

# Metal-Organic Frameworks

Tobias Nitsche

Moritz Klammler

13. Januar 2012

## Einleitung

Metal-organic frameworks (MOFs) sind Gerüste, die aus Metallzentren (Atome oder Cluster) und organischen Brückenmolekülen (Linker) als Verbindungselement zwischen den Metallzentren bestehen.

MOFs können ein-, zwei- oder dreidimensional sein, wobei der Begriff üblicherweise in Verbindung mit dreidimensionalen, porösen und kristallinen Feststoffen verwendet wird. Ein- und zweidimensionale Netzwerke werden dagegen eher als Koordinationspolymere bezeichnet.

## Modularer Aufbau

Durch den modularen Aufbau lassen sich sehr viele Netzwerktopologien verwirklichen. Der bekannteste Vertreter ist das kubische MOF-5, erstmals synthetisiert von Yaghi u. a. [1].

Ausgehend von MOF-5 wurde die IRMOF-Reihe entwickelt, wobei IR für *isoretikulär*, also „auf dem gleichen Netz basierend“, steht [2].

Durch die Wahl der Linkergröße lässt sich die Porengröße variieren.

Die Porengröße kann so lange erhöht werden bis die Poren so groß sind, dass SBU-Einheiten eingelagert werden können. Ab diesem Punkt kann es zu Interpenetrationen kommen, das heißt, dass sich ein zweites Gitter bildet, welches die SBUs in die Poren des ersten Gitters einlagert, wobei es gelungen ist, selbst die Netze IRMOF-8 bis IRMOF-16 durch Arbeiten in verdünnten Lösungen in ihrer nicht interpenetrierten Form zu erhalten [3].

Durch Vernetzung des trifunktionellen Benzoltrybenzoat mit dem  $[Zn_4O]^{6+}$ -Cluster aus MOF-5 ergibt sich MOF-177, welches so große Poren hat, dass sogar Fullere eingelagert werden können [4].

Durch Verwendung von anderen Metallzentren oder multifunktionellen Linkern, wie z.B. Benzoltrybenzoat (BTB) gibt es eine nahezu unbegrenzte Fülle an Möglichkeiten zur Darstellung neuer MOFs. Durch die Variation des Metallkations sind außerdem Modifikationen der magnetischen oder katalytischen Eigenschaften möglich.

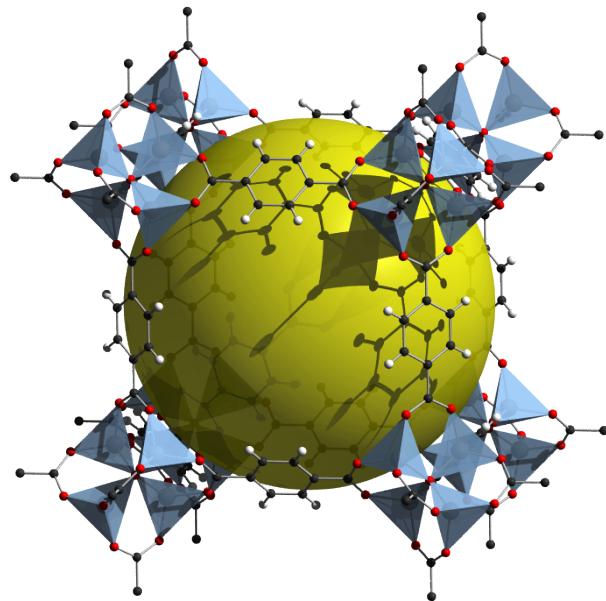


Abbildung 1: Die Struktur MOF-5 bzw. IRMOF-1.

## Eigenschaften

### Dichte

Aufgrund der großen Hohlräume können MOFs sehr niedrige Dichten haben. Yaghi u. a. [3] gelang die Synthese eines, als IRMOF-16 bezeichneten, Vertreters mit einer Dichte von nur  $0.21 \text{ g cm}^{-3}$ , der niedrigsten bislang (Publikationsdatum) bekannten Dichte<sup>1</sup> für einen kristallinen Stoff [3]. Geringere Dichten waren lediglich für amorphe Schäume und Gele bekannt [5].

Das Netzwerk bestand aus über Triphenyldicarbonsäure (TPDC) verlinkten  $Zn_4O$  Zentren, die eine kubische Struktur bildeten. In die Elementarzelle hätte eine Kugel mit einem Durchmesser von 2.88 nm eingeschrieben werden können.

<sup>1</sup>Allerdings entspricht dieser Wert lediglich der *berechneten* Dichte unter der Annahme völlig freier Poren. Wie gut diese mit der gemessenen Dichte übereinstimmt, bzw. ob letztere überhaupt bestimmt wurde, ist der Publikation nicht zu entnehmen.

## Porosität

Die Poren in MOFs können Dimensionen annehmen, welche die Größe üblicher Gasmoleküle um ein Vielfaches übersteigen<sup>2</sup>. Die IUPAC empfiehlt die Bezeichnung *Mesoporen* (engl. *mesopore*, sg.) für Poren mit Durchmessern zwischen 2 nm und 50 nm. Kleinere bzw. größere Poren sollen entsprechend als *Mikro-* bzw. *Makroporen* bezeichnet werden [6]. Häufig werden zwei Durchmesser angegeben, jener für die größte Kugel, die durch das Gitter verschoben werden kann (engl. *free diameter*), und jener der der Einheitszelle eingeschriebenen Kugel (engl. *fixed diameter*) [3].

## Adsorptionsfähigkeit

Kleine Moleküle können sich daher quasi frei durch die Porenstruktur bewegen und in den Kristall diffundieren. Diese Möglichkeit zusammen mit der extremen Oberfläche dieser porösen Materialien verleiht geeigneten MOFs eine hohe Adsorptionsfähigkeit für kleine Gase. Die Adsorption wird durch einen weiteren Effekt – der allerdings nicht spezifisch für MOFs ist, sondern bei allen porösen Materialien zu beobachten ist – verstärkt, die Kapillarkondensation. Ist die Oberfläche eines konkaven Körpers mit dem Krümmungsradius  $r$  mit Molekülen einer Sorte bedeckt, so hat dieser Stoff im Poreninneren einen Dampfdruck  $p$  von [8]

$$p = p_0 \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) = p_0 \exp\left(-\frac{4\gamma V_m}{dRT}\right) \quad (1)$$

wobei  $p_0$  den Dampfdruck des Stoffs über einem ebenen Flüssigkeitsspiegel,  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $V_m$  das Molvolumen,  $R$  die ideale Gaskonstante und  $T$  die Temperatur bezeichnen. Für die zweite Gleichheit wurde angenommen, dass die Poren kugelförmig mit Durchmesser  $d$  sind<sup>3</sup>.

Die Kapillarkondensation führt dazu, dass die Adsorptions- und Desorptionsisothermen aufeinanderfolgender Zyklen eine Hysterese zeigen. Diese kommt dadurch zustande, dass die Kapillarkondensation ein schnelles Vollkondensieren der Poren bewirkt, diese jedoch nicht ebensoschnell wieder Desorbieren [8].

Ein sehr einfaches Adsorptionsmodell liefert die Langmuir Isotherme [8]

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (2)$$

wobei  $\Theta$  die relative Bedeckung der Oberfläche,  $p$  der Gasdruck und  $K$  eine Konstante ist. Kalibriert man die

<sup>2</sup>Vergleiche etwa die Kollidurchmesser von Wasserstoff (293 pm) und Methan (382 pm) [7].

<sup>3</sup>Der Krümmungsradius  $r$  einer konkaven Oberfläche ist negativ, daher der Vorzeichenwechsel.

Messung am Sättigungspunkt, so errechnet sich  $K$  aus der Beziehung

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = Kp \quad (3)$$

Die Langmuir Isotherme beschreibt das Auffüllen der Poren leidlich und erlaubt eine Berechnung des Porenvolumens. Sie ist ungeeignet, die spezifische Oberfläche zu bestimmen, da hier die Annahme einer Monolage grob falsch ist [9].

Um die spezifische Oberfläche zu bestimmen bietet sich ein Rückgriff auf die BET-Isotherme [8, 10]

$$\Theta = \frac{Cp}{(p_0 - p)(1 + (C - 1)/(p/p_0))} p/p_0 \quad (4)$$

mit dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$  und einer Konstanten  $C$  an. Für sehr kleine Drucke hängt  $\Theta$  in etwa linear von  $p$  ab. Mit dem bekannten Platzbedarf eines Admoleküls lässt sich leicht die Oberfläche berechnen.

Eine weitere Möglichkeit bildet die sogenannte  $t$ -Methode [9, 11]. Thermodynamische Überlegungen ergeben, dass die mittlere Dicke der Adsorbatschicht

$$t = \Theta d_0 = a \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)^{-1/b} \quad (5)$$

mit  $d_0$  als der Dicke einer Monolage ist. Die Konstanten  $a$  und  $b$  werden, ungeachtet theoretischer Möglichkeiten, bisweilen empirisch bestimmt [9]. Die spezifische Oberfläche ergibt sich aus einer linearen Auftragung  $\Theta(t)$ .

Um die spezifische Oberfläche bezogen auf die Masse ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) angeben zu können genügt es, die Oberfläche und die Masse zu bestimmen. Ist dagegen die volumenbezogene spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ ) von Interesse, muss auch das Volumen der Probe bestimmt werden. Eine luftpyknometrische Bestimmung scheidet aufgrund der zu erwartenden Kondensation offensichtlich aus. Übliche Praxis ist es, im selben Gerät zunächst mittels Helium, das kaum adsorbiert, das Volumen und anschließend mittels Stickstoff die Oberfläche zu bestimmen [9].

## Phasenstabilität

Nicht interpenetrierende MOFs sind nicht zwingend stabil gegenüber Austausch der Gastmoleküle. Edgar u. a. [12] untersuchten das Verhalten verschiedener, aus polaren Lösemitteln auskristallisierter, MOFs während des Trocknens bzw. bei Exposition an eine Lösemittelatmosphäre. Dabei ergaben sich dramatische Strukturänderungen, die jedoch alle reversibel abliefen. Ein [Zn(bdc)] MOF (bdc = Benzoldicarbonsäure) vollzog bei Exposition in eine Methanolatmosphäre einen Strukturwandel, dem sich ein weiterer in Wasserdampf Atmosphäre anschloss.

Trockene Raumluft lieferte schließlich wieder die Ausgangsverbindung. Dieser Zyklus konnte fünf mal erfolgreich gefahren werden ohne dass der kristalline Charakter verloren gegangen wäre. Die Strukturumwandlung fand kontinuierlich statt. Wie die Beobachtung eines einzelnen Kristalls unter dem Mikroskop ergab, löste sich dieser zu keiner Zeit auf und rekristallisierte später wieder.

Die thermische Stabilität von MOFs ist in der Regel relativ hoch. Die meisten Vertreter überstehen Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius [13].

## Kristallographische Eigenschaften

Die Tendenz auf dem Gebiet der MOFs, vorrangig Einkristalle oder zumindest kristalline Pulver herzustellen, dürfte vor allem daran liegen, dass diese besser zu charakterisieren sind [14].

In der präparativen Arbeit, wo das gewünschte Produkt bereits im Vorhinein bekannt ist, ist heute folgende Vorgehensweise üblich.

1. Berechnen der gewünschten Struktur.
2. Simulation eines Beugungsmusters anhand der berechneten Struktur.
3. Untersuchung des Produkts.
4. Rückrechnen der Struktur aus den gemessenen Daten.
5. Simulation eines Beugungsmusters anhand der rückgerechneten Struktur.
6. Vergleich der beiden Muster.
7. Vergleich mit dem simulierten Muster aus der berechneten Struktur.

## Synthese

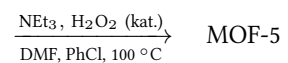
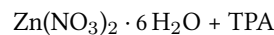
In der Regel sind kristalline Feststoffe, deren Einlagerungen leicht und unter Erhalt der Porosität zu entfernen sind, erwünscht. Die Bildung verschiedener Gitter soll verhindert werden.

Gerade bei der Darstellung von neuen MOFs ist es besonders wichtig kristalline Strukturen zu erhalten, da es ansonsten nahezu unmöglich wird, die Struktur zu untersuchen. Die Bildung von kristallinen Produkten ist begünstigt, wenn die Metall-Ligand-Bindung labil ist, da eventuell zunächst gebildete kinetische Produkte zurückgebildet werden können und letztendlich nur das thermodynamisch stabile Produkt gewonnen wird [14].

Linker, die in verschiedenen Konfigurationen auftreten können, sind ungeeignet, da sie ein unregelmäßiges Gitter schaffen würden. Um ein stabiles Gitter zu erhalten sind starre Linker günstig. Es werden vorzugsweise Linker mit Benzolgruppen verwendet [14].

Anionisch-organische Linker mit Carboxylatgruppen verknüpfen mehrere Kationen des Metallzentrums und schaffen damit feste SBUs, die weiter verknüpft werden können. Anionische Linker haben auch den Vorteil, dass keine zusätzlichen Anionen in das Gitter eingebaut werden müssen um die Ladung der kationischen Metallzentren auszugleichen.

## Synthese von MOF-5 / IRMOF-1



Nach der Synthese sind die Poren mit DMF-Molekülen gefüllt. Diese können durch Chloroform ersetzt werden, welches anschließend im Hochvakuum entfernt werden kann. Dabei bleibt die Struktur des MOF-5 erhalten.

Bei einer analogen Synthese, etwa mit  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  ergeben sich jedoch andere Strukturen. So wurde herausgefunden, dass der Reaktionsweg auf der Zersetzung von  $\text{Zn}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y$ -Intermediaten beruht, welche eine ungewöhnlich hohe Tendenz zur Oxidbildung besitzen [15].

Ein zu MOF-5 analoges MOF mit Beryllium statt Zink, könnte aufgrund der geringeren Molmasse zu einem, vielfach gewünschten, leichteren MOF bei gleichem Porenvolumen führen.

## Alternative Synthesewege

Das im letzten Absatz beschriebene Problem kann mit dem *control secondary building unit approach* (CSA) vermieden werden. Dabei wird als Vorläuferverbindung die SBU mit unverknüpfenden Liganden hergestellt, anschließend wird diese umgesetzt und die Liganden werden durch Linker-Liganden ersetzt.

Aber auch bei Verwendung dieser Methode muss jede Synthese optimiert werden um kristalline Produkte zu erhalten.

In neueren Papern werden vermehrt Methoden besprochen, die helfen könnten, MOFs industriell herstellbar zu machen. Zum Beispiel Synthesen bei Raumtemperatur [16] oder *microwave-assisted solvothermal synthesis*, welche im Vergleich zur normalen solvothermischen Synthese den Vorteil haben, dass die Produkte innerhalb einer kurzer Zeit ausfallen. Die erhaltenen Kristalle waren allerdings deutlich kleiner [17].

Viele Linker eignen sich nicht für eine direkte solvothermische Synthese, da sie hitzeempfindlich sind. Git-

ter mit entsprechenden Linkern sind über postsynthetische Modifikationen darstellbar. Dabei können nachträglich Linker und Metallzentren modifiziert werden [18].

## (Mögliche) Anwendungen

### Gasspeicher

MOFs werden als Kandidaten für zukunftsweisende Wasserstoffspeicher gehandelt, da sie in ihren Poren auch bei moderaten Druck- und Temperaturverhältnissen große Mengen Wasserstoff speichern können, der so wesentlich sicherer als in Druck- oder Kryotanks gehandhabt werden könnte. Kapazitäten von bis zu  $70 \text{ mg g}^{-1}$  ( $\approx 400 \text{ bar}$ ) sind möglich [19].

### Katalyse

MOFs wurden ebenfalls als vielversprechende Katalysatoren bzw. Katalysatorträgermaterialien diskutiert. Besonders interessant scheint der Umstand, dass im Poreninneren auf wohldefiniertem Raum Moleküle zur Reaktion gebracht werden könnten. Aufgrund der modularen Bauweise ist die Synthese eines chiralen MOFs (mit chiralen Linkern) wesentlich einfacher als bei andern porösen Stoffen. Außerdem wäre es denkbar, katalytisch aktive metallische Nanopartikel in den Poren eines MOFs zu stabilisieren. Alternativ könnte ein katalytisch aktiver Cluster selbst als Teil des Netzwerks auftreten [19].

### Sensorik

Durch den Einsatz geeigneter Metall-Linker-Kombinationen können MOFs fluoreszierende Eigenschaften verliehen werden. Zusätzlich können Linker eingesetzt werden, die selektiv die Einlagerung eines speziellen Moleküls oder einer speziellen Stoffgruppe begünstigen. Wird das Netzwerk hinreichend von solchen Molekülen besetzt, kann es zur Fluoreszenzlöschung oder detektierbaren Frequenzshifts kommen [19].

Lan u. a. [20] synthetisierten mit  $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bpee})]$  (bpdc = 4,4'-Biphenyldicarboxylat; bpee = 1,2-Bipyridylethen) ein flouriszierendes MOF, dessen Fluoreszenz durch Spuren von 2,4-Dinitrotoulol (ein flüchtiger Nebenbestandteil von TNT) oder 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (aus Plastiksprengstoff) zu 84 % gelöscht wurde.

## Literatur

- (1) Yaghi, O. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M. *Nature*, 402, 276–279.
- (2) Bauer, S.; Stock, N. *Chem. Unserer Zeit* 2008, 42, 12–19.
- (3) Yaghi, O. M.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M. *Science* 2002, 295, 469–472.
- (4) Kaskel, S. *Nachrichten aus der Chemie* 2005, 53, 394–399.
- (5) Hüsing, N.; Schubert, U.; Misof, K.; Fratzl, P. *Chem. Mater.* 1998, 10, 3024–3032.
- (6) IUPAC in *Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*, McNaught, A. D., Wilkinson, A., Hrsg., 2.3; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.
- (7) Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B., *Molecular theory of gases and liquids*; Structure of matter series; Wiley: New York, 1954.
- (8) Butt, H.-J.; Kappl, M., *Surface and interfacial forces*; Physics textbook; Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- (9) Roque-Malherbe, R. M. A., *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*; CRC Press: Boca Raton, 2007.
- (10) Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309–319.
- (11) Lippens, B.; Deboer, J. *J. Catal.* 1965, 4, 319323.
- (12) Edgar, M.; Mitchell, R.; Slawin, A. M. Z.; Lightfoot, P.; Wright, P. A. *Chemistry – A European Journal* 2001, 7, 5168–5175.
- (13) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I. *Angewandte Chemie* 2004, 116, 2388–2430.
- (14) James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* 2003, 32, 276–288.
- (15) Hausdorf, S.; Baitalow, F.; Bohle, T.; Rafaja, D.; Mertens, F. O. R. L. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 10978–10981.
- (16) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. *Tetrahedron* 2008, 64, 8553–8557.
- (17) Choi, J.-S.; Son, W.-J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 116, 727–731.
- (18) Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 498–519.
- (19) *Metal-organic frameworks : applications from catalysis to gas storage*; Farrusseng, D., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- (20) Lan, A.; Li, K.; Wu, H.; Olson, D.; Emge, T.; Ki, W.; Hong, M.; Li, J. *Angewandte Chemie International Edition* 2009, 48, 2334–2338.