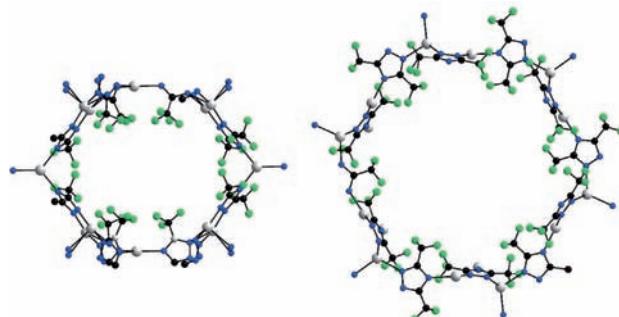


Abbildung 1. Kristallstrukturen von FMOF-1 (links) und FMOF-2 (rechts) in der Ansicht entlang der Porenachse (Ag-, N-, C- und F-Atome sind hellgrau, blau, schwarz bzw. grün eingezeichnet); Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Zunächst erfassten die Autoren die Hydrophobie von FMOF-1 anhand von Isothermen für die Wasseraufnahme. Diese lag erwartungsgemäß höher als die von klassischen Adsorbentien wie hydrophilem Zeolith und war auch der von aktiviertem hydrophobem Kohlenstoff überlegen. Selbst im Bereich des Sättigungsdrucks (eines relativen Drucks von 0.9) zeigte FMOF-1 keinen Adsorptionsschritt und damit keine Wasseraufnahme, während aktiver Kohlenstoff unter diesen Bedingungen vollständig wassergesättigt ist (Abbildung 2). Interessant ist, dass, wie Omary und Mitarbeiter durch eine Kombination von Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie zeigten, FMOF-1 ebenso wie andere stark hydrophobe MOFs auch bei Langzeitanwendung in kochendem Wasser nicht zersetzt wird. Dies stimmt mit der

[*] Dr. C. Serre

Institut Lavoisier de Versailles
UMR 8180 CNRS Université de Versailles St Quentin
45 Avenue des E.U., 78305 Versailles (Frankreich)
E-Mail: serre@chimie.uvsq.fr

[**] Wir danken Dr. Thomas Devic und Dr. Emmanuel Magnier für Diskussionen.

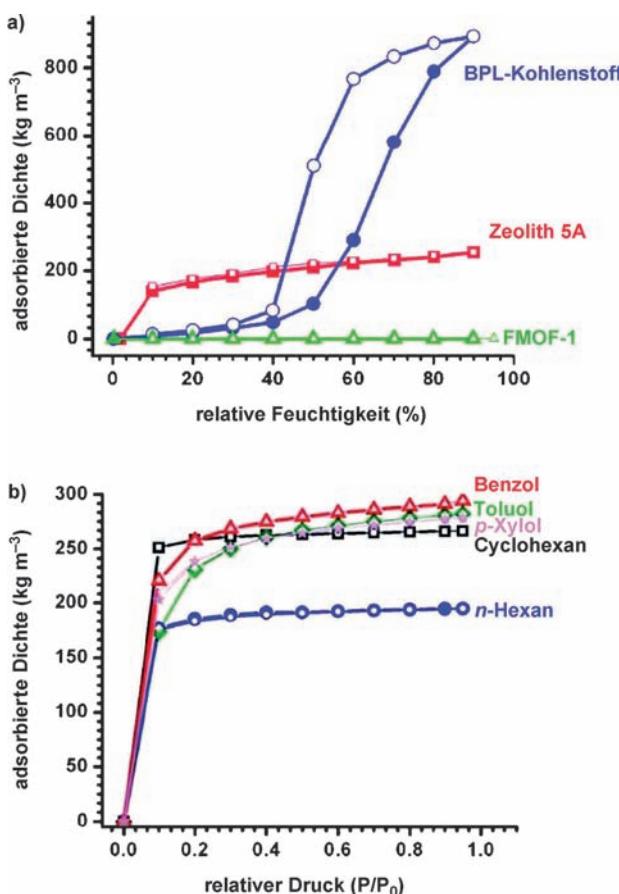


Abbildung 2. a) Raumtemperatur-Wasseradsorptionsisothermen für FMOF-1 im Vergleich zu den Isothermen anderer wichtiger Adsorbentien (Zeolith 5 A und BPL-Kohlenstoff). b) Raumtemperatur-Adsorptionsisothermen von Benzol, Toluol, *p*-Xylol, Cyclohexan und *n*-Hexan für FMOF-1 (aus Lit. [9]).

Annahme überein, dass das Material tatsächlich kein Wasser adsorbiert hat.

Offenbar machen die an den Kanalwänden angeordneten Perfluorgruppen die Kanäle so hydrophob, dass der Eintritt von Wassermolekülen in die Poren vollständig verhindert wird. Es kommt somit nur zu schwachen Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Gerüst, und ebenso wie bei superhydrophoben Materialien bildet sich ein Wasserfilm an der äußeren Partikeloberfläche, der die weitere Adsorption von Wassermolekülen blockiert. Der hydrophobe Charakter wird hier verstärkt, weil in diesen FMOFs im Vergleich zu anderen fluorierten porösen MOFs eine einmalig hohe Dichte von Fluorgruppen vorliegt ($F > 40$ Gew.-%).^[10] Es sind keine hydrophilen Gruppen zugänglich, sieht man von den Stickstoffatomen am Linker ab, die für Gastmoleküle nur schwer zu erreichen sind und üblicherweise kleine Taschen für freie Wassermoleküle innerhalb der Poren begünstigen würden. Die Autoren wollen nun zur Bestätigung der Superhydrophobie FMOF-Materialien durch Kontaktwinkel-Experimente quantitativ auf ihre Hydrophobie hin analysieren und die Ergebnisse mit denen von klassischen hydrophoben Polymeren, Kohlenstoffen und Silicaten vergleichen.

FMOF-1 verhält sich nicht nur superhydrophob, sondern hat auch eine hohe Kapazität zur (reversiblen) Aufnahme von Modellarenen und -alkanen. Diese Kapazität kommt an die der meisten aktivierten Kohlenstoffmaterialien oder MOFs heran (Abbildung 2). Durch Temvern wird FMOF-2 hergestellt, bei dem einige der organischen Linker entfernt sind und dessen Struktur durch erneute Solvens-Exposition reorganisiert wurde. Die Poren von FMOF-2 sind so groß, dass auch größere unpolare Moleküle wie Toluol aufgenommen werden können (Abbildung 1).

Um das Potenzial dieser hydrophoben MOFs zu ermitteln, sollte als nächstes ihre Leistungsfähigkeit in Mehrkomponenten-Trennungen von Mischungen hydrophober Substanzen in Wasser erprobt werden. Allerdings sollte man sich auch bei erfolgreichen Tests im Labormaßstab stets gewahr sein, dass für eine praktische Anwendung von MOFs eine Evaluierung unter Industriebedingungen alleine nicht ausreicht (d.h. eine Mischung von Wasser und Verunreinigungen) – man muss auch die Kosten mit denen von vorhandenen oder auch neuen hydrophoben MOFs vergleichen, die preisgünstige und häufige Metalle (Al, Fe oder Zn) und/oder Linker enthalten.^[10]

Hoch fluorierte superhydrophobe poröse MOFs sind nicht nur sehr interessant für die Entfernung von Ölverschmutzungen, sondern auch für vielfältige Anwendungen, die Langzeitstabilität ebenso wie Superhydrophobie erfordern. Am vielversprechendsten sind dabei z.B. die Entfernung von hydrophoben bioregenerativen Substanzen aus Wasser, die Trennung oder selektive Adsorption von Gas/Dampf-Mischungen unter feuchten Bedingungen (Abfangen von CO_2 aus Abgasen) und die „grüne“ heterogene Katalyse in Wasser.

Eingegangen am 21. Februar 2012
Online veröffentlicht am 25. Mai 2012

- [1] a) S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970; b) Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J. S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144.
- [2] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724.
- [3] F. Vermoortele, M. Maes, P. Z. Moghadam, M. J. Lennox, F. Ragon, M. Boulhout, S. Biswas, K. G. M. Laurier, I. Beurroies, R. Denoyel, M. Roeffaers, N. Stock, T. Düren, C. Serre, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18526.
- [4] J. Van den Bergh, C. Güçüyener, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8832.
- [5] M. Maes, M. Trekels, M. Boulhout, S. Schouteden, F. Vermoortele, L. Alaerts, D. Heurtaux, Y. K. Seo, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, I. Beurroies, R. Denoyel, K. Temst, A. Vantomme, P. Horcajada, C. Serre, D. E. De Vos, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4210.
- [6] a) R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875; b) Q. Yang, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, V. Guillerm, C. Serre, G. Marin, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9603.
- [7] a) J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834; b) V.

- Colombo, S. Galli, H. J. Choi, G. D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchic, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1311.
[8] A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Langmuir* **2011**, *27*, 6368.
[9] C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather, X. Wang, V. Nesterov, A. F. Venero, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18094.
[10] a) T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. Le Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalle, M. Daturi, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127;
b) P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekel, G. Férey, C. Serre, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17839; c) A. Cadiou, C. Martineau, M. Leblanc, V. Maisonneuve, A. Hémon-Ribaud, F. Taulelle, K. Adil, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3949; d) Z. Hulvey, E. H. L. Falcao, J. Eckert, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4307; e) P. Pachfule, Y. Chen, J. Jiang, R. Banerjee, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 688.

603701008

ChemistryViews

Spot your favorite content
www.ChemistryViews.org

Education & entertainment

Exciting news

Unique articles

Free & easy access to new magazine

Multi-media

New online service brought to you by

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH