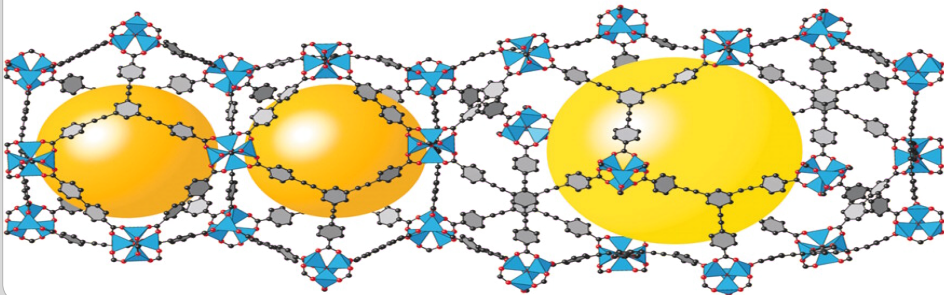


Metal-Organic Frameworks

Tobias Nitsche Moritz Klammler

13. Januar 2012

FORTGESCHRITTENENPRAKTIKUM ANORGANISCHE CHEMIE



Bilder, deren Rechteinhaber uns keine Erlaubnis erteilt haben, sie mit diesem Vortrag online zu stellen, mussten leider durch ein graues Rechteck ersetzt werden. Sie sind in den jeweils angegebenen Publikationen nachzusehen.

Die Grafik von IRMOF-1 stammt von Tony Boehle und wurde von ihm für gemeinfrei erklärt. Sie ist in voller Auflösung unter http://commons.wikimedia.org/wiki/File:IRMOF-1_wiki.png erhältlich. Jene von MOF-210 stammt von <http://www.sciencemag.org/content/329/5990/424.full> und wurde zur Verwendung für die Lehre freigegeben. Wir gehen davon aus, dass die Reproduktion von Diagrammen zum Zweck die Messwerte zu diskutieren als Verwendung im Rahem des Zitatrechts gedeckt ist.

Die Autoren sind unter moritz.klammler@gmail.com erreichbar.

1 Einleitung

2 Eigenschaften

3 Synthese

4 (Mögliche) Anwendungen

Was sind MOFs?

- Ein-, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke
- Aufgebaut aus Metallzentren und organischen Linkern
- Begriff üblicherweise verwendet für dreidimensionale, poröse, kristalline Netzwerke

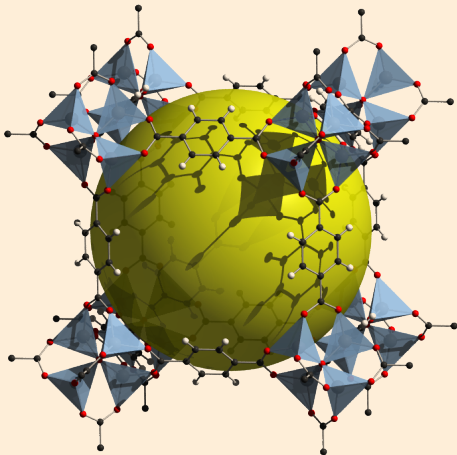
Nomenklatur

- Stoffabkürzungen verschieden deklariert je nach Arbeitsgruppe
- MOF (metal-organic framework)
- HKUST (Hong Kong University of Science and Technology)
- Durchnummerierung nach Zeitpunkt der Entdeckung

Modularer Aufbau

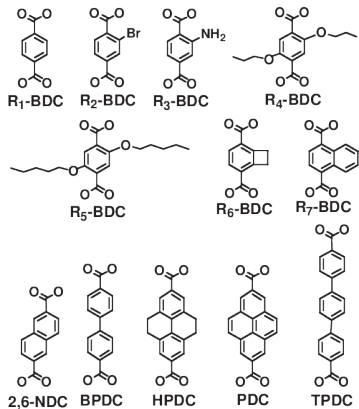
MOF-5

- Metallzentren, hier $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ werden mit organischen Linkern zu SBUs (secondary building units) verknüpft
- SBUs bilden durch Verknüpfung untereinander das 3-dimensionale Netzwerk



Porenfunktionalität und -größe

- Einstellbar durch Wahl des Linkers



Yaghi, O. M. u. a. *Science* 2002, 295, 469–472

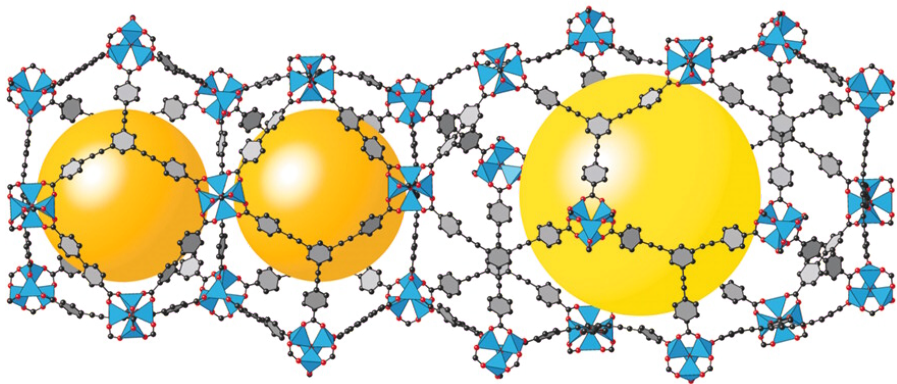
Interpenetration

- Einlagerung von SBUs in die Poren
- \Rightarrow Durchdringung der Netze
- Verringerung des Porenvolumens



Tranchemontagne, D. J. u. a. *Tetrahedron* 2008, 64, 8553–8557

Größere Poren über multifunktionelle Linker (MOF-210)



1 Einleitung

2 Eigenschaften

- Dichte
- Adsorptionsfähigkeit
- Phasenstabilität
- Kristallographische Eigenschaften

3 Synthese

4 (Mögliche) Anwendungen

Dichte

- Sehr niedrig aufgrund der Hohlräume
- IRMOF-16 mit 0.21 g cm^{-3} (Yaghi u. a., 2002)
- Niedrigste bekannte Dichte für Kristall
- Porendurchmesser 2.88 nm

Yaghi, O. M. u. a. *Science* **2002**, 295, 469–472

Porosität

IUPAC Definition

- < 2 nm Mikroporen
- 2 nm ... 50 nm Mesoporen
- > 50 nm Makroporen

Bsp. IRMOF-6:

- fixed diameter = 1.86 nm
- free diameter = 0.93 nm

Vergleiche:

- H_2 0.293 nm
- CH_4 0.382 nm

IUPAC in Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"), McNaught, A. D., Wilkinson, A., Hrsg., 2.3; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997

Spezifische Oberfläche / spezifisches Volumen

Größe

per mass.

per vol.

$v_{\text{ads.}}$

$V_{\text{ads.}}/m$

$V_{\text{ads.}}/V_{\text{tot.}}$

$a_{\text{ads.}}$

$A_{\text{ads.}}/m$

$A_{\text{ads.}}/V_{\text{tot.}}$

Messung von

- m Wägung
- $V_{\text{tot.}}$ pyknometrisch mit He
- $A_{\text{ads.}}, V_{\text{ads.}}$ N_2 Adsorption

Adsorptionsisothermen

Langmuir

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

BET

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

t-Plot

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

Kapillarkondensation

Kelvin Gleichung

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

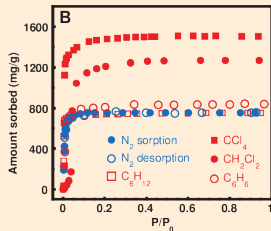
CCl_4 in IRMOF-6 @ RT

$$d \approx 1.86 \text{ nm}$$

$$\gamma = 0.0269 \text{ N m}^{-1}$$

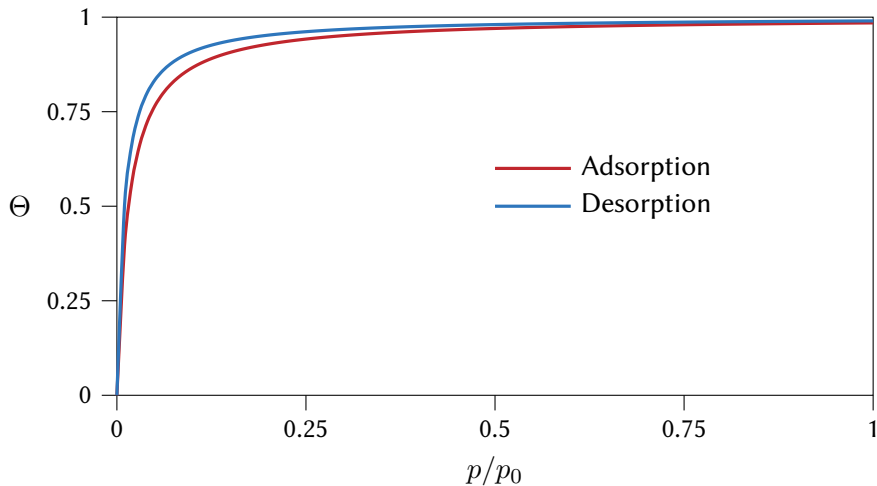
$$V_m = 9.69 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$p/p_0 \approx 0.1$$

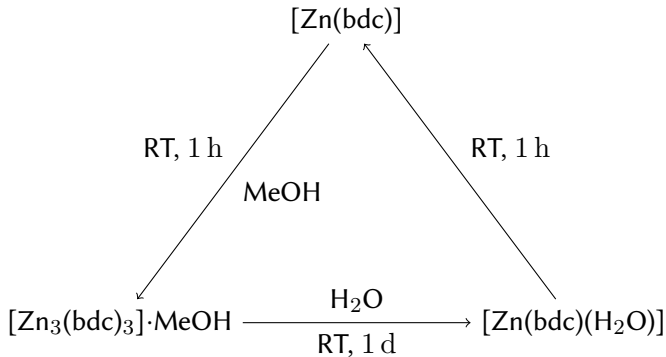


Yaghi, O. M. u. a. *Science* 2002, 295, 469–472

Adsorptions- / Desorptions Hysteresis



Phasenstabilität

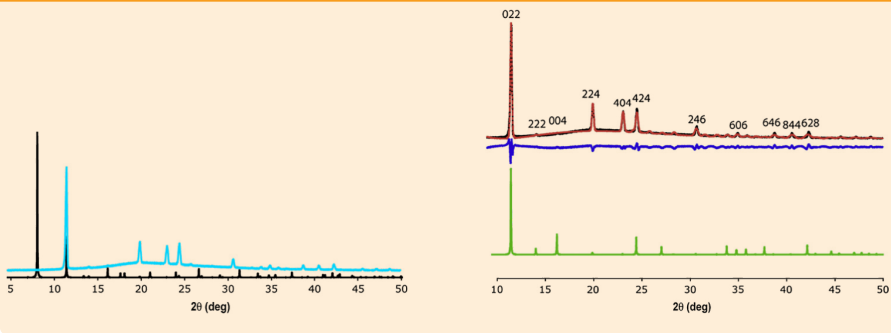


Edgar, M. u. a. *Chemistry – A European Journal* 2001, 7, 5168–5175

Kristallographische Eigenschaften / PXRD

- 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.

PXRD IRMOF-0



Tranchemontagne, D. J. u. a. *Tetrahedron* 2008, 64, 8553–8557

1 Einleitung

2 Eigenschaften

3 Synthese

- Synthese von MOF-5
- Control SBU Approach (CSA)
- Alternative Synthesemöglichkeiten
- Postsynthetische Modifikationen

4 (Mögliche) Anwendungen

Synthese

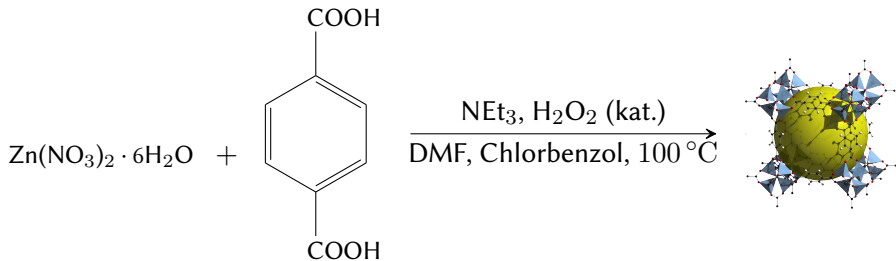
Ziele der Synthese

- kristallines Produkt
- nur ein Gitter

Lösungsansätze

- Labile Metall-Ligand-Bindung
- Verwendung von starren Linkern

Synthese von MOF-5



- Ersetzung der DMF-Moleküle durch Chloroform
- Vollständige Entfernung des Chloroforms durch Vakuumdestillation

Control SBU Approach (CSA)



Enantiomere von $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$

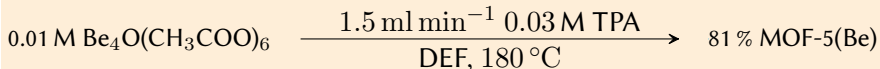
Hausdorf, S. u. a. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 10978–10981

Synthese von MOF-5 via CSA



TPA... Terephthalsäure

Synthese von MOF-5(Be) via CSA



- Optimierung für jede Synthese einzeln nötig

Alternative Synthesemöglichkeiten

- Mikrowellengeführte solvothermische Synthese
- Synthese bei RT

Postsynthetische Modifikationen

- kovalente Modifikation
 - Addition funktioneller Gruppen an den Linker
- koordinative kovalente Modifikationen
 - Modifikation des Metallzentrums
 - Metallierung von funktionellen Gruppen



Cohen, M. S.; Wang, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315–1329

1 Einleitung

2 Eigenschaften

3 Synthese

4 (Mögliche) Anwendungen

- Gasspeicher
- Katalyse
- Sensorik

Gasspeicher

- MOFs adsorbieren bis zu $70 \text{ mg g}^{-1} \text{ H}_2$
- $\approx 400 \text{ bar}$

Katalyse

- Reaktion in wohldefinierter Umgebung
- Verwendung chiraler Linker \Rightarrow Chiraler Katalysator
- Katalytisch aktive (Metall-)nanopartikel in den Poren

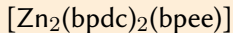
Sensorik

- Fluoreszierende Eigenschaften durch Metall-Linker-Kombination
- Fluoreszenzlöschung durch Gastatome
- Richtig gewählte Linker machen aus fluoreszierendem MOF Photosensor

Sprengstoffsensoren (Lan u. a., 2009)

2, 4-Dinitrotoluol (aus TNT)

2, 3-Dimethyl-2, 3-dinitrobutan (aus Plastiksprengstoff)






84 %-ige Fluoreszenzlöschung durch Sprengstoffdämpfe

Lan, A. u. a. *Angewandte Chemie International Edition* 2009, 48, 2334–2338

Zusammenfassung

- Modularer Aufbau (M-Zentren / O-Linker)
- Extreme Porosität und Dichte
- Potentiell vielfältige Anwendungsmöglichkeiten und maßgeschneiderte MOFs
- Noch weitere Forschung bis zur Marktreife

Literaturempfehlungen

-  **Metal-organic frameworks : applications from catalysis to gas storage;** Farrusseng, D., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011
-  Roque-Malherbe, R. M. A., **Adsorption and diffusion in nanoporous materials;** CRC Press: Boca Raton, 2007
-  Kitagawa, S. u. a. **Angewandte Chemie** 2004, 116, 2388–2430