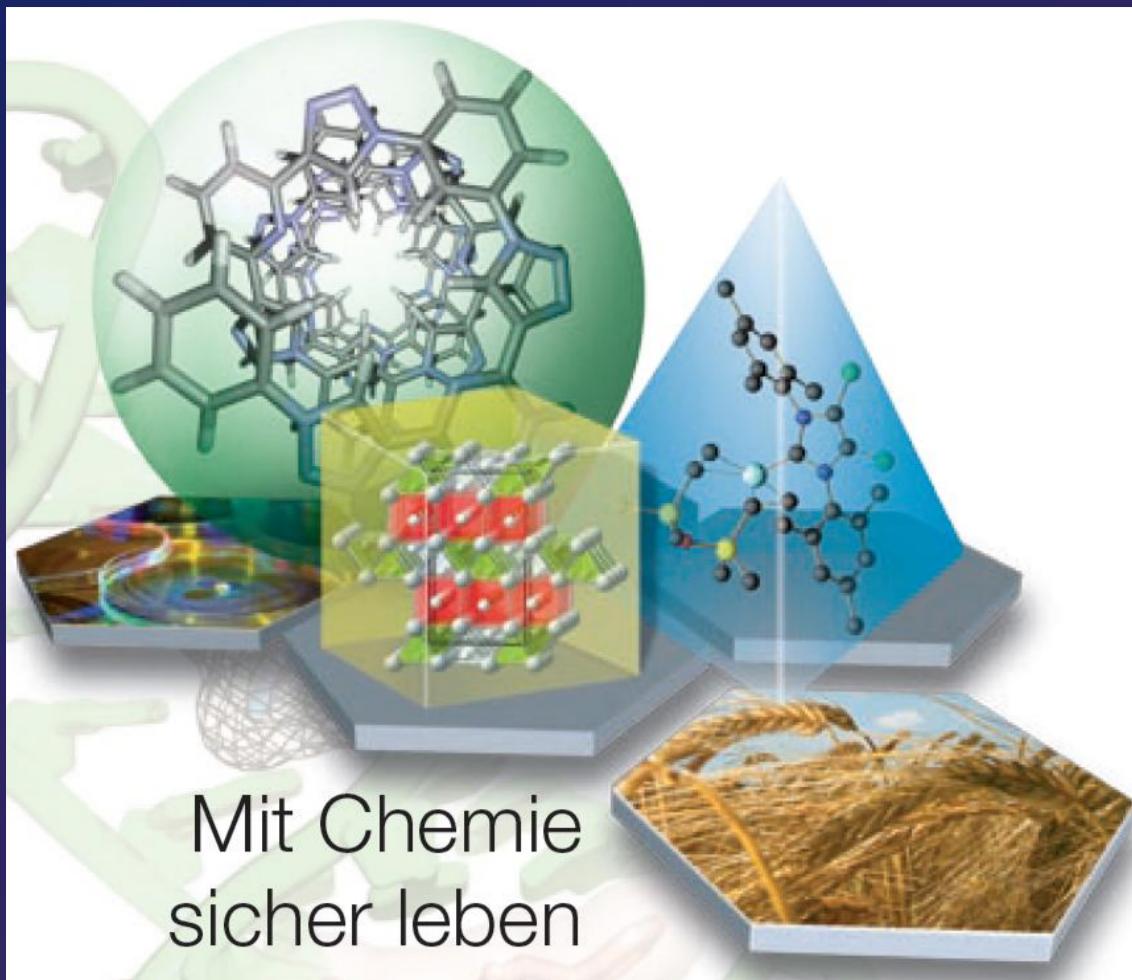


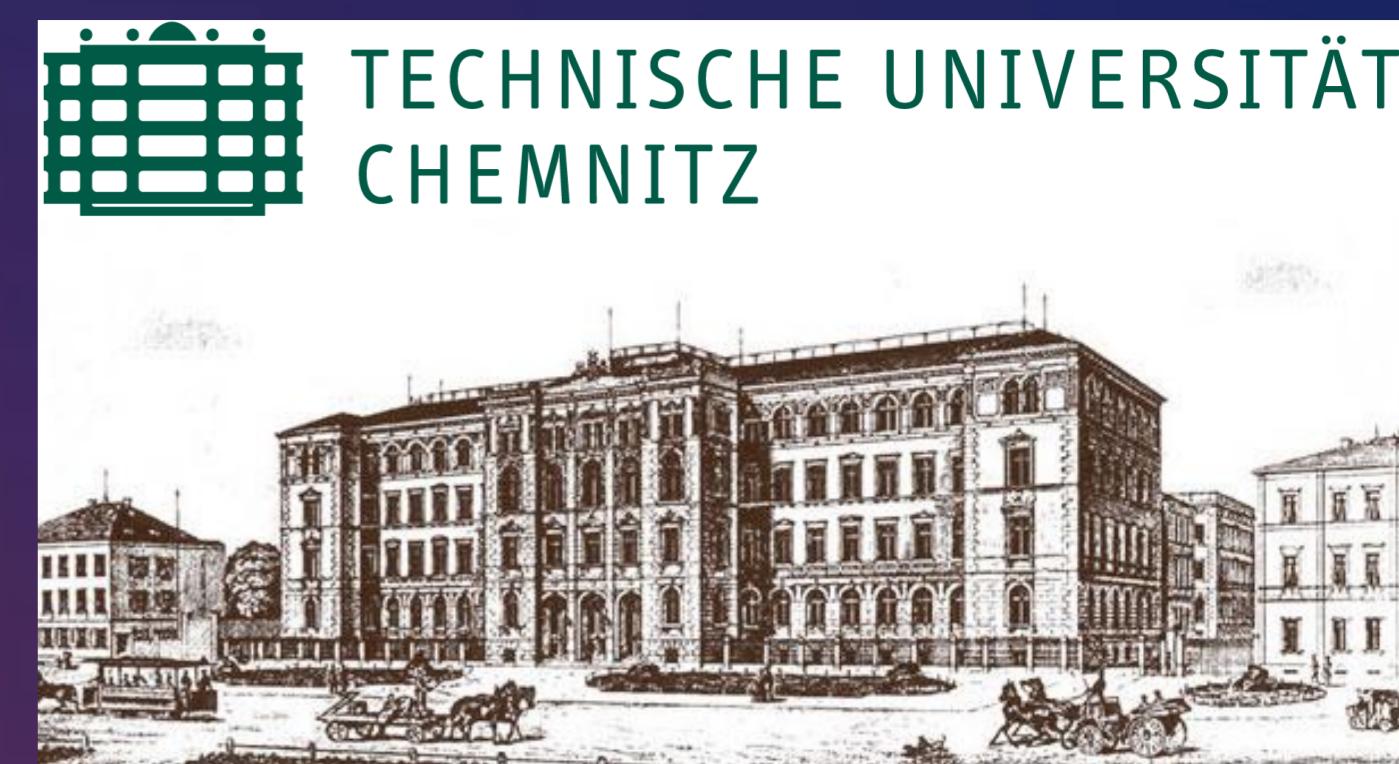
Evaluierung von Synthesemethoden für Metallorganische Gerüstverbindungen



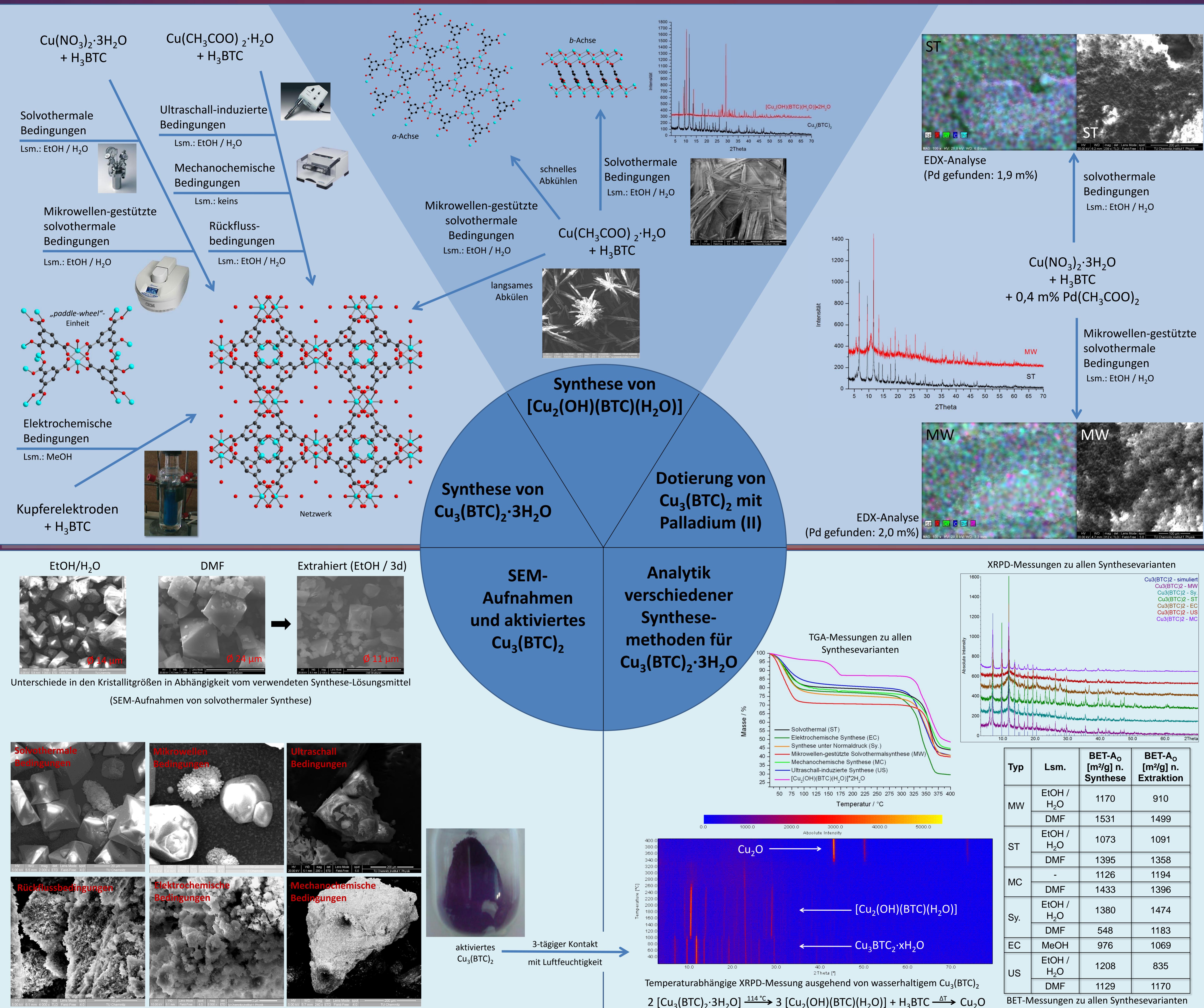
Schlesinger, M., Chemnitz/D, Polenz, I., Chemnitz/D, Dieblich, M., Chemnitz/D, Schulze, S., Chemnitz/D, Hietschold, M., Chemnitz/D, Mehring, M., Chemnitz/D*

Prof. Dr. Michael Mehring, Technische Universität Chemnitz, D-09107 Chemnitz

E-Mail: michael.mehring@chemie.tu-chemnitz.de
maik.schlesinger@chemie.tu-chemnitz.de



Metallorganische Gerüstverbindungen sind in den Fokus der Forschung gerückt, da sie auf Grund ihrer porösen Strukturen und ihres modularen Aufbaus eine Vielzahl an potentiellen Anwendungen zum Beispiel in der Katalyse eröffnen.^[1] Eine Verbindung, welche besonders wegen ihrer Stabilität aber auch wegen ihrer Anwendung als heterogener Katalysator beachtliches Interesse hervorgerufen hat, ist $[\text{Cu}_3(\text{Benzol-1,3,5-tricarboxylat})_2]$, so genanntes $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$.^[2,3] Das $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ zeichnet sich dadurch aus, dass Koordinationsstellen innerhalb der Kanäle durch Wasser besetzt sind, welches einfach durch Erhitzen von der charakteristischen „Paddle-Wheel“-Einheit $\text{Cu}_2(\text{COOR})_4$ entfernt werden kann. Das Netzwerk kollabiert dabei in der Regel nicht und es werden Koordinationsstellen und damit potentiell katalytische Zentren generiert. Bisher sind verschiedene Synthesemethoden für $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ berichtet worden, wie die Solvothermal- und die „Klassische“ Synthese;^[3-5] weiterhin sind elektrochemische Verfahren und gezieltes Wachstum an funktionalisierten „Self-Assembled Monolayers“ bekannt.^[1,6] Vor kurzem wurde auch über die mikrowellen-gestützte Solvothermal synthese, die mechanochemische und die Ultraschall-induzierte Synthese berichtet, die auch seit längerem im Fokus unserer Arbeiten stehen.^[7-10] $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ stellt eine geeignete Modellverbindung zur Evaluierung dieser Synthesemethoden für MOF-Katalysatoren dar und wir haben verschiedene dieser Synthesemethoden mit Blick auf Effizienz, Phasenreinheit und Stabilität bzw. Steuerung der inneren Oberflächen und Morphologie untersucht. Hier berichten wir über diesen Vergleich, sowie über die Dotierung mit Palladium(II) und die Reaktion von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ mit Wasser.



Schlussfolgerungen

- Solvothermal Synthesen ausgehend von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in Wasser/Ethanol oder $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ^[11] in Wasser ergeben dreidimensionales $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]$, wohingegen $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ mit Wasser/Ethanol oder DMF aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ erhalten wird.
- Untersuchungen zur Mikrowellen-gestützten Solvothermal synthese lieferten einige interessante Details: i) Diese Synthesevariante ermöglicht die Steuerung der Produktbildung in Abhängigkeit der Abkühlrate (schnelles Abkühlen: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ gegenüber langsamem Abkühlen: $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]$); ii) ausgehend von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kann Cu_3BTC_2 erhalten werden; iii) Gegenüber der solvothermalen Synthese wird keine Bildung von Cu_2O als Nebenprodukt beobachtet; iv) Abschließend bleibt festzuhalten, dass die mikrowellen-gestützte Solvothermal synthese die schnellste und komfortabelste Synthesemethode zur Darstellung von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ist.
- Die Elektrochemische Synthese von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ liefert die geringsten, die mikrowellen-gestützte Solvothermal synthese in DMF die größten BET-Oberflächen.
- Die Morphologie hängt entscheidend von der Synthesemethode ab, jedoch sind die BET-Oberflächen der verschiedenen $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -Proben untereinander vergleichbar, mit Ausnahme der Produkte, welche über die elektrochemische Synthese erhalten wurden. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich durch eine Verwendung von DMF als Syntheselösungsmittel größere Kristallite von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bilden.
- Die Reaktion von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ mit Wasser liefert $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]$.
- Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass eine Dotierung des $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -Systems mit Palladium möglich ist. Katalytische Untersuchungen stehen noch aus.

Literatur

- [1] U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt und J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626. [2] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen und I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148. [3] K. Schlüter, T. Kratzke und S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81. [4] P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde und S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8*, 293. [5] A. Poeppl, S. Kunz, D. Himsl und M. Hartmann, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2678. [6] E. Biemmi, C. Scherb und T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054. [7] Y.-K. Seo, G. Hundal, I. T. Jang, Y. K. Hwang, C.-H. Jun und J.-S. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 331. [8] A. Pichon und S. L. James, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1839. [9] Z.-Q. Li, L.-G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.-Y. Wu und X. Jiang, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 78. [10] M. Schlesinger, I. Polenz, M. Dieblich, S. Schulze, M. Hietschold und M. Mehring, *1st International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds*, Augsburg, **2008**. [11] J. Chen, T. Yu, Z. Chen, H. Xiao, G. Zhou, L. Wenig, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 590.