Lukasz Ponikiewski (Autor)

Synthesen, Strukturen und Reaktionsverhalten von Metallalkoxiden

https://cuvillier.de/de/shop/publications/1922

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

In den letzten Jahren sind anorganische Materialien mit Gerüststrukturen intensiv erforscht worden.[1-19] Dabei suchte man nach pörosen Materialien mit Kanälen und ähnlichen Strukturmerkmalen bzw. Festkörper mit katalytischen Eigenschaften und besonderen Sorptionseingenschaften. Die Strukturen dieser Architekturen mit unterschiedlicher Dimensionalität sind in vieler Hinsicht interressant. Das wichtigste Ziel ist derzeit das Design neuartiger Strukturen aus organischen und anorganischen Bausteinen mithilfe von erfolgversprechenden speziellen Synthesemethoden und Konzepten der supramolekularen Chemie. Das Design von Hybridstrukturen beruht auf der Koordination der funktionellen Gruppen der organischen Brückeneinheiten und dieses Design macht den Zugang zu „offenen“ Architekturen zusätzlich attraktiv.[20-47] Das Design und das Kristall-Engineering von funktionellen Festkörpern beruhen darauf, die Packung in den Kristallen zu kontrollieren, wobei die ganze Bandbreite der zwischenmolekularen Kräfte von kovalenten Wechselwirkungen bis hin zu schwachen Wasserstoffbrückenbindungen genutzt wird.[48] In Hinblick auf Porosität, einer angesichts der kommerziellen Bedeutung der Zeolithe besonderes wichtigen Eigenschaft, wird zunehmend deutlicher, dass auch nichtkovalente Wechselwirkungen räumlich gerichtet und genügend stark sein können, um Porosität zu erzielen. Der Aufbau von Koordinationspolymeren ist dabei von Interesse, weil Metallionen, deren Koordinationsgeometrie bekannt sind, mit starren, als Abstandshalter wirkenden organischen Liganden verschiedenster Art zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Strukturen zusammengesetzt werden können. Vor kurzem wurde über Diamant-artige,[49] Honigwaben-,[50] Gitter-,[51] Leiter-,[47, 52] Mauerwerk-,[52] und Oktaeder-Strukturen[47] berichtet, die tetraedrisch, trigonal oder oktaedrisch koordinierte, als Template wirkende Metallionen enthalten (z.B. Zn(II), Cd(II), Ag(I), Cu(I)).

In diesem Zusammenhang sind Metallcarboxylate besonders interessant. Sie bilden einerseits offene Gerüststrukturen, andererseits kann die Carboxylatfunktion auch anorganische Gruppen verbrücken. Die Vielfalt möglicher Strukturen kann noch vergrößert werden, indem man Carboxylatliganden mit Phosphat- oder Arsenat-Bausteinen in Hybridstrukturen kombiniert. Neuartige Carboxylat-Architekturen ergeben sich,

wenn man die Reaktanten oder die Synthesebedingungen variiert oder bei Reaktionen unter Hydro-/Solvothermalbedingungen Additive wie organische Amine zugibt. Unter Hydrothermalbedingungen kristallisieren auch einfache Metallcarboxylate wie Formiate und Acetate in ungewöhnlichen Strukturen aus.[20, 21, 53-57]

1.2 Monocarboxylate

Zwar gibt es nur wenige systematische Untersuchungen zu offenen Monocarboxylat-Gerüststrukturen, doch bilden einige Metallmonocarboxylate zusammen mit anderen Liganden ausgedehnte Gitter unterschiedlicher Dimensionalität.[53, 55, 56, 58] So liegen in Kupferformiat-tetrahydrat zweidimensionale Kupferformiat-Schichten vor,[59] die durch Wassermoleküle getrennt sind. Bismutformiat hingegen bildet eine eindimensionale Kettenstruktur.[60] Monocarboxylate von Alkalimetallen liegen in mehreren polymorphen Modifikationen vor.[61] Die Metallacetate neigen zur Bildung von Dimeren.[62] Das klassische Beispiel hierfür ist Kupfer(II)-acetat.[63]

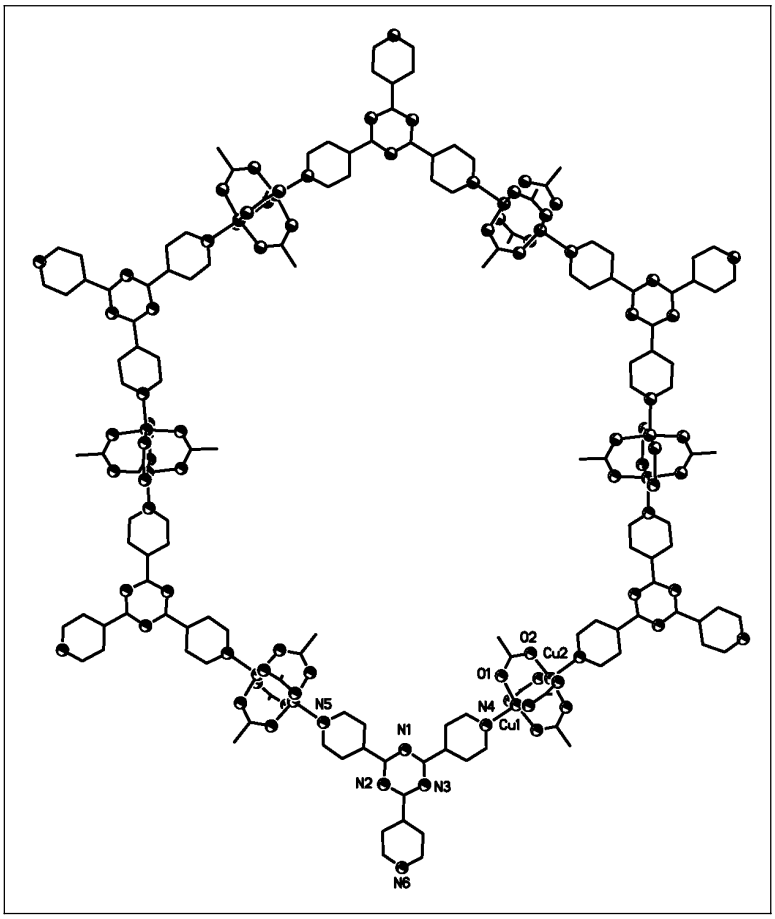


Abbildung 1.1 Der Schichten in $[\{Cu_2(O_2CMe)_4\}_3(tpt)_2]\cdot 2MeOH$ (tpt = 2,4,6-Tri(4-pyridyl-1,3,5-triazin)

Mithilfe von Acetatliganden bilden sich vielkernige anorganische Cluster mit neuartigen Strukturen und interessanten Eigenschaften. Sie stellen eine Brücke zwischen der Molekülchemie und der Festkörperchemie dar und helfen beim Verständnis von größenabhängigen physikalischen Eigenschaften.[64-67] Die Herstellung neuer nanoskopischer Verbindungen mit diesen Clustern gelingt mit Hydroxo-, Oxo- und der Carboxylatliganden. Dabei lagern sich die hydrophilen Gruppen in den Kern und die hydrophoben Gruppen in die Peripherie ein.[68, 69] Dabei zeigen sich manchmal interessante optische und magnetische Eigenschaften, die durch Austauschwechselwirkungen von f-Block-Metallatomen und d-Block-Metallatomen zustande kommen. Die Strukturen der meisten Metallmonocarboxylate werden normalerweise durch ausgedehnte Wasserstoffbrückennetze stabilisiert.[63, 70, 71] Verschiedene Carboxylat-Strukturmotive erwiesen sich als vorteilhaft für das Design neuer Festkörper mit offenen Strukturen.[72]

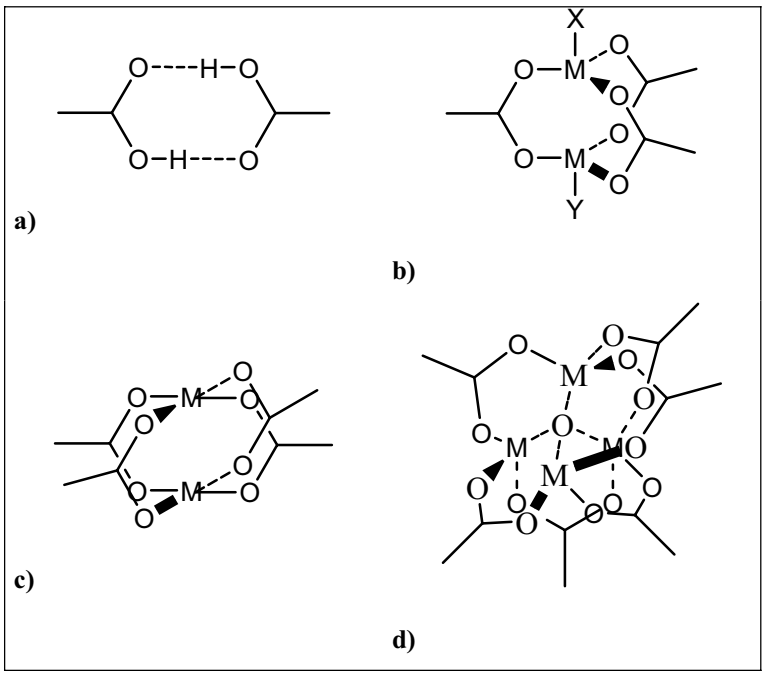


Abbildung 1.2 Typische Koordination für Monocarboxylate: a) zweifach linear verknüpften Dimer von Carbonsäuren, b) trigonal pyramidal, c) quadratisch planar, d) oktaedrisch

Das einfachste Strukturmotiv ist das über Wasserstoffbrücken verknüpfte Dimer (a).[73] Ersetzt man die Protonen in diesem Dimer durch eine Dimetalladiacetat- oder Dimetallacetat-Einheit (b) bzw. (c) oder eine andere anorganische Verbindungseinheit (d), so erhält man Bausteine, die sich leichter zu dreidimensionalen supramolekularen Netzwerken zusammenlagern können.

1.3 Dicarboxylate

Die größere konformationelle Flexibilität aliphatischer Dicarboxylate zeigt sich in den verschiedenen Verknüpfungsarten, die zur Entstehung von neuartigen Gerüsten führen. Aliphatische Carboxylate sind durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

a) ein- oder zweizähnige Koordination;
b) cis-cis-, trans-trans- oder cis-trans-Orientierung;
c) Verknüpfung über dreifach koordinierte Sauerstoffatome;
d) Stapelung von Metall-Sauerstoff-Schichten oder -Netzen;

Als Carboxylatbrücke kann man Dicarboxylatanionen benutzen. Bis heute sind mit diesen Ionen eine große Anzahl von Verbindungen hergestellt und charakterisiert worden.[74-89] In einigen dieser Dicarboxylate sind Metall-Sauerstoff-Dimere (0D), -Ketten (1D) oder -Schichten (2D) durch Dicarboxylationen miteinander verbunden oder gestapelt, sodass sich Gerüste höherer Dimensionalität bilden.[90]

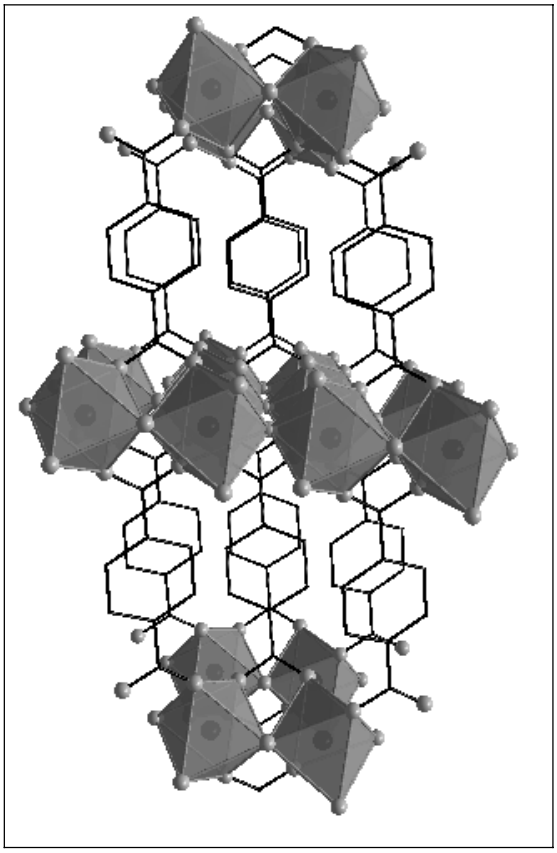


Abbildung 1.3 Die dreidimensionale Struktur von $[Cr^{(III)}(OH)(O_2CC_6H_4CO_2)]$ in welchen die Verbrückung über $(OOCC_6H_4COO)^{2-}$-Ligand beobachten werden kann

In diesem Fall sind die Chromatome über den Benzodicarboxylat-Rest (bdc) $(OOCC_6H_4COO)^{2-}$ gebunden.[91] Sehr oft sind die Metallatome über den Ligand gebunden und das kann man zum Beispiel in der Kette von $Tb(bdc)NO_3 \cdot 2DMF$ beobachten.[92]

1.4 Pörose Hybridarchitekturen

Der Herstellung neuer mikroporöser Strukturen mit metallo-organischen Gerüsten gilt gegenwärtig ein großes Interesse. Mit Hilfe verschiedener Strategien konnten beträchtliche Erfolge erzielt werden. Einige der so erhaltenen Materialien haben nicht nur offene Gerüste, sondern auch interessante physikalische und chemische Eigenschaften, die sie von ihren rein anorganischen Gegenstücken abheben.[26, 28-30, 93] Themenhefte von Zeitschriften, die sich mit dem Design von nanoporösen Hybridfestkörpern auseinandersetzen, zeugen von dem schnellen Fortschritt auf diesem Gebiet. Eine Strategie zur Synthese von Hybridfestkörpern geht von geeigneten anorganischen Bausteinen und starren organischen Verbrückungseinheiten aus. Carboxylat-Linker können nicht nur auf verschiedene Arten verbrücken und die sekundären Baugruppen generieren, sondern sie reagieren auch empfindlich auf die chemische Umgebung und ermöglichen es so, Einfluss auf die Wertigkeit des vorliegenden Anions zunehmen.

Dieses „Top-Down“-Design hat sich kürzlich beim Aufbau periodischer Gerüste aus wohldefinierten molekularen Baugruppen durch Copolymerisation mit organischen Linkern in polaren Lösungsmitteln unter milden Bedingungen bewährt.[92, 94-102] So erhält man keine supramolekularen Aggregate, sondern stabile poröse Strukturen. Abbildung 1.4 veranschaulicht diese Strategie für die Herstellung von metallo-organischen Gerüststrukturen (Metal Organic Frameworks, MOF).[94, 103]

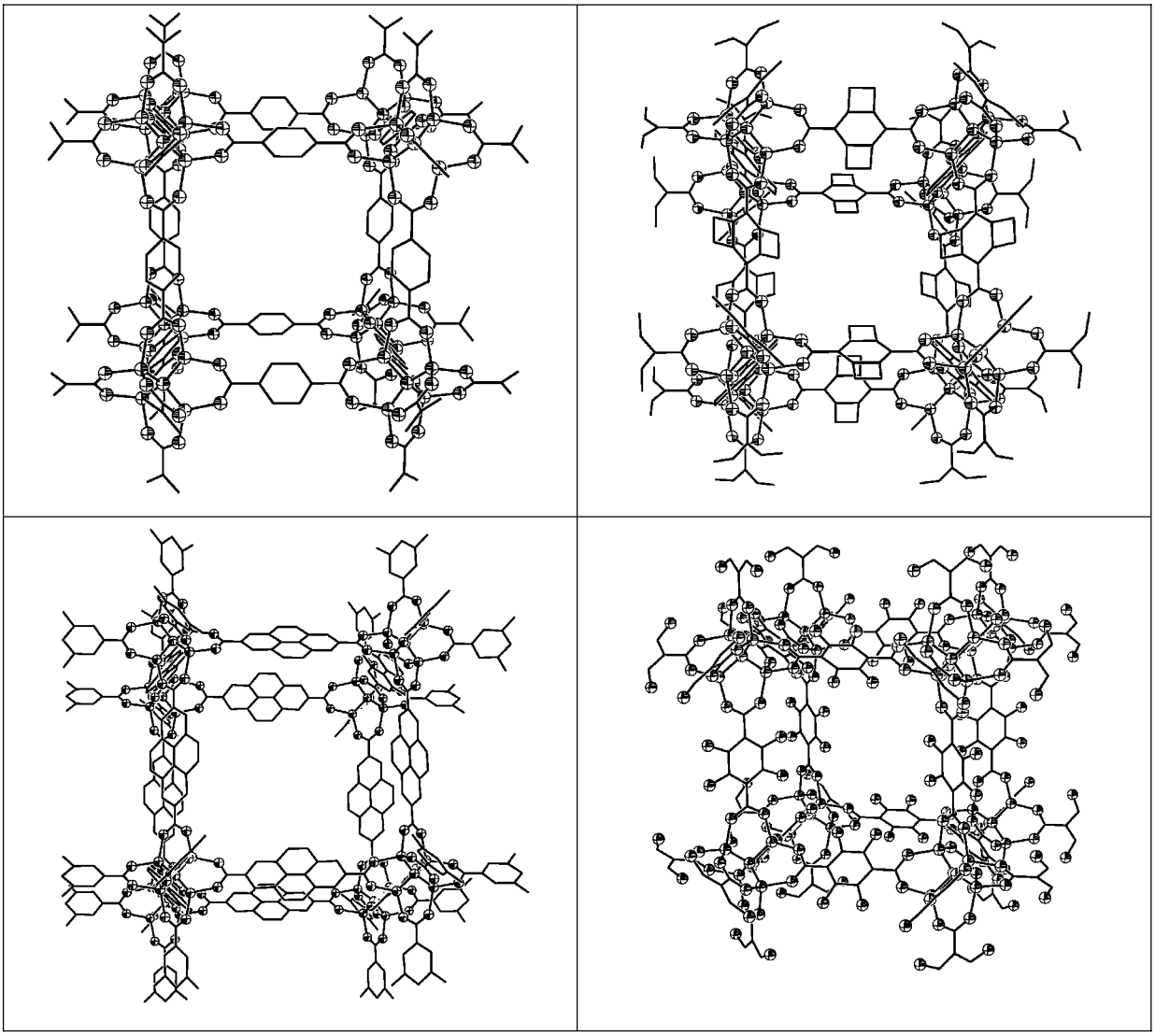


Abbildung 1.4 Metall-organische offene Strukturen

Eine weitere Strategie besteht im Aufbau von anorganisch-organischen Architekturen unter den Synthesebedingungen für die entsprechenden anorganischen Gerüste. Setzt man hierbei lange Brückeneinheiten ein, so erhält man Strukturen mit großen Hohlräumen. Bei Gerüsten mit langkettigen Verbrückungseinheiten kommt es häufig zu Verzahnung (maximale Verschiebung der Gerüste) oder Verflechtung (minimale Verschiebung vernetzter Gerüste). In einigen Synthesen von offenen Strukturen konnte man als Folge abgestimmter sterischer Faktoren und durch Lösungsmitteleinschluss gezielt eine Verzahnung verhindern. Diese Festkörper mit offenem Gerüst sind thermisch bemerkenswert stabil und zeigen ein interessantes Adsorptionsverhalten.[104, 105]

1.5 Anwendungen des Carboxylverbindungen

Das herausragende Konzepte des retikulären Desingns[94] bei der Synthese Metall-organischer Netzwerke ermöglicht die Entwicklung von maßgeschneiderten kristallinen Festkörpern mit periodisch angeordneten Poren im Nanometerbereich. Weiterführenden Perspektiven ergeben sich aus der Möglichkeit, die Verknüpfung von Metallzentren durch organische Liganden zu nutzen, sowie aus den möglichen Anwendungen dieser „maßgeschneiderten“ nanopörosen Wirtmaterialen in der Gasadsorption, Stofftrennung, Gasspeicherung und heterogenen Katalyse.[106-110] In allen Untersuchungen zur Gasabsorption wird ein Selbstdiffusionskoeffizient gemessen:

$$D = r^2(\Delta)/(6\Delta)$$

$\{r^2(\Delta)\}$ ist die mittlere quadratische Verschiebung und Δ ist die Zeit zwischen den Paaren der gepulsten Feldgradienten (Δ wird dabei als Beobachtungs- oder Diffusionszeit bezeichnet).[111] Aus porösen Materialien muss das eingesetzte Lösungsmittel wieder abgetrennt werden können (was oft schwierig ist) damit spezifische Gastmoleküle in den Porenraum gelangen können. Die einzigartige Kombination aus hoher Porosität, großer Oberfläche und periodischer Porenanordnung könnte zu interessanten Anwendungen in der industriellen Verfahrenstechnik und der Gasspeicherung führen.
Im Vergleich zu Metalloxiden, Zeolithen, Aktivkohle, Harzen und anderen porösen Materialen sollte durch die hohe Beweglichkeit der Netzwerk-Strukturen ein schneller Austausch mit der umgebenden Gasphase zu schnelleren Prozessabläufen und geringerem Energieverbrauch beitragen.
Die zweite Anwendung gründet sich auf magnetischen Eigenschaften der Verbindungen. Molekulare magnetische Materialen sind interessant wegen ihrer möglichen Verwendung als molekulare Funktionseinheiten, z.B. als Schalter[112] und Informationsspeicher.[113]
Die magnetische Verbindungen teilen sich auf in sogenannte SMMs (Single Molecule Magnet) und SCM (Single Chain Magnet). SMMs enthalten zwischen vier bis dreißig paramagnetische Ionen. Die Ionen sind meistens durch organische Liganden wie z.B. Oxalate, Hydroxalate, Halogenide oder Carboxylgruppen gebunden. In Abbildung 1.5 ist ein Beispiel eines SMM dargestellt.[114]

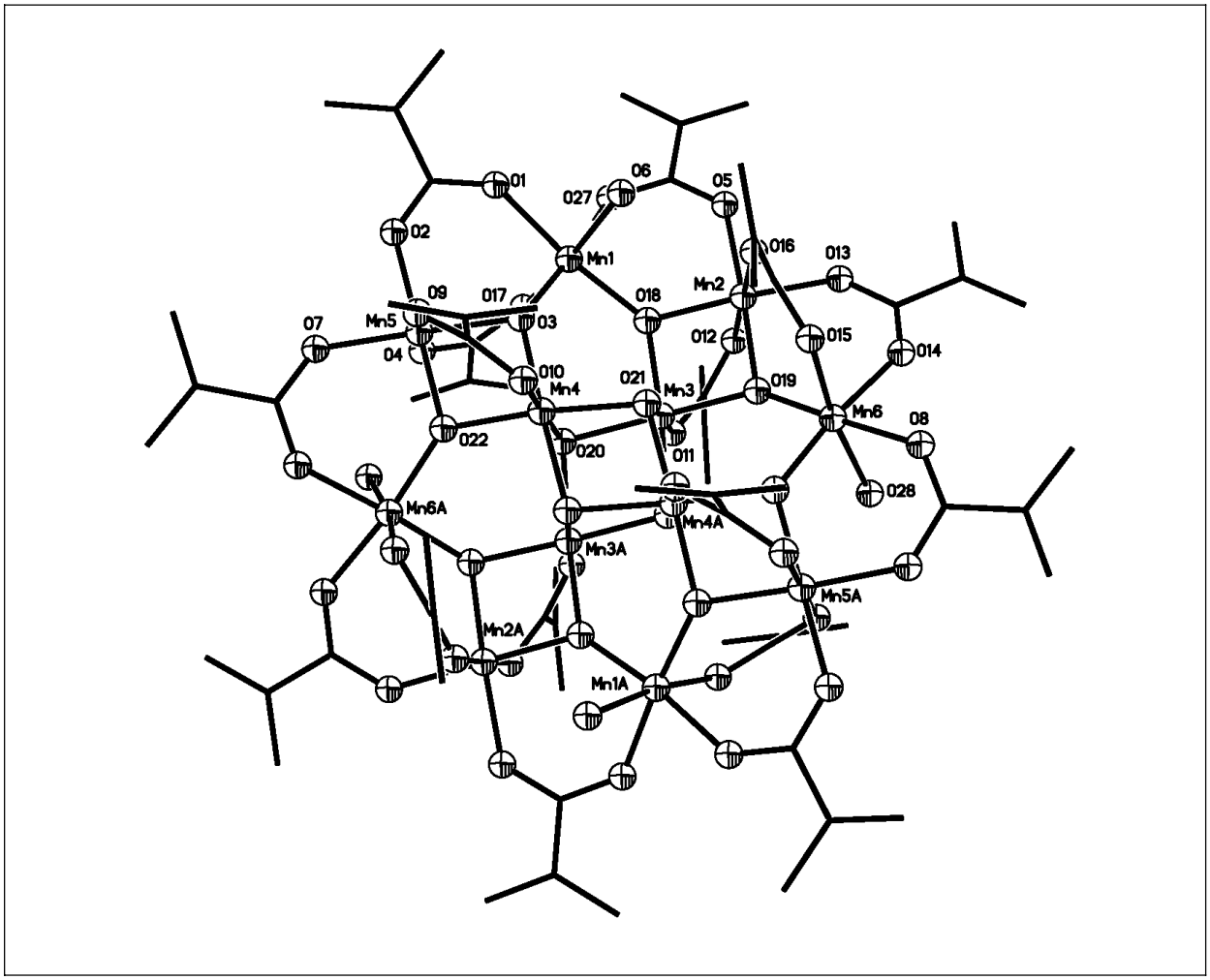


Abbildung 1.5 Molekülstruktur von $[Mn_2O_{12}\{CH_2C(CH_3)COO\}_{16}(H_2O)_4]$

Auf dem Weg zu neuen molekularen magnetischen Materialen wurden eine Reihe von Kettenverbindungen (Sigle Chain Magnets – SCMs) hergestellt, die einen magnetischen Grundzustand haben, der auf der Wechselwirkung zweier Metallionen mit ungleichem Spin basiert, die über organische Liganden wie Oxolato-,[115] Carboxylato-,[116] oder Cyanogruppen[117] verbrückt sind. Kettenverbindungen dieses Typs sind als Modelle für das Verständnis der Beziehung zwischen molekularer Struktur und magnetischen Eigenschaften wichtig. Das Konzept des Entwurfs molekularer Magnete auf der Basis von Verbindungen mit ferromagnetischen Ketten ist wegen der schwachen Wechselwirkungen innerhalb des Kristallgitters nicht uneingeschränkt anwendbar. Darum ist es sowohl vom praktischen als auch theoretischen Gesichtpunkt aus wichtig, ein-, zwei- oder dreidimensionale Heterobimetallverbindung mit magnetischer Ordnung durch kovalente Verknüpfung der magnetischen Zentren zu erzeugen.[118] In Abbildung 1.6 ist ein Beispiel dargestellt.[119]

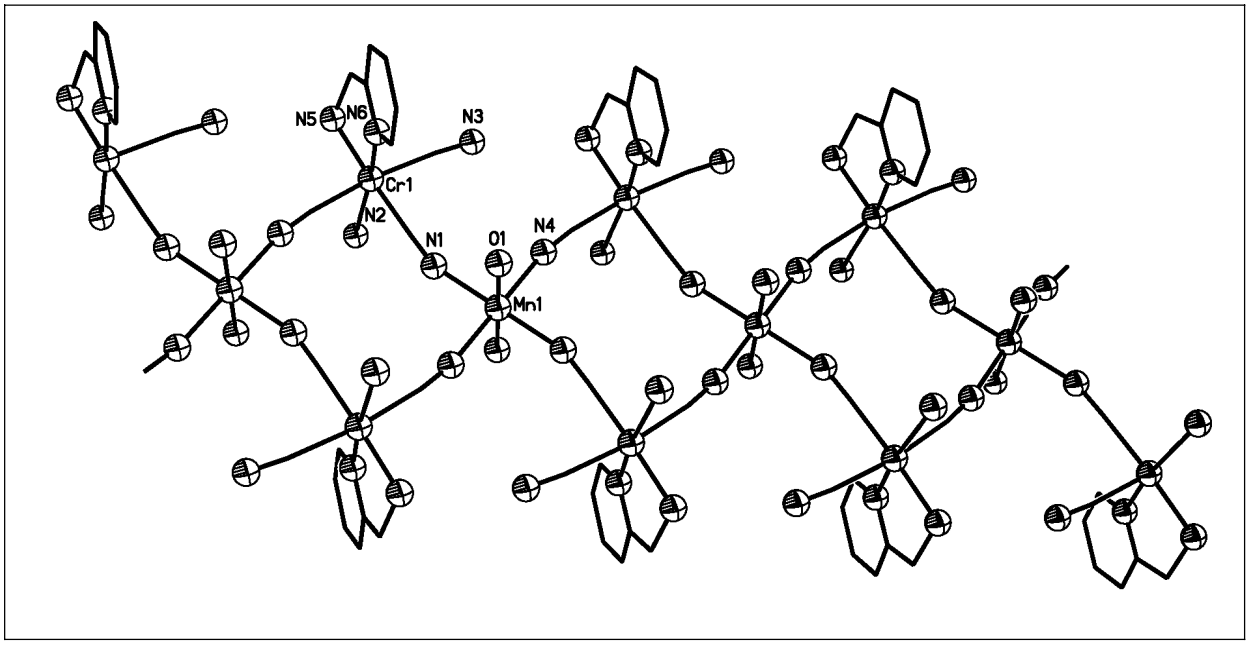


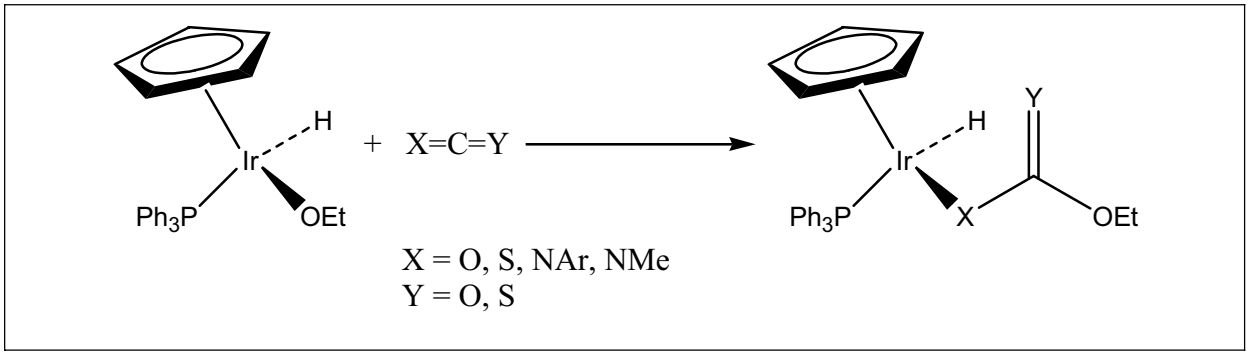
Abbildung 1.6 Molekülstruktur von $\{[Cr(ampy)(CN)_4]_2Mn(H_2O)_2\}\cdot 6H_2O$ (ampy = 2-Amino-Methyl-Pyridin)

1.6 Metallalkoxide

Die Verbindungsklasse der Metallalkoxide, ist intensiv untersucht worden (z.B., Synthesemethoden, Reaktionen, technische Anwendungen).[120] Während man sich in den 80er Jahren vornehmlich mit der Synthese und Charakterisierung beschäftigt hat, untersuchte man in letzter Zeit intensiv die Verwendung von Alkoxiden in Sol-Gel Prozessen und als Edukte für keramische Materialien.[121, 122] Dabei macht man sich verschiedene Eigenschaften zunutzen.

a) Nukleophile Eigenschaften

Reaktionen von Alkoxiden mit z.B. CO_2, CS_2, RNCO ergeben Metallcarboxy-, Metalloxanthate- und Metallamidoverbindungen (Schema 1.1).[123, 124]



Schema 1.1 Reaktivität von Alkoxyverbindungen