

Systemchemie an Grenzflächen

Lars Heinke, Hartmut Gliemann, Christof Wöll

Beschichtungen mit metallorganischen Käfigverbindungen funktionalisieren Oberflächen.

Diese porösen Hybridmaterialien lassen sich nach einem Baukastenprinzip herstellen und in ihren Eigenschaften vielfältig variieren.

◆ Supramolekulare Konzepte dienen schon seit längerer Zeit dazu, hierarchisch strukturierte, hochfunktionelle Grenzflächen herzustellen.¹⁾ Verschiedene Forschergruppen haben zweidimensionale Übergitter aus planaren organischen Molekülen auf Metalloberflächen hergestellt und charakterisiert. Dabei verknüpfen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen oder ionische Bindungen die molekularen Bausteine. So entstehen planare Schichtgitter, die sich beispielsweise zur Herstellung katalytisch aktiver Oberflächen eignen. Die Überstrukturen entstehen nach Aufbringen der Edukte – entweder aus der Gasphase¹⁾ oder aus der Lösung²⁾ – durch Selbstorganisation und zeichnen sich durch einen hohen Grad an Ordnung und Flexibilität aus.

Eine Erweiterung in die dritte Dimension steigert die Funktionalität im Vergleich zu solchen zweidimensionalen supramolekularen

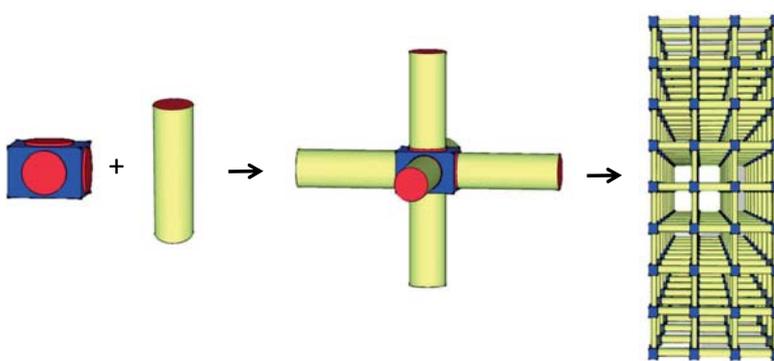


Abb. 1. MOF-Schema. Organische Linker (gelb) reagieren mit den Metallkomplexen (blau), sodass zunächst Gerüsteinheiten und dann große, ausgedehnte Kristallgerüste entstehen.

Strukturen noch einmal erheblich. Dreidimensionale, hochporöse und kristalline Gerüstverbindungen – metal-organic frameworks (MOFs) oder porous coordination polymers (PCPs) genannt – auf Oberflächen zu verankern, bietet somit viele Anwendungen.

Die dreidimensionalen hybriden Gerüststrukturen bestehen aus mindestens zwei Komponenten: Kupplungen und Streben, im einfachsten Fall jeweils aus Metallionen und bi- oder trifunktionellen organischen Molekülen (Abbildung 1). Aus den vielen potenziellen Komponenten ergibt sich eine fast unüberschaubar große Zahl möglicher Strukturen mit unterschiedlichen Eigenschaften – mehr als 3000 MOFs sind bereits bekannt.

Diese hochporösen organisch-anorganischen Materialien sind kristallin und temperaturstabil bis mindestens 200 °C. Nach der Syn-

these eventuell noch eingebettete Lösungsmittelmoleküle lassen sich durch Heizen im Vakuum oder Inertgas oder durch Einlegen in überkritisches CO₂ entfernen (Aktivierung). Zunächst ging es bei der Entwicklung der MOF-Materialklasse vor allem darum, Wasserstoff und kleine Moleküle wie CO₂ und CH₄ zu speichern.³⁾ Jüngere Arbeiten zeigen aber zunehmend, dass diese Gerüststrukturen sich wegen ihres flexiblen Aufbaus für viele weitere Anwendungen eignen. Erst kürzlich gelang der Nachweis, dass mit entsprechenden organischen Streben Porengrößen von 10 nm Durchmesser entstehen. Dieser Bereich eignet sich zum Einlagern und Speichern von größeren Biomolekülen, pharmazeutischen Wirkstoffen und sogar Proteinen; auch die periodische Anordnung von katalytisch aktiven Nanopartikeln ist möglich.⁴⁾

◆ QUERGELESEN

- » Festkörperoberflächen lassen sich mit dünnen Filmen aus metallorganischen Gerüstverbindungen beschichten.
- » Epitaktische Verfahren ermöglichen es, hochkomplexe multifunktionelle SURMOF-Schichten mit Kompositionsgradienten herzustellen.
- » Besonders in der Sensorik und der Elektrochemie ergeben sich Anwendungen.

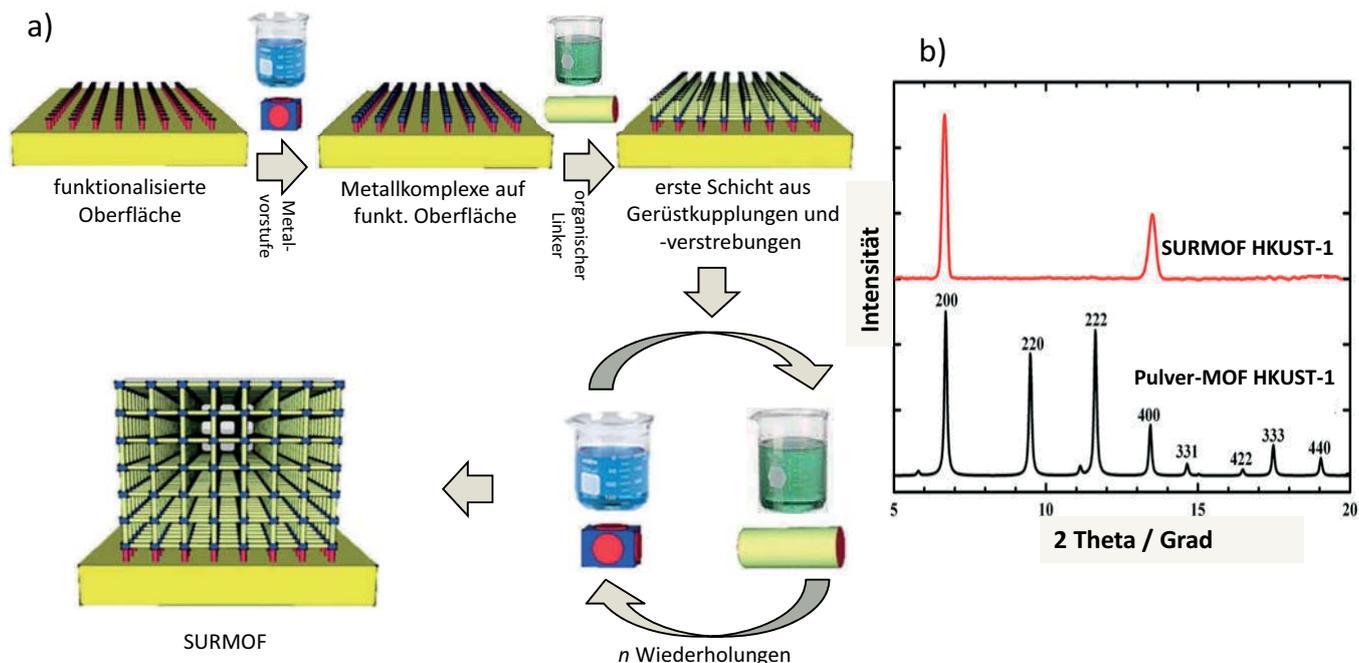


Abb. 2. Lage-für-Lage-Aufbau der Gerüstverbindung. a) Die funktionalisierte Oberfläche wird in die Lösung der Metallkomplexe getaucht, sodass sich Metallkomplexe auf der Oberfläche orientiert anlagern. Anschließend wird diese Oberfläche in die Lösung der organischen Linker getaucht, wo die Gerüstverbreitungen an die Gerüstkupplung anbinden. Das abwechselnde Eintauchen in die beiden verschiedenen Lösungen wird viele Male wiederholt, sodass sich aus den Kupplungen und Verbreitungen das molekulare Gerüst aufbaut. b) Im Röntgenbeugungsmuster ist zu sehen, dass im Vergleich zum Pulvermaterial (unten) im SURMOF (oben) nur bestimmte Reflexe auftreten; das heißt, der SURMOF wächst mit nur einer Kristallorientierung.²³⁾

MOFs auf Oberflächen

◆ Der Oberflächenchemie bietet die Beschichtung von Substraten einige Einsatzmöglichkeiten. Forscher haben das Potenzial dieser neuartigen Materialien für die Grenzflächen-Systemchemie³⁾ früh erkannt.⁶⁾ In ersten Studien wurden solvothermal hergestellte MOFs in partikulärer Form auf Substrate aufgebracht. Obwohl diese polykristallinen Beschichtungen relativ ungeordnet und rau sind, fanden sich bereits Anwendungen, beispielsweise in der Sensortechnik. So verändert die Einlagerung von Molekülen in eine partikuläre, substratgebundene MOF-Schicht den Brechungsindex und damit auch die Interferenzwellenlänge und die Farbe.⁷⁾ Allerdings nutzten diese Arbeiten noch nicht wirklich die Konzepte der supramolekularen Chemie, um Oberflächen zu funktionalisieren.

Eine neue Perspektive für den Einsatz von MOFs in der Oberflächenchemie eröffnete der Nach-

weis, dass sich Festkörperoberflächen auch über quasi-epitaktische Verfahren mit diesen Hybridmaterialien beschichten lassen.⁸⁾ In einem Lage-für-Lage-Verfahren entstehen so monolithische, hochgeordnete Schichten (Abbildung 2). Derartige oberflächenverankerte, kristalline und hochporöse MOF-Beschichtungen heißen surface anchored metal-organic frameworks (SURMOFs). Die strukturelle Qualität dieser Schichten geht deutlich über die der entsprechenden pulverförmigen Materialien hinaus, da es sich bei den SURMOFs um kristalline Schichten einer definierten und einheitlichen Orientierung und Dicke handelt (Abbildung 3, S. 118).

Außerdem ermöglicht dieses epitaktische Herstellungsverfahren eine Heteroepitaxie, bei der sich aus unterschiedlichen Typen von Kupplungen und Streben Überstrukturen bilden (Abbildung 4, S. 118). Damit sind beispielsweise Schichtstrukturen realisierbar, die Bereiche mit unterschiedlichen Funktionalisierungen enthalten

und auch Konzentrationsgradienten aufweisen. So können die oberen Lagen einer MOF-Beschichtung als Filter fungieren. Diese kontrollieren, welche Moleküle zu den unteren Schichten diffundieren und dort wirken, etwa indem sie mit verankerten Molekülen reagieren und dadurch Farbänderungen bewirken.

Die MOF-Schichten lassen sich auf verschiedenen Wegen aufbringen, etwa über Eintauch- oder Sprühverfahren.⁹⁾ Das erst kürzlich entwickelte Sprühverfahren ermöglicht es, einige μm dicke Schichten schnell herzustellen (Abbildung 3c, S. 118). Das Verfahren ist skalierbar und beschichtet so auch größere Flächen.

Vorteile oberflächenverankerter MOF-Schichten

◆ Gerüstverbindungen, die als dünne, hochgeordnete Schichten mit definierter Dicke auf Oberflächen fest verankert sind, bieten den Vorteil, dass sie sich mit den in den vergangenen Jahrzehnten

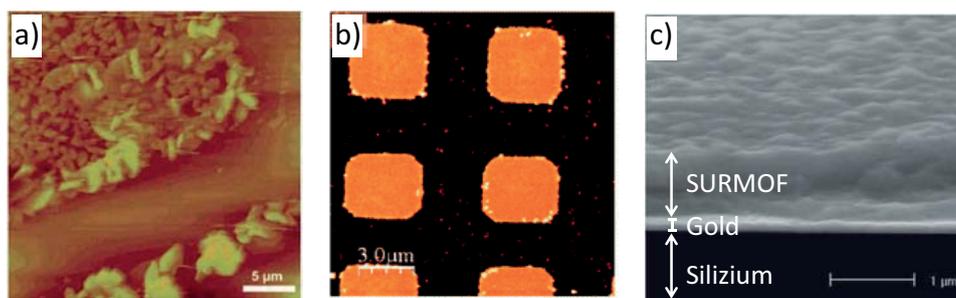


Abb. 3. Mikroskopieaufnahmen von dünnen MOF-Filmen. Rasterkraftmikroskopieaufnahmen auf lateral gemusterten Substraten von a) partikulärer MOF-5 und b) MOF HKUST-1, aufgebaut nach dem Lage-für-Lage-Verfahren. In beiden Fällen wachsen die MOF-Kristalle selektiv nur auf der COOH-funktionalisierten Goldoberfläche.²⁴⁾ c) Rasterelektronenmikroskopie von MOF HKUST-1 auf einem dünnen funktionalisierten Goldfilm auf Silizium, aufgebaut nach dem Lage-für-Lage-Verfahren.⁹⁾

entwickelten Techniken zur Oberflächencharakterisierung untersuchen lassen.¹⁰⁾ Elektrische Aufladungseffekte, die beispielsweise Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) für MOF-Pulvermaterialien behindern, treten bei SURMOFs nicht auf. So ist es möglich, Details der chemischen Zusammensetzung der deponierten SURMOF-Schichten wie Ladungszustände der eingebauten Metallionen oder Defekte zu untersuchen.¹¹⁾

Auf Quarzkristalle aufgebrachte Goldelektroden lassen sich direkt mit SURMOFs beschichten und detektieren so die Diffusion von Molekülen aus der gasförmigen oder flüssigen Phase in MOFs direkt

mit einer Quarzkristallmikrowaage. Aus dem zeitlichen Verlauf der Massenzunahme kann dann das Eindiffundieren von Molekülen aus der flüssigen oder Gasphase in den MOF quantifiziert werden.

Die Messergebnisse liefern dann quantitative Aussagen zum Diffusionsprozess und zu Eigenschaften – wie etwa dem Diffusionskoeffizienten.¹¹⁾ Bei pulverförmigen Volumen-MOF-Materialien erfordern derartige Untersuchungen relativ aufwendige und fortgeschrittene NMR-Methoden¹²⁾ oder mikroskopische Techniken.¹³⁾

Außerdem beeinflussen bei den polykristallinen Pulvern häufig die als Diffusionsbarrieren wirkenden Korngrenzen die Resultate. Bei den epitaktisch gewachsenen hochkris-

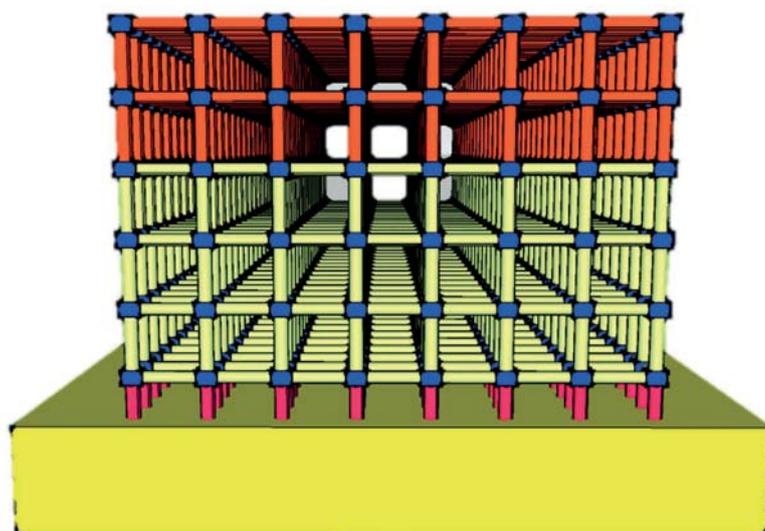


Abb. 4. MOF-auf-MOF. Das Aufwachsen einer Gerüstverbindung auf ein anderes Gerüst mit gleicher lateraler Gitterkonstante ermöglicht vielfältige, mehrschichtige Oberflächenfunktionalisierungen.

tallinen SURMOF-Schichten dagegen ist die Diffusion der Gastmoleküle in den Poren entlang der Oberflächennormalen barrierefrei. SURMOFs eignen sich daher auch als Modellsysteme, um Diffusionsvorgänge zu untersuchen, wie sie beim Be- und Entladen von MOF-Strukturen mit Molekülen, Clustern oder Nanopartikeln auftreten. Eine derart genaue Kenntnis der Diffusionsprozesse unterschiedlicher Moleküle hilft beispielsweise dabei, die Stofftrennung mit MOF-Membranen zu optimieren – ein Thema, das zurzeit großes Interesse findet.¹⁴⁾

Durch Variation der als Streben eingesetzten organischen Moleküle lässt sich die Wechselwirkung der Gerüststrukturen mit Gastmolekülen maßschneidern. Erst kürzlich wurde eine neue SURMOF-Serie etabliert, bei der sich der Porendurchmesser auf Werte bis zu 4 nm steigern lässt.¹⁵⁾ Dies erlaubt beispielsweise eine hohe Selektivität in Trennverfahren. Vor allem ist es auch möglich, chirale Streben zu verwenden.

In einen aus (1R,3S)-(+)-Camphersäure aufgebauten SURMOF lagerte sich bevorzugt das (2R,5R)-Enantiomer des 2,5-Hexandiols ein, während sich in die aus (1S,3R)-(-)-Camphersäure aufgebauten Schichten überwiegend das (2S,5S)-Enantiomer einlagerte.¹⁶⁾ Damit bieten chirale SURMOFs neue Möglichkeiten, Enantiomere zu trennen sowohl in der Gasphase als auch in Flüssigkeit. Dies eröffnet auch Perspektiven für einen Einsatz in der pharmazeutischen Industrie. Die für ein Enantiomerenpaar spezifische Trennleistung von auf QCM-Substraten aufgewachsenen, chiralen SURMOFs lässt sich in wenigen Minuten bestimmen; bei Pulvermaterialien ist der Messaufwand deutlich höher.

Mechanismus der MOF-Bildung

◆ Oberflächenanalytische Methoden geben auch Einblicke in den Mechanismus der MOF-Bildung;

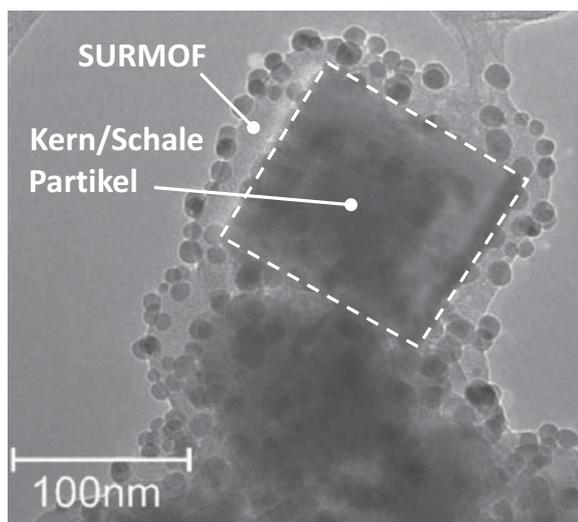


Abb. 5. Transmissionselektronenmikroskopie-Bild eines $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Kern-Schale-Nanopartikels, das mit insgesamt 40 Lagen des SURMOFs HKUST-1 beschichtet wurde.¹⁷⁾

das Verfolgen derartiger Nukleationsphänomene mit Volumenmethoden erfordert hingegen einen relativ hohen Aufwand. So lieferte die Oberflächenplasmonenspektroskopie (SPR) Hinweise über die Kinetik des selbstorganisierten Aufbaus der MOF-Strukturen aus den molekularen Untereinheiten.¹⁷⁾

Kürzlich stellten wir eine Variante des zur Herstellung der SURMOFs eingesetzten Flüssigphasen-Epitaxieverfahrens vor, das magnetische Nanopartikel mit hochporösen MOFs beschichtet.¹⁸⁾ So entstehen Kern-Schale-Schale-Partikel, die zum Beispiel für Trennverfahren oder die Chromatographie einsetzbar sind. Abbildung 5 zeigt ein SURMOF-beschichtetes Magnetit-Partikel; die zwiebelschalenartige Hülle besteht aus 40 Lagen des Cu-Benztricarbonsäure-Netzwerks.

Anwendungen der SURMOFs

◆ SURMOFs sind mit oberflächenanalytischen Methoden besser zu charakterisieren als Volumenmaterialien. Weitaus interessanter aber sind die neuen Möglichkeiten der SURMOFs, um Oberflächen zu funktionalisieren. Oberflächenfunktionalisierung bedeutet dabei nicht einfach, physikalische Eigenschaften – etwa die Benetzbarkeit – der Grenzfläche zu verändern, wie es von selbstorganisierten molekularen Monolagen (SAMs)¹⁹⁾ bekannt ist. Vielmehr entstehen durch das Aufwachsen eines SURMOFs komplexe, multifunktionale Schichten, in denen sich mehrere Eigenschaften sogar ferngesteuert – beispielsweise durch Licht oder durch elektrische Felder – erzeugen lassen. Die Funktionalität der Beschichtungen ergibt sich dabei sowohl aus den chemischen als auch aus den physikalischen Eigenschaften des Materials.

Elektrochemische Anwendungen sind ein weiteres Anwendungsgebiet für SURMOFs. Durch die Funktionalisierung von Elektrodenoberflächen mit porösen



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Fortbildung Chemie



Unverzichtbare
Bausteine
Ihrer Karriere

Unsere Seminare bieten Ihnen:

- Kompetente Referenten aus Industrie, Hochschule oder Forschungsinstituten
- Einblicke in neueste Forschungsergebnisse sowie in modernste Methoden und Verfahren
- Foren für Informations- und Erfahrungsaustausch auf hohem fachlichen Niveau
- Limitierte Teilnehmerzahlen als Garant für effektive Schulungen
- GDCh-Zertifikat nach erfolgreichem Abschluss unserer Seminare

Nutzen Sie unser Know-how und gestalten Sie aktiv Ihre berufliche Zukunft!

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
Fortbildung
Postfach 90 04 40
60444 Frankfurt am Main
Telefon: +49 69 7917-364
Fax: +49 69 7917-475
E-Mail: fb@gdch.de

www.gdch.de/fortbildung

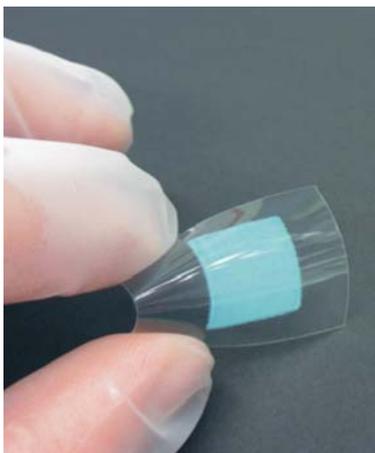


Abb. 6. SURMOF auf flexiblen Polymersubstrat. (Foto: Martin Silvestre, KIT)

Gerüststrukturen lassen sich elektrochemische Vorgänge besonders in der Helmholtz-Doppelschicht direkt verfolgen. Obwohl der Einsatz von oberflächenverankerten Gerüstverbindungen noch am Anfang steht, zeigen erste Experimente, dass SURMOFs in der Elektrochemie bald eine wichtige Rolle spielen werden. So unterdrücken monolithische SURMOF-Beschichtungen wegen ihrer hohen strukturellen Qualität Kurzschlussströme praktisch vollständig. Redoxprozesse an Molekülen, die in die Poren eingelagert wurden, lassen sich dann direkt und einfach verfolgen.²⁰ Besonders reizvoll ist die Aussicht, über die Porosität der Materialien elektrochemisch relevante Moleküle nach Größe zu selektieren.

Auch in der Optik ergeben sich Anwendungen. So dienen die Linkermoleküle eines SURMOF-Gerüsts als Antennen für sichtbares Licht. Elektronische Anregungen übertragen die im Gitter absorbierte Lichtenergie direkt auf Gastmoleküle, die in den Poren des SURMOFs eingelagert sind.¹¹

Vor Kurzem wurde auch die grundsätzliche Eignung von SURMOF-Beschichtungen für den biochemischen, biologischen bis hin zum medizinischen Bereich nachgewiesen.²¹ Da pulverförmige MOF-Materialien schon in medizinischen Anwendungen zur Wirkstofffreisetzung dienen,²²

zeichnet sich auch hier ein großes Potenzial ab, das bis zur Beschichtung von medizinischen Implantaten reicht.

Ausblick

◆ Die Beschichtung von Festkörperoberflächen mit MOF-Materialien bietet eine Vielzahl von technischen, biochemischen sowie (bio)medizinischen Anwendungen. Dabei spielen sowohl die guten mechanischen Eigenschaften dieser Dünnschichten (Abbildung 6) als auch die Wahlmöglichkeit des Trägermaterials eine große Rolle. Gerade die Wahlmöglichkeiten (Metalle, Oxide, Polymere) verschaffen Zugang zu den aktuellen Techniken und passen geträgerte MOFs optimal an die jeweilige Applikation an. Es ist zu erwarten, dass das Potenzial der metallorganischen Gerüstverbindungen bei weitem noch nicht erschöpft ist.

Lars Heinke studierte Physik in Greifswald und Leipzig, wo er im Jahr 2009 promovierte. Nach Aufenthalt als Postdoktorand am Fritz-Haber-Institut in Berlin und in Berkeley ist er seit dem Jahr 2012 am Institut für Funktionelle Grenzflächen des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) beschäftigt. Seine Forschungsschwerpunkte sind Diffusionsprozesse und dynamische Vorgänge in dünnen, porösen Filmen.



Hartmut Gliemann studierte Chemie und promovierte im Jahr 1999 an der Universität Erlangen. Anschließend arbeitete er am Institut für Nanotechnologie des KIT, wechselte 2006 an das Institut für Funktionelle Grenzflächen und leitet dort die Abteilung Chemie oxidischer und organischer Grenzflächen. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Strukturierung und chemische (Bio-)Funktionalisierung von Oberflächen.



Christof Wöll ist seit dem Jahr 2009 Direktor des Instituts für Funktionelle Grenzflächen am KIT. Sein Forschungsgebiet umfasst unterschiedliche Oberflächenphänomene – von der Synthese und Charakterisierung funktioneller organischer Dünnschichten bis hin zur Spektroskopie an Oxidoberflächen. christof.woell@kit.edu



Literatur

- 1) N. Lin, D. Payer, A. Dmitriev, T. Strunskus, C. Wöll, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* 2005, 117, 1512–1515.
- 2) R. Madueno, M. T. Raisanen, C. Silien, M. Buck, *Nature* 2008, 454, 618–621.
- 3) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, J. Mater. Chem. 2006, 16, 626–636.
- 4) H. X. Deng et al., *Science* 2012, 336, 1018–1023.
- 5) A. Götzhäuser, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 4273–4274.
- 6) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1081–1106.
- 7) G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 7832–7833.
- 8) O. Shekhah et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 15118–15119.
- 9) H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R. A. Fischer, C. Wöll, *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 4228–4231.
- 10) Auf eine Diskussion der Eigenschaften der MOF-Volumenmaterialien im Allgemeinen wird aus Platzgründen verzichtet; die Literatur bietet dazu eine Reihe exzellenter Übersichtartikel, z. B.: J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 73, 3–14; sowie Lit.⁶⁾
- 11) H. C. Streit et al. *ChemPhysChem* 2012, 13, 2699–2702.
- 12) C. Chmelik, D. Freude, H. Bux, J. Haase, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 147, 135–141.
- 13) L. Heinke et al., *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102.
- 14) E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* 2012, 335, 1606–1610.
- 15) J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Müllen, I. B. Magdau, T. Heine, C. Wöll, *Sci. Rep.* 2012, 2, 921.
- 16) B. Liu, O. Shekhah, H. K. Arslan, J. Liu, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2012, 124, 831–835.
- 17) O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chem.* 2009, 121, 5138–5042.
- 18) M. E. Silvestre, M. Franzreb, P. G. Weidler, O. Shekhah, C. Wöll, *Adv. Funct. Mat.* 2012, doi: 10.1002/adfm.201202078.
- 19) M. Kind, C. Wöll, *Chem. Unserer Zeit* 2008, 42, 128–141.
- 20) A. Dragasser, O. Shekhah, O. Zbyaylo, C. Shen, M. Buck, C. Wöll, D. Schlettwein, *Chem. Commun.* 2012, 48, 663–665.
- 21) M. Hanke, H. K. Arslan, S. Bauer, O. Zbyaylo, C. Christophis, H. Gliemann, A. Rosenhahn, C. Wöll, *Langmuir* 2012, 28, 6877–6884.
- 22) P. Horcajada et al. *Nat. Mater.* 2010, 9, 172–178.
- 23) S. Bundschuh, O. Kraft, H. K. Arslan, H. Gliemann, P. G. Weidler, C. Wöll, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101, 101910.
- 24) S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmoski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 13744–13745.