

Organische molekulare Gerüste mit extrinsischer Porosität: eine Plattform für die Kohlendioxid-Abscheidung und Speicherung

Jian Lü und Rong Cao*

Adsorption · Kohlendioxid-Speicherung · Röntgenbeugung · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

Das Zusammenfügen poröser organischer molekularer Gerüste („porous organic molecular frameworks“, POMFs), die unter praktischen Bedingungen erhältlich und regenerierbar sind, ist entscheidend für mögliche Anwendungen in Biologie, Medizin und Umwelttechnik, es bleibt aber eine Herausforderung für die modernen Materialwissenschaften. Der Aufbau gut organisierter POMFs über supramolekulare Wechselwirkungen ist noch nicht gut verstanden, wenn auch aktuell Fortschritte auf diesem Gebiet erzielt werden. Dieser Kurzaufsatz behandelt Ansätze dafür, mit einem besonderen Schwerpunkt auf dem Design der molekularen Bestandteile und den Strategien des Zusammenfügens. Wir blicken außerdem über das Gebiet fester POMF-Materialien hinaus zu der Zusammenlagerung und Erkennung in Lösung, zu aktuellen Fortschritten mit POMFs über Materialdesign und Anwendungen bei der Kohlendioxid-Abscheidung und Speicherung.

1. Einleitung

Die Bedenken zu der Nachhaltigkeit und Sicherheit unserer Energieversorgung nehmen ständig zu, auch in Verbindung mit Fragen der Umweltverschmutzung und der Erderwärmung durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe, die hohe Emissionen von CO₂, SO_x, NO_x und Schwermetallen verursacht. CO₂ ist ein Hauptverursacher von Klimaveränderung und Übersäuerung der Meere.^[1] Um fossile Brennstoffe kurzfristig weiter verwenden zu können, wurden Technologien zum Abscheiden und Binden von Kohlendioxid vorgeschlagen, während erneuerbare Energiequellen die be-

stehende Infrastruktur allmählich ersetzen sollen.^[2] Daher sind sicheres und wirkungsvolles Abscheiden von CO₂ und anderen toxischen Gasen zentrale Punkte für die Entwicklung neuer Energieportale und zum Verringern der Emission von Treibhausgasen. Gleichmaßen ist das Spei-

chern, Abtrennen und Reinigen von Kohlendioxid wichtig für Industrie und Technik. Damit gibt es erhebliche Anreize für die Entwicklung neuer Trennverfahren und -materialien.

Poröse Materialien, beispielsweise poröser Kohlenstoff, Zeolithe und poröse Gerüstmaterialien, sind wichtige Absorptionsmittel für die Molekülspeicherung und -trennung und für fortgeschrittene Technologien in den Energie- und Umweltwissenschaften. Insbesondere wurden poröse organische molekulare Gerüste (POMFs) als neue chemische Materialien entwickelt, die durch die Verwendung leichter Elemente (hauptsächlich H, C, N, O, B) eine niedrige Gerüstdichte aufweisen, wenig toxisch sind und für deren kontrolliertes Zusammenfügen die Konzepte des Kristall-Engineering eingesetzt werden können.^[3–7] POMFs mit permanenter Porosität bieten eine hohe Flexibilität für das Design, da die organischen Bestandteile variiert und multifunktionelle Komponenten aufgenommen werden können.

Diese Materialien können grob in intrinsische und extrinsische POMFs eingeteilt werden. Intrinsische Porosität ist als Porosität definiert, die den molekularen Konstituenten selbst zueigen ist, z.B. formstabile Lücken, Spalten und Hohlräume. Extrinsische Porosität wird über die zwischen-

[*] Dr. J. Lü, Prof. Dr. R. Cao
State Key Laboratory of Structural Chemistry
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter
Chinese Academy of Sciences
Fuzhou 350002 Fujian (P.R. China)
E-Mail: rcao@fjirsm.ac.cn

Dr. J. Lü
Fujian Provincial Key Laboratory of Soil Environmental Health and Regulation, College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002 Fujian (P.R. China)

molekulare Architektur und/oder Packung erhalten. POMFs können über Aufbau und Synthese moduliert werden, z. B. organische Zeolithe auf der Grundlage von Dipeptiden,^[8,9] über molekulare Tektonik aufgebaute poröse Netzwerke,^[10] organische nanoporöse Magnete mit Polychlortriphenylmethyl-Resten,^[11] offene Gerüste, die aus mehreren Carbonsäuren und anorganischen Aminen zusammengesetzt sind,^[12] und organische Käfige.^[13]

Allerdings stellt die Vorhersage der Packung selbst für die einfachsten Molekülaggregate eine enorme Herausforderung dar, da die intermolekularen Kräfte, die die Moleküle zusammenhalten, nur ungenügend verstanden werden – insbesondere für organische Materialien.^[14–16] Die meisten Wasserstoffbrücken sind vorwiegend elektrostatisch beschaffen, und ihre Stärke ist den verschiedenen Elektronendonoren und -akzeptoren entsprechend variabel. Wasserstoffbrücken sind trotz ihrer schwachen Bindungskraft als gerichtete und vorhersagbare anziehende Kräfte für die Molekülpackung bewährt.^[17–19] Wasserstoffbrücken sind als die wichtigste Triebkraft bei der Zusammenlagerung organischer Moleküle mit O- und N-Donorgruppen oder einem Gemisch von beiden besonders erfolgversprechend.^[20–25] Insbesondere das Zusammenspiel von O- und N-Donoren hat sich für die Entwicklung neuer Feststoffmaterialien bewährt, und gut definierte Wasserstoffbrücken in den Molekülmaterialien sind entscheidend für die Herstellung poröser supramolekularer Aggregate.^[26–29]

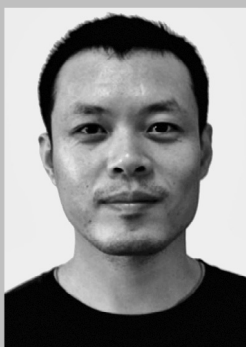
2. Allgemeines Konzept

Der Schwerpunkt dieses Kurzaufsatzes liegt auf porösen organischen molekularen Gerüsten (POMFs) mit extrinsischer Porosität^[30–32] und behandelt aktuelle Fortschritte auf dem Gebiet der porösen Gerüstmaterialien. POMFs mit extrinsischer Porosität werden durch den freien Raum zwischen den organischen Konstituenten definiert. Daher werden POMFs mit intrinsischer Porosität, die innerhalb der organischen Konstituenten lokalisiert ist, z. B. in Calixarenen,^[33,34] Cyclodextrinen^[35,36] und Cucurbiturilen,^[37,38] sowie poröse organische Käfigverbindungen^[13] nicht diskutiert. Wir blicken auch über das Gebiet fester POMF-Materialien hinaus zu der Zusammenlagerung und Erkennung in Lösung, da dieser Gesichtspunkt noch nicht im Überblick beschrieben worden ist.

Die Zusammenlagerung von POMF-Materialien mit extrinsischen Poren hängt stark von dem Aufbau der molekularen Bestandteile mit ihren verschiedenen Größen, Formen und Funktionalitäten ab, die über Struktur und Eigenschaften der Porenkanäle entscheiden. Für vorhersagbare und robuste POMF-Architekturen sind Designprinzipien erforderlich, die die Zusammenlagerung der molekularen Baueinheiten lenken.^[39] Wasserstoffbrücken, π - π -Wechselwirkungen und Halogenbrücken sind wichtige supramolekulare Kräfte, die die Selbstorganisation lenken und trotz ihrer weichen und flexiblen Beschaffenheit in vorhersagbarer Weise geordnete Netzwerke erzeugen. POMF-Materialien können hochkristallin sein, ein Vorteil nicht nur für die Strukturbestimmung, sondern auch für die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Bei Entfernen von Gastspezies erfahren allerdings viele POMF-Materialien Phasenänderungen, die zu eng gepackten Strukturen führen, sie verlieren Porosität, und/oder ihre Struktur kollabiert aufgrund der vergleichsweise schwachen Wechselwirkungen, die die supramolekularen Gerüststrukturen zusammenhalten.^[40,41] Von besonderem Interesse sind POMF-Materialien mit primären Wasserstoffbrücken,^[32,33] die außerordentlich robust und gastunabhängig sein können und ausgezeichnet für Anwendungen zur Lagerung und Trennung geeignet sind.

3. Poröse organische molekulare Einkomponentengerüste

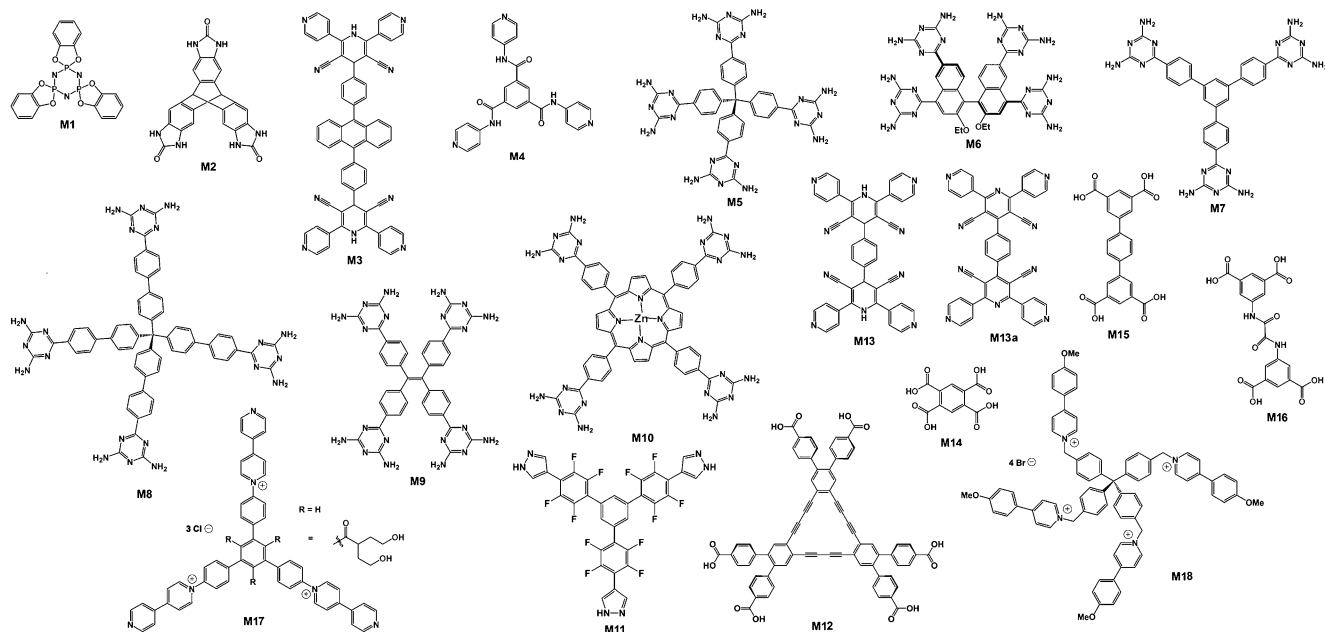
Die Zusammenlagerung und die Absorptionseigenschaften von POMFs wurden erstmals von Sozzani und Mitarbeitern durch die Kristallisation von Tris(phenylendioxy)cyclophosphazen [TPP (**M1**), Schema 1] erkannt.^[30,42,43] Der organische molekulare Feststoff zeigt permanente Nanoporosität, obwohl er ausschließlich von schwachen Wechselwirkungen zusammengehalten wird, und ermöglicht die selektive Adsorption von CO₂ und CH₄ gegenüber N₂, O₂ und H₂. Dieses Ergebnis zeigt, dass stabile poröse POMFs nicht nur hergestellt, isoliert und untersucht werden können, sondern auch zum differenzierenden und selektiven Aufnehmen von Gastspezies verwendet werden können. Die erfolgreiche Untersuchung poröser molekularer TPP-Materialien löste weltweit Untersuchungen stabiler POMF-Materialien aus, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Mastalerz und Oppel^[44] beschrieben kürzlich ein faszinierendes



Jian Lü promovierte 2008 am Fujian Institute of Research on the Structure of Matter (FJIRSM), Chinese Academy of Sciences, bei Prof. Rong Cao. Nach einem Postdoktorat kehrte er zurück an das FJIRSM und wurde dort 2011 Associate Professor. 2012–2013 forschte er mit einem Sino-British Incoming Research Fellowship an der University of Nottingham (UK) bei Prof. Martin Schröder. Seine Forschungsinteressen umfassen Koordinationschemie und supramolekulare Chemie sowie Funktionsmaterialien für Speicherung, Trennung und Katalyse.



Rong Cao promovierte 1993 am Fujian Institute of Research on the Structure of Matter (FJIRSM), Chinesische Akademie der Wissenschaften. Nach einem Postdoktorat an der Hong Kong Polytechnic University und einer JSPS-Fellowship an der Nagoya University wurde er 1998 Professor am FJIRSM. Gegenwärtig ist er Direktor des FJIRSM. Seine wichtigsten Forschungsinteressen umfassen Kristall-Engineering, Koordinationschemie, supramolekulare Chemie und Nanokatalyse.



Schema 1. Die molekularen Konstituenten poröser organischer molekularer Gerüste.

POMF-Material, für das sie das auf der Grundlage von Kriterien von McKeown und Mitarbeitern^[45] optimierte Molekül Triptycentrisbenzimidazolone [TTBI (**M2**), Schema 1] verwendeten. Die Aggregation von **M2** liefert einen permanent porösen Kristall mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche (Langmuir-Modell) von 3020 m²·g⁻¹ (Abbildung 1). Dies

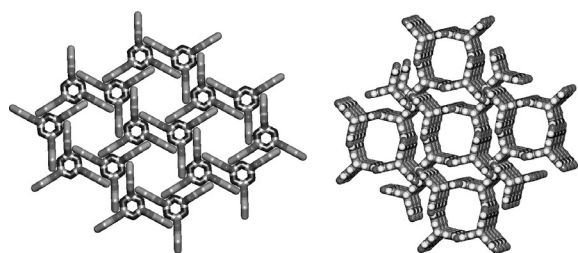


Abbildung 1. 3D-Packungsmuster von **M1** (links) und **M2** (rechts) mit Strukturporosität. C mittelgrau, N dunkelgrau, H hellgrau.

ist die größte Oberfläche, die bisher für ein poröses Material aus diskreten Molekülen beschrieben wurde. Das Material adsorbiert eine vergleichsweise große Menge an H₂ (2.2 Gew.-%; 77 K und 1 bar) und adsorbiert CO₂ (15.9 Gew.-%; 273 K und 1 bar) selektiv gegenüber CH₄. Schröder et al. beschrieben ein POMF-Material auf der Grundlage von Wechselwirkungen mit großer Reichweite, das aus der funktionalisierten Dihydropyridyl-Spezies 9,10-Bis[4-[(3,5-dicyan-2,6-dipyridyl)dihydropyridyl]phenyl]anthracen (**M3**; Schema 1) abgeleitet wurde.^[31] Die Aggregation des sperrigen organischen Moleküls mit multifunktionellen Gruppen über Wasserstoffbrücken und π - π -Stapelwechselwirkungen lieferte ein offenes Gerüstmaterial (**SOF-1**), das bis 500 °C stabil ist. Die aktivierte Probe **SOF-1a** zeigt eindrucksvolle Adsorptionsselektivität mit der Reihenfolge C₂H₂ > CO₂ > CH₄ > N₂ bei tiefen Drücken (Abbildung 2).

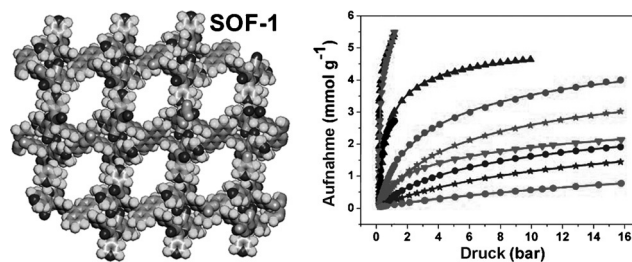


Abbildung 2. Supramolekulare 3D-Struktur von **SOF-1** (links) und Gas-adsorptionsisothermen der aktivierten Probe **SOF-1a** (rechts; nach Lit. [31], Copyright ACS). C₂H₂ (schwarz), CO₂ (mittelgrau), CH₄ (dunkelgrau) und N₂ (hellgrau) bei 195 K (Dreiecke), 270 (oder 273) K (Kreise) und 298 K (Sterne).

Aus dem dreieckigen *N*¹,*N*³,*N*⁵-Tris(pyridin-4-yl)benzol-1,3,5-tricarboxamid (**M4**) wurde ein weiteres wärmostabiles POMF-Material mit funktionalisierten Multipyridyl-Konstituenten hergestellt (**HOF-8**),^[46] in dem wechselseitige und verschränkte Wasserstoffbrücken zwischen den Pyridyl- und Amidgruppen von **M4** vorliegen. Dabei entsteht eine zweidimensionale (2D) Wabenstruktur, deren Schichten durch π - π -Wechselwirkungen zu einer supramolekularen dreidimensionalen (3D) Gerüststruktur gepackt werden. **HOF-8** ist hoch stabil gegen Wasser und gebräuchliche organische Lösungsmittel. Besonders interessant ist, dass das desolvatisierte **HOF-8a** permanente Porosität mit hochselektiver Adsorption von CO₂ gegenüber N₂/H₂ (Abbildung 3) und Adsorption von C₆H₆ gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen (*n*-Hexan, Cyclohexan, Toluol und *p*-Xylol) bei Umgebungstemperatur zeigt. Insbesondere adsorbiert **HOF-8a** bei 298 K und 1 atm (57.3 cm³(STP)·g⁻¹) mehr CO₂ als alle anderen literaturbekannten kristallinen porösen organischen Materialien.^[34,47,48]

Chen et al. belegten permanente Porosität und Adsorptionsvermögen für das POMF-Material **HOF-1** (Abbil-

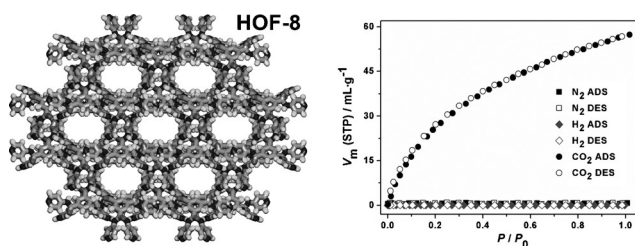


Abbildung 3. Supramolekulare 3D-Struktur von **HOF-8** (links) und Gas-adsorptionsisothermen der aktivierten Probe **HOF-8d** bei 298 K (rechts; nach Lit.[31], Copyright ACS). CO_2 (dunkelgrau), H_2 (mittelgrau) und N_2 (schwarz).

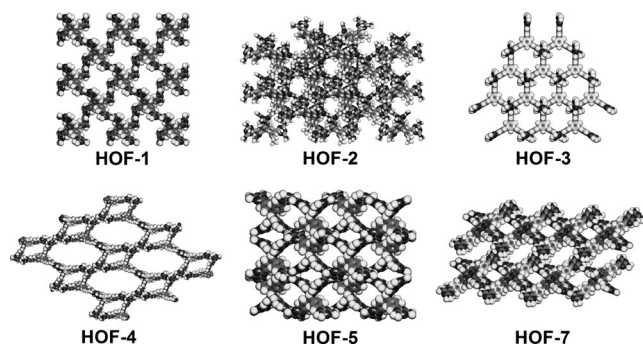


Abbildung 4. Strukturen einer Reihe von HOF-Materialien.

dung 4)^[32], das zuvor von Wuest und Mitarbeitern vorgestellt worden ist (**M5**).^[49] **HOF-1** zeigt eine außerordentlich hohe und selektive Adsorption von Ethylen gegenüber Ethan bei Umgebungstemperatur. Durch Strukturuntersuchung wurde gefunden, dass eine der Amingruppen der 2,4-Diaminotriazin-Einheit an primären Wasserstoffbrücken zum Zusammenhalt des Wirtgerüsts beteiligt ist, während die andere Amingruppe an der Porenoberfläche für potenzielle Wechselwirkungen mit Gastmolekülen freiliegt. Durch Anfügen der gleichen funktionellen Gruppe an verschiedene Zentraleinheiten (**M6–M10**) wurde eine Reihe von Bausteinen zum Herstellen von POMFs erzeugt (**HOF-2–HOF-5** und **HOF-7**; Abbildung 4).^[50–54] ein Beleg dafür, dass 2,4-Diaminotriazin-Gruppen aufgrund der Möglichkeit zu gegenseitigen Wasserstoffbrücken für verschiedene POMF-Aggregate geeignet sind. Diese POMF-Materialien zeigten eine starke selektive Adsorption von CO_2 , CH_4 und kleinen Kohlenwasserstoffen. Ausgehend von organischen Konstituenten mit zentralen BIBOL-Fragmenten konnte ein homochirales POMF-Material mit permanenter Porosität (**HOF-2**) hergestellt werden, das die hochgradig enantioselektive Trennung chiraler sekundärer Alkohole ermöglichte; so wurden bei der Trennung von 1-Phenylethanol bis zu 92 % *ee* erzielt.^[50]

Es zeigte sich, dass funktionelle Gruppen wie Pyridyl und 2,4-Diaminotriazin bei der Zusammenlagerung zuverlässig sind. Porengröße und Funktion der Materialien können über die Gestaltung der organischen Konstituenten eingestellt werden, sodass das poröse Material selektive Adsorptionseigenschaften für CO_2 und kleine Kohlenwasserstoffe aufweist. Allerdings führt das Vorhandensein mehrerer Wasser-

stoffbrückendonor- und Wasserstoffbrückenakzeptorgruppen manchmal zu Unbestimmtheiten bei der Erkennung über Wasserstoffbrücken (beispielsweise **SOF-1** und **HOF-8**) und erhöht die Schwierigkeit des Zusammenfügens des POMF. Molekulare Konstituenten mit andersartigen Funktionalitäten, beispielsweise Organosulfate^[39,55,56] und Organophosphate,^[57] sind zwar erfolgversprechend für die gerichtete Zusammenlagerung über Wasserstoffbrücken, werden aber nur selten für die Herstellung von POMF-Materialien verwendet.

Miljanić und Mitarbeiter stellten ein fluoriertes POMF-Material mit einem Trispyrazolderivat (**M11**) her,^[58] das eine ungewöhnliche und sehr robuste Kombination von Wasserstoffbrücken und $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen aufweist. Das Material ist wärme- und hydrolysestabil und zeigt gutes Adsorptionsvermögen für Kohlenwasserstoffe, CFCs und Fluorkohlenstoffe (etwa 75 Gew.-%). Ein weiteres faszinierendes Beispiel eines C_3 -symmetrischen π -konjugierten Makrocyclus (Phenylen-Dreieck; **M12**), der zu einem kristallinen porösen Material aggregiert, liefert ein POMF mit einem Porenvolumen von etwa 58 %.^[59] Die Struktur des POMF-Materials enthält drei Arten von Poren mit unterschiedlichen Größen und Formen. Das aktivierte POMF-Material absorbiert bis zu $96 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ CO_2 bei 195 K und 1 atm.

4. Poröse organische molekulare Gerüste aus mehreren Komponenten

Die Entwicklung von POMFs mit nur einer Komponente ist durch den Aufbau geeigneter molekularer Konstituenten eingengt und benötigt manchmal harsche Bedingungen, mehrstufige Synthesen und den Einsatz teurer Katalysatoren. Wenn dagegen spezifische Wechselwirkungen optimal abgestimmt werden können, dann sind durch molekulare Erkennung zwischen den funktionellen organischen Konstituenten Zweikomponenten- und Mehrkomponenten-POMF-Materialien erhältlich.^[60–62] Schröder und Mitarbeiter entwickelten eine binäre Designstrategie, bei der zwei verschiedene organische Komponenten, eine mit einem Wasserstoffbrückendonor und eine mit einem Wasserstoffbrückenakzeptor, zu einem stabilen POMF aggregieren. Über diese Designstrategie wurden neue und interessante POMF-Materialien wirkungsvoll konzipiert.

Über den binären Ansatz wurden poröse Netzwerke von 1,4-Bis-[4-(3,5-dicyan-2,6-dipyridyl)di]hydropyridyl]benzol (**M13**) mit Tetracarbonsäurederivaten (**M14–16**) gefunden.^[63] Die erhaltenen POMF-Materialien (**SOF-5–SOF-7**), von denen **SOF-6** und **SOF-7** isostrukturell sind, zeigen hinsichtlich Porengröße und Funktionalität kontrollierte Strukturen und Funktionen. Die in diesen Materialien dominierenden supramolekularen Kräfte sind komplementäre $\text{N} \cdots \text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrücken zwischen Pyridyl- und Carbonsäuregruppen. Insbesondere zeigt **SOF-7** ausgezeichnete Wärme-, Lösungsmittel- und Feuchtigkeitsbeständigkeit sowie permanente Porosität. Das aktivierte **SOF-7a** verfügt über ein hohes CO_2 -Adsorptionsvermögen ($7,07 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 20 bar und 273 K; Abbildung 5) und gute Selektivität gegenüber N_2 , H_2 und CH_4 im Vergleich zu anderen POMF-Materialien, die

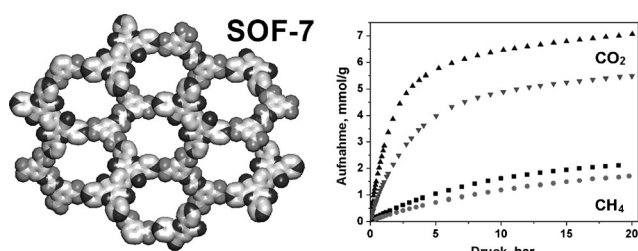


Abbildung 5. Supramolekulare 3D-Struktur von **SOF-7** (links) und Gasadsorptionsisothermen der aktivierten Probe **SOF-7a** (rechts) bis 20 bar. CO_2 und CH_4 bei 273 K (mittelgrau) und 298 K (dunkelgrau).

ausschließlich über Wasserstoffbrücken zusammengefügt sind. Es wurde bestätigt, dass die anhängenden funktionellen Amid- und Cyangruppen als günstige Bindungsstellen für CO_2 -Moleküle dienen und so die CO_2/CH_4 -Selektivität erhöhen.

Angeregt durch den Erfolg des binären Ansatzes wurden über Modulation der Zentralfragmente der organischen Konstituenten netzartige POMFs mit verschiedenen Porenfunktionalitäten entworfen,^[64] und durch Aufdecken von Struktur-Funktions-Beziehungen in verwandten Systemen wurde die binäre Strategie bestätigt. Dies öffnet neue Möglichkeiten für die Untersuchung ausgedehnter Systeme und poröser Aggregate mit drei und mehr Komponenten.

Auch andere gerichtete supramolekulare Kräfte sind interessante Kandidaten für die POMF-Aggregation; ein Beispiel sind Halogenbrücken, die etwas stärker als Wasserstoffbrücken sein können.^[62,65] Ein gangbarer Weg für die rationale Synthese binärer POMF-Materialien ist die Verwendung von zwei verschiedenen organischen Modulen mit komplementären funktionellen Wasserstoffbrückendonor- und Wasserstoffbrückenakzeptorgruppen. Diese Strategie kann neue Möglichkeiten für die Synthese von porösen organischen molekularen Gerüsten öffnen.

5. Poröse organische molekulare Gerüste in Lösungsphase

Cucurbit[n]uril^[66,67] ($\text{CB}[n]$; $n = 5\text{--}10$) sind eine Klasse makrocyclischer Kavitanen mit Fassform und zwei von Carbonylgruppen gesäumten Öffnungen (Abbildung 6). Die Arbeitsgruppen von Kim^[37] und von Atwood^[38] et al. beschrieben die Gasaufnahme in $\text{CB}[6]$ und $\text{CB}[7]$ über den intrinsischen molekularen Hohlraum von $\text{CB}[n]$. Eine konzeptionell verschiedene Klasse von extrinsisch porösen organischen molekularen Gerüsten (POMFs) in Lösungsphase wurde erhalten, wobei die intrinsische Porosität der $\text{CB}[n]$ -Moleküle in anderer Weise genutzt wurde. Wie in Abbildung 6 gezeigt, wurden mithilfe von dreieckigen organischen Moleküle mit langen anhängenden Gruppen nanoporöse 2D-Schichten zusammengefügt.

Während zahlreiche feste POMFs beschrieben wurden, ist das Zusammenfügen gut löslicher periodischer POMFs in der Lösungsphase nach wie vor schwierig. Ein wabenförmiges 2D-POMF wurde in Wasser aus $\text{CB}[8]$ und 4,4'-Bipyridin-1-ium(BP)-Derivaten (**M17**) zusammengefügt.^[68] Die Molekülaggregation wurde durch zweidimensionale DOSY- ^1H -NMR-Spektroskopie und Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) überwacht, und Informationen über Mikrostruktur der Einzelschicht-POMFs wurden durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS) in Lösungsphase und Rasterkraftmikroskopie (AFM) gewonnen. Es wurde geschlossen, dass 2D-Einzelschicht-POMFs durch eine robuste Selbstorganisation in Wasser erzeugt werden können, wobei die Homodimerisierung von BP-enhaltenden aromatischen Gastspezies in $\text{CB}[8]$ eine Rolle spielt.^[69] Die Bildung von POMFs in Lösung bietet einen neuartigen Zugang zu weichen 2D-Nanostrukturen.^[70]

Ein besonderes 3D-POMF aus tetraedrischen Moleküleinheiten (**M18**) und $\text{CB}[8]$ kann nicht nur in Lösung existieren, sondern auch im Festkörper erhalten werden.^[71] Das feste POMF-Material wurde über Mikrokristallisation erhalten, wobei die Mikrokristalle bei erhöhter Temperatur und Druck in Wasser löslich sind – ein Hinweis auf die Reversibilität des Zusammenfügens des POMF. Außerdem zeigt das

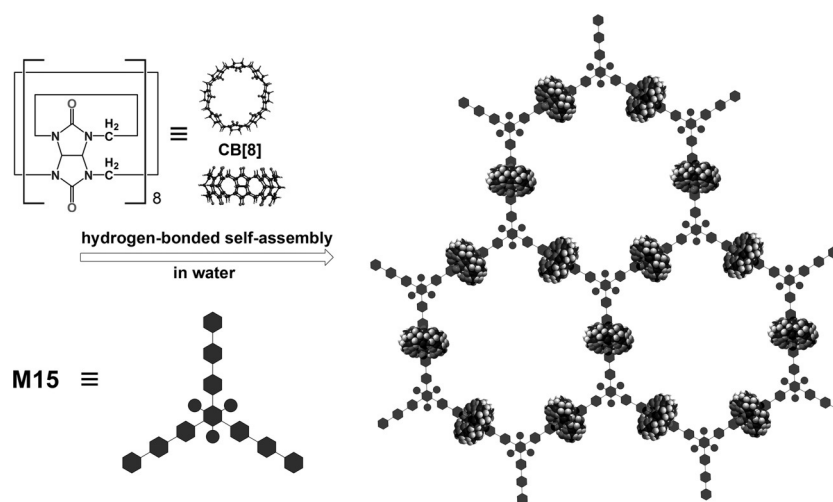


Abbildung 6. Supramolekulare Selbstorganisation von **M15** und $\text{CB}[8]$ zu wabenförmigen Schichten in Wasser.

3D-POMF eine hohe Porosität mit einem freien Volumen von etwa 77% (auf Modellbasis berechnet) und kann durch elektrostatische Wechselwirkungen sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine Vielzahl anionischer organischer Spezies anziehen, einschließlich Farbstoffe, Arzneimittel, Peptide, Nukleinsäuren usw. Das Einschlussvermögen des 3D-POMF wurde durch systematische Untersuchung von gastinduzierter Fluoreszenzlöschung belegt, die die wirkungsvolle Aufnahme von Gastspezies in das Material bestätigt. Die Eigenschaften von Aufnahme und Freisetzung von Gastspezies an der Fest-flüssig-Phasengrenze machen das 3D-POMF-Material zu einem attraktiven Kandidaten für Funktionsmaterialien, z.B. Membranen, Sensoren, und für die kontrollierte Freisetzung.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben mehrere Ansätze besprochen, die zum Steuern der Aggregation von porösen organischen molekularen Gerüsten (POMFs) sowohl im Festkörper als auch in Lösungsphase verfügbar sind. Es wurden wirkungsvolle Strategien für die Einkomponenten-Aggregation und die komplementäre binäre Aggregation von POMF-Materialien vorgestellt. Die gerichteten und vorhersagbaren intermolekularen Wasserstoffbrücken können recht komplex sein, und für ihr völliges Verständnis sind noch weitere eingehende Untersuchungen erforderlich. Die Nutzung anderer supramolekularer Wechselwirkungen, z.B. Halogenbrücken, $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkung und hydrophobe Effekte, bei der POMF-Aggregation wird neue Einblicke und Anregungen für neue Systeme liefern. Die Aussicht auf technologische Anwendungen auf den Gebieten der Industrie, Umwelttechnik, Biologie und Medizin können Realität werden, wenn synthetische poröse chemische Materialien verbreitet verfügbar werden.

Danksagung

Wir danken für finanzielle Unterstützung durch das 973-Programm (2012CB821705 und 2013CB933203), das NSFC (21331006 und 21520102001) und das „Strategic Priority Research Program“ der chinesischen Akademie der Wissenschaften (XDA09030102). J.L. dankt der Royal Society und dem Sino-British Fellowship Trust für eine Incoming Fellowship. Wir danken Prof. Martin Schröder an der University of Manchester (UK) und Prof. Davide M. Proserpio an der Università degli Studi di Milano (Italien) für Diskussionen.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9474–9480
Angew. Chem. **2016**, 128, 9624–9630

- [1] IPCC. in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Hrsg.: T. F. Stocker, et al.), Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2013**, S. 11.
- [2] R. S. Haszeldine, *Science* **2009**, 325, 1647.
- [3] G.-P. Hao, W.-C. Li, D. Qian, A.-H. Lu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 853.

- [4] M. Sevilla, P. Valle-Vigón, A. B. Fuertes, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 2781.
- [5] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1765.
- [6] M. R. Hudson, W. L. Queen, J. A. Mason, D. W. Fickel, R. F. Lobo, C. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1970.
- [7] J. Shang, G. Li, R. Singh, Q. Gu, K. M. Nairn, T. J. Bastow, N. Medhekar, C. M. Doherty, A. J. Hill, J. Z. Liu, P. A. Webley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19246.
- [8] A. Comotti, S. Bracco, G. Distefano, P. Sozzani, *Chem. Commun.* **2009**, 284.
- [9] V. N. Yadav, A. Comotti, P. Sozzani, S. Bracco, T. Bonge-Hansen, M. Hennum, C. H. Görbitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15684; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15910.
- [10] N. Malek, T. Maris, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5910.
- [11] D. MasPOCH, N. Domingo, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 730.
- [12] P. Li, Y. He, Y. Zhao, L. Weng, H. Wang, R. Krishna, H. Wu, W. Zhou, M. O'Keeffe, Y. Han, B. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 574; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 584.
- [13] T. Hasell, X. Wu, J. T. A. Jones, J. Bacsá, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 750.
- [14] J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **2002**, 2, 93.
- [15] A. T. Hulme, S. L. Price, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1116.
- [16] M. T. Kirchner, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2131.
- [17] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397.
- [18] O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 102; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 83.
- [19] O. Felix, M. W. Hosseini, A. D. Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **2000**, 218.
- [20] P. Vishweshwar, J. A. McMahon, M. L. Peterson, M. B. Hickey, T. R. Shattock, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2005**, 4601.
- [21] M. Khan, V. Enkelmann, G. Brunklaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5254.
- [22] P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, T. Gilli, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 33.
- [23] Ö. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2004**, 1889.
- [24] D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Commun.* **2005**, 3635.
- [25] J. Berná, M. Alajarin, R.-A. Orenes, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10741.
- [26] E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1782; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1852.
- [27] L. R. MacGillivray, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7817.
- [28] S. Hoger, D. L. Morrison, V. Enkelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6734.
- [29] V. R. Vangala, B. R. Bhogala, A. Dey, G. R. Desiraju, C. K. Border, P. S. Smith, R. Mondal, J. A. K. Howard, C. C. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14495.
- [30] P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1816; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1850.
- [31] W. Yang, A. Greenaway, X. Lin, R. Matsuda, A. J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, P. Hubberstey, S. Kitagawa, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14457.
- [32] Y. He, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14570.
- [33] P. K. Thallapally, L. Dobrzańska, T. R. Gingrich, T. B. Wirsig, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6506; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6656.
- [34] P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15060.
- [35] A. Ohira, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, M. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5057.
- [36] N. Sieffert, G. Wipff, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1978.

- [37] H. Kim, Y. Kim, M. Yoon, S. Lim, M. S. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12200.
- [38] J. Tian, S. Ma, P. K. Thallapally, D. Fowler, B. P. McGraila, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7626.
- [39] Y. Liu, W. Xiao, J. J. Yi, C. Hu, S.-J. Park, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3386.
- [40] S. J. Dalgarno, P. K. Thallapally, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 236.
- [41] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 770.
- [42] P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersmann, J. W. Logan, A. Pines, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2695; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2807.
- [43] A. Comotti, R. Simonutti, S. Stramare, P. Sozzani, *Nanotechnology* **1999**, 10, 70.
- [44] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5252; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5345.
- [45] K. J. Msayib, D. Book, P. M. Budd, N. Chaukura, K. D. M. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. E. Warren, M. Xu, N. B. McKeown, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3273; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3323.
- [46] X.-Z. Luo, X.-J. Jia, J.-H. Deng, J.-L. Zhong, H.-J. Liu, K.-J. Wang, D.-C. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11684.
- [47] S. Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 548.
- [48] G. Couderc, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1545.
- [49] P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737.
- [50] A. Yamamoto, T. Hamada, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1709; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1753.
- [51] P. Li, Y. He, J. Guang, L. Weng, J. C.-G. Zhao, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 547.
- [52] P. Li, Y. He, H. D. Arman, R. Krishna, H. Wang, L. Weng, B. Chen, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13081.
- [53] H. Wang, B. Li, H. Wu, T.-L. Hu, Z. Yao, W. Zhou, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9963.
- [54] W. Yang, B. Li, H. Wang, O. Alduhaish, K. Alfooty, M. A. Zayed, P. Li, H. D. Arman, B. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 2000.
- [55] Y. Liu, C. Hu, A. Comotti, M. D. Ward, *Science* **2011**, 333, 436.
- [56] W. Xiao, C. Hu, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14200.
- [57] R. De Zorzi, B. Dubessy, J.-C. Mulatier, S. Geremia, L. Randaccio, J.-P. Dutasta, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4528.
- [58] T.-H. Chen, I. Popov, W. Kaveevivitchai, Y.-C. Chuang, Y.-S. Chen, O. Daugulis, A. J. Jacobson, O. S. Miljanić, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5131.
- [59] I. Hisaki, S. Nakagawa, N. Tohnai, M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3008; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 3051.
- [60] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3240; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3340.
- [61] B. R. Bhogala, S. Basavoju, A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 1683.
- [62] J. Martí-Rujas, L. Colombo, J. Lü, A. Dey, G. Terraneo, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8207.
- [63] J. Lü, C. P. Krap, M. Suyetin, N. H. Alsmail, Y. Yan, S. Yang, W. Lewis, E. Bichoutskaia, C. C. Tang, A. J. Blake, R. Cao, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12828.
- [64] J. Lü et al., **2016**, RS-SBFT Annual Report, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [65] P. Metrangolo, Y. Carcenac, M. Lahtinen, T. Pilati, K. Rissanen, A. Vij, G. Resnati, *Science* **2009**, 323, 1461.
- [66] J. Kim, I. S. Jung, S. Y. Kim, E. Lee, J. K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 540.
- [67] A. I. Day, R. J. Blanch, A. P. Arnold, S. Lorenzo, G. R. Lewis, I. Dance, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 275; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 285.
- [68] K.-D. Zhang, J. Tian, D. Hanifi, Y. Zhang, A. C.-H. Sue, T.-Y. Zhou, L. Zhang, X. Zhao, Y. Liu, Z.-T. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17913.
- [69] Y. Zhang, T.-Y. Zhou, K.-D. Zhang, J.-L. Dai, Y.-Y. Zhu, X. Zhao, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 1530.
- [70] S.-L. Cai, W.-G. Zhang, R. N. Zuckermann, Z.-T. Li, X. Zhao, Y. Liu, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 5762.
- [71] J. Tian, T.-Y. Zhou, S.-C. Zhang, S. Aloni, M. V. Altoe, S.-H. Xie, H. Wang, D.-W. Zhang, X. Zhao, Y. Liu, Z.-T. Li, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5574, DOI: 10.1038/ncomms6574.

Eingegangen am 1. März 2016

Online veröffentlicht am 13. Juli 2016

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm