

# Metall-organische Gerüstverbindungen als Explosivstoffe: ein neues Konzept für energetische Materialien\*\*

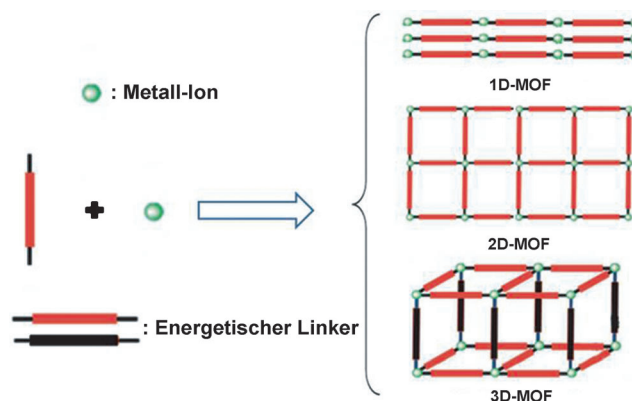
Qinghua Zhang und Jean'ne M. Shreeve\*

Detonationswärme · Energetische Materialien · Koordinationspolymere · Metall-organische Gerüstverbindungen · Poröse Strukturen

Im Gedenken an Malcolm M. Renfrew

**M**etall-organische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs) bilden eine faszinierende Klasse poröser kristalliner Materialien mit geordneten Hohlräumen und Kanälen.<sup>[1]</sup> Im Allgemeinen gelingt ihre Synthese problemlos durch Selbstorganisation von Metallionen oder metallhaltigen Clustern mit Liganden unter Ausbildung von koordinativen Bindungen zwischen Metallzentrum und organischem Linker. Ihre erstaunlichen Strukturen und einzigartigen Materialeigenschaften begründen das bemerkenswerte Interesse an MOFs, für die potenzielle Anwendungen in verschiedensten Bereichen wie der Gasspeicherung, der Katalyse, der molekularen Sensorik, der Stofftrennung und der nichtlinearen Optik vorgeschlagen wurden.<sup>[2,3]</sup> Dabei ist die Möglichkeit, stickstoffreiche MOFs als Hochexplosivstoffe zu verwenden, erst kürzlich durch mehrere Gruppen demonstriert worden.<sup>[4,5]</sup> Während eine systematische Erschließung noch aussteht, lassen die außergewöhnlichen Energieträgereigenschaften mehrerer beschriebener energetischer MOFs auf ein großes Potenzial als Hochexplosivstoffe der nächsten Generation hoffen.

Die Idee energetischer MOFs ist nicht gänzlich neu. In der Sprengtechnik werden eine Vielzahl metallbasierter Sprengstoffe, darunter Metallsalze und -komplexe, seit Jahrzehnten als Primärladungen verwendet. Diese sind oft aus Metallionen (einschließlich  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Ag}^+$ ) und energetischen Anionen (etwa  $\text{N}_3^-$  und  $\text{NO}_3^-$ ) oder energetischen Liganden zusammengesetzt. Der Einsatz von energetischen zwei- oder mehrzähligen Liganden kann durch die Ausbildung von koordinativen Bindungen zu Metallionen zur Bildung von MOFs führen. Auf diese Weise wurde eine Vielzahl von energetischen MOFs mit diversen Strukturen und Topologien synthetisiert und als Energieträger für den kommerziellen



**Abbildung 1.** Gezielter Entwurf energetischer MOFs mit 1D-, 2D- und 3D-Netzwerken.

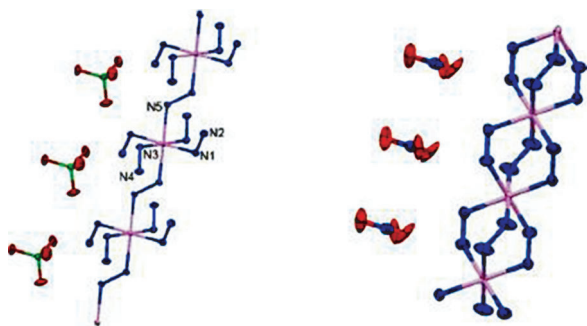
und militärischen Einsatz nutzbar gemacht<sup>[6–9]</sup> – obwohl sie in der Fachliteratur nicht als „energetische MOFs“ bezeichnet wurden. Abhängig von der Geometrie des koordinierten Metallions und der Bindungsart der energetischen Liganden können Netzwerkstrukturen in einer, zwei oder drei Dimensionen (1D, 2D oder 3D; Abbildung 1) aufgebaut werden. Daneben können andere Faktoren wie Temperatur, Art des Lösungsmittels, pH-Wert und Stöchiometrie eine wichtige Rolle für die Gestaltung von Netzwerktopologie und Dimensionalität der MOF-Zielverbindung spielen.

Im Rahmen der Entwicklung umweltschonender energetischer Materialien wurde erst kürzlich über ein interessantes energetisches metallorganisches Koordinationspolymer aus Zink(II)-hydrazinazid,  $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_3)_2]_n$ , berichtet.<sup>[10]</sup> Dieses Material weist eine 1D-Gerüststruktur auf, in der das  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Ion von zwei Azido-Liganden (über  $\mu_1$ -Azido-Brücken) und vier zweizähligen Hydrazin-Liganden insgesamt sechsfach koordiniert wird. Der Stickstoffgehalt dieses energetischen 1D-MOFs ist 65.6 %, seine Verbrennungswärme beträgt  $5.45 \text{ MJ kg}^{-1}$ . In ähnlicher Weise wurden auch Energieträger auf Basis von Cobalt- und Nickel-MOFs beschrieben, in denen Hydrazin als Brückenligand benachbarte Metallzentren unter Bildung linearer polymerer Gerüststrukturen verbindet.<sup>[4b]</sup> Dabei wurden drei energetisch instabile MOFs erhal-

[\*] Dr. Q. Zhang, Prof. Dr. J. M. Shreeve  
Department of Chemistry, University of Idaho  
Moscow, ID 83844-2343 (USA)  
E-Mail: jshreeve@uidaho.edu

Dr. Q. Zhang  
Institute of Chemical Materials  
China Academy of Engineering Physics  
Mianyang 621900 (China)

[\*\*] ONR (N00014-12-1-0536).



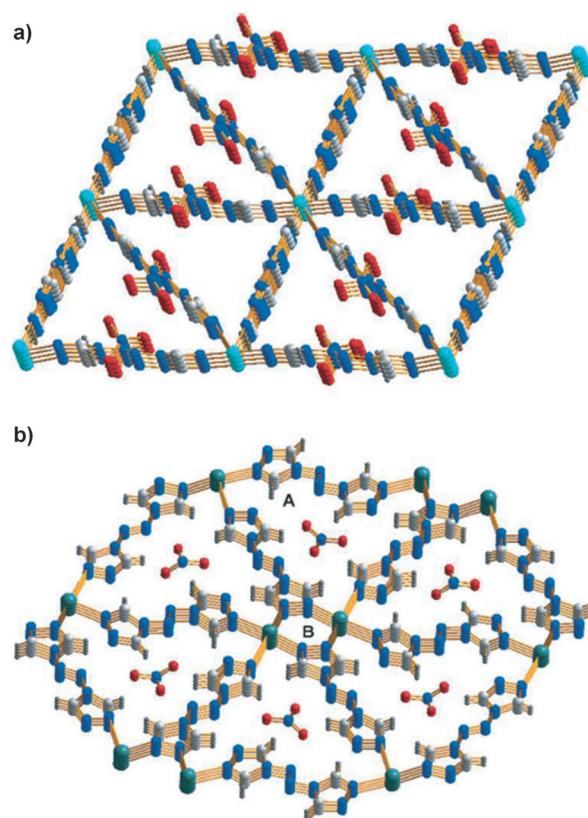
**Abbildung 2.** 1D-Strukturen von Nickelhydrazinperchlorat (NHP, links) und Nickelhydrazinnitrat (NHN, rechts). Rotationsellipsoide entsprechen Wahrscheinlichkeiten von 50%. Mit Genehmigung aus Lit. [4b]. Copyright (2012), American Chemical.

ten: Nickelhydrazinperchlorat (NHP), Cobalthydrazinperchlorat (CHP) und Nickelhydrazinnitrat (NHN). Einkristall-Röntgenbeugung zeigte, dass sowohl NHP als auch CHP lineare Strukturen ununterbrochener paralleler polymerer Ketten bilden, in denen jedes Metallatom mit dem unmittelbar vorausgehenden durch einen Hydrazin-Liganden verbrückt ist (Abbildung 2, links). NHN weist hingegen dreifach verbrückende Hydrazin-Käfige in einer Polymerstruktur auf, in der alle Hydrazin-Liganden aufeinanderfolgende Nickelzentren verbinden (Abbildung 2, rechts). NHP und CHP zeigen gute energetische Eigenschaften und haben zu CL-20 vergleichbare Detonationswärmen ( $\Delta H_{\text{det}}$ ). Allerdings sind die genannten Nickel- und Cobalt-basierten 1D-MOFs hochgradig feuer-, funken- und stoßempfindlich, sodass eine kommerzielle Verwendung ausgeschlossen bleibt.

Um das Potenzial von MOFs für Anwendungen als energetische Materialien weiter zu sondieren, wurden zwei neue Cobalt- und Zink-basierte Koordinationsarchitekturen mit polymerer 2D-Schichtstrukturen beschrieben,  $\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2[\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (CHHP) und  $[\text{Zn}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{N}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ZnHHP).<sup>[4a]</sup> Im Vergleich zu den linearen Polymeren NHP und NHN werden diese zweidimensionalen Strukturen durch teilweise Substitution der Hydrazin- durch dreizählige Hydrazincarboxylato-Liganden realisiert. Kristallographische Studien konnten belegen, dass das stickstoffreiche CHHP ein Schichtpolymer aus verzerrt-oktaedrischen Metallzentren mit gemischten Koordinationsphären bildet, in denen jedes Cobalt-Ion drei Hydrazin- und zwei Hydrazincarboxylato-Liganden trägt. Dabei verbrückt jeder Hydrazincarboxylato-Ligand dreizählig zwei Cobalt-Ionen innerhalb der Schicht. Im Endergebnis entsteht ein zweidimensionales Netzwerk eines gemischtkoordinierten Cobalt-MOF. In ähnlicher Weise bildet das energetische ZnHHP ebenfalls polymere 2D-Strukturen, in denen das oktaedrisch koordinierte Zink-Ion durch vier äquatoriale Hydrazin-Liganden und axial durch die Sauerstoffatome der Hydrazincarboxylato-Einheiten gebunden ist. Sowohl CHHP als auch ZnHHP zeigen gute thermische Stabilitäten (Zersetzungstemperaturen von 231 °C bzw. 293 °C), und die berechneten Dichte der Kristalle ist  $\geq 2.00 \text{ g cm}^{-3}$  bei 150 K. Im Vergleich zu den empfindlichen 1D-MOFs NHP und NHN resultiert der zweidimensionale Charakter von CHHP und ZnHHP in wesentlich geringeren Empfindlichkeiten bei

vergleichbarem Energiegehalt typischer metallbasierter Explosivstoffe. Entsprechend sind diese energetischen 2D-MOFs vielversprechende Kandidaten als Ersatz für schwermetallhaltige Initialsprengstoffe wie Bleiazid.

Im Vergleich zu ein- und zweidimensionalen MOFs weisen energetische 3D-Strukturen kompliziertere Konnektivitäten und weitreichendere strukturelle Verstärkungen auf. In einer jüngsten Studie wurden die zwei Spezies  $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$  und  $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$  in einer hydrothermalen Reaktion synthetisiert. In diesen Strukturen sind die Metallionen (Kupfer oder Silber) über mehrzählige, energetische 4,4'-Azo-1,2,4-triazol-Liganden (atrz) verbrückt. Im Vergleich zu Hydrazin weist atrz sechs koordinationsfähige Stickstoffatome auf und wird dadurch den geometrischen Anforderungen einer 3D-Architektur gerecht. Beide 3D-MOFs sind luftstabil und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich (Dimethylsulfoxid, Methanol und Aceton). Kristallographische Untersuchungen konnten belegen, dass  $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$  eine dreidimensionale poröse MOF-Struktur hat. Jede atrz-Einheit verbrückt als zweizähliger Ligand zwei  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren, sodass ein dreidimensionales gleichschenkelig-dreieckiges Gerüst aufgebaut wird (Abbildung 3a). Interessanterweise sind die Poren entlang der *a*-Achse mit Nitrat-Ionen besetzt.  $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$  zeigt ebenfalls eine dreidimensionale poröse MOF-Struktur, die



**Abbildung 3.** Dreidimensionale poröse Gerüststrukturen von a)  $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$  und b)  $[\text{Ag}(\text{atrz})_{1.5}(\text{NO}_3)]_n$  jeweils entlang der kristallographischen *a*-Achse. Zur besseren Übersicht sind die Nitrat-Ionen nicht dargestellt. Mit Genehmigung aus Lit. [5]. Copyright (2013), Wiley-VCH.

nun zwei unterschiedliche Porentypen enthält, da der atrz-Ligand auf zwei verschiedene Arten an die Silberatome koordiniert (Abbildung 3b). Die beiden Porentypen (A und B) werden parallel zur kristallographischen *a*-Achse vorgefunden; die größeren Poren (A) beherbergen die NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen (Abbildung 3b). [Cu(atrz)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> und [Ag(atrz)<sub>1.5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> weisen große Dichten (1.68 bzw. 2.16 g cm<sup>-3</sup>) und gute thermische Stabilitäten auf (Zersetzungstemperaturen von 243 °C bzw. 257 °C). Die höheren Stabilitäten sind auf die stärkeren strukturellen Verstrebungen der 3D-Gerüste zurückzuführen. Wichtiger noch ist, dass diese energetischen 3D-MOFs wesentlich unempfindlicher gegen Schlag, Reibung und elektrische Entladung sind als die 1D- und 2D-MOFs, während ihre Detonationswärmen ( $\Delta H_{\text{det}}$ ) die Werte aller vorher beschriebenen energetischen MOFs übertreffen. Damit zeigt das Konzept dreidimensionaler energetischer MOFs neue Perspektiven für die zukünftige Entwicklung von High-Performance-Primärexplosivstoffen der nächsten Generation auf.

Zusammenfassend gelang die Synthese von neuen energetischen Metall-organischen Gerüstverbindungen mit 1D-, 2D- und 3D-Strukturen durch Selbstorganisation zwei- oder mehrzähliger energetischer Liganden mit nichttoxischen Metallionen. Im Zuge dieser Strategie trat eine neue Klasse energetischer Materialien mit porösen Gerüststrukturen zutage, darunter insbesondere dreidimensionale energetische MOFs. Man darf erwarten, dass diese geordneten mehrdimensionalen Gerüststrukturen die gewünschten physikalischen (hohe Dichten) und chemischen Eigenschaften (hohe thermische Stabilität, großer Energieumsatz und geringe Empfindlichkeit) von Energieträgermaterialien aufweisen. Insbesondere für energetische 3D-MOFs wird die Wahl der Metallionen sowie die strukturelle Modifikation der energetischen Liganden wesentlich die Strukturen der resultierenden MOFs und schlussendlich die Materialeigenschaften als Energieträger beeinflussen. Es besteht kein Zweifel, dass dieses Konzept große Perspektiven für die Herstellung neuer

umweltschonender Explosivstoffe der nächsten Generation bietet, zumal Eigenschaften und Leistungsfähigkeit der Zielmaterialien gut vorauszuberechnen sein sollten. Wir sind davon überzeugt, dass dieses Forschungsfeld enorme Möglichkeiten bereithält und dass über die nächsten Jahre wesentliche Fortschritte erreicht werden können.

Eingegangen am 18. November 2013

Online veröffentlicht am 4. Februar 2014

- [1] a) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. V. Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125; b) M. C. Das, S. Xiang, Z. Zhang, B. Chen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10696–10707; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10510–10520.
- [2] S. S. Nagarkar, B. Joarder, A. K. Chaudhari, S. Mukherjee, S. K. Ghosh, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2953–2957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2881–2885.
- [3] a) Y. Bae, R. Q. Snurr, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11790–11801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11586–11596; b) C. Wang, D. Liu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13222–13234.
- [4] a) O. S. Bushuyev, G. R. Peterson, P. Brown, A. Maiti, R. H. Gee, B. L. Weeks, L. J. Hope-Weeks, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1706–1711; b) O. S. Bushuyev, P. Brown, A. Maiti, R. H. Gee, G. R. Peterson, B. L. Weeks, L. J. Hope-Weeks, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1422–1425.
- [5] S. Li, Y. Wang, C. Qi, X. Zhao, J. Zhang, S. Zhang, S. Pang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14281–14285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14031–14035.
- [6] Z. Yan, M. Li, H. Gao, X. Huang, D. Li, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3960–3962.
- [7] C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather, X. Wang, V. Nesterov, A. F. Venero, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18094–18097.
- [8] B. Szafranowska, J. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3167–3177.
- [9] a) M. Joas, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, N. Szimhardt, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9995–10003; b) Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4663–4670.
- [10] B. Wu, L. Yang, S. Wang, T. Zhang, J. Zhang, Z. Zhou, K. Yu, Z. Anorg. Allg. Chem. **2011**, *637*, 450–455.