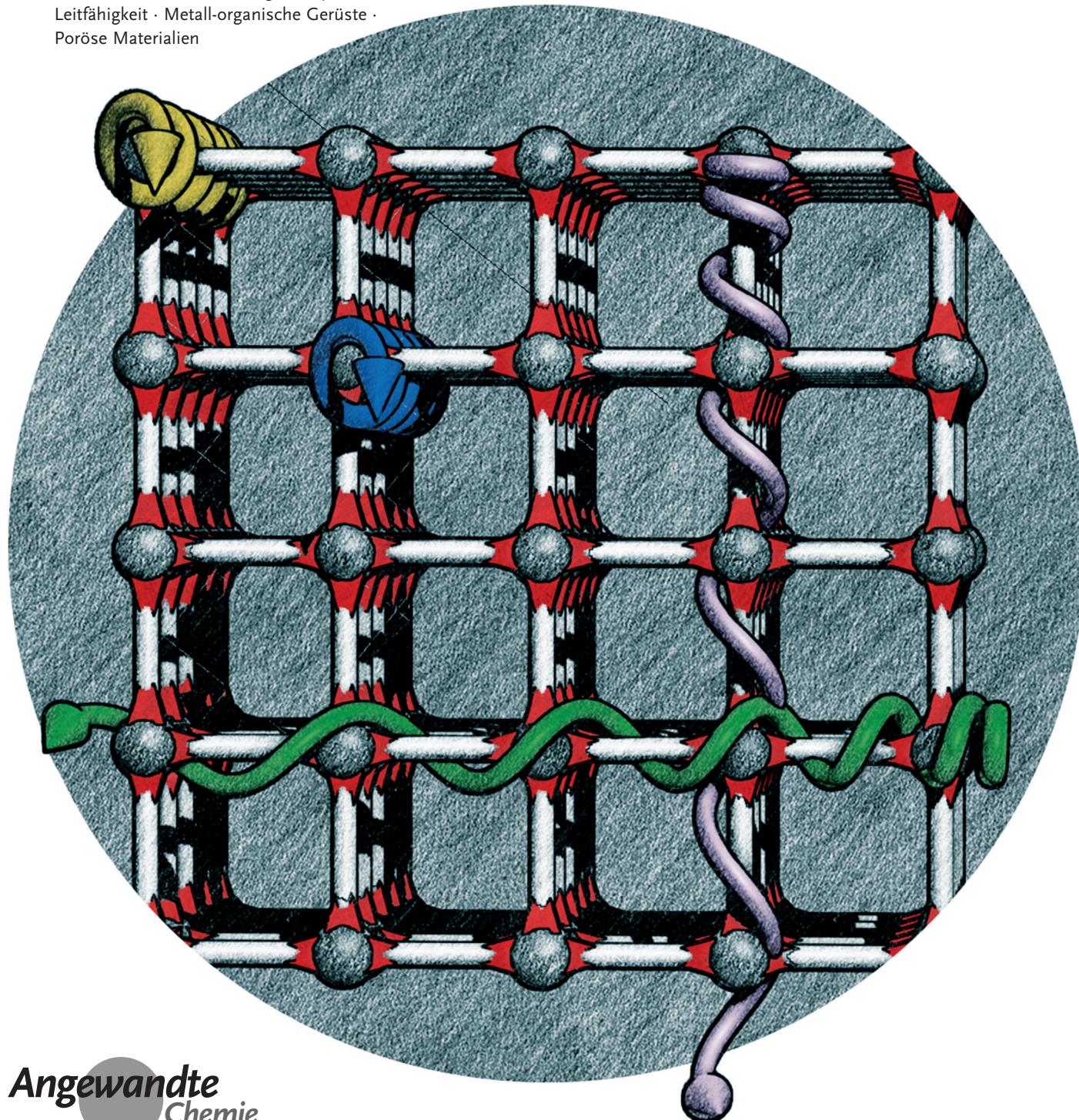


Elektrisch leitfähige poröse Metall-organische Gerüstverbindungen

Lei Sun⁺, Michael G. Campbell⁺ und Mircea Dincă*

Stichwörter:

Funktionseinheiten · Ladungstransport ·
Leitfähigkeit · Metall-organische Gerüste ·
Poröse Materialien



Aufgrund ihrer strukturellen, chemischen und funktionellen Vielfalt werden Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) seit etwa zwei Jahrzehnten für energierelevante Anwendungen erforscht. Bis vor kurzem mangelte es dabei aber an Anwendungen, für die ein guter Ladungstransport zusammen mit Porosität und einer großen Oberfläche erforderlich ist. Die meisten MOFs sind elektrische Isolatoren, und erst unlängst wurde für einige Materialien dieser Klasse ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit und hohe Ladungsmobilität gefunden. In diesem Aufsatz geben wir eine Übersicht über synthetische und elektronische Designstrategien für Gerüste mit permanenter Porosität und Ladungstransport über große Distanzen. Ferner diskutieren wir wegweisende Experimente zum elektrischen Ladungstransport und ausgewählte Anwendungen für diese spezielle Unterklasse von MOFs.

1. Einleitung

Metall-organische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs) sind eine Klasse von porösen Materialien mit großer Oberfläche, die auf unzählige Anwendungen hin untersucht wurden, am bekanntesten im Zusammenhang der Gastrennung^[1] und Gasspeicherung.^[2-4] Poröse MOFs zeigen gewöhnlich eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, die ihre Verwendbarkeit bei manchen Technologien beschränkt, beispielsweise in Brennstoffzellen, Superkondensatoren, thermoelektrischen Elementen und in der Widerstandssensorik.^[5-11] Die geringe elektrische Leitfähigkeit ist eine direkte Folge des typischen Aufbaus dieser Materialien: Harte Metallionen sind mit Redox-inaktiven organischen Liganden verbunden, die über harte Sauerstoff- oder Stickstoffatome binden.^[12] Daher bietet die große Mehrheit der MOFs weder einen niederenergetischen Weg für den Ladungstransport noch freie Ladungsträger, sodass sie sich als elektrische Isolatoren mit Leitfähigkeiten unter $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ verhalten. Erst in den letzten fünf Jahren gelang über neue Ansätze die Konstruktion von MOFs, die sowohl porös sind als auch hohe Ladungsmobilität und/oder elektrische Leitfähigkeit zeigen.^[10,13,14] Wir geben eine Übersicht über die aktuelle Entwicklung leitfähiger MOFs mit einem Schwerpunkt auf den Konstruktionsprinzipien zum Erzielen von Leitfähigkeit. Dabei beschränken wir den Umfang der Übersicht, indem wir die großen Gebiete der leitfähigen Koordinationspolymere ohne permanente Porosität^[15] und der Gerüste mit Ionen- oder Protonenleitfähigkeit^[16,17] ausschließen, da über diese Materialklassen bereits an anderer Stelle Übersichten verfügbar sind.

2. Allgemeine Konstruktionsprinzipien und Zusammenhänge

Der entscheidende Faktor zur Beurteilung leitfähiger MOFs ist die elektrische Leitfähigkeit (σ). Die Leitfähigkeit wird durch die Dichte (n) und die Mobilität (μ) von Elektronen (e) und Löchern (h) bestimmt. Für eine hohe Leitfähigkeit sind sowohl eine hohe Ladungsdichte als auch eine hohe Ladungsmobilität erforderlich:

$$\sigma = e(\mu_e n_e + \mu_h n_h) \quad (1)$$

Für eine hohe Ladungsdichte muss das Material eine hohe Konzentration ($> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) von locker gebundenen Ladungsträgern enthalten. Dies können, wie in metallischen Leitern, freie Ladungsträger sein, oder sie können, wie in Halbleitern, thermisch aktiviert sein. Sowohl die Metallionen als auch die organischen Liganden eines MOF könnten Quellen von Ladungsträgern darstellen. Die Metallionen sollten hochenergetische Elektronen oder Löcher aufweisen, beispielsweise das nichtgepaarte Elektron von quadratisch-planarem d⁹-Cu^{II} oder das Minority-Spin-Elektron von oktaedrischem High-Spin-d⁶-Fe^{II}. Die organischen Liganden sollten stabile Radikale sein, die nichtgepaarte Elektronen liefern, oder redoxaktive Moleküle, um leichte Ladungsübertragung zwischen Metallionen oder -zentren zu ermöglichen.

Die Bändertheorie legt Ansätze nahe, wie die Ladungsdichte eines Materials erhöht werden kann, wobei die Anwendung der Bändertheorie zur Erklärung der elektronischen Struktur von MOFs durch deren hochgeordnete Kristallstrukturen gerechtfertigt wird. Nach der Bändertheorie bilden die Energieniveaus in einem Material kontinuierliche Energiebänder. In metallischen Leitern sind die Bänder bis zum Fermi-Niveau (E_F) aufgefüllt, das in der Mitte eines Bands liegt. Dieses Band wird Leitungsband genannt und ist nicht vollständig gefüllt. Die Elektronen im Leitungsband sind freie Ladungsträger, sodass die Ladungsdichte in einem metallischen Leiter gewöhnlich höher als 10^{20} cm^{-3} ist, mit der Folge einer hohen elektrischen Leitfähigkeit ($> 100 \text{ Scm}^{-1}$).^[18]

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3629
2. Allgemeine Konstruktionsprinzipien und Zusammenhänge	3629
3. Messmethoden	3631
4. Leitfähige MOFs: experimentelle Ansätze	3633
5. Ausblick	3639

[*] L. Sun, [+] Dr. M. G. Campbell, [+] Prof. M. Dincă
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139 (USA)
E-Mail: mdinca@mit.edu
Homepage: <http://web.mit.edu/dinicalab>

[†] Diese Autoren haben in gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.

Bei Halbleitern und Isolatoren liegt das Fermi-Niveau in einer Bandlücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband. Am absoluten Nullpunkt ist das Valenzband vollständig gefüllt, während das Leitungsband völlig leer ist. Der Energieunterschied zwischen dem Fermi-Niveau und dem Maximum des Valenzbands (E_{VBM}) oder dem Minimum des Leitungsbands (E_{CBM}) wird Aktivierungsenergie (E_a) genannt:

$$E_a = E_F - E_{\text{VBM}} \quad \text{oder} \quad E_a = E_{\text{CBM}} - E_F \quad (2)$$

Bei einer endlichen Temperatur werden Valenzbandelektronen in das Leitungsband gehoben und lassen Löcher im Valenzband zurück. Sowohl Elektronen als auch Löcher sind dann freie Ladungsträger. Die entsprechende Ladungsdichte hängt von der Aktivierungsenergie ab:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

wobei n_0 ein Vorfaktor, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur ist. Offensichtlich ist die Ladungsdichte bei einer gegebenen Temperatur umso größer, je kleiner die Aktivierungsenergie ist. Bei nichtdotierten (intrinsischen) Halbleitern liegt das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke, sodass eine schmale Bandlücke bevorzugt ist, wie sie über Redox-Abgleich der Halbleiterkomponenten erhalten werden kann. In dotierten (extrinsischen) Halbleitern schiebt das Energieniveau des Dotanden das Fermi-Niveau näher an die Bandkante des Valenzbandes oder des Leitungsbandes, um p-Typ- oder n-Typ-Halbleiter mit kleinen Aktivierungsenergien zu ergeben.^[19]

Die Ladungsmobilität gibt die Wirksamkeit des Ladungstransports wieder. Wie bei anderen Materialien sind auch für MOFs zwei Hauptmechanismen des Ladungstransports zu betrachten: Ladungstransport durch Hopping und Ladungstransport in Bändern.^[20] Unter Designaspekten ist zu beachten, dass beide Transportmechanismen eine gute räumliche und energetische Überlappung zwischen Orbitalen geeigneter Symmetrie erfordern; Verbessern des Ladungstransports durch Erhöhen der Orbitalüberlappung wird die Ladungsmobilität erhöhen. Beim Ladungstransport durch Hopping sind Ladungsträger (d.h. Elektronen und/oder Löcher) an spezifischen Stellen mit diskreten Energieniveaus lokalisiert und „hüpfen“ zwischen benachbarten Stellen. Die Ladungsmobilität korreliert mit der Hopping-Wahrscheinlichkeit (P), die ihrerseits eine Funktion des räumlichen

Abstands (R) und des Energieunterschieds (E) benachbarter Hopping-Stellen ist:^[21]

$$P = \exp\left(-\alpha R - \frac{E}{kT}\right) \quad (4)$$

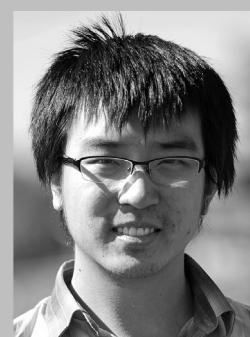
wobei α eine Konstante ist, die von der Beschaffenheit der Hopping-Stellen abhängt, und die anderen Begriffe wie vorstehend definiert sind.

Beim Ladungstransport in Bändern sind die Ladungsträger delokalisiert und ihre effektive Masse (m^*) hängt von der Bandkrümmung ab. Die Ladungsmobilität ist eine Funktion der effektiven Masse der Ladungsträger und der Häufigkeit von ladungsstreuenden Ereignissen.^[18]

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (5)$$

wobei e die Elementarladung und τ die mittlere Zeit zwischen zwei ladungsstreuenden Ereignissen ist. Eine hohe Dichte von ladungsstreuenden Stellen, wie z.B. Fehlordnung, Defekte, Verunreinigungen oder Korngrenzen, führen zu einer kleinen τ und damit zu einer geringen Mobilität. Für eine hohe Mobilität müssen die Ladungsträger außerdem eine kleine effektive Masse haben. Die effektive Masse wird von einem komplexen Bündel von Faktoren bestimmt, einschließlich der Banddispersion, Symmetrie des Kristallgitters und Parameter der Elementarzelle. Eine zentrale Bedingung für eine kleine effektive Masse ist ein gut aufgeweitetes Band, das im Wesentlichen ein Ergebnis guter Orbitalüberlappung ist. Aufgrund der einfacheren Ladungsdelokalisation liefert der Ladungstransport in Bändern eine höhere Ladungsmobilität und gewöhnlich eine höhere Gesamtleitfähigkeit als das Hopping. Werden bei neu entworfenen elektrisch leitfähigen MOFs hohe Leitfähigkeiten gewünscht, sollte also Ladungstransport in Bändern angestrebt werden.

Sowohl der Ladungstransport durch Hopping als auch jener in Bändern benötigen niederenergetische Ladungstransportwege; wie erwähnt, fehlen aber bei den meisten MOFs solchen Wege. Zum Erzeugen von Ladungstransportwegen in diesen Materialien stehen zwei allgemeine Syntheseansätze zur Verfügung: ein „Through-Bond“- und ein „Through-Space“-Ansatz.^[22] Im Prinzip können beide Ansätze Ladungstransport sowohl durch Hopping als auch in Bändern liefern. Beim Through-Bond-Ansatz wird versucht, den Ladungstransport über geeignete räumliche und energetische Überlappung der an kovalenten Bindungen beteiligten



Lei Sun wurde 1988 in Changchun, China, geboren. Er erhielt seinen B.S. 2011 an der Nanjing University mit einer Arbeit über molekulare Leiter bei Prof. Jinglin Zuo. Es folgte eine Position als Undergraduate Research Assistant an der Texas A&M University, College Station, bei Prof. Kim R. Dunbar, wo er über leitfähige Koordinationspolymere forschte. Gegenwärtig ist er Doktorand am MIT bei Prof. Mircea Dincă und befasst sich mit elektronischen Funktionseinheiten auf der Grundlage von MOFs.



Michael G. Campbell wurde 1986 in Pennsylvania geboren und erhielt seinen B.S. 2008 an der Loyola University, Maryland. Er promovierte 2014 an der Harvard University bei Prof. Tobias Ritter über die Chemie von Palladium(III)-Komplexen. Aktuell ist er Postdoktorand am MIT bei Prof. Mircea Dincă und forscht auf dem Gebiet der leitfähigen MOFs.

ligneten Metall- und Ligandenorbitale zu begünstigen. Der Through-Space-Ansatz ermöglicht dagegen Ladungstransport über nichtkovalente Wechselwirkungen (wie z.B. $\pi\text{-}\pi$ -Staperlung) zwischen elektroaktiven Fragmenten (d.h. Molekülkomponenten mit leicht zugänglichen Redoxpaaren, die organisch oder anorganisch sein können), die durch die Metall-Ligand-Bindungen des MOF ortsfest gehalten werden. Die permanente Porosität der MOFs ermöglicht eine weitere Variante zum Erhöhen der Leitfähigkeit: das Einführen geeigneter Gastmoleküle. Die Gastmoleküle können für sich als Ladungsträger wirken, wie bei MOFs mit Ionenleitfähigkeit, und alternativ dazu können redoxaktive Gastmoleküle als Ladungsdotanden dienen und durch Gast-Gerüst-Ladungsübertragung freie Ladungsträger im Gerüst oder in den Wänden des MOF induzieren. Der Einsatz von Gastmolekülen zum Erhöhen der Leitfähigkeit eines gegebenen Materials kann zwar wirkungsvoll sein, vermindert aber zwangsläufig die Porosität und beschränkt die Anwendbarkeit des Materials in Szenarien, bei denen große Oberflächen wünschenswert sind.

Wir diskutieren die elektrisch leitfähigen MOFs in einer Einteilung auf der Grundlage der idealisierten Ladungstransportwege, um dem Leser intuitive Konstruktionsprinzipien nahe zu bringen. Dabei merken wir aber an, dass der Ladungstransportmechanismus, der für ein gegebenes MOF vorgesehen oder „konstruiert“ wurde, nicht unbedingt mit dem Transportmechanismus übereinstimmen muss, der im erhaltenen Material tatsächlich vorherrscht. Tatsächlich gibt es für die meisten bisher bekannten leitfähigen MOFs kaum oder gar keine experimentellen Belege für die Beschaffenheit des Ladungstransports. Die Zuordnung von Hopping- oder Bänder-Ladungstransportmodellen zu einem gegebenen Material kann also verfrüht sein; in der Zukunft ist noch erhebliche Arbeit erforderlich, bis die Beschaffenheit des Ladungstransports in MOFs wirklich verstanden wird.

3. Messmethoden

Elektrische Messungen können schwierig sein, da sie nicht nur von den intrinsischen Eigenschaften des untersuchten Materials abhängen, sondern auch von den Materialien der verwendeten Apparatur – Elektrokabel, Kontaktpasten, Substrate – und der Qualität des Messgeräts selbst. Daher erläutern wir kurz die verwendeten Methoden zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit und der Ladungsmobilität von



Mircea Dincă (geboren 1980 in Făgăraș, Rumänien) erhielt seinen B.A. 2003 an der Princeton University und promovierte 2008 an der UC Berkeley bei Prof. Jeff Long. Nach einem Postdoktorat bei Prof. Dan Nocera begann er 2010 seine unabhängige Laufbahn. Die Forschungen seiner Arbeitsgruppe gelten der Synthese und Untersuchung von porösen, kristallinen Feststoffen als Plattformen für die Gas/Dampfsorption, heterogene Katalyse und elektronische Anwendungen.

MOFs, bevor wir bekannte Beispiele elektrisch leitfähiger MOFs vorstellen. Für weitere theoretische und experimentelle Einzelheiten dieser Methoden sei der Leser auf eine Reihe von spezialisierten Übersichten verwiesen.^[15,23–27]

3.1. Messung der Leitfähigkeit

Die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit umfasst definitionsgemäß den elektrischen Leitwert (G) und die Länge (l) und Fläche (A) des Leitungskanals:

$$\sigma = G \frac{l}{A} = \frac{I}{V} \times \frac{l}{A} \quad (6)$$

Der elektrische Leitwert genügt dem Ohmschen Gesetz und wird als Verhältnis zwischen dem elektrischen Strom (I) und der Spannung (V) oder durch Anpassen einer linearen $I\text{-}V$ -Kurve gemessen. Für die meisten Materialien ist die $I\text{-}V$ -Kurve nur bei niedriger Stromdichte dem Ohmschen Gesetz gemäß linear, sodass der Strom oder die angelegte Spannung so klein wie möglich sein sollten. $I\text{-}V$ -Kurven können durch die Zweipunktmetode, die Vierpunktmetode oder die Van-der-Pauw-Methode erhalten werden (Abbildung 1).^[15] Bei

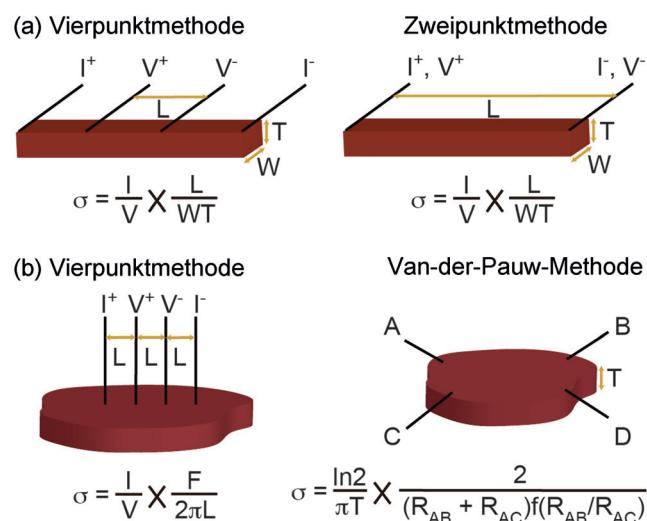


Abbildung 1. Verfahren zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von MOF-Proben als a) Einkristalle oder gepresste Pellets oder b) Dünnschichten. I , V , L , W und T bedeuten Strom, Spannung, Länge, Breite bzw. Dicke. F ist ein Korrekturfaktor. $R_{AB} = V_{CD}/I_{AB}$, $R_{AC} = V_{BD}/I_{AC}$. Die Funktion $f(R_{AB}/R_{AC})$ hängt vom Verhältnis zwischen R_{AB} und R_{AC} ab. F und $f(R_{AB}/R_{AC})$ sind in Lit. [23] zu finden.

der Zweipunktmetode wird die Summe der Widerstände des Materials, der Drähte und der Kontakte gemessen, sodass bei dieser Methode das Material wesentlich hochohmiger sein muss als die Drähte und Kontakte. Bei der Vierpunktmetode und der Van-der-Pauw-Methode wird der Einfluss des Widerstands der Kontakte und Drähte eliminiert, sodass sie für Materialien mit höherer Leitfähigkeit geeignet sind. Die für die meisten 3D-MOFs beschriebene Leitfähigkeit liegt unter 10^{-3} Scm^{-1} mit einem Widerstand von über $1 \text{ k}\Omega$

im Leitungskanal. Dieser Widerstand ist wesentlich größer als der typische Widerstand von Kontakten und Drähten (gewöhnlich im Bereich von $1\text{--}10 \Omega$), sodass die Zweipunktmethode oft ausreicht, um aussagekräftige Werte der Leitfähigkeit zu erhalten. Unlängst wurde aber für neue schichtartige MOFs eine hohe elektrische Leitfähigkeit von bis zu 1580 Scm^{-1} beschrieben (siehe unten),^[28] und für diese und alle anderen Materialien mit Leitfähigkeiten der Größenordnung wie jene der Kontakte sollte eine Vierpunkt- oder Van-der-Pauw-Methode eingesetzt werden, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Ein wichtiger Punkt bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ist die physische Form der MOF-Messprobe. Es können gepresste Pellets, polykristalline Filme, Einzeldomänenfilme und Einkristalle verwendet werden, die selbstverständlich alle unterschiedliche Werte liefern. Beim Vergleichen von Materialien ist es also wichtig, zu überprüfen und vorzugsweise zu spezifizieren, welche Morphologien die verglichenen Materialien aufweisen. Für MOFs wurden die meisten Messungen an gepressten Pellets durchgeführt, die durch Komprimieren eines Pulvers mit hohem Druck erhalten wurden. Gepresste Pellets sind leicht erhältlich und gut handhabbar, haben aber Nachteile: 1) Die große Zahl von Korngrenzen zwischen Kristalliten verhindert die Untersuchung von intrinsischen Ladungstransporteigenschaften und kann durch Schwankungen des Pelletierdrucks oder der Korngröße zu Problemen bei der Reproduzierbarkeit führen. 2) Durch die wahllose Orientierung der Kristallite im Pellet bleibt eine mögliche Anisotropie des Ladungstransports verborgen. Daher ist die Leitfähigkeit in Pellets oder Massivkörpern durch die am wenigstens leitfähige Richtung des Materials und die Korngrenzen beschränkt, die beide zu niedrig ermittelte Werte der intrinsischen Leitfähigkeit (d.h. der Leitfähigkeit eines defektfreien Einkristalls) zur Folge haben. Ein alternativer Weg, Leitfähigkeitswerte für Massivkörper zu gewinnen, ist die Auswertung der elektrischen Eigenschaften polykristalliner Filme. Filme sind gewöhnlich dichter als gepresste Pellets und zeigen daher eine höhere Leitfähigkeit, haben aber im Übrigen die gleichen Nachteile wie Pellets. Im Gegensatz dazu enthalten Einkristalle und Filme mit einer einzigen Domäne nur wenige Korngrenzen, sodass sie für die Untersuchung von intrinsischen und anisotropen Ladungstransporteigenschaften besser geeignet sind. Allerdings sind für viele MOFs – je nach Kristallitgröße, Luftempfindlichkeit, mechanischen Festigkeit usw. – Einkristalle und Filme mit einer einzigen Domäne oft nur schwer erhältlich oder schwierig zu handhaben. Außerdem kann es aufgrund der unregelmäßigen Form von Einkristallen schwierig sein, die Länge und Fläche ihres Leitungskanals genau zu messen. In diesem Fall ist nur die Größenordnung der Leitfähigkeit aussagekräftig. Die gewöhnlich verwendeten Methoden zur Messung der Leitfähigkeit von gepressten Pellets, Filmen und Einkristallen werden in Abbildung 1 zusammengefasst.

Die Umgebung ist ein weiterer wichtiger Faktor bei der Auswertung und Interpretation von Leitfähigkeitswerten von MOFs. Die große Oberfläche dieser Materialien erlaubt erhebliche Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und dem umgebenden Gas (beispielsweise Sauerstoff oder Wasser-

dampf in der Luft) oder einem adsorbierten Lösungsmittel. Diese Gastmoleküle können Variationen der Leitfähigkeit induzieren und tun dies oft auch tatsächlich. Schließlich hängt die Leitfähigkeit von der Temperatur ab und kann auch mit einer Exposition gegenüber Strahlung verschiedener Wellenlängen, einschließlich sichtbarem Licht, schwanken.

Aus all dem wird klar, dass das ideale Verfahren zur Bestimmung intrinsischer Leitfähigkeitswerte, das die Norm für Vergleiche leitfähiger MOFs darstellen sollte, die Vierpunktmeßung an Einkristallen (oder Van-der-Pauw-Messung an Filmen von Einzeldomänen) in Vakuum, bei konstanter Temperatur und im Dunkeln wäre. Offensichtlich sind diese Idealbedingungen aufgrund verschiedener experimenteller Beschränkungen nicht immer umsetzbar. Wenn eine oder mehrere dieser Bedingungen nicht erfüllt sind, sollte der Leser die experimentellen Einzelheiten betrachten, bevor die damit erhaltenen Leitfähigkeitswerte interpretiert oder mit anderen verglichen werden, und die Forscher selbst sollten ihre Messbedingungen im Detail beschreiben. Wir versuchen hier, bei jeder Angabe eines Leitfähigkeitswerts die entsprechenden Messbedingungen zu beschreiben, sofern diese Informationen verfügbar sind.

3.2. Messung der Ladungsmobilität

Es gibt nur sehr wenige Berichte über die Messung der Ladungsmobilität in MOFs. In einigen Fällen wurde die Ladungsmobilität durch zeitaufgelöste Mikrowellen-Leitfähigkeitsmethoden (TRMC) oder in einem Feldeffekttransistor (FET) gemessen. Beide Methoden beruhen auf der Injektion einer bekannten, sehr großen Menge an Ladungsträgern in ein Material und Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Die mit den beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse sind aber nicht direkt vergleichbar und sollten nicht vertauschbar verwendet werden. TRMC ist eine Wechselstrommethode, während FET-Vorrichtungen gewöhnlich unter Gleichstrom ausgewertet werden. Insbesondere beschreibt TMRS das Ladungstransportverhalten über kurze Abstände (einige wenige nm) in einem niedrigen elektrischen Feld ($<10 \text{ V cm}^{-1}$), während FET das Ladungstransportverhalten über große Abstände (dutzende μm) unter hohem elektrischem Feld ($10^4\text{--}10^5 \text{ V cm}^{-1}$) beschreibt.^[26,29] Die erste Methode ist also wohl besser für die Beschreibung des intrinsischen Ladungstransports geeignet, während die letztere für den Ladungstransport in Massivkörpern, beispielsweise in einem Bauelement, aussagekräftiger sein kann. Neben TRMC und FET sind auch Messungen des Hall-Effekts und Methoden über Flugzeit (TOF) und ladungsdichtebeschränkten Strom (SCLC) zur Messung der Ladungsmobilität verwendbar.^[24,25] Da die Ladungsmobilität ein wichtiger Parameter für elektrische Bauelemente ist, werden zukünftige Arbeiten der Untersuchung der Ladungsmobilität in MOFs mehr Gewicht geben müssen. Diese Methoden sind zwar nicht ganz einfach, werden aber in der Organoelektronik routinemäßig verwendet und sind daher dem interessierten Fachmann gewöhnlich zugänglich.

3.3. Messung von Aktivierungsenergie und Bandlücke

Ein weiterer wichtiger Parameter für das Verständnis der elektrischen Eigenschaften von Halbleitern ist die Aktivierungsenergie. Wie in Abschnitt 2 diskutiert, gibt sie wieder, wie leicht Ladungsträger angeregt werden können, und dies wiederum hängt vom Dotierungsgrad ab. Eine niedrige Aktivierungsenergie führt allgemein zu einer hohen Ladungsdichte und damit zu einer hohen elektrischen Leitfähigkeit. Für Halbleiter wird die Aktivierungsenergie (E_a) gewöhnlich durch Anpassung temperaturabhängiger Leitfähigkeitsdaten an die Arrhenius-Gleichung bestimmt:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (7)$$

wobei σ_0 ein Vorfaktor ist. Für die Anwendung dieser Formel muss die Ladungsmobilität in dem für die Messung verwendeten Temperaturbereich konstant sein.

Üblicherweise wird die Aktivierungsenergie zum Ableiten der elementaren Bandlücke (E_g) durch Anwendung der Formel $E_g = 2E_a$ verwendet, wobei E_g der Energieunterschied zwischen dem Maximum des Valenzbands und dem Minimum des Leitungsbands ist. Dabei ist aber Vorsicht angebracht, da die obige Beziehung nur für intrinsische (nichtdotierte) Halbleiter gilt.^[19] Auch UV/Vis-NIR-Absorptionsmessungen werden weithin zur Bestimmung der fundamentalen Bandlücke verwendet, diese Analyse ist aber für MOFs oft ungeeignet, da sich die optische Bandlücke und die fundamentale Bandlücke um einen Wert unterscheiden, der gleich der Exzitonenbindungsenergie ist.^[30] Am besten sollte die fundamentale Bandlücke durch UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und inverse Photoemissionsspektroskopie (IPES) direkt gemessen werden. Diese Verfahren messen die genauen Energieniveaus des Valenzband-Maximums bzw. des Leitungsband-Minimums.

4. Leitfähige MOFs: experimentelle Ansätze

4.1. Der „Through-Bond“-Ansatz für den Ladungstransport

Ein möglicher Weg für den Ladungstransport in MOFs verläuft durch die kovalenten Verknüpfungen der ausgedehnten Koordinationspolymere des porösen Gerüstes. Für verschiedene Koordinationspolymere, wie z.B. 1D-Metallkettenkomplexe, wurden hohe Leitfähigkeiten beschrieben.^[15, 31–33] Diese Komplexe sind nicht porös und fallen daher nicht in das Themengebiet unseres Aufsatzes, ihre guten elektrischen Eigenschaften legen aber nahe, dass der Einsatz derartiger Strukturelemente in porösen MOFs eine erfolgreiche Strategie zur Herstellung von MOFs mit hoher Leitfähigkeit sein könnte. Für ein erfolgreiches MOF-Design über diesen Ansatz sind konjugierte organische Liganden, Metallionen mit locker gebundenen Elektronen und vergleichsweise kovalente bindende Wechselwirkungen zwischen den Metallionen und organischen Liganden erforderlich. Beispielsweise sind Moleküle und Koordinationspolymere auf der Basis der Metallbis(dithiolen)-Einheit gut leit-

fähig,^[34, 35] wobei die Kovalenz der Metall-Schwefel-Bindungen dieser Materialien vermutlich für den Ladungstransport von Bedeutung ist.

2009 beschrieben Takaishi et al. eines der ersten leitfähigen MOFs, Cu[Cu(pdt)₂] (pdt=2,3-Pyrazindithiolat)^[36] mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (300 K) und einer thermischen Aktivierungsenergie von 0.193 eV. In Cu[Cu(pdt)₂] bilden Cu^{II}-Ionen, die durch pdt-Liganden über deren N-Atome verbrückt werden, quadratisch-zweidimensionale (2D) Blätter (Abbildung 2b). Die Blätter sind in der

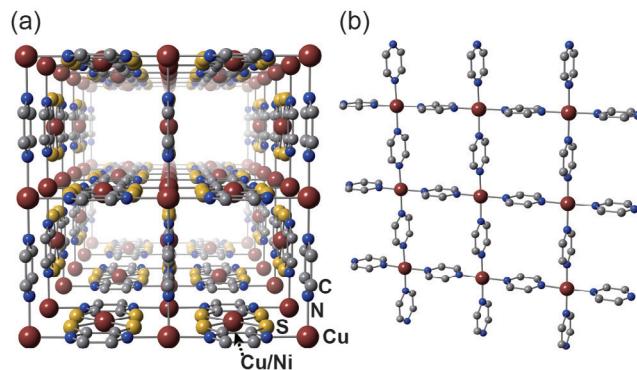


Abbildung 2. a) 3D-Struktur von Cu[Cu(pdt)₂] und Cu[Ni(pdt)₂]. b) Einzelne 2D-Schicht von Cu(Pyrazin) in Cu[Ni(pdt)₂], die durch Ni(Dithiolen)-Einheiten verbunden ist.

dritten Dimension durch redoxaktive Kupferbis(dithiolen)-Einheiten zu einem 3D-Gerüst verknüpft (Abbildung 2a). Einkristall-Röntgenbeugung und Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigten, dass die Cu-Atome, wie für ihre quadratisch-planare Koordinationsumgebung zu erwarten, zweiwertig sind. Benachbarte pdt-Liganden stehen aufeinander senkrecht, und der kürzeste Abstand zwischen zwei parallelen pdt-Liganden beträgt 6.82 Å. Dieser Abstand ist viel größer als der Van-der-Waals-Abstand zwischen pdt-Liganden, sodass Through-Space-Ladungstransport ausgeschlossen ist. Daher erfolgt der Ladungstransport vermutlich über die Kupferbis(dithiolen)-Einheiten entlang der [Cu(Pyrazin)]-Blätter, wobei das hochenergetische ungepaarte Elektron von d⁹-Cu^{II} vermutlich durch Erhöhen der Ladungsdichte zu der recht hohen Leitfähigkeit dieses MOF beiträgt. Wir merken aber an, dass ein Hopping-Mechanismus der Ladung nicht ausgeschlossen werden kann, da die redoxaktiven Cu-Dithiolen-Einheiten in optimalem Hopping-Abstand zueinander angeordnet sind.

Die Kristallstruktur von Cu[Cu(pdt)₂] ist porös, bricht aber bei Desolvatation zusammen. Nach Ersetzen von Cu(pdt)₂²⁻ durch Ni(pdt)₂²⁻ erhielten Kobayashi et al. 2010 ein analoges MOF, Cu[Ni(pdt)₂], das mit einer BET-Oberfläche von $385 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ permanent porös ist (Abbildung 2a).^[37] Die Leitfähigkeit dieses MOF ist aber nur $1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ (Film, Zweipunktmessung, Raumtemperatur), d.h. 4 Größenordnungen kleiner als jene von Cu[Cu(pdt)₂]. Ferner wurde eine höhere Aktivierungsenergie von 0.49 eV gemessen. Wir vermuten, dass die geringe Leitfähigkeit von Cu[Ni(pdt)₂] durch die niedrigere Ladungsdichte erklärt werden kann, die da-

durch zustande kommt, dass die Hälfte der $d^9\text{-Cu}^{II}$ -Zentren durch $d^8\text{-Ni}^{II}$ -Zentren ersetzt wurde. Das gemessene elektrochemische Potential von $[\text{Ni}(\text{pdt})_2]^{2-/-1-}$ ist um 0.257 V weniger negativ als der Wert von $[\text{Cu}(\text{pdt})_2]^{2-/-1-}$; seine schwächere Oxidationskraft erklärt, dass Ni^{II} keine hochenergetischen Elektronen als wirksame Ladungsträger liefert. Bei Exposition von $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ gegenüber I_2 -Dampf bei 50°C steigt die Leitfähigkeit um vier Größenordnungen auf eine Sättigungsleitfähigkeit von $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, und die Aktivierungsenergie fällt auf 0.18 eV.^[37] Durch Gewichtsanalyse wurde gezeigt, dass die Beladung mit I_2 klein ist, ein Hinweis darauf, dass der Ladungstransport durch das Gerüst erfolgt und nicht durch die I_2 -Gastmoleküle.^[38,39] Die Zunahme der Leitfähigkeit wurde der Teiloxidation von $[\text{Ni}(\text{pdt})_2]^{2-/-1-}$ durch I_2 zugeschrieben, die locker gebundene ungepaarte Elektronen als Ladungsträger liefert. Diese Untersuchungen zeigen den Nutzen der Verwendung redoxaktiver Baueinheiten, die verbesserte elektrische Leitfähigkeit durch Dotieren ermöglichen kann.

Bei einer weiteren Strategie zum Erzeugen von Through-Bond-Ladungstransport werden ausgedehnte organische 1D-Ketten oder 2D-Blätter aus den Metallionen und den koordinierenden Atomen der organischen Liganden verwendet. Diese können als dimensionsverminderte Versionen der massiven anorganischen Gegenstücke, wie z.B. Metalloxide, Metallpnictide und Metallchalkogenide, angesehen werden. Für diese Strategie sind geeignete Symmetrie und räumliche und energetische Überlappung der Orbitale der Metallionen und der Koordinationsatome erforderlich, wobei letzteres über die relativen Elektronegativitäten erzielt werden kann. Beispielsweise wird erwartet, dass durch Metall-Schwefel-Bindungen verbundene metallorganische Ketten oder Blätter bessere Ladungstransportwege bieten als strukturverwandte Metall-Sauerstoff-Ketten/Blätter, da die Elektronegativitätswerte von Übergangsmetallen jenen von Schwefel besser entsprechen als jenen von Sauerstoff (Redoxabgleich).^[40] Halbleitende Koordinationspolymere auf der Grundlage von Metall-Schwefel-Ketten sind bereits beschrieben worden,^[41,42] und diese Idee ist auch auf MOFs anwendbar.

Das Konzept des Redoxabgleichs wurde für $\text{M}_2(\text{DOBDC})$ -Gerüste ausgeführt ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, $\text{DOBDC}^{4-} = 2,5\text{-Dihydroxybenzol-1,4-dicarboxylat}$). Diese sind ein auch als MOF-74- oder CPO-27-Familie von MOFs bekannter Satz von strukturanalogen, permanent porösen Materialien, die eindimensionale SBUs („structural building unit“) aus endlosen $(-\text{M}-\text{O})_\infty$ -Ketten enthalten, die durch die Phenoxid-O-Atome des DOBDC verbunden sind (Abbildung 3).^[43-49] Unter der Annahme, dass Ersetzen der Phenoxid-O-Atome des DOBDC durch S-Atome MOFs des MOF-74-Typs mit $(-\text{Mn}-\text{S})_\infty$ -SBUs anstelle von $(-\text{Mn}-\text{O})_\infty$ liefern würde, setzten Sun et al. Mn^{2+} mit 2,5-Disulfonylbenzol-1,4-dicarbonsäure, H_4DSBDC , um und isolierten $\text{Mn}_2(\text{DSBDC})$.^[50] Dieses Material enthält tatsächlich $(-\text{Mn}-\text{S})_\infty$ -Ketten und bleibt permanent porös mit einer BET-Oberfläche von $978 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Abbildung 3). TRMC- und TOF-Messungen zeigten eine intrinsische Ladungsmobilität des aktivierte $\text{Mn}_2(\text{DSBDC})$ von $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist mit der mit der gleichen Methode gemessenen Ladungsmobilität in organischen Halbleitern vergleichbar.^[26]

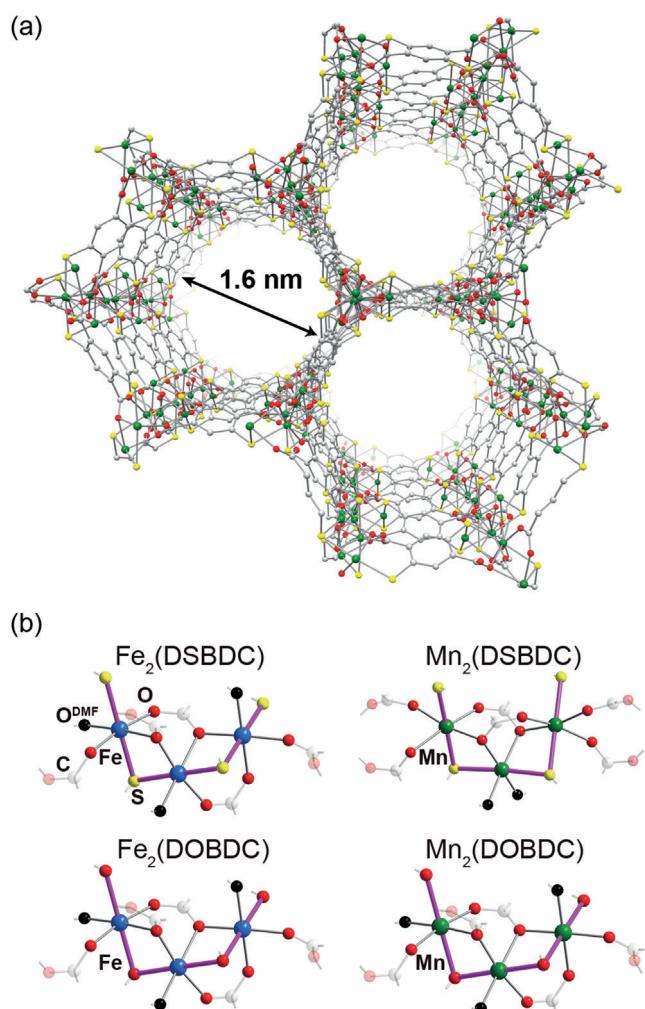


Abbildung 3. a) Struktur von $\text{M}_2(\text{DOBDC})$ - und $\text{M}_2(\text{DSBDC})$ -MOFs mit 1D-Poren. b) Unendliche M-S- und M-O-Ketten ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$).

Obwohl $\text{Mn}_2(\text{DSBDC})$ eine vergleichsweise hohe Ladungsmobilität aufweist, ist seine Ladungsdichte erwartungsgemäß sehr niedrig, da der Ligand DSBDC⁴⁻ kein Radikal ist und die d⁵-Mn^{II}-Ionen keine Minority-Spin-Elektronen beitragen.^[51] Demgemäß sind die Leitfähigkeiten sowohl von DMF-koordiniertem $\text{Mn}_2(\text{DSBDC})$ ($2.5 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$, gepresstes Pellet, Zweipunktmessung, 297 K) als auch von $\text{Mn}_2(\text{DOBDC})$ ($3.9 \times 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$, gepresstes Pellet, Zweipunktmessung, 297 K) sehr niedrig. Durch Ersetzen von d⁵-Mn^{II} durch d⁶-Fe^{II} werden aber hochenergetische, locker gebundene Minority-Spin-Ladungsträger eingeführt,^[51] sodass DMF-koordiniertes $\text{Fe}_2(\text{DSBDC})$ und $\text{Fe}_2(\text{DOBDC})$ (Abbildung 3b) eine Leitfähigkeit von $3.9 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ (gepresstes Pellet, Zweipunktmessung, 297 K) bzw. $3.2 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ (gepresstes Pellet, Zweipunktmessung, 297 K) aufweisen.^[52] Hinzufügen eines einzigen Minority-Spin-Ladungsträgers induziert also eine ausgeprägte Zunahme der Leitfähigkeit um sechs Größenordnungen. Obwohl diese Materialien in das Konzept des „Through-Bond-Formalismus“ fallen, zeigen Bandstrukturrechnungen, dass ihre Valenz- und Leitungsbänder schmal sind (Dispersion < 100 meV), ein Hinweis darauf, dass der Ladungstransport

durch Hopping besser beschrieben wird. Während das Valenzband von $\text{Fe}_2(\text{DOBDC})$ von Fe-d-Orbitalen dominiert wird, sodass Löcher vermutlich ohne starke Beteiligung verbrückender O-Atome zwischen Fe^{II} -Zentren hüpfen, dominieren im Valenzband von $\text{Fe}_2(\text{DSBDC})$ sowohl Fe- als auch S-Orbital-Merkmale, sodass die Löcher vermutlich beide verwenden und leichter durch die $(-\text{Fe}-\text{S})_{\infty}$ -Ketten hüpfen können. In jedem Fall ist das Minority-Spin-Elektron von High-Spin- Fe^{II} ein entscheidender Faktor, der zu der vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{Fe}_2(\text{DSBDC})$ und $\text{Fe}_2(\text{DOBDC})$ führt und wichtige Einblicke für den gezielten Entwurf anderer Materialien dieser Klasse liefert.

Der Vorteil der Verwendung von Fe^{II} zeigt sich auch im Fall von $\text{Fe}(1,2,3\text{-Triazolat})_2$, einem 2012 von Gándara et al. beschriebenen Material.^[53] In diesem MOF bilden Fe^{II} und 1,2,3-Triazolat ein 3D-poröses Netzwerk, in dem, wie aus einer Bandstrukturrechnung eines 1D $\text{Fe}(1,2,3\text{-Triazolat})$ -Koordinationspolymers abgeleitet wurde, vermutlich Ladungen zwischen Fe^{II} -Zentren hüpfen (Abbildung 4). Die

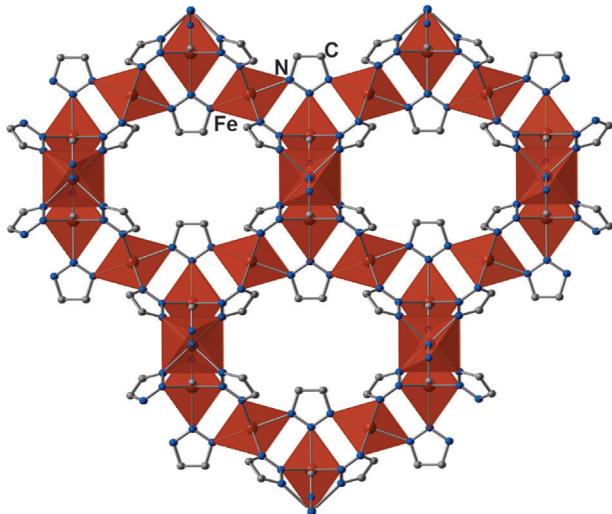


Abbildung 4. Struktur von $\text{Fe}(1,2,3\text{-Triazolat})_2$ mit einem kontinuierlichen Netzwerk kovalenter Fe-N-Bindungen.

kleinen Fe-Fe-Abstände in $\text{Fe}(1,2,3\text{-Triazolat})_2$ sollten zu einer hohen Hopping-Wahrscheinlichkeit der Ladungen führen, und tatsächlich beträgt die gemessene Leitfähigkeit $7.7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ (gepresstes Pellet, Vierpunktmeßung, Raumtemperatur). Dabei ist bemerkenswert, dass von sieben strukturanalogen MOFs mit Mg^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} ^[53] und Cd^{II} ^[55] das $\text{Fe}(1,2,3\text{-Triazolat})_2$ das einzige ist, für das elektrische Leitfähigkeitsdaten beschrieben wurden. Wir merken aber an, dass der kleine Fe-Fe-Abstand auch Low-Spin- Fe^{II} -Zentren impliziert, die keine ungepaarten Elektronen enthalten. Es ist noch weitere Arbeit erforderlich, um verstehen zu können, warum $\text{Fe}(1,2,3\text{-Triazolat})_2$ eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Gastmoleküle können als Brücken zwischen SBUs wirken und Through-Bond-Ladungstransport induzieren. 2014 beschrieben Talin et al. eine faszinierende Anwendung dieser

Strategie.^[56] Durch Tränken des MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1, BTC^{3-} = Benzol-1,3,5-tricarboxylat) mit einer gesättigten Dichlormethanlösung von TCNQ (7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan) kann die Leitfähigkeit je nach Tränkzeit von 10^{-8} Scm^{-1} (Film, Vierpunktmeßung) für das reine MOF bis 0.07 Scm^{-1} für ein Produkt mit etwa einem TCNQ-Molekül pro MOF-Pore eingestellt werden. Berechnungen weisen darauf hin, dass die TCNQ-Moleküle eng an zwei offene Cu-Stellen des aktivierte MOF binden, um neue Ladungstransportwege zu bilden (Abbildung 5). Redoxabgleich und

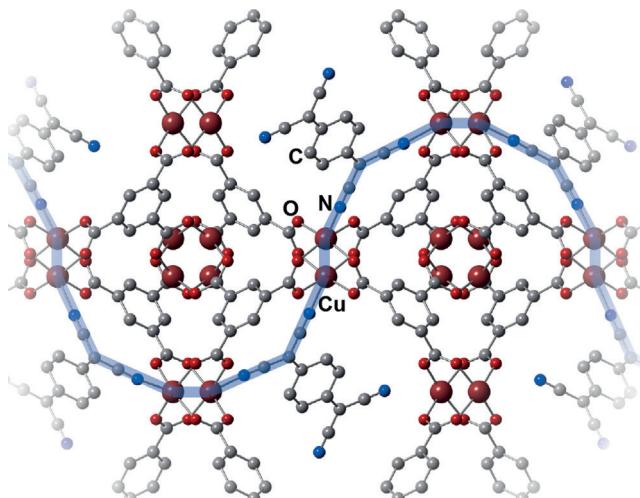


Abbildung 5. Strukturvorhersage für TCNQ-adsorbiertes $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ mit einem blau dargestellten kovalenten Ladungstransportweg durch Cu-TCNQ-Verknüpfungen.

Orbitalüberlappung zwischen dem Gerüst und dem Gast TCNQ sind auch hier zur Induktion eines wirkungsvollen Ladungstransports entscheidend.^[57–59] Die berechnete Zustandsdichte (DOS) des TCNQ-infiltrierten $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ weist auf enge Nachbarschaft zwischen dem Valenzband-Maximum von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ und dem LUMO von TCNQ hin, mit der Folge einer sehr niedrigen Aktivierungsenergie von 0.041 eV. Damit wird, wie durch Raman-Spektroskopie bestätigt, eine partielle Ladungsübertragung von 0.3–0.4 e^- zwischen dem Gerüst und den TCNQ-Molekülen beobachtet, die locker gebundene Ladungsträger erzeugt. Das positive Vorzeichen des für TCNQ-infiltriertes $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ gemessenen Seebeck-Koeffizienten ($S = 375 \mu\text{VK}^{-1}$ bei Raumtemperatur)^[58] bestätigt, dass Löcher die Hauptladungsträger sind. Als Beleg des ungünstigen Einflusses der Aufnahme des Gastes auf die Porosität verwandelt die Aufnahme von TCNQ zwar $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ von einem Isolator in einen Leiter, bewirkt aber auch eine erhebliche Verringerung der BET-Oberfläche von $1844 \pm 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für reines $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ zu $214 \pm 0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, in Einklang mit dem Blockieren von Poren durch die TCNQ-Gäste.

Die in diesem Abschnitt behandelten Beispiele haben gemeinsam, dass die Beschaffenheit der Metallionen eine zentrale Rolle für den Through-Bond-Ladungstransport spielt. Locker gebundene Elektronen sind entscheidend für die hohe Leitfähigkeit in $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$, I_2 -dotiertem $\text{Cu}[\text{Ni}$

(pdt)₂], Fe₂(DSBDC) und Fe₂(DOBDC). Dies ist ein wichtiges und möglicherweise nützliches Konzept, es sind aber noch systematische Untersuchungen erforderlich, um den Beitrag von Metallionen zur elektrischen Leitfähigkeit sowohl unter experimentellen als auch theoretischen Aspekten zu verstehen. Zukünftige Studien könnten untersuchen, ob Fe^{II} zum Erzielen einer guten Leitfähigkeit alleinstehend ist, oder ob diese Rolle beispielsweise auch von anderen Übergangsmetallionen mit ungeradzahlig besetzten d-Niveaus erfüllt werden kann. Wir vermuten eine allgemein größere Bedeutung von Metallionen mit locker gebundenen Elektronen, wie z.B. quadratisch-planarem Cu^{II} und oktaedrischem High-Spin-Fe^{II}, und von redoxaktiven organischen Liganden für das Design leitfähiger MOFs. In praktischer Hinsicht ist zu erwarten, dass Materialien mit Metallionen wie High-Spin-Fe^{II} bei Umgebungsbedingungen weniger stabil sind. Derartige Beschränkungen könnten aber durch verschiedene Verarbeitungsverfahren umgangen werden (wie z.B. die Verwendung undurchlässiger Beschichtungen); ferner zeigt die Beobachtung einer robusten atmosphärischen Stabilität von Fe(1,2,3-Triazolat)₂, dass die Entwicklung leitfähiger MOFs auf der Grundlage von Fe^{II} nicht unbedingt praktische Beschränkungen bedingen muss.

Ein weiteres erfolgversprechendes Verfahren zur Erzeugung von Ladungstransportwegen und hoher Ladungsdichte ist die Ladungsübertragung zwischen Gastmolekülen und Metallionen oder organischen Liganden, wie sie für TCNQ-infiltriertes Cu₃(BTC)₂ beobachtet wurde. Vermutlich mehr noch als für MOFs mit intrinsischer Leitfähigkeit werden zukünftig rechnerische Verfahren zum Screening auf Wirt-Gast-Paare verwendet werden, die Leitfähigkeit durch Aufnahme/Interkalation von Gastspezies ergeben können. Tatsächlich wurden in Computerstudien unlängst 45 weitere MOFs identifiziert, die durch TCNQ-Infiltration leitfähig werden können.^[60] Da die Through-Bond-Ladungstransportstrategie für die retikuläre Synthese zugänglich ist, könnte die genaue Untersuchung bereits bekannter MOFs zusätzliche Beispiele liefern, die durch geringfügige Modifikation leitfähig werden, wie es für MOF-74 der Fall war.

4.2. Der „Through-Space“-Ansatz für den Ladungstransport

In Anlehnung an molekulare und polymere organische Leiter und Halbleiter, wie z.B. TTF-TCNQ (TTF = Tetraphiafulvalen)^[61] und Polythiophen,^[62,63] wurde der Through-Space-Ansatz auch zum gezielten Entwurf leitfähiger MOFs genutzt. Bei diesem Ansatz werden nichtkovalente Wechselwirkungen, wie z.B. π - π -Stapelung zwischen organischen Liganden, verwendet, um einen ausgedehnten Ladungstransportweg mit einer starren MOF-Struktur zu erhalten, die enge Packung und ausreichende Orbitalüberlappung zwischen benachbarten Liganden gewährleistet.^[64] Idealerweise kann dieser Ansatz Ladungstransport über Bänder wie in TTF-TCNQ selbst und in anderen organischen Metallen liefern. Die besten Kandidaten für Liganden sind stabile organische Radikale, da sie freie Ladungsträger bereitstellen und damit die Ladungsdichte erhöhen. Über die Verwendung dieses Ansatzes zum Design leitfähiger Koordinationspolymere und

molekularer Leiter^[65,66] mit Leitfähigkeitswerten von teilweise über 1 S cm⁻¹ gibt es eine umfangreiche Literatur.^[67–71] Nach unserem Wissen ist aber keines davon permanent porös.

Die ersten Beispiele von porösen und leitfähigen 3D-MOFs, die für den Through-Space-Ladungstransport entworfen wurden, sind eine Klasse von Materialien auf TTF-Basis der Zusammensetzung M₂(TTFTB) (M = Mn, Co, Zn und Cd; TTFTB⁴⁻ = Tetrathiafulvalentetrazenoat), die 2012 von Narayan und 2015 von Park et al. beschrieben wurden.^[72,73] Diese vier isostrukturellen MOFs weisen TTF-Einheiten auf, die 1D-helikale Säulen mit π - π -Stapelung und engen S···S-Wechselwirkungen zwischen benachbarten TTF-Molekülen bilden, die parallel zu unbegrenzten strukturellen Metall-Carboxylat-SBUs verlaufen (Abbildung 6). Die BET-Oberflächen betragen zwischen 470 und 540 m² mmol⁻¹. DFT-Rechnungen zeigen, dass das Valenzband von M₂(TTFTB) von p_z-Orbitalen an den Schwefelatomen und den zentralen Kohlenstoffatomen der TTF-Einheiten dominiert wird. Enge

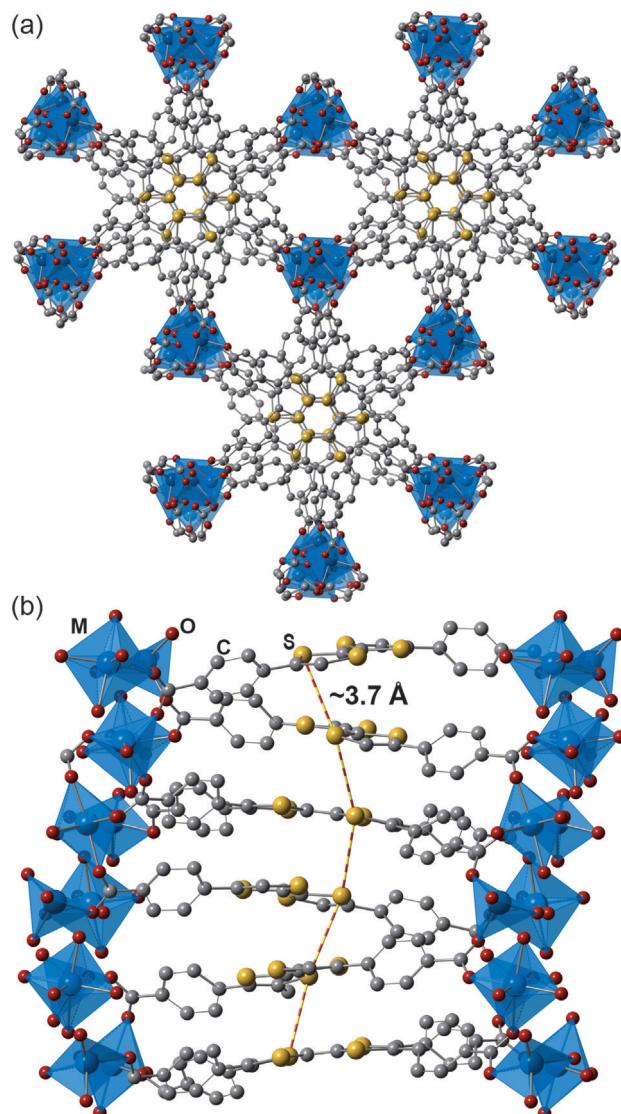


Abbildung 6. a) Struktur von M₂(TTFTB)-MOFs (M = Mn, Co, Zn, Cd). b) Seitenansicht eines helikalen TTF-Stapels, in der die kürzesten intermolekularen S···S-Kontakte gekennzeichnet sind.

Kontakte zwischen diesen Orbitalen an benachbarten Molekülen liefern mit einer Valenzbanddispersion von 400 meV einige der breitesten Bänder, die bisher in MOFs beobachtet wurden. In perfekten Einkristallen ist für eine derart breite Dispersion Ladungstransport über Bänder und damit eine hohe Ladungsmobilität zu erwarten. Dies wird durch TRMC- und TOF-Messungen experimentell erhärtet, die für Zn₂(TTFTB) eine intrinsische Ladungsmobilität von 0.2 cm²V⁻¹s⁻¹ ergeben.

In M₂(TTFTB) erfolgt die partielle Oxidation der TTF-Gruppen zu Radikalkationen bereits in frisch synthetisierten Materialien. Dies erhöht die Ladungsdichte und liefert Einkristall-Leitfähigkeitswerte im Bereich von etwa 10⁻⁶ S cm⁻¹ für Zn₂(TTFTB) und Co₂(TTFTB) bis 10⁻⁵ S cm⁻¹ für Mn₂(TTFTB) und 10⁻⁴ S cm⁻¹ für Cd₂(TTFTB) (Raumtemperatur, Einkristall, Zweipunktmessung). Die schrittweise Zunahme korreliert mit einer entsprechenden Zunahme der Ionenradien der Metallkationen. Da in diesen Materialien kein Beitrag der Metallcarboxylate zum Ladungstransport erwartet wird, wurde die positive Korrelation zwischen Kationenradius und Leitfähigkeit mit der schrittweisen Abnahme des S···S-Abstands zwischen benachbarten TTF-Einheiten in Verbindung gebracht. Tatsächlich nimmt der S···S-Abstand von etwa 3.76 Å in Zn₂(TTFTB) und Co₂(TTFTB) auf 3.65 Å in Cd₂(TTFTB) ab, mit der Folge einer besseren Orbitalüberlappung und einer höheren Leitfähigkeit von Cd₂(TTFTB). Das Variieren des Ladungstransports durch Seitenketten wurde auf dem Gebiet der organischen Leiter/Halbleiter eingehend untersucht,^[74] und die Ergebnisse legen nahe, dass diese Strategie auch für MOFs geeignet sein könnte.

Panda et al. nutzten π - π -Stapelwechselwirkungen, um eine Reihe von schichtartigen In^{III}-Isophthalat-MOFs zu konstruieren.^[75] Aus diesen Materialien hergestellte FETs zeigten keine messbare Ladungsmobilität für ein MOF ohne π - π -Stapelwechselwirkungen, während ein durch Tropfenguss hergestellter polykristalliner Film eines strukturverwandten Materials, das π - π -Stapelung zwischen den 2D-Schichten aufwies, eine Ladungsträgermobilität von 4.6 × 10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹ zeigte (Abbildung 7).

Die bisher beschriebenen Beispiele zeigen, dass Through-Space-Ladungstransport in MOFs eine Ladungsmobilität liefern kann, die mit jener in organischen Halbleitern ver-

gleichbar ist (10⁻⁵–10 cm²V⁻¹s⁻¹). Dies ist nicht überraschend, insbesondere für die M₂(TTFTB)-MOFs, da die TTF-Stapel der Struktur von Charge-Transfer-Salzen entsprechen. Ferner zeigen die M₂(TTFTB)-MOFs, dass organische Radikale für die Leitfähigkeit günstig sind, eine für molekulare Halbleiter weithin eingesetzte Strategie. Die Aufnahme stabiler organischer Radikale ist daher ein erfolgversprechender Ansatz zum gezielten Entwurf elektrisch leitfähiger MOFs, und wir erwarten, dass diese Strategie bereits in naher Zukunft breiter eingesetzt wird. Das In^{III}-Isophthalat-MOF weist auf eine besonders interessante Strategie hin, bei der sowohl Through-Bond-Ladungstransport innerhalb der Schichten als auch Through-Space-Ladungstransport zwischen den Schichten beteiligt ist. Eine Kombination dieser Designprinzipien ist eine interessante und potentiell sehr nützliche Strategie zur Herstellung vielfältiger leitfähiger MOFs. Schließlich merken wir an, dass die Arbeit über In^{III}-MOFs ein seltenes Beispiel der Verwendung von MOFs zur Herstellung von Transistoren ist, ein Ansatz, der sowohl für die Grundlagenforschung als auch angewandte Studien mit leitfähigen MOFs an Bedeutung gewinnen wird.

4.3. π -Konjugierte 2D-MOFs

Ein Sonderfall des „Through-Bond“-Ansatzes für leitfähige MOFs ist eine Familie von planaren 2D-MOFs, die an Graphit erinnern. Das Gebiet der porösen kristallinen 2D-Polymeren wird von kovalenten organischen Gerüstverbindungen (COFs) dominiert, denen aber im Allgemeinen gute Konjugationswege in der 2D-Ebene fehlen, sodass sie für elektronische Anwendungen nicht ideal sind.^[76–79] Strukturverwandte 2D-MOFs, bei denen die Verknüpfung zwischen organischen Linkern gewöhnlich ein einzelnes Metallion ist (d.h. eine Einzelmallionen-SBU) haben sich unlängst zu einer erfolgversprechenden Alternative zu COFs entwickelt, insbesondere hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit. Die „Through-Bond“-Struktur dieser 2D-MOFs hat die Form einer ausgedehnten π -Konjugation.^[80] Über diesen Ansatz synthetisierte Materialien sind die am besten leitfähigen MOFs, die bekannt sind. Theoretische Studien von Monoschichten dieser Materialien zeigen stark aufgeweitete Valenz- und Leitungsbänder, ein Hinweis auf Ladungstransport über Bänder und damit hohe Ladungsmobilität innerhalb der 2D-Schichten.

Alle bisher beschriebenen Materialien dieser Klasse haben gestapelte Wabengitter mit Benzol- oder Triphenylen-Liganden mit *ortho*-disubstituierten N-, O- oder S-Donoratomen, die quadratisch-planare Koordinationsumgebungen mit verschiedenen späten Übergangsmetallen als Zentren definieren (Abbildung 8a). Jeder dieser Liganden sollte oxidiert sein, um Ladungsgleichgewicht mit den M²⁺-Zentren zu erzielen (Abbildung 8a, Einschub).^[81] Vermutlich ist die Oxidation der Liganden entscheidend für die Erhöhung der Ladungsdichte und damit implizit der Leitfähigkeit dieser Materialien. Die von Gittern auf Triphenylenbasis definierten hexagonalen Poren sind etwa 2 nm groß, und der Stapelmodus der 2D-Schichten kann auf ähnliche Weise variieren wie in COFs (Abbildung 8b). In manchen Fällen haben die

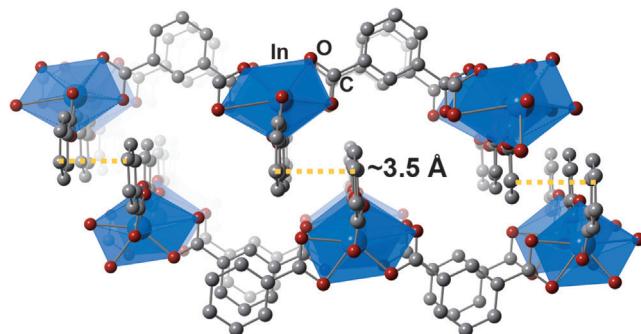


Abbildung 7. Schichtartiges In^{III}-MOF, bei dem verstärkte π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den 2D-Schichten direkt zu erhöhter Ladungsmobilität führen.

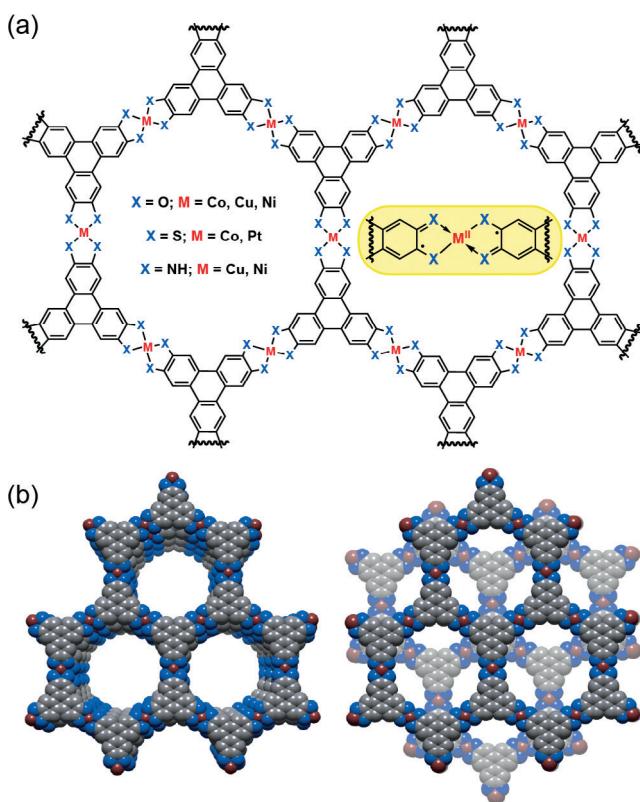


Abbildung 8. a) Teil der unbegrenzten Struktur von hexagonalen 2D-MOFs auf der Grundlage von Triphenylengruppen-abgeleiteten Liganden. Der Einschub zeigt die oxidierte Radikal-anionen-Form der Liganden, die in neutralen Gerüsten mit M^{2+} -Ionen zu erwarten ist. b) Euklidische und versetzte Packungen in Massivmaterialien mit gestapelten 2D-MOF-Blättern.

Schichten eine euklidische oder parallelverschobene Stapelstruktur, sodass ausgedehnte 1D-Poren entstehen; in anderen Fällen sind die Schichten versetzt gestapelt und definieren kleinere 1D-Poren. Bisher gibt es keine Beschreibung der Kontrolle über den euklidischen gegenüber dem versetzten Packungsmodus, ein empirisch beobachteter Trend legt aber nahe, dass 2D-Gitter mit Metall-N- oder Metall-O-Verknüpfungen zu euklidischen oder parallelverschobenen Strukturen neigen, während S-Donorliganden wahrscheinlicher versetzte Strukturen liefern. Selbstverständlich ist zu erwarten, dass die elektrischen Eigenschaften dieser Materialien vom Ladungstransport innerhalb der Schichten dominiert werden, die Stapelanordnung beeinflusst aber den Ladungstransport zwischen den 2D-Schichten, sodass die Bestimmung und idealerweise Steuerung der Stapelgeometrie ein wichtiges Ziel auf diesem Gebiet wäre.

2012 beschrieben Hmadeh et al. eine Reihe von Metallcatecholat-Gerüsten, die durch Reaktion von Hexahydroxytriphenylen (H_6HHTP) mit Co^{II} - oder Ni^{II} -Salzen erhalten wurden und ausgedehnte 2D-Schichten zwischen molekularen Metall-HHTP-Komplexen enthielten (Abbildung 8; X = O; M = Co, Ni).^[82] Die Strukturen der zweidimensionalen Co- und Ni-Catecholat-MOFs wurden durch Röntgenkristallographie und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) bestimmt. Sowohl das Co- als auch das Ni-

MOF zeigten permanente Porosität mit BET-Oberflächen von 490 bzw. $425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die elektrischen Eigenschaften der Ni- und Co-Materialien wurden nicht beschrieben, Einkristalle eines verwandten, aus Cu^{II} und H_6HHTP synthetisierten Materials zeigte aber eine Leitfähigkeit von 0.2 Scm^{-1} (Vierpunkt-messung) bei Raumtemperatur. Röntgen-Pulverbeugung (XRPD) zeigte allerdings, dass das Cu-HHTP-Material nicht isostrukturell mit den Co- und Ni-basierten MOFs ist, und die Struktur wurde nicht zugeordnet.

Es wurden auch mehrere Beispiele von Metall-Dithiolen-2D-MOFs auf der Basis von Benzolhexathioli (H₆BHT) oder Hexathiotriphenylen (H₆HHTP) beschrieben. Das erste Beispiel dieser Familie von MOFs stammt 2013 von Kambe et al., die $Ni_3(BHT)_2$ aus H₆BHT und $Ni(OAc)_2$ isolierten (Abbildung 9a).^[83] Das Massivmaterial besteht aus versetzten wa-

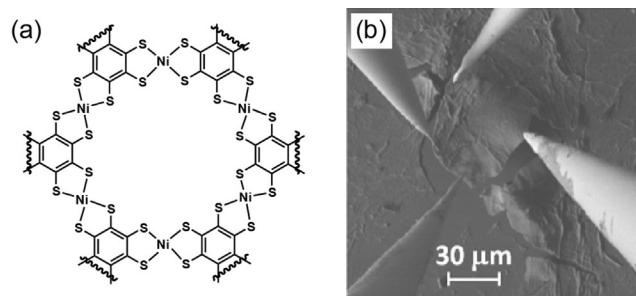


Abbildung 9. a) Teil der unbegrenzten Struktur eines 2D-Ni-Dithiolen-MOF, synthetisiert durch ein flüssig/flüssig-Grenzflächenverfahren. b) SEM-Aufnahme einer Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessung einer Mikroflockenprobe. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [84], Copyright 2014 American Chemical Society.

benförmigen Schichten, durch Synthese des Materials an einer flüssig/flüssig-Oberfläche können aber auch einlagige Nanoblätter erhalten werden. Eine Van-der-Pauw-Messung an einer Mikroflocke von $Ni_3(BHT)_2$ ergab eine eindrucksvolle Leitfähigkeit von 160 Scm^{-1} (Abbildung 9b).^[84] Experimentelle Studien zeigten, dass der Dotierungsgrad die Aktivierungsenergie und die Leitfähigkeit des Materials beeinflusst. 2015 beschrieben Pal et al. eine analoge $Pd_3(BHT)_2$ -Struktur mit einer wesentlich geringeren Leitfähigkeit von $2.8 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (gepresstes Pellet, Vierpunkt-messung, Raumtemperatur).^[85] 2015 berichteten Huang et al. auch über das entsprechende $Cu_3(BHT)_2$ -Material mit einer rekordverdächtigen Leitfähigkeit von 1580 Scm^{-1} (Dünnpfilm, Vierpunkt-messung, Raumtemperatur). FET-Messungen zeigen ein ambipolares Verhalten mit Ladungsmobilitäten von 99 und $116 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Löcher bzw. Elektronen.^[28]

2014 beschrieben Cui et al. ein verwandtes, aus H₆HHTP und $PtCl_2$ hergestelltes 2D-MOF, das ebenfalls versetzt gestapelte 2D-Schichten aufweist (Abbildung 8; X = S; M = Pt).^[86] Das frisch synthetisierte Gerüst war anionisch mit Ladungsausgleich durch Na^+ -Kationen, ein Hinweis darauf, dass die Liganden nicht ausreichend oxidiert waren, um ein neutrales Gerüst zu ergeben. Das anionische MOF konnte aber mit I_2 zu einem neutralen Material oxidiert werden. Nach Evakuierung zeigte das neutrale $Pt_3(HHTP)_2$ -Gerüst eine BET-Oberfläche von $391 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Leitfähigkeit des

Massivmaterials (gepresstes Pellet, Zweipunktmessung) betrug sowohl für die frisch synthetisierten als auch die I₂-dotierten Proben etwa 10⁻⁶ Scm⁻¹ bei Raumtemperatur. Dies ist viel geringer als bei anderen Materialien dieser Klasse; Messungen an einzelnen Blättern oder Flocken dieses Materials könnten zeigen, ob die geringe Leitfähigkeit von Korngrenzen im polykristallinen Pellet verursacht wird oder eine intrinsische Eigenschaft der Pt-MOFs darstellt. Es wurden auch analoge, aus Co^{II} mit H₆BHT und H₆HHTP hergestellte MOFs beschrieben, sowie solche aus Ni^{II} mit H₆HHTP. Sie können in reiner Form als Elektrokatalysatoren für die Wasserstoffentwicklung verwendet werden und sind daher vermutlich ebenfalls leitfähig, wenn auch ihre Leitfähigkeit nicht beschrieben wurde.^[87,88]

Der letzte Neuzugang zu dieser Klasse sind leitfähige 2D-MOFs mit Liganden auf Stickstoffbasis. 2014 beschrieben Sheberla et al., dass die Reaktion von NiCl₂ mit Hexaamminotriphenylen (H₆HATP) in Ammoniakwasser zu Ni₃(HITP)₂ (HITP = Hexaiminotriphenyl) führt (Abbildung 8; X = NH; M = Ni), das Stapel von wabenförmigen 2D-Schichten in paralleler verschobener Anordnung enthält.^[89] Polykristalline Filme von Ni₃(HITP)₂ auf einem Quarzsubstrat zeigten eine Leitfähigkeit von 40 Scm⁻¹ (Vierpunktmeßung, Van-der-Pauw-Messung) bei Raumtemperatur, während für Pellets des gleichen Materials die Leitfähigkeit des Massivmaterials 2 Scm⁻¹ betrug (Zweipunktmessung). Das isostrukturelle Material aus Cu^{II}, Cu₃(HITP)₂ (Abbildung 8; X = NH, M = Cu), zeigte ähnliche elektrische Eigenschaften mit einer Leitfähigkeit des Massivmaterials bei Raumtemperatur von 0.2 Scm⁻¹ (Zweipunktmessung). Die hohe Leitfähigkeit der Massivstoffe von HITP-basierten Materialien ermöglichte die erste Anwendung von MOFs in der chemiresistiven Sensorik: Aus Cu₃(HITP)₂ hergestellte Funktionseinheiten dienen als reversible und quantitative elektrische Widerstandssensoren für Ammoniakdampf.^[90,91] In interessanten vorläufigen Experimenten wurde auch gezeigt, dass die chemiresistive Antwort durch die Wahl des Metallzentrums verändert werden kann, wobei Ni₃(HITP)₂ nicht auf Ammoniak anspricht. Obwohl die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten noch nicht bekannt sind, beleuchten diese Studien die Verwendbarkeit von leitfähigen 2D-MOFs zur Herstellung einstellbarer Funktionsmaterialien, wie z.B. chemischer Sensoren.

Durch die Entwicklung π -konjugierter 2D-Gerüste können MOFs in einem Bereich von Leitfähigkeitswerten erhalten werden, die für reale Funktionseinheiten und Anwendungen geeignet sind. Die ersten Beispiele für die Elektrokatalyse und Widerstandssensorik, zwei naheliegende Anwendungen, sind bereits mit erfolgversprechenden Ergebnissen beschrieben worden. Auf beiden Gebieten ist aber noch viel Forschungsarbeit zu leisten, und auch für andere Anwendungen ist noch weitere Arbeit erforderlich, wie z.B. für die Speicherung elektrischer Energie und die Thermo-elektrik. Etliche theoretische Arbeiten weisen darauf hin, dass diese Materialien von grundlegendem Interesse für die Nutzung exotischer elektronischer Zustände sein können, wie z.B. Halbmättlichkeit^[92] und topologischem Isolatorverhalten.^[93,94] Die möglichen Anwendungen für Funktionseinheiten und in der Physik kondensierter Materie sind faszinierend

und ermutigend, sie alle erfordern aber noch weitere synthetische Fortschritte. Die systematische Prüfung des Einflusses des Metallions, des Liganden-Donoratoms, der Gittergeometrie und der Konzentration des Dotanden sind nur einige der strukturellen und elektronischen Faktoren, die zu behandeln sind. Entsprechend sind zuverlässige und allgemeine Syntheseverfahren zu entwickeln, die einfacheren Zugang zu Blättern aus einzelnen oder wenigen Schichten mit großer Domänengröße ermöglichen, wenn die faszinierenden physikalischen Eigenschaften, die theoretisch vorhergesagt wurden, experimentell geprüft werden sollen.

5. Ausblick

Das Gebiet der elektrisch leitfähigen MOFs ist in den letzten Jahren enorm gewachsen und lieferte eine Vielzahl von zwei- und dreidimensionalen MOFs mit hoher Ladungsmobilität und/oder elektrischer Leitfähigkeit. In Tabelle 1 sind relevante Daten bisher beschriebener leitfähiger MOFs zusammengefasst. [Anmerkung bei der Korrektur: Ein auf 2,5-Dihydroxybenzochinon basierender MOF ((NBu₄)₂Fe^{III}₂(dhbq)₃, σ = 0.16 Scm⁻¹, Pellet, 2-Punkt)^[95] und ein auf Anthracen basierender MOF (NNU-27, σ = 1.3 × 10⁻³ Scm⁻¹, Einkristall, 2-Punkt)^[96] mit hoher elektrischer Leitfähigkeit wurden kürzlich beschrieben. Die physikalischen Eigenschaften dieser beiden MOFs sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.] Through-Bond und Through-Space-Strategien ermöglichen die Realisierung hoher Ladungsmobilität in MOFs, und es entwickelt sich ein besseres Verständnis der Ansätze, die guten Ladungstransport durch geeignete Orbitalwechselwirkungen liefern können. Die Strategie, die Ladungsdichte durch die Verwendung von Metallionen und Liganden mit locker gebundenen Elektronen zu erhöhen, wurde gut etabliert und bietet ein wichtiges Konstruktionsprinzip für zukünftige Arbeiten. In den meisten Fällen fehlt aber noch ein einheitliches, grundlegendes Verständnis der Leitfähigkeit von MOFs, und es wird noch erhebliche experimentelle und theoretische Arbeit nötig sein, um die Mechanismen des Ladungstransports in leitfähigen MOFs aufzuklären.

Die Daten in Tabelle 1 verdeutlichen, dass bei den bisher beschriebenen leitfähigen MOFs noch vieles unbekannt ist. Ferner gibt es Beschreibungen von elektrokatalytischen, elektrochromen und photovoltaischen Bauelementen auf MOF-Basis,^[97–99] bei denen der Ladungstransport vermutlich über Redox-Hopping erfolgt. Messungen der Leitfähigkeit dieser MOFs wurden aber noch nicht beschrieben. Tatsächlich sind entscheidende Kenngrößen wie die Ladungsmobilität und die Aktivierungsenergie für viele leitfähige MOFs noch nicht bekannt, obwohl diese grundlegenden Eigenschaften für Halbleiteranwendungen wichtig sind. Tabelle 1 verdeutlicht auch die fehlende Einheitlichkeit hinsichtlich des Messverfahrens und der experimentellen Bedingungen, die für die elektrischen Messungen eingesetzt wurden; wir ermutigen die Forscher zu gründlicheren und vollständigeren Messungen bei zukünftigen Arbeiten. Wie bei mehreren der vorstehend beschriebenen Beispiele diskutiert, spielen auch theoretische Arbeiten eine wichtige Rolle beim Verständnis

Tabelle 1: Daten bisher beschriebener leitfähiger MOFs.

Formel	Leitfähigkeit ^[a,b] [S cm ⁻¹]	Ladungsmobilität ^[b] [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Aktivierungs- energie ^[c] [eV]	BET-Oberfläche ^[d] m ² g ⁻¹
Mn ₂ (DSBDC) ^[50, 52]	2.5 × 10 ⁻¹² (Pellet, 2-Punkt) ^[g,i]	0.01, ^[k] 0.02 ^[l] (TRMC/TOF)	0.81 (320–420 K) ^[e,j]	232 m ² g ⁻¹ ^[j]
Mn ₂ (DOBDC) ^[52]	3.9 × 10 ⁻¹³ (Pellet, 2-Punkt) ^[g,i]	N.R. ^[f]	0.54 (210–420 K) ^[e,j]	287 m ² g ⁻¹ ^[j]
Mn ₂ (TTFTB) ^[73]	8.6 × 10 ⁻⁵ (Kristall, 2-Punkt) ^[h]	N.R.	N.R.	594 m ² g ⁻¹ 470 m ² mmol ⁻¹
Fe ₂ (DSBDC) ^[52]	3.9 × 10 ⁻⁶ (Pellet, 2-Punkt) ^[g,i]	N.R.	0.28 (200–420 K) ^[e,j]	54 m ² g ⁻¹ ^[j]
Fe ₂ (DOBDC) ^[52]	3.2 × 10 ⁻⁷ S cm ⁻¹ (Pellet, 2-Punkt) ^[g,i]	N.R.	0.38 (200–420 K) ^[e,j]	241 m ² g ⁻¹ ^[j]
Fe(1,2,3-Triazolat) ₂ ^[53]	7.7 × 10 ⁻⁵ (Pellet, 4-Punkt) ^[e]	N.R.	N.R.	450 m ² g ⁻¹
(NBu ₄) ₂ Fe ₂ (dhbq) ₃ ^[95]	0.16 (Pellet, 2-Punkt) ^[g]	N.R.	0.11 (70–300 K) ^[g]	N.R.
Na _{0.9} (NBu ₄) _{1.8} Fe ₂ (dhbq) ₃ ^[95]	6.2 × 10 ⁻³ (Pellet, 2-Punkt) ^[g]	N.R.	0.18 (70–300 K) ^[g]	N.R.
Co ₂ (TTFTB) ^[73]	1.5 × 10 ⁻⁵ (Kristall, 2-Punkt) ^[h]	N.R.	N.R.	665 m ² g ⁻¹ 531 m ² mmol ⁻¹
Ni ₃ (HITP) ₂ ^[88]	2 (Pellet, 2-Punkt) ^[h]	N.R.	N.R.	N.R.
Ni ₃ (BHT) ₂ ^[83, 84]	40 (Film, Van-der-Pauw) ^[e] 0.15 (Pellet, 2-Punkt) ^[e,m] 2.8 (Mikroflocken, Van-der-Pauw) ^[e,m] 160 (Mikroflocken, Van-der-Pauw) ^[e,n]	N.R.	0.026 ^[e,m] 0.010 ^[e,n]	N.R.
Cu ₃ (HITP) ₂ ^[89]	0.2 (Pellet, 2-Punkt) ^[h]	N.R.	N.R.	N.R.
Cu ₃ (HHTP) ₂ ^[82]	0.2 (Kristall, 4-Punkt)	N.R.	N.R.	N.R.
Cu ₃ (BHT) ₂ ^[28]	1580 (Film, 4-Punkt) ^[e]	99 (Loch, FET) 116 (Elektronen, FET)	0.00206 (300 K) 0.00012 (40 K) ^[e]	N. R.
Cu ₂ [Cu(pdpt) ₂] ^[36]	6 × 10 ⁻⁴ (N.R.)	N.R.	0.193 (200–400 K)	N.R.
Cu ₂ [Ni(pdpt) ₂] ^[37]	1 × 10 ⁻⁸ (Film, 2-Punkt) ^[g]	N.R.	0.49 (Film, 2-Punkt) ^[g]	385 m ² g ⁻¹
Cu ₂ [Ni(pdpt) ₂] (I ₂ -dotiert) ^[37]	1 × 10 ⁻⁴ (Film, 2-Punkt) ^[o]	N.R.	0.18 (Film, 2-Punkt) ^[g]	N.R.
TCNQ@Cu ₃ (BTC) ₂ ^[56]	0.07 (Film, 4-Punkt)	N.R.	0.041 (125–300 K)	214 m ² g ⁻¹
NNU-27 ^[96]	1.3 × 10 ⁻³ (Kristall, 2-Punkt)	N.R.	N.R.	N.R.
Zn ₂ (TTFTB) ^[72, 73]	4.0 × 10 ⁻⁶ (Kristall, 2-Punkt) ^[h]	0.2 (TRMC/TOF)	N.R.	662 m ² g ⁻¹ 537 m ² mmol ⁻¹
Pd ₃ (BHT) ₂ ^[85]	2.8 × 10 ⁻² (Film, 4-Punkt)	N. R.	N. R.	N. R.
Cd ₂ (TTFTB) ^[73]	2.9 × 10 ⁻⁴ (Kristall, 2-Punkt) ^[h]	N.R.	N.R.	559 m ² g ⁻¹ 521 m ² mmol ⁻¹
[In(isophthalat) ₂] ^{-[75]}	N.R.	4.6 × 10 ⁻³ (FET) ^[h]	N.R.	N.R.
Pt ₃ (HTTP) ₂ ^[86]	10 ⁻⁶ (Pellet, 2-Punkt) ^[p]	N.R.	N.R.	391 m ² g ⁻¹

[a] Bei Raumtemperatur gemessen. [b] Messmethode in Klammern. [c] Temperaturbereich bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie in Klammern. [d] Aus der gemessenen N₂-Adsorptionsisotherme bei 77 K bestimmt. [e] Im Vakuum gemessen. [f] N.R. = Nicht angegeben. [g] In N₂- oder Ar-Atmosphäre gemessen. [h] Unter Umgebungsbedingungen gemessen. [i] Für M₂(DEBDC)(DMF)₂·x DMF gemessen (M = Mn, Fe; E = S, O). [j] Für M₂(DEBDC)(DMF)₂ gemessen (M = Mn, Fe; E = S, O). [k] Für aktiviertes Mn₂(DSBDC) gemessen. [l] Für Methanol-ausgetauschtes Mn₂(DSBDC) gemessen. [m] Für Na_{3/4}[Ni₃(BHT)₂] gemessen. [n] Für neutrales Ni₃(BHT)₂ gemessen. [o] In einem Fluss von N₂- und I₂-Dampf gemessen (N₂-Flussrate 75 mL min⁻¹, I₂-Flussrate 1.5 μmol min⁻¹). [p] Die Leitfähigkeit von frisch synthetisiertem, aktiviertem und I₂-behandeltem Pt₃(HTTP)₂ beträgt jeweils etwa 10⁻⁶ S cm⁻¹.

und der Vorhersage der elektronischen Eigenschaften dieser Materialien.^[100, 101] Obwohl die großen Elementarzellen vieler MOFs Ab-initio-Rechnungen kostspielig machen, ermutigen wir Experimentatoren wann immer möglich mit Theoretikern zusammenzuarbeiten, da theoretische Arbeiten zur elektronischen Struktur von MOFs bei der Weiterentwicklung des Gebiets entscheidend sein werden.

Schließlich ermöglichte die Entwicklung von MOFs mit einer Leitfähigkeit ähnlich jener von Graphit, wie z.B. die in Abschnitt 4.3 beschriebenen 2D-MOFs, die Herstellung der ersten elektrischen oder elektrochemischen Funktioneinheiten auf MOF-Basis, die ohne Vorhandensein anderer Additive funktionieren. Sie sind zwar noch selten, die Verwendbarkeit von MOFs in derartigen Funktioneinheiten ist aber für die Entwicklung des Gebiets entscheidend, da damit Wissenschaftler und Ingenieure mit breiteren Interessen für diese Aufgaben gewonnen werden. Bei der schnellen Entwicklung der synthetischen, theoretischen und angewandten Arbeiten in den letzten Jahren sind wir zuversichtlich, dass das Gebiet der leitfähigen MOFs rasch weiter wachsen wird,

und wir hoffen, dass die hier dargelegten Strategien den Weg zur Entwicklung einer neuen Generation von Funktioneinheiten auf MOF-Basis ebnen wird.

Danksagung

Wir danken dem Department of Energy über das vom DOE Office of Science, Office of Basic Energy Sciences geförderte Center for Excitonics (Fördermittel DE-SC0001088) und dem DOE Office of Science, Office of Basic Energy Sciences für einen Young Investigator Award an M.D. (Fördermittel DE-SC0006937). M.D. dankt außerdem 3M, der Sloan Foundation und der Research Corporation for Science Advancement für Non-Tenured Faculty Awards sowie der Dreyfus Foundation für ein Stipendium für M.G.C.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566–3579
Angew. Chem. **2016**, *128*, 3628–3642

- [1] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- [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*, 724–781.
- [3] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835.
- [4] H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson, J. Li, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 836–868.
- [5] N. P. Brandon, D. J. Brett, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2006**, *364*, 147–159.
- [6] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [7] M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11372–11388.
- [8] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- [9] O. Bubnova, X. Crispin, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9345.
- [10] V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010.
- [11] L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 157–168.
- [12] M. A. Nasalevich, M. van der Veen, F. Kapteijn, J. Gascon, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4919.
- [13] D. M. D'Alessandro, J. R. R. Kanga, J. S. Caddy, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 718–722.
- [14] C. H. Hendon, D. Tiana, A. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13120.
- [15] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 115–147.
- [16] S. Horike, D. Umeyama, S. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2376–2384.
- [17] P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913–5932.
- [18] G. Gross, G. P. Parravicini in *Solid State Physics*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Gross, G. P. Parravicini), Academic Press, Amsterdam, **2014**, S. 483–528.
- [19] G. Gross, G. P. Parravicini in *Solid State Physics*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Gross, G. P. Parravicini), Academic Press, Amsterdam, **2014**, S. 577–608.
- [20] P. Stallinga, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3356–3362.
- [21] N. F. Mott, *Philos. Mag.* **1969**, *19*, 835–852.
- [22] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1–9.
- [23] D. K. Schröder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, Hoboken, **2005**, S. 1–59.
- [24] S. Tiwari, N. C. Greenham, *Opt. Quantum Electron.* **2009**, *41*, 69–89.
- [25] A. Kokil, K. Yang, J. Kumar, *J. Polym. Sci. Part B* **2012**, *50*, 1130–1144.
- [26] A. Saeki, Y. Koizumi, T. Aida, S. Seki, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1193–1202.
- [27] S. Roth, D. Carroll, *One-Dimensional Metals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 113–151.
- [28] X. Huang, P. Sheng, Z. Tu, F. Zhang, J. Wang, H. Geng, Y. Zou, C.-A. Di, Y. Yi, Y. Sun et al., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–8.
- [29] A. Saeki, S. Seki, T. Sunagawa, K. Ushida, S. Tagawa, *Philos. Mag.* **2006**, *86*, 1261–1276.
- [30] J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 17–19.
- [31] T. W. Thomas, A. E. Underhill, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 99–120.
- [32] J. K. Bera, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4453–4457; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4633–4637.
- [33] M. G. Campbell, D. C. Powers, J. Raynaud, M. J. Graham, P. Xie, E. Lee, T. Ritter, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 949–953.
- [34] J. R. Reynolds, J. C. W. Chien, C. P. Lillya, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1184–1191.
- [35] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 932–937.
- [36] S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9048–9050.
- [37] Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120–4122.
- [38] Z. Hao, G. Yang, X. Song, M. Zhu, X. Meng, S. Zhao, S. Song, H. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 237–244.
- [39] S. H. Chae, H.-C. Kim, Y. S. Lee, S. Huh, S.-J. Kim, Y. Kim, S. J. Lee, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 268–277.
- [40] B. J. Holliday, T. M. Swager, *Chem. Commun.* **2005**, 23.
- [41] D. L. Turner, T. P. Vaid, P. W. Stephens, K. H. Stone, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14–15.
- [42] D. L. Turner, K. H. Stone, P. W. Stephens, A. Walsh, M. P. Singh, T. P. Vaid, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 370–376.
- [43] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- [44] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvåg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354–6358; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6512–6516.
- [45] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvåg, *Chem. Commun.* **2006**, 959.
- [46] P. D. C. Dietzel, R. Blom, H. Fjellvåg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3624–3632.
- [47] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268–15269.
- [48] E. D. Bloch, L. J. Murray, W. L. Queen, S. Chavan, S. N. Maximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V. K. Peterson, F. Grandjean, G. J. Long et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14814–14822.
- [49] R. Sanz, F. Martínez, G. Orcajo, L. Wojtas, D. Briones, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2392–2398.
- [50] L. Sun, T. Miyakai, S. Seki, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8185–8188.
- [51] Q. Zhang, B. Li, L. Chen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9356–9362.
- [52] L. Sun, C. H. Hendon, M. A. Minier, A. Walsh, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6164–6167.
- [53] F. Gándara, F. J. Uribe-Romo, D. K. Britt, H. Furukawa, L. Lei, R. Cheng, X. Duan, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10595–10601.
- [54] D. Tiana, C. H. Hendon, A. Walsh, T. P. Vaid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14463.
- [55] X.-H. Zhou, Y.-H. Peng, X.-D. Du, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1964.
- [56] A. A. Talin, A. Centrone, A. C. Ford, M. E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R. A. Kinney, V. Szalai, F. El Gabaly, H. P. Yoon et al., *Science* **2014**, *343*, 66–69.
- [57] M. D. Allendorf, M. E. Foster, F. Léonard, V. Stavila, P. L. Feng, F. P. Doty, K. Leong, E. Y. Ma, S. R. Johnston, A. A. Talin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1182–1195.
- [58] K. J. Erickson, F. Léonard, V. Stavila, M. E. Foster, C. D. Spataru, R. E. Jones, B. M. Foley, P. E. Hopkins, M. D. Allendorf, A. A. Talin, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3453–3459.
- [59] C. H. Hendon, A. Walsh, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3674–3683.
- [60] X. Nie, A. Kulkarni, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1586–1591.
- [61] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. T. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948–949.
- [62] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210.
- [63] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. Langeveld-Voss, A. Spiering, R. A. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- [64] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158–6183.
- [65] G. Saito, Y. Yoshida in *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**, S. 67–126.

- [66] K. P. Goetz, D. Vermeulen, M. E. Payne, C. Kloc, L. E. McNeil, O. D. Jurchescu, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3065–3076.
- [67] R. A. Heintz, H. Zhao, X. Ouyang, G. Grandinetti, J. Cowen, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 144–156.
- [68] C. Avendano, Z. Zhang, A. Ota, H. Zhao, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6543–6547; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6673–6677.
- [69] M. Ballesteros-Rivas, A. Ota, E. Reinheimer, A. Prosvirin, J. Valdés-Martínez, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9703–9707; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9877–9881.
- [70] Z. Zhang, H. Zhao, H. Kojima, T. Mori, K. R. Dunbar, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3348–3357.
- [71] F. Gándara, N. Snejko, A. de Andrés, J. R. Fernandez, J. C. Gómez-Sal, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 949–955.
- [72] T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12932–12935.
- [73] S. S. Park, E. R. Hontz, L. Sun, C. H. Hendon, A. Walsh, T. Van Voorhis, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1774–1777.
- [74] J. Mei, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 604–615.
- [75] T. Panda, R. Banerjee, *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A* **2014**, *84*, 331–336.
- [76] E. L. Spitler, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 672–677.
- [77] M. Dogru, A. Sonnauer, A. Gavryushin, P. Knochel, T. Bein, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1707.
- [78] J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee et al., *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–8.
- [79] J. W. Colson, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 453–465.
- [80] R. Gutzler, D. F. Perepichka, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16585–16594.
- [81] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213–2223.
- [82] M. Hmadeh, Z. Lu, Z. Liu, F. Gándara, H. Furukawa, S. Wan, V. Augustyn, R. Chang, L. Liao, F. Zhou et al., *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3511–3513.
- [83] T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J.-H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2462–2465.
- [84] T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, K. Hoshiko, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357–14360.
- [85] T. Pal, T. Kambe, T. Kusamoto, M. L. Foo, R. Matsuoka, R. Sakamoto, H. Nishihara, *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 1255–1258.
- [86] J. Cui, Z. Xu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3986–3988.
- [87] A. J. Clough, J. W. Yoo, M. H. Mecklenburg, S. C. Marinescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 118–121.
- [88] R. Dong, M. Pfeffermann, H. Liang, Z. Zheng, X. Zhu, J. Zhang, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12058–12063; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12226–12231.
- [89] D. Sheberla, L. Sun, M. A. Blood-Forsythe, S. Er, C. R. Wade, C. K. Brozek, A. Aspuru-Guzik, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8859–8862.
- [90] M. G. Campbell, D. Sheberla, S. F. Liu, T. M. Swager, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4349–4352; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4423–4426.
- [91] M. G. Campbell, S. F. Liu, T. M. Swager, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13780–13783.
- [92] J. Liu, Q. Sun, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 614–620.
- [93] Z. F. Wang, N. Su, F. Liu, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2842–2845.
- [94] B. Zhao, J. Zhang, W. Feng, Y. Yao, Z. Yang, *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 201403–201408.
- [95] L. E. Darago, M. L. Aubrey, C. J. Yu, M. I. Gonzales, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, DOI: 10.1021/jacs.5b10385.
- [96] D. Chen, H. Xing, Z. Su, C. Wang, *Chem. Commun.* **2016**, DOI: 10.1039/C5CC09065B.
- [97] S. R. Ahrenholz, C. C. Epley, A. J. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2464–2472.
- [98] C. R. Wade, M. Li, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13377–13381; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13619–13623.
- [99] J. Liu, W. Zhou, J. Liu, I. Howard, G. Kilibarda, S. Schlabach, D. Coupry, M. Addicoat, S. Yoneda, Y. Tsutsui et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7441–7445; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7549–7553.
- [100] C. H. Hendon, D. Tiana, T. P. Vaid, A. Walsh, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 95–100.
- [101] K. T. Butler, C. H. Hendon, A. Walsh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 22044–22050.

Eingegangen am 6. Juli 2015

Online veröffentlicht am 8. Januar 2016

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm