

Nervengasentgiftung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201508407
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201508407

Abbau von chemischen Kampfstoffen mit Metall-organischen Gerüstverbindungen

Suvendu Sekhar Mondal* und Hans-Jürgen Holdt*

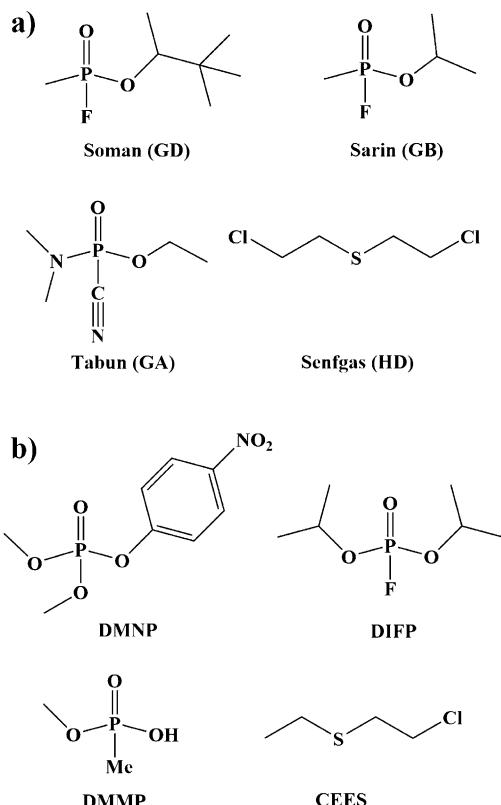
Heterogene Katalyse · Hydrolysen · Metall-organische Gerüstverbindungen · Nervengase · Seidenfasern

In den 1930er Jahren wurden bei der Suche nach neuen Insektenvernichtungsmitteln hochgiftige phosphororganische Verbindungen entdeckt. Diese Verbindungen sind starke Nervengifte und wurden später als „Nervengase“ der G-Reihe bekannt. Zu ihnen gehören Soman (GD), Sarin (GB) und Tabun (GA) (Schema 1). Die Wirkung dieser Nervenkampfstoffe beruht auf der Hemmung der Acetylcholinesterase. Die leicht zu substituierenden Halogen- und Pseudo-

halogensubstituenten der Nervengase ermöglichen die Bildung irreversibler Phosphonatesterbindungen mit dem aktiven Zentrum dieses Enzyms.^[1] Bei der am häufigsten verwendeten Methode zur Zerstörung von Nervengasen der G-Reihe wird die labile P-X-Bindung (X = F, CN) hydrolysiert. Obwohl Nervengase in Wasser und bei hohen pH-Werten mit der Zeit autohydrolyseren, sind dekontaminierende Materialien mit einer nicht nachlassenden Reaktivität für den selektiven und aktiven katalytischen Abbau von Phosphonat-esterbindungen für die Beschichtung von Oberflächen von Interesse. Die Entwicklung von wirksameren Filtermedien und Textilien für den Schutz vor chemischen Kampfstoffen (engl.: CWAs) soll so ermöglicht werden.^[2]

Die gegenwärtig in Atemschutzmasken verwendeten Filter für toxische Chemikalien und CWAs enthalten reine oder mit Metallen, Metallsalzen, Säuren oder Aminen imprägnierte Aktivkohle. Obwohl Aktivkohlen bereits wünschenswerte Charakteristika für die Entgiftung und Filtration von toxischen Chemikalien aufweisen, lassen niedrige Sorptionskapazitäten, die Desaktivierung der aktiven Zentren, langsame Abbaukinetiken und die fehlende Gestaltungsbreite genügend Raum für die Entwicklung neuer Materialien. Die modernen Systeme sollen mehr Schutz als die etablierten bieten und auch bei kleineren Volumina hochwirksam sein, um das Gewicht für den Nutzer zu reduzieren. Die Sorptionsmaterialien dürfen sich während ausgedehnter Zeiträume bei hohen Feuchtigkeitswerten und hohen Temperaturen nicht zersetzen. Unter realen Bedingungen ist die Feuchtigkeit, ob aus externen Quellen oder vom Körper stammend, immer gegenwärtig. Wassermoleküle sind deshalb ein ständiger Konkurrent bei der Adsorption toxischer Moleküle.^[1]

Wasserstabile und thermisch robuste Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) sind vielversprechende Kandidaten für die selektive Aufnahme und den effektiven katalytischen Abbau von CWAs unter feuchten Bedingungen. Während thermisch stabile MOFs schon länger bekannt sind, wurde erst in den letzten Jahren nach Konzepten für das Design von hydrolytisch stabilen MOFs gesucht. Dazu gehört die Verstärkung der Metall-Ligand-Bindungen durch Erhöhung der Oxidationsstufe des Metallions sowie der Brønsted-Basizität und der Zähligkeit des Linkers.^[3,4] Auch die Einführung von hydrophoben Linkermolekülen in das Metall-organische Gerüst^[5] und sich der Synthese anschließende Modifikationen führen zu höheren Wasserstabilitäten.^[6] Ho-



Schema 1.
a) Chemische Kampfstoffe und b) Simulanzien.

[*] Dr. S. S. Mondal, Prof. Dr. H.-J. Holdt
 Institut für Chemie, Anorganische Chemie, Universität Potsdam
 Karl-Liebknecht-Straße 24–25, 14476 Potsdam (Deutschland)
 E-Mail: smondal@uni-potsdam.de
 holdt@uni-potsdam.de

he hydrothermale Stabilitäten konnten für die MOFs MIL-101(Cr), MIL-53(Al), ZIF-8 und UiO-66 gezeigt werden.^[7] Sie können als Festphasenkatalysatoren in feuchter Atmosphäre und wässrigen Medien verwendet werden.^[8] Allerdings kann bei diesen Bedingungen die Wasseradsorption durch die MOFs^[7] ein kritischer Punkt für die Katalyse werden. Insbesondere bei der Lewis-sauren Katalyse kann die starke Bindung von Wasser an die aktiven Stellen des MOF die Wechselwirkung mit Substraten und Reagentien behindern. So adsorbiert UiO-66-OH, eine funktionalisierte Variante von UiO-66, in trockener Luft die giftige Industriechemikalie Ammoniak sehr gut (0.1 g g^{-1} MOF),^[9] in feuchter Luft dagegen deutlich schlechter (0.05 g g^{-1}). Diese Abnahme wurde auf die Konkurrenz zwischen Ammoniak und Wasser bei der Adsorption an den aktiven Stellen von UiO-66-OH zurückgeführt. Im Gegensatz dazu eignen sich UiO-MOFs als selektive Adsorbentien für die Entfernung von Phosphaten aus Wasser und Urin.^[10]

In jüngsten Studien von Farha, Hupp et al.^[11–13] und Barea, Navarro et al.^[14] wurden nun Zr-MOFs für die schnelle Aufnahme und effektive katalytische Hydrolyse der Simulanzien von phosphororganischen Nervengasen und Senfgas sowie von Soman eingesetzt (Schema 1). Die Zr^{IV}-basierten MOF-Katalysatoren MOF-808 und mit Lithium-*tert*-butoxid (LiOtBu) dotiertes UiO-66 sind vielversprechende Materialien für Schutzausrüstungen und die Vernichtung großer Lagerbestände an Nervengasen.

UiO-66 besteht aus 12-koordinierten $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ -Clusterknoten und ditopen Benzol-1,4-dicarboxylat-Linkermolekülen (BDC^{2-}) (Tabelle 1).^[15] Die Kombination von stark Lewis-sauren Zr^{IV}-Zentren mit verbrückenden basischen Hydroxidionen an den Clusterknoten von UiO-66 führt zu biomimetischer Phosphotriesterase-Aktivität. Farha, Hupp et al. zeigten, dass in Gegenwart von UiO-66 in wässriger, mit *N*-Ethylmorpholin gepufferter Lösung die Hydrolyse des Nervengassimulans Dimethyl(4-nitrophenyl)phosphat (DMNP, Schema 1b) katalysiert wird. Die Halbwerts-

zeiten für den hydrolytischen Zerfall ($t_{1/2}$) liegen allerdings nur im Bereich von 35–50 min. Die Sorptionskapazität und die damit einhergehende Hydrolyseaktivität gegenüber DMNP waren hauptsächlich auf aktive Zentren auf der Oberfläche der UiO-66-Partikel beschränkt (wahrscheinlich an Linkerleerstellen-Defektzentren).^[16] Ursache dafür ist, dass DMNP mit einer Größe von etwa $11 \times 4.5 \text{ \AA}$ zu groß ist, um in das Poresystem von UiO-66 mit Öffnungen von 6 \AA zu gelangen. Die Autoren testeten deshalb das kürzlich synthetisierte Zr-MOF NU-1000.^[12] NU-1000 ist aus 8-koordinierten $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ -Clusterknoten und tetrapolen 1,3,6,8-Tetrakis(*p*-benzoat)pyren-Linkermolekülen (TBAPy⁴⁻) aufgebaut (Tabelle 1). Die großen Porenöffnungen von NU-1000 ($10\text{--}31 \text{ \AA}$) erleichtern das Eindringen von DMNP in die inneren Räume des MOF, in denen sich der Hauptteil der potenziell katalytisch aktiven Zentren befindet. Außerdem können die vier substitutionslabilen Aqualiganden an jedem Zr₆-Knoten leicht durch DMNP ersetzt werden. Beide Aspekte zusammen führen zu einer Abnahme von $t_{1/2}$ auf 15 min. Mit dehydratisiertem NU-1000 konnte die Hydrolyse von DMNP weiter beschleunigt werden: Die Halbwertszeit fiel auf 1.5 min. Diese Ergebnisse bestätigen auch die Lewis-saure Aktivierung von DMNP durch hydratisierte Zr^{IV}-Zentren: Bei der Substitution von Wasser durch DMNP wird dieses über die P=O-Bindung am Zr^{IV}-Zentrum koordiniert und aktiviert. Die hydrolytische Zersetzung von Soman mit NU-1000 gelang unter Bedingungen, die denen der Hydrolyse von DMNP ähneln, mit einer Halbwertszeit von nur 3 min.

Die Resultate für 12-koordiniertes UiO-66 und 8-koordiniertes NU-1000 ließen Farha, Hupp et al. vermuten, dass auf Zr₆-Knoten basierende MOFs mit noch niedrigerer Konnektivität und damit zunehmender Zahl an labilen Wassermolekülen, die durch Reaktanten substituierbar sind, Nervengase und ihre Simulanzien noch schneller hydrolyseren könnten. Diese Annahme konnte bestätigt werden. In Gegenwart von katalytischen Mengen des aktivierte 6-koordinierten MOF-808, bei dem die Knoten durch sechs Benzol-1,3,5-tricarboxylat(BTC³⁻)-Linker verknüpft sind (Tabelle 1) und das Poren mit Durchmessern von 4.8 bis 18 Å bildet, wird DMNP augenblicklich hydrolysiert ($t_{1/2} = 0.5 \text{ min}$).^[13] Damit weist MOF-808 die höchste bisher beobachtete Hydrolysegeschwindigkeit eines MOF für DMNP auf. MOF-808 wurde als effektives katalytisches Element in einem Rohrreaktor verwendet. In einer einfachen Filtrationsanordnung zeigte dieser Reaktor im kontinuierlichen Betrieb hohe Umsatzgeschwindigkeiten für DMNP und war schnell wieder einsetzbar.

In einer systematischen Studie versuchten Barea, Navarro et al. durch der Synthese folgende Modifikationen die Phosphotriesterase-Aktivität von UiO-66 für das Einfangen und den hydrolytischen Abbau der CWA-Simulanzien Diisopropylfluorophosphat (DIFP), Dimethylmethylphosphonat (DMMP) und (2-Chlorethyl)ethylsulfid (CEES) (Schema 1b) zu verbessern.^[14] In UiO-66 wurden saure und basische Reaktionsstellen und/oder Linkerleerstellen-Defektzentren eingeführt. Die Autoren hatten Erfolg mit LiOtBu-dotiertem UiO-66-Material ($[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BDC})_6(\text{LiOtBu})_{0.3}]$, Kurzbezeichnung: [UiO-66@LiOtBu]). [UiO-66@LiOtBu] katalysierte in

Tabelle 1: Die Formel, Knotenkonnektivität und Struktur von UiO-66, NU-1000 und MOF-808; Zr grün, O rot, C grau, Wasserstoffatome nicht gezeigt (Nachdruck aus Lit. [13]; Copyright 2015, Wiley-VCH).

MOF und Strukturformel (Verknüpfung der Knoten)	Struktur	Knoten
UiO-66 $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{BDC})_6$ (12-koordiniert)		
NU-1000 $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{TBAPy})_2$ (8-koordiniert)		
MOF-808-aktiviert $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BTC})_2$ (6-koordiniert)		

wässrigen Lösungen die Hydrolyse der P-F-Bindung von DIFP mit einer Halbwertszeit von nur 5 min (TOF = 0.13 min⁻¹) und war damit dreimal so schnell wie UiO-66. Außerdem wird die katalytische Aktivität von UiO-66 durch die sauren Abbauprodukte vergiftet, während die Dotierung von UiO-66 mit LiOtBu eine vollständige Hydrolyse der toxischen Verbindungen unabhängig von der Gegenwart von Abbauprodukten ermöglichte. [UiO-66@LiOtBu] ist unter den verwendeten Hydrolysebedingungen ein deutlich besserer Katalysator als poröses ZrO₂. Damit zeigen diese Resultate, dass durch die synergetische Kombination der *t*BuO-Basizität und der Lewis-Acidität der Zr^{IV}-Zentren die Phosphotriesterase-Aktivität von UiO-66 verbessert werden kann. Schließlich wurde mit ³¹P-MAS-NMR-Experimenten nachgewiesen, dass die Diffusion von DIFP- und DMMP-Molekülen in das poröse Netzwerk von [UiO-66@LiOtBu] schnell ist. Die CWA-Simulanzien werden von katalytischen Zentren der [UiO-66@LiOtBu]-Partikel nicht nur auf ihrer Oberfläche, sondern auch im porösen Netzwerk eingefangen und abgebaut.

Besonders hervorzuheben ist, dass Barea, Navarro et al. nach der Entwicklung des [UiO-66@LiOtBu]-Katalysators diesen auf Seidenfasern abgeschieden haben. In den gebildeten Hybridkompositen Seide@[UiO-66@LiOtBu] behält [UiO-66@LiOtBu] seine Kristallinität und Porosität. Außerdem bleibt die Luftdurchlässigkeit des Textilgewebes erhalten. Die Seide@MOF-Kompositgewebe kombinieren die Selbstentgiftungseigenschaften der katalytischen Phosphotriesterase-Aktivität von [UiO-66@LiOtBu] bezüglich der Hydrolyse von P-F-, P-O- und C-Cl-Bindungen mit der Luftdurchlässigkeit von Textilien. Diese Ergebnisse können zu einem Durchbruch bei der Entwicklung von selbstentgiftenden Schutzgeweben gegen CWAs führen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Aufnahme und Hydrolyse von chemischen Kampfstoffen durch Zr-MOFs überaus effizient ist. Die Ergebnisse der katalytischen Zersetzung des Nervengassimulans DMNP und von Soman mit MOF-808 sowie der CWA-Simulanzien DIFP, DMMP und CEES mit [UiO-66@LiOtBu] zeigen die hohe Wirksamkeit von in hochporösen metallorganischen Netzwerken eingebetteten Zr₆-Clustern mit Lewis-sauren Zr^{IV}-Zentren für die heterogene katalytische Hydrolyse von P-F-, P-O- und C-Cl-Bindungen. Die Zr^{IV}-Zentren wirken als Substraterkennungsstellen für das Einfangen der CWA-Moleküle und als Orte der katalytischen Umwandlung. Die Wirkungsweise der basischen Gruppen (Hydroxid, Alkoxid) bei der Nachahmung der Phosphotriesterase-Aktivität ist allerdings besonders im Fall von [UiO-66@LiOtBu] bisher noch nicht voll verstanden. Die Erzeugung von Seide@[UiO-66@LiOtBu]-Kompositen als selbstentgiftende Gewebematerialien für

CWAs und die Entdeckung der hocheffektiven katalytischen Eigenschaften von MOF-808 für den Abbau von phosphororganischen Nervengasen sind nicht nur für neue wirksamere Sicherheitsstoffe bedeutsam, sondern sollten auch die Entwicklung anderer selektiv katalytisch wirksamer MOF-Komposite stimulieren, die in feuchter Atmosphäre und in wässrigen Lösungen arbeiten können.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 42–44
Angew. Chem. **2016**, *128*, 42–44

- [1] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5695–5727.
- [2] M. K. Kinnan, W. R. Creasy, L. B. Fullmer, H. L. Schreuder-Gibson, M. Nyman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2361–2367.
- [3] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834–15842.
- [4] V. Colombo, S. Galli, H. J. Choi, G. D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1311–1319.
- [5] 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.
- [6] T. Wittmann, R. Siegel, N. Reimer, W. Milius, N. Stock, J. Senker, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 314–323.
- [7] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594–5617.
- [8] A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiric, H. Garcia, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12800–12814.
- [9] H. Jasuja, G. W. Peterson, J. B. DeCoste, M. A. Browne, K. S. Walton, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 118–124.
- [10] K.-Y. A. Lin, S.-Y. Chen, A. P. Jochems, *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *160*, 168–176.
- [11] M. J. Katz, J. E. Mondloch, R. K. Totten, J. K. Park, S. T. Nguyen, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 497–501; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 507–511.
- [12] J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley III, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. DeCoste, G. W. Peterson, R. Q. Snurr, C. J. Cramer, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 512–516.
- [13] S.-Y. Moon, Y. Liu, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6795–6799; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6899–6903.
- [14] E. López-Maya, C. Montoro, L. M. Rodríguez-Albelo, S. D. A. Cervantes, A. A. Lozano-Pérez, J. L. Cenís, E. Barea, J. A. R. Navarro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6790–6794; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6894–6898.
- [15] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- [16] Z. Fang, B. Bueken, D. E. De Vos, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7234–7254; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7340–7362.

Eingegangen am 10. September 2015
Online veröffentlicht am 23. November 2015