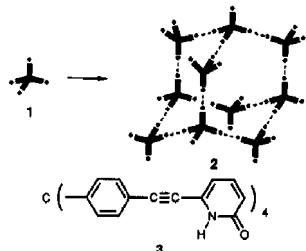


# Organische Molekülkristalle: von kaum porös hin zu wirklich porös\*\*

Andrew I. Cooper\*

Kristall-Engineering · Wasserstoffbrücken · Nanoporöse Materialien · Organische Kristalle · Supramolekulare Materialien

**B**ereits 1991,<sup>[1]</sup> also vor der Flut von Arbeiten über nanoporöse Hybridkristalle, beispielsweise Metall-organische Gerüstmaterialien (MOFs),<sup>[2]</sup> beschrieben Wuest und Mitarbeiter einen organischen Kristall mit Diamantstruktur auf der Grundlage der molekularen Tektonik. Der Begriff „Tekton“ (von griech. *tekton* = Baumeister) bezeichnet ein Molekül, dessen Wechselwirkungen von bestimmten assoziativen Kräften dominiert werden, die die Selbstorganisation eines organisierten Netzwerks mit spezifischen architektonischen oder funktionellen Merkmalen induzieren. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass sich ein tetraedrisches Moleköl **3** mit vier „klebrigen“ Pyridonstellen zu einem Kristall mit Diamantstruktur **2** mit großen Innenkammern zusammenlagert, und zwar weitestgehend so, wie es die Autoren geplant hatten (Schema 1). Ähnlich bildete ein verwandtes Tetradiamino-



**Schema 1.** Tektonischer Aufbau eines dreidimensionalen, durch Wasserstoffbrücken gebundenen organischen Kristalls.<sup>[1]</sup>

pyrin-Tekton ein robustes, durch Wasserstoffbrücken gebundenes Netzwerk mit austauschbaren eingeschlossenen Gastspezies<sup>[3]</sup>, das anschließend desolvatisiert wurde, um permanente Porosität zu generieren.<sup>[4]</sup>

In seiner Veröffentlichung von 1991 kam Wuest zu dem Schluss: „Wir glauben, dass diese Strategie verwendet werden kann, um vorhersehbar geordnete Materialien mit nützlichen Eigenschaften herzustellen, darunter selektives Einschließen, Mikroporosität, hohe Verhältnisse von Festigkeit zu Dichte und katalytische Aktivität.“<sup>[1]</sup>

Es sollte sich herausstellen, dass dieses Konzept von ausgedehnten Gerüsten wie MOFs und kovalenten organischen Gerüsten (COFs)<sup>[5]</sup> besser erfüllt wird als von organischen Molekülkristallen. Ein Hauptgrund dafür sind die gerichteten intermolekularen Bindungen, die die Kristallstrukturen von MOFs und COFs definieren und die Herstellung von „isoretikulären“ (d. h. mit gleicher Netzstruktur) Reihen von Materialien ermöglichen.<sup>[2d]</sup> Im Unterschied dazu enthalten Molekülkristalle ein komplexeres Ensemble von schwachen intermolekularen Wechselwirkungen, das die De-novo-Strukturplanung oft unmöglich macht. Desiraju meinte dazu:<sup>[6]</sup> „Die Vorhersagbarkeit von Kristallstrukturen ist der erste Schritt hin zur Feineinstellung von Eigenschaften. Es ist wenig hilfreich, wenn eine gegebene Kristallstruktur sehr empfindlich gegen kleine molekulare Veränderungen ist, da solche Veränderungen auf jeden Fall zur Optimierung der Kristalleigenschaften erforderlich wären.“

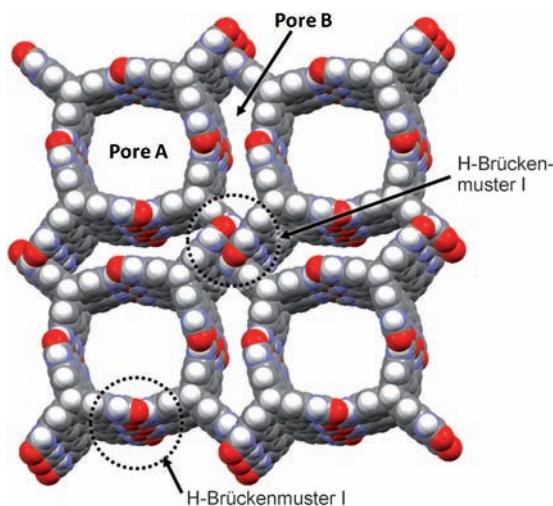
Weiträumige Bindung in Gerüstmaterialien kann das Gerüst vor einer Destabilisierung beim Entfernen von Gastspezies schützen und so zu Materialien mit außerordentlich niedrigen Gerüstdichten führen.<sup>[7]</sup> Bei Molekülkristallen sind poröse Anfangsstrukturen, beispielsweise von Solvaten, gewöhnlich nicht gegen das Entfernen der Gastspezies stabil.<sup>[8]</sup> Zur Herstellung poröser Molekülkristalle wurden zwei Eigenschaften genutzt: extrinsische Porosität, die durch ineffiziente Molekulpackung entsteht<sup>[9]</sup> (ein Beispiel ist das gut bekannte Tris-*o*-phenyldioxycyclotriphosphazan(TPP)-System<sup>[10]</sup>), und intrinsische Porosität, bei der die Porosität kovalent „vorgefertigt“ ist (beispielsweise in molekularen Käfigen<sup>[11]</sup> oder Calixarenen<sup>[12]</sup>). Die beiden Herstellungsweisen schließen einander nicht aus und können kombiniert werden.<sup>[13]</sup> Kürzlich wurde eine neue Generation intrinsisch poröser Moleküle mit vielversprechenden Porenvolumina vorgestellt.<sup>[14]</sup> Mastalerz und Mitarbeiter erhielten bei der gängigen (wenn auch unvollkommenen) Messung der Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche ( $SA_{BET}$ ) einen Wert von  $2071\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  für einen porösen organischen Käfig,<sup>[11c]</sup> der auf anderen Käfigen ( $SA_{BET} \approx 1400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) aufbaute, die

[\*] Prof. A. I. Cooper  
Department of Chemistry & Centre for Materials Discovery  
University of Liverpool  
Crown Street, Liverpool (Großbritannien)  
E-Mail: aicooper@liv.ac.uk  
Homepage: <http://www.liv.ac.uk/chemistry/res/coopergroup>

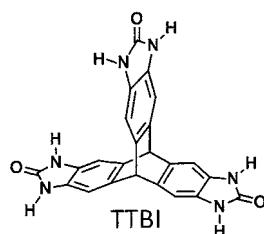
[\*\*] Wir danken dem EPSRC für finanzielle Unterstützung (EP/H000925). A.I.C. ist Träger eines Royal Society Wolfson Merit Award.

zuvor von der gleichen Gruppe<sup>[11b]</sup> und auch von uns beschrieben worden waren.<sup>[15]</sup> Diese Beobachtungen legen nahe, dass die Synthese kovalenter Käfige der Strategie einer „extrinsischen“ Selbstorganisation überlegen sein könnte, zumindest für Materialien mit großem Porenvolumen.

Eine aktuelle Studie von Mastalerz und Oppel<sup>[16]</sup> stellt diesen Schluss infrage. In dieser bemerkenswerten Arbeit wird beschrieben, dass sich ein Triptycentrisbenzimidazolon (TTBI; Schema 2) durch vorbestimmte Wasserstoffbrücken organisiert, wobei es einen extrinsisch porösen Feststoff mit einem großen Porenvolumen und einer  $\text{SA}_{\text{BET}}$ -Oberfläche von  $2796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bildet (Abbildung 1).



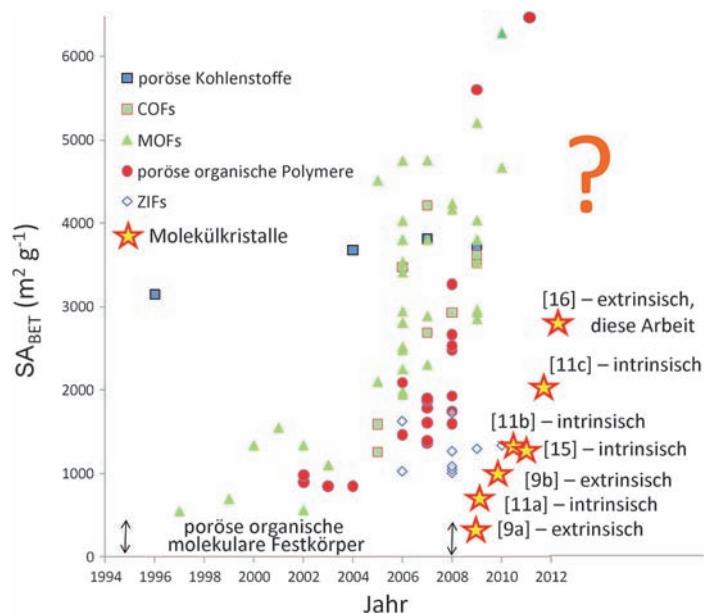
**Abbildung 1.** Einkristall-Röntgenstruktur von TTBI, einem extrinsisch porösen organischen Kristall mit einer  $\text{SA}_{\text{BET}}$ -Oberfläche von  $2796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Rot O, blau N, grau C, weiß H.



**Schema 2.** Struktur eines Triptycentrisbenzimidazolon(TTBI)-Tektons.

Die Dichte des lösungsmittelfreien Kristalls beträgt  $0.755 \text{ g cm}^{-3}$ . Hinsichtlich der scheinbaren Oberfläche ist dies der poröseste bisher hergestellte *Molekulkristall*. Durch Kombinieren eines Wasserstoffbrückenmodus, der bei nichtporösen Aggregaten genutzt wird,<sup>[17]</sup> mit der vielseitigen Triptyceneinheit<sup>[18]</sup> gelang Mastalerz ein wesentlicher Fortschritt bei der rationalen Konstruktion extrinsischer Porenvolumina.

Die Kristallstruktur von TTBI wird durch eindimensionale Porenkanäle definiert, die durch die streifenartige Selbstorganisation von Wasserstoffbrücken-gebundenen Benzimidazolonbändern entstehen (Abbildung 1). Diese Anordnung erzeugt zwei Arten von Poren: grob zylindrische Kanäle, die von säulenartigen Stapeln aus vier TTBI-Molekülen umschlossen werden (Pore A;  $d \approx 14.5 \text{ Å}$ ; Abbildung 1), und kleinere, schlitzartige Poren (Pore B) zwischen diesen zylindrischen Kanälen. Es ist interessant, dass der poröse Festkörper nicht durch direkte thermische Desolvatisierung gebildet wird, sondern durch mehrfachen Lösungsmittelaustausch, um Spannungen des Wasserstoffbrückenmusters zu vermeiden. Dieser Ansatz, der an Strategien zur überkritischen Trocknung von MOFs erinnert,<sup>[19]</sup> könnte für



**Abbildung 2.** Die schnelle Entwicklung bei der Porosität von Molekulkristallen seit etwa 2009 zusammen mit der entsprechenden Entwicklung bei ausgedehnten Netzwerken und Gerüsten (in Anlehnung an Lit. [7]). Die Zahlen in eckigen Klammern entsprechen den Literaturverweisen in diesem Highlight. ZIFs = zeolithische Imidazolatgerüste.

die Herstellung anderer „ultraporöser“ organischer Kristalle wichtig werden.

Die außergewöhnliche Oberfläche dieses Materials wurde von Mastalerz und Oppel dem Umstand zugeschrieben, dass keine zugängliche Moleküloberfläche verloren geht, beispielsweise durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung. Unsere eigenen porösen organischen Käfige zeigen hingegen zwar tendenziell ebenfalls keine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung, bei den meisten der bisher beobachteten Kristallpackungen ist aber nur eine Fläche jedes konstituierenden Benzolrings zum Binden von Gastspezies verfügbar.<sup>[11a,15]</sup>

Zusammen mit anderen aktuellen Arbeiten lässt uns dieser neue Befund das Potenzial poröser molekularer Feststoffe (Abbildung 2), die Eigenschaften wie Verarbeitbarkeit in Lösung aufweisen, die sie von ausgedehnten Netzwerken unterscheiden, neu bewerten. Während über die Oberflächen von Feststoffen wie Kohlenstoffen, Polymeren, MOFs und COFs bereits umfangreiche Daten vorliegen, ist nun die Entwicklung von Strategien für die Herstellung von Feststoffen mit größeren Poren und Porenvolumina wichtig, wenn Molekülkristalle Anwendungen über die Sorption sehr kleiner Moleküle hinaus finden sollen. Damit ist die aktuelle Arbeit von Mastalerz und Oppel<sup>[16]</sup> ein (weiterer)<sup>[11b,c,14]</sup> Meilenstein für die rationale Konstruktion von Porosität in organischen Molekülkristallen.

Eingegangen am 23. April 2012

Online veröffentlicht am 27. Juni 2012

- [1] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- [2] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546; b) O. M. Yaghi, G. M. Li, H. L. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703; c) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725; d) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [3] P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737.
- [4] Y. B. He, S. C. Xiang, B. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570.
- [5] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [6] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342.
- [7] J. R. Holst, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5212.
- [8] a) N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10588; b) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915; c) J. Tian, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, *CrystEngComm* **2012**, *6*, 1909.
- [9] a) K. J. Msayib, D. Book, P. M. Budd, N. Chaukura, K. D. M. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. E. Warren, M. Xu, N. B. McKeown, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3273; b) C. G. Bezzu, M. Helliwell, J. E. Warren, D. R. Allan, N. B. McKeown, *Science* **2010**, *327*, 1627; c) W. B. Yang, A. Greenaway, X. A. Lin, R. Matsuda, A. J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, P. Hubberstey, S. Kitagawa, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14457.
- [10] P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1816.
- [11] a) 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; b) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046; c) M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 836.
- [12] J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *Science* **2002**, *296*, 2367.
- [13] M. J. Bojdys, M. E. Briggs, J. T. A. Jones, D. J. Adams, S. Y. Chong, M. Schmidtmann, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16566.
- [14] A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 996.
- [15] J. T. A. Jones, T. Hasell, X. F. Wu, J. Bacsa, 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.
- [16] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 5345–5438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5252–5255.
- [17] K. E. Schwiebert, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4018.
- [18] a) B. S. Ghanem, K. J. Msayib, N. B. McKeown, K. D. M. Harris, Z. Pan, P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, D. Book, A. Walton, *Chem. Commun.* **2007**, *67*; b) J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11824.
- [19] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 458.