

# Atmende Kristalle

Es klingt unglaublich: Neuartige kristalline Festkörper mit großen Hohlräumen im Innern dehnen sich bei der Aufnahme von Wasser oder Gasen teils drastisch aus – bis zum Dreifachen ihres ursprünglichen Volumens. Das macht sie für Energietechnik, Umweltschutz und Medizin interessant.

Von Gérard Férey

**F**este Stoffe, die ihr Volumen drastisch ändern können, sind selten. Schwämme und Lungengewebe gehören dazu. Sie können quellen oder sich aufblähen und dabei ihren Rauminhalt um 50 Prozent oder mehr vergrößern. Allerdings handelt es sich dabei um amorphe Stoffe, bei denen die Atome nicht in einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind. Gibt es auch kristalline Festkörper mit demselben Ausdehnungsvermögen? Bis zum Jahr 2002 lautete die Antwort Nein.

In jenem Jahr stellten meine eigene Arbeitsgruppe und das Team von Susumu Kitagawa an der Universität Kyoto (Japan) gleichzeitig die ersten flexiblen kristallinen Festkörper her. Bei diesen neuartigen porösen Materialien – es handelt sich um so genannte metallorganische Gerüstverbindungen oder kurz MOFs (nach englisch: metal organic frameworks) – sind anorganische und organische Einheiten in einzigartiger Weise miteinander verknüpft. Die Substanzen enthalten regelmäßig angeordnete Hohlräume, sind also eine Art Emmentaler auf molekularer Ebene. Je nachdem ob die Löcher weniger als 2, zwischen 2 und 50 oder mehr als

50 Nanometer messen, spricht man von mikro-, meso- oder makroporösen Materialien.

Zwar sind auch die meisten MOFs starr, aber einige bilden spektakuläre Ausnahmen: Sie können ihr Volumen um bis zu 200 Prozent ändern, ohne dass dabei auch nur eine einzige chemische Bindung aufbricht. Galt dieses faszinierende Phänomen anfangs noch als reine Laborkuriosität, hat es sich seither zu einem bedeutenden Forschungsgegenstand in der Werkstoffchemie entwickelt – verspricht es doch Anwendungen in so unterschiedlichen Bereichen wie der Energietechnik, dem Umweltschutz und nicht zuletzt der Medizin.

## Innenansicht einer Gerüstverbindung

Das erste in meinem Arbeitskreis hergestellte hochflexible MOF war ein Chromterephthalat. Es trägt die Bezeichnung MIL-53, wobei MIL für »Material des Instituts Lavoisier« steht; denn dort befindet sich mein Labor. Es ist üblich, poröse Systeme, die oft komplizierte chemische Formeln und unhandliche systematische Namen haben, durch ein Kürzel aus drei Buchstaben zu bezeichnen, die meist mit dem Ort ihrer Entdeckung zu tun haben.

Man erhält MIL-53, indem man eine wässrige Lösung von Chrom(III)-chlorid (Chrom kann in allen Oxidationsstufen von II bis VI auftreten) und Terephthalsäure (ein sechseckiger Benzolring mit zwei Carboxyl-Gruppen [–COOH] an gegenüberliegenden Ecken) acht Stunden lang in einem Druckbehälter bei 180 Grad Celsius erhitzt. Der anorganische Teil des Gerüsts besteht aus Cr<sup>3+</sup>-Ionen, die oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen umgeben und über Hydroxid-Ionen (OH<sup>–</sup>) zu Ketten verknüpft sind (Bild S. 90). Die organischen Terephthalat-Moleküle wirken als zusätzliche Klammern innerhalb der Kette, indem sich die beiden Sauerstoff-Atome einer ihrer zwei Carboxylat-Gruppen (–COO<sup>–</sup>) jeweils als so genannte Liganden an benachbarte Chrom-Ionen heften. Die zweite Carboxylat-Gruppe stellt die Verbindung zu einer anderen solchen Kette her.

Dadurch ergibt sich ein dreidimensionales Gewebe von Chrom-Sauerstoff-Oktaedern, das von Tunneln mit rautenförmigem Querschnitt durchsetzt ist, in denen sich Wasser-Moleküle aufhalten. Das Volumen der kristallografischen

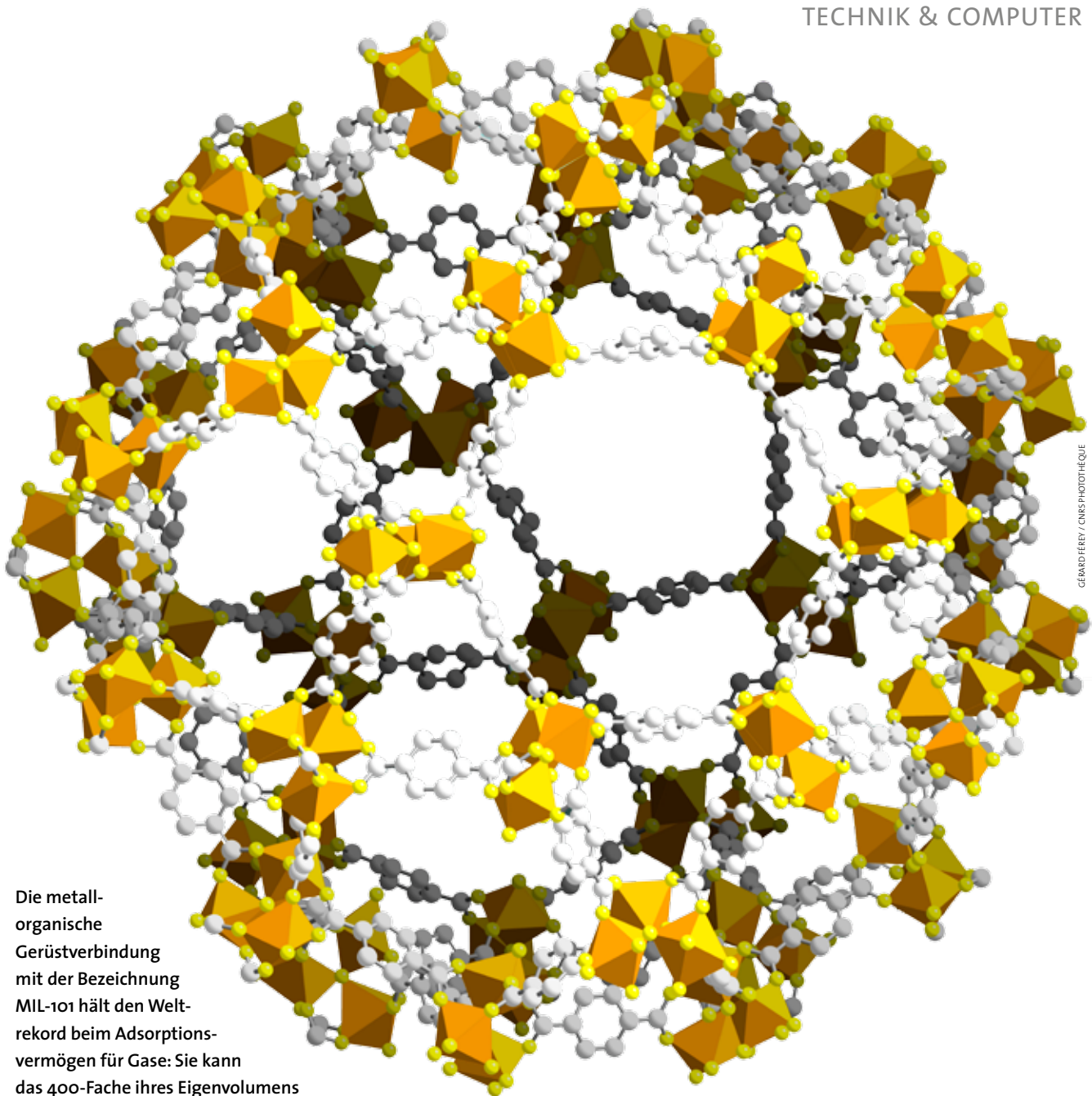
### AUF EINEN BLICK

#### MOLEKULARE SPEICHER FÜR GASE UND MEDIKAMENTE

**1** Als **metallorganische Gerüstverbindungen** oder kurz **MOFs** (nach englisch: metal-organic frameworks) bezeichnet man eine Klasse hochgradig poröser synthetischer Festkörper. Sie bestehen aus Metall-Ionen, die über Sauerstoff-Atome mit langkettigen organischen Molekülen zu einem **dreidimensionalen Gerüst** verknüpft sind.

**2** Manche können je nach den äußeren Bedingungen zwischen einem Zustand mit zusammengeklappten oder offenen Poren wechseln, was mit einer **Volumenänderung um bis zu 200 Prozent** einhergeht. Ermöglicht wird diese Flexibilität durch **Scharniere und Drehachsen in der Molekülstruktur**.

**3** Dank ihrer Fähigkeit, große Mengen an Gasen oder Flüssigkeiten aufzunehmen und leicht wieder abzugeben, könnten solche Materialien etwa dazu dienen, Wasserstoff als künftigen **Energieträger** zu speichern – beispielsweise in Autotanks – oder im Körper **Medikamente** zu erkrankten Organen zu transportieren.



GÉRAUD FÉREY / CNRS PHOTO THÈQUE

Die metall-organische Gerüstverbindung mit der Bezeichnung MIL-101 hält den Weltrekord beim Adsorptionsvermögen für Gase: Sie kann das 400-Fache ihres Eigenvolumens an Kohlendioxid aufnehmen.

Elementarzelle beträgt knapp einen Kubiknanometer. Beim Erhitzen entweicht das Wasser aus den Tunneln.

Verfolgt man diesen Vorgang per Röntgenbeugung, so sieht man Erstaunliches: Zwischen 110 und 120 Grad Celsius, wenn sich das Wasser nach und nach verflüchtigt, nimmt das Volumen der Elementarzelle kontinuierlich um etwa 40 Prozent zu, ohne dass ein nichtkristallines Stadium durchlaufen wird. Wenn man das getrocknete Material dann auf 25 Grad Celsius abkühlt und es feuchter Luft aussetzt, kehren die Wasser-Moleküle in die Tunnel zurück – und die Kristalle schrumpfen wieder. Dieser reversible Zyklus von Dehydratation und Hydratation unter Ausdehnen und Zusammenziehen kann Hunderte von Malen durchgeführt werden, ohne dass sich der Festkörper zersetzt.

Die spektakulärsten MOFs gehören zu einer Familie von Dicarboxylaten namens MIL-88 (Bild S. 91). Auch sie enthalten dreiwertige Metalle wie Aluminium, Chrom, Eisen oder Gallium, werden allerdings unter anderen Bedingungen hergestellt als MIL-53 und haben eine noch komplexere Struktur. Die Oktaeder sind darin nicht zu Ketten, sondern zu Dreiergruppen mit einem gemeinsamen Sauerstoff-Atom im Zentrum verknüpft.

Die nicht an Kohlenstoff-Atome gebundenen Sauerstoff-Atome an den Ecken der Oktaeder gehören zu Wasser-Molekülen. Die anderen stammen von der Carboxyl-Gruppe des organischen Teils. Dieser kann aus Terephthalat bestehen, aber auch aus Naphthalin- oder Diphenyldicarboxylat; darin sind zwei Benzolringe über eine gemeinsame Kante aneinan-

dergeschweißt (Naphthalin) beziehungsweise an einer Ecke miteinander verbunden (Diphenyl). Die resultierenden dreidimensionalen Geflechte enthalten sowohl Tunnel als auch bipyramidale Höhlen.

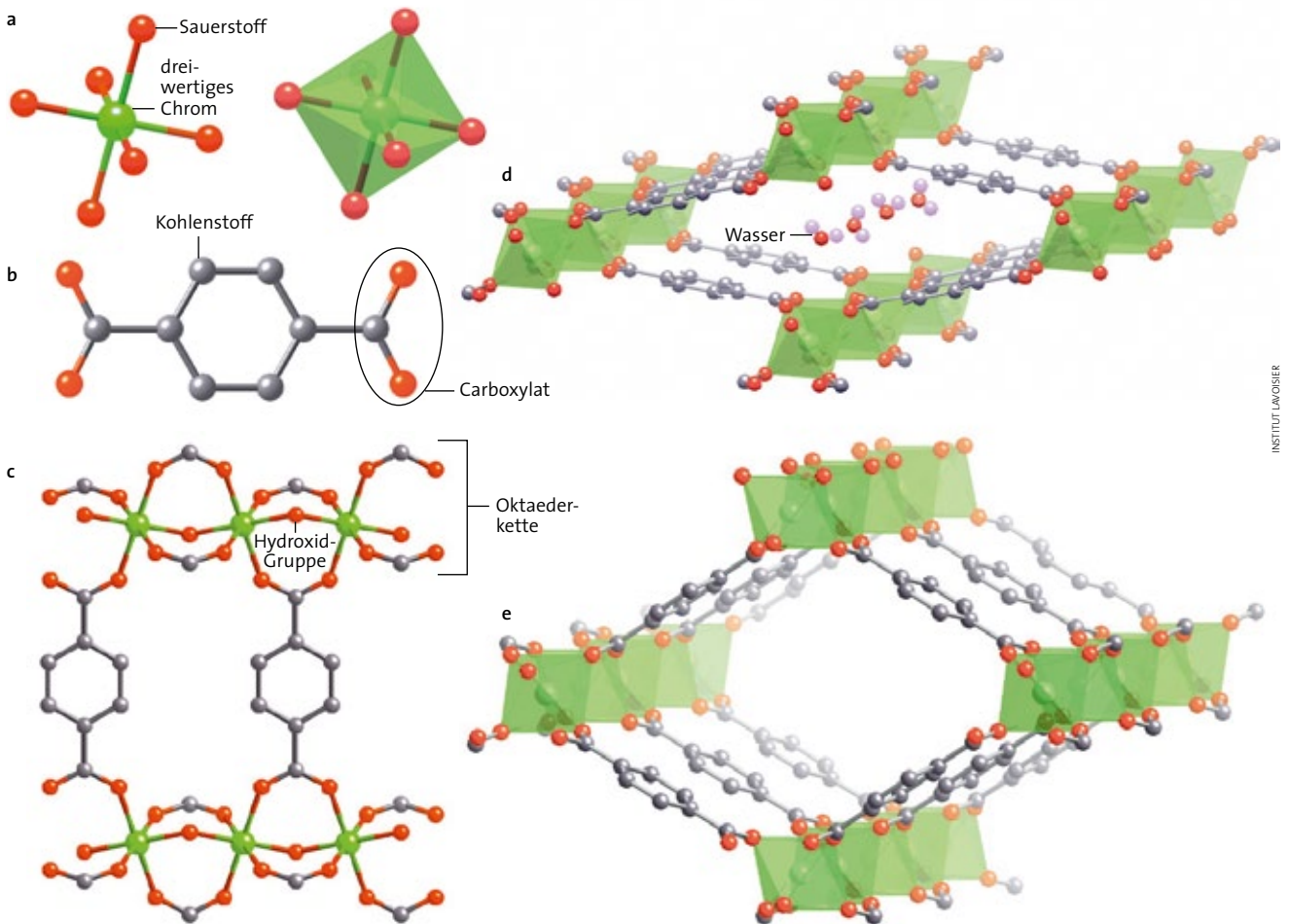
### Ein Soufflee mit Nanoporen

Im getrockneten Zustand, wenn beide Arten von Hohlräumen leer sind, ist die Struktur kompakt. Schon einige Tropfen Wasser lassen sie jedoch wie ein Soufflee aufgehen – und zwar gewaltig: Je nach dem organischen Teil nimmt das Volumen zwischen 80 und 200 Prozent zu. Beim Trocknen schrumpft die Substanz wieder und nimmt die ursprüngliche kompakte Struktur an. Man beachte, dass die Volumenänderung beim Befeuchten und Trocknen genau umgekehrt ist wie im Fall vom MIL-53.

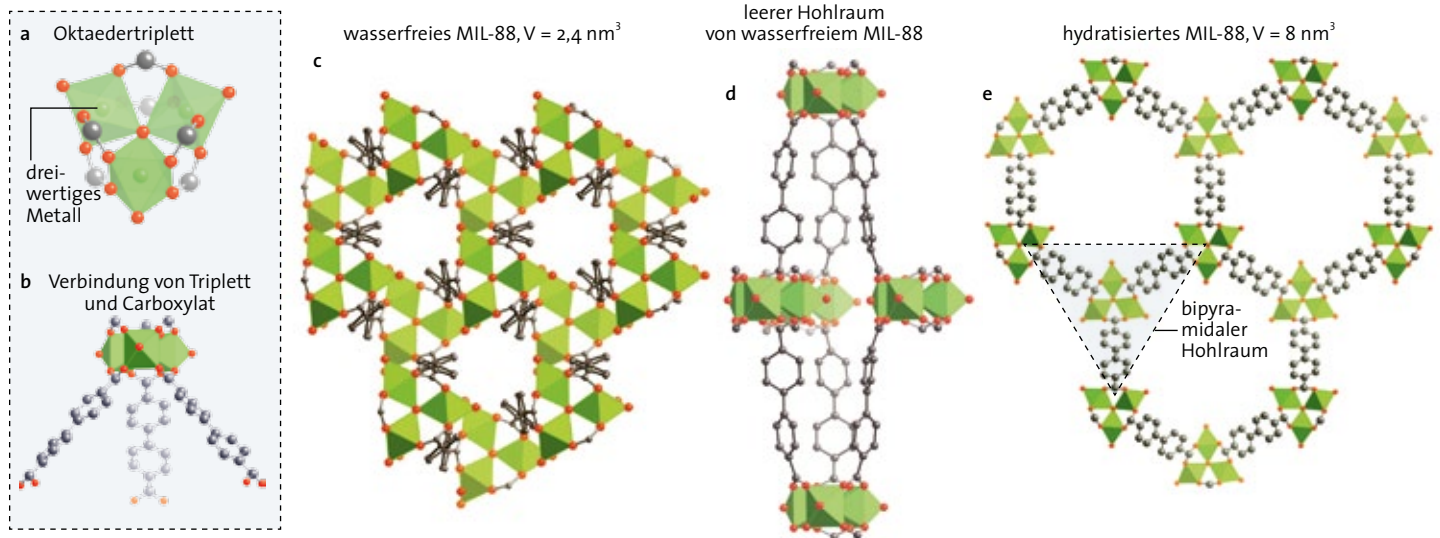
Wie lässt sich die drastische Ausdehnung bei beiden Substanztypen erklären? Auf der Suche nach der Antwort haben wir die Strukturen mit Synchrotronstrahlung in Echtzeit vor, während und nach der Umwandlung bestimmt. Als erste wichtige Erkenntnis daraus ergab sich, dass zwischendurch keine amorphe Phase auftritt – was zu erwarten wäre, wenn Bindungen gebrochen und neu geknüpft würden. Bei dem Übergang verschieben sich die Atome in einer koordinierten Bewegung derart, dass das Gesamtgefüge der Struktur erhalten bleibt.

Obwohl sich MIL-53 und MIL-88 beim Trocknen oder Benetzen entgegengesetzt verhalten, steckt dieselbe tiefere Ursache hinter der Volumenänderung. Sieht man von der speziellen Beschaffenheit der anorganischen Teile ab und betrachtet nur ihre Verknüpfung mit den organischen Komponenten, so erkennt man eine entscheidende Gemeinsamkeit: Die Car-

Das nach dem Institut Lavoisier benannte Material MIL-53 war das erste Beispiel eines flexiblen kristallinen Festkörpers. Es enthält Chrom(III)-Ionen (grün dargestellt), die oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen (rot) umgeben sind (a). Vier davon gehören zur Carboxylat-Gruppe eines organischen Terephthalat-Ions (b) und zwei zu Hydroxid-Gruppen, welche die Chrom-Atome zu Ketten verknüpfen (c). Letztere sind so an die Terephthalat-Moleküle gebunden, dass zu Tunneln verbundene Hohlräume entstehen, die in Gegenwart von Wasser ein Volumen von rund einem Kubiknanometer haben (d). Wird das Wasser durch Erhitzen ausgetrieben, dehnen sich die Kristalle um etwa 40 Prozent (e).



INSTITUT LAVOISIER



boxylat-Gruppen an den beiden Enden des organischen Moleküls sind jeweils so an zwei metallische Oktaeder gebunden, dass die Achse O–C–O als Scharnier fungiert (Bild S. 92). Zusammen mit der freien Drehbarkeit des Benzolrings der organischen Komponente um die Carboxylat-Gruppe macht das die Anordnung hochgradig flexibel. Als Reaktion auf äußere Bedingungen – wie das Trocknen oder Befeuchten –, durch die sich subtile Wechselwirkungen innerhalb der Hohlräume ändern, kann das Strukturgerüst deshalb von der kompakten in die offene Form umklappen oder umgekehrt.

Beim MIL-53 sind im feuchten Zustand die Wasser-Moleküle in den Tunneln zu einer Kette verknüpft und zugleich über Wasserstoffbrücken mit den benachbarten Oktaederketten verbunden. Dabei gibt es zwei Arten solcher Brücken (Bild S. 92). Im einen Fall interagieren Wasserstoff-Atome der Wasser-Moleküle mit den Sauerstoff-Atomen der Carboxylat-Gruppe. Beim zweiten, stärkeren Typ haften die Wasserstoff-Atome der OH-Gruppen, welche die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen miteinander verknüpfen, und die Sauerstoff-Atome der Wasser-Moleküle aneinander. Diese Interaktionen wirken wie eine gespannte Feder, welche die Oktaederketten auf beiden Seiten der Tunnelachse um mehr als fünf Nanometer zueinander hin zieht. Wenn die Wasser-Moleküle beim Erhitzen entweichen, verschwinden diese Wechselwirkungen. Damit entfällt auch die Federkraft, so dass sich der Tunnel öffnet.

### Bedingungen für hohe Flexibilität

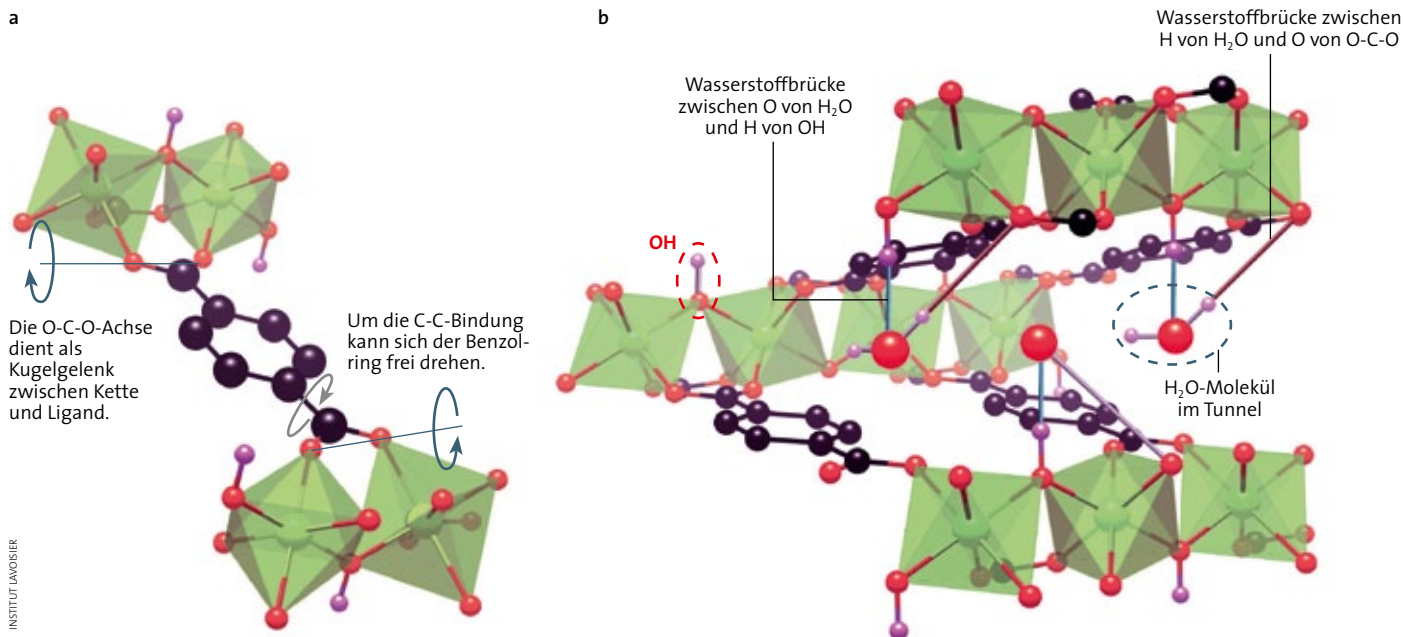
Dieser Mechanismus funktioniert nur mit OH-Gruppen in den anorganischen Ketten. Wählt man nämlich als metallisches Ion Vanadium(III), so wird dieses beim Trocknen zu Vanadium(IV) oxidiert, während sich die Hydroxid- in Oxid-Ionen umwandeln. Als Folge davon öffnet sich die Struktur zwar, kehrt aber nach Zugabe von Wasser nicht mehr in den kompakten Zustand zurück, da es die OH-Gruppen für die dazu nötigen Wasserstoffbrücken nicht mehr gibt.

MIL-88 enthält von Anfang an keine Hydroxid-Ionen. Deshalb hat Wasser hier den gegenteiligen Effekt: Es füllt einfach

In MIL-88 sind die Oktaeder aus dreiwertigen Metall-Ionen und Sauerstoff-Atomen über eine gemeinsame Ecke zu Dreiergruppen verknüpft (a). An diesen hängen auf beiden Seiten jeweils drei Diphenyldicarboxylat-Ionen (b). Dadurch entstehen sechseckige Kanäle und bipyramidale Hohlräume, die ein Volumen von 2,4 Kubiknanometern haben (c und d) und sich bei Zutritt von Wasser auf acht Kubiknanometer vergrößern (e und f).

das flexible Skelett, ohne dass irgendeine Wechselwirkung mit der Wand das Anschwellen bremsen könnte, bis die Hohlräume ihre maximale Ausdehnung erreicht haben.

Obwohl Scharniere und Drehgelenke eine notwendige Bedingung für drastische Volumenänderungen sind, reichen sie allein nicht aus. Das beweisen Substanzen, die über sie verfügen, aber trotzdem starr sind. Als Beispiel sei MIL-68 genannt. Obwohl es dieselbe Summenformel hat wie MIL-53 und auch dieselben Oktaederketten enthält, kann es sich weder nennenswert ausdehnen noch schrumpfen. Die Tunnel, die es enthält, haben nämlich statt einem rautenförmigen einen sechseckigen oder dreieckigen Querschnitt. Das macht das Molekül starr. In den rautenförmigen Kanälen von MIL-53 kann kein organischer Ligand die Diagonale besetzen, um die Abplattung zu blockieren. Bei den Dreieckstunneln von MIL-68 passiert aber genau das. Deshalb können die Dicarboxylate nicht um eine Kette rotieren. Unsere Untersuchungen an vielen anderen Beispielen haben ergeben, dass Strukturen mit Tunneln, die eine ungerade Zahl von Seiten haben, durchweg nicht flexibel sind (Bild S. 93).



Die Volumenänderung flexibler Kristalle, hier MIL-53, wird durch verschiedene Rotationsachsen im Strukturgerüst ermöglicht. So dient die Carboxylat-Gruppe (O–C–O) als Scharnier (a, blauer Pfeil) zwischen den Oktaederketten und den sie verbindenden organischen Molekülen. Außerdem kann der Benzolring um die C–C-Bindung frei rotieren (grauer Pfeil). Verantwortlich für den geschrumpften Zustand sind die von den Wasser-Molekülen in den Hohlräumen gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen (b): zum einen zwischen den Sauerstoff-Atomen der Carboxylat-Gruppen und den Wasserstoff-Atomen von Wasser-Molekülen (braun) und zum anderen zwischen den Wasserstoff-Atomen der die Oktaeder verbindenden OH-Gruppen und den Sauerstoff-Atomen von Wasser-Molekülen (blau). Diese Brückenbindungen halten die Tunnelwände eng zusammen.

Doch es gibt eine weitere Bedingung. Sie hat mit der Symmetrie des anorganischen Bausteins zu tun. Flexibilität setzt voraus, dass die Liganden synchron, koordiniert und gegenläufig um ihn rotieren können, weil nur so die Topologie des Moleküls erhalten bleibt. Dazu muss der anorganische Teil mindestens eine Symmetrieebene aufweisen, so dass auf beiden Seiten ungehinderte Bewegungen möglich sind. Außerdem haben die Scharniergelenke O–C–O alle in parallelen Ebenen zu liegen. MOF-5 ist hier aufschlussreich (Bild rechts). Dieses Molekül erlaubt zwar die koordinierte Rotation um den zentralen Baustein in der oberen Hälfte der Elementarzelle, aber nicht in der unteren, weil die Carboxylat-Gruppen senkrecht zu denen im oberen Teil stehen. MOF-5 ist folglich starr.

Beachten Sie, dass bei all unseren atmenden Kristallen die Flexibilität nur latent vorhanden ist. Sie zeigt sich erst unter einem äußeren Einfluss wie Druck- oder Temperaturänderung, Benetzung, Zugabe externer Komponenten oder Lichteinfall. Je nach externem Reiz und Struktur des Festkörpers beginnt dieser daraufhin zu schrumpfen oder sich auszuweiten.

Insgesamt müssen also die folgenden Bedingungen erfüllt sein, damit ein Kristall zu großen Volumenänderungen fähig ist:

- freie Rotation zwischen den organischen Liganden und den anorganischen Polyedern um die verbindenden Atome;
- eine gerade Seitenzahl in den Tunneln der Struktur;
- eine Spiegelebene im anorganischen Baustein;
- der organische Ligand ist ditopisch, das heißt jeweils mit zwei anorganischen Bausteinen verknüpft.

Flexible Kristalle sind zweifellos faszinierende Untersuchungsobjekte. Aber nicht nur Forscher begeistern sich dafür, auch Techniker zeigen großes Interesse daran. Die Fähigkeit der Substanzen zu drastischen Volumenänderungen auf äußere Reize hin prädestiniert sie für Anwendungen in vielen Bereichen, die für die heutige Gesellschaft bedeutsam sind. MIL-53 mag als Beispiel dafür dienen.

### Wechselwirkung zwischen Gastmolekülen und Wirtsstruktur

Um seine praktischen Einsatzmöglichkeiten auszuloten, haben wir als Erstes die Wechselwirkungsenergie zwischen den eingebrachten Fremdmolekülen und der Tunnelwand bestimmt. Tatsächlich kann man das in den Hohlräumen von MIL-53 enthaltene Wasser gegen andere Lösungsmittel austauschen, insbesondere organische. Deren chemische Natur – und damit ihre Wechselwirkung mit der Tunnelwand – entscheidet über die dabei auftretende Volumen-

änderung. Dagegen spielt die Größe des eingebrachten Moleküls keine Rolle. Je stärker die Wechselwirkung, desto weniger expandiert der Kristall. Wenn die Moleküle mit der Wand so gut wie gar nicht interagieren, bildet sich die offene, voluminöse Struktur.

Die Gesamtheit der Wechselwirkungen beeinflusst auch die Anordnung der eingebrachten Moleküle. Handelt es sich dabei etwa um Pyridin, sind sie im Tunnelinnern viel dichter gepackt als im reinen Feststoff. Die Summe der Interaktionen spielt sozusagen die Rolle eines internen Drucks, der die Moleküle zwingt, enger zusammenzurücken als normalerweise. Durch Einlagerung in die Hohlräume unserer Kristalle lässt sich also unter Umständen ableiten, welche Kristallstruktur die betreffenden Moleküle bei hohem Druck bilden würden. So gelingt es vielleicht, druckabhängige Phasenübergänge vorherzusagen.

Von größerer praktischer Bedeutung ist allerdings die Fähigkeit der atmenden Kristalle, große Mengen an Gasen aufzunehmen und im Innern festzuhalten. Dabei handelt es sich um eine rein physikalische Adsorption, weil keine starke chemische Bindung zwischen Wirtsgitter und Gastmolekülen auftritt.

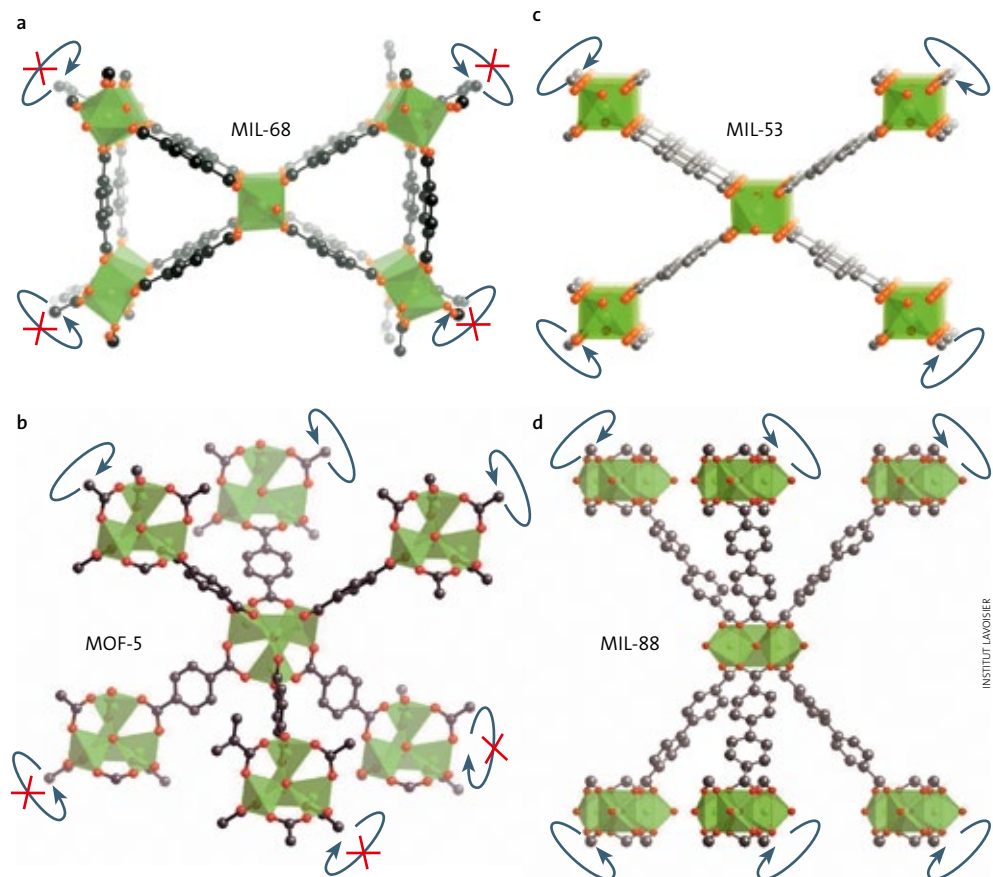
Für starre Festkörper gilt, dass die adsorbierte Gasmenge bei konstanter Temperatur gleichmäßig mit dem Druck zunimmt. MIL-53 zeigt dagegen ein bislang unbekanntes Verhalten. Nach anfänglicher normaler Adsorption erreicht es ein Plateau: Obwohl der Druck weiter ansteigt, bleibt die Menge der in den Festkörper eingebrachten Moleküle kons-

stant und beginnt erst ab einem Schwellenwert wieder zuzunehmen. Wenn man anschließend den Druck verringert, erscheint das Plateau dagegen nicht mehr. Dieses Hysterese genannte Phänomen zeigt sich bei Wasserstoff, Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Alkanen (mit Ausnahme von Methan) und anderen Gasen. Es ist die makroskopische Folge der mikroskopischen Flexibilität.

Die Erklärung dafür auf molekularer Ebene fanden wir, als wir mit Synchrotronstrahlung verfolgten, wie sich während fortschreitender  $\text{CO}_2$ -Adsorption bei 25 Grad Celsius die Struktur von MIL-53 verändert. Dabei ließen sich mehrere Etappen unterscheiden. Unter Vakuum sind die Hohlräume zunächst offen. Doch sobald im Druckbereich zwischen einem und vier Bar jeder Tunnel zwei Moleküle  $\text{CO}_2$  pro Elementarzelle aufgenommen hat, schließen sie sich plötzlich. Das fällt mit dem Beginn des Plateaubereichs zusammen. Bei mehr als sechs Bar beginnen sich die Hohlräume dann wieder zu öffnen.

Im Verlauf dieser Untersuchung konnten wir auch die  $\text{CO}_2$ -Moleküle in den geschlossenen Tunneln lokalisieren. Wie die Wasser-Moleküle bilden sie eine Kette entlang der Tunnelachse. Zugleich üben sie mit ihrem großen Quadrupolmoment eine starke Anziehung auf die Dipole der  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Wand aus. Das verhindert, dass sich der Tunnel weitet und weitere Gasmoleküle aufnimmt, während der Druck steigt. Unsere Untersuchung machte damit auch erstmals klar, worin die Adsorption im Fall von  $\text{CO}_2$  genau besteht. Dank dieser Erkenntnisse lässt sich das Phänomen in-

Die Flexibilität metallorganischer Gerüstverbindungen hängt auch von der Topologie der Hohlräume ab. So müssen sie eine gerade Anzahl von Seiten haben, um eine Volumenänderung zuzulassen. Eine weitere Voraussetzung ist, dass der anorganische Baustein zusammen mit den daran gebundenen organischen Gruppen eine Spiegelebene enthält. Da MIL-53 (c) und MIL-88 (d) diese Bedingungen erfüllen, sind sie flexibel. In MIL-68 (a) gibt es dagegen einen dreieckigen Hohlraum, und bei MOF-5 (b) fehlt die Spiegelebene in der Oktaeder-Dreiergruppe. Beide MOFs sind deshalb starr.



INSTITUT LANGER

zwischen über den gesamten Zyklus hinweg im Computermodell nachvollziehen.

Nachdem wir nun mehr darüber wissen, wie MOFs funktionieren, lassen sich auch die möglichen Anwendungen genauer umreißen. Vier interessante Bereiche kommen in Frage: Energietechnik, Energiesparen, Umweltschutz und Gesundheit. Dabei haben sich nicht nur die flexiblen Kristalle als viel versprechend erwiesen, sondern auch die starren, weil es oftmals weniger auf die Volumenänderung als auf die Größe der Hohlräume ankommt.

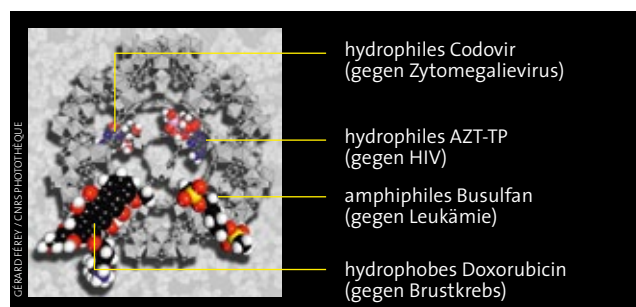
## Speicherung und Trennung von Gasen

Bei der Energietechnik bieten sich zwei Einsatzmöglichkeiten an: die Speicherung von Wasserstoff, der später einmal den Platz der zur Neige gehenden fossilen Energieträger einnehmen soll, und der Betrieb von Brennstoffzellen. Unsere MIL-Substanzen eignen sich dafür, große Mengen Wasserstoff aufzunehmen und bei Bedarf leicht wieder zur Verfügung zu stellen. Insbesondere erfüllen sie die vom Department of Energy der USA festgesetzten Normen für den Gebrauch als Trägermaterial in Fahrzeugen. MIL-53 zum Beispiel kann fast vier Prozent seines Eigengewichts an Wasserstoff adsorbieren. Andere, starre MOFs mit großen Poren bringen es sogar auf mehr als zehn Prozent!

Diese Werte sind viel versprechend, allerdings sei ein technisches Problem nicht verschwiegen: Gut funktioniert die Speicherung nur bei sehr tiefen Temperaturen um etwa  $-200$  Grad Celsius. Das liegt daran, dass beim Wasserstoff die Wechselwirkung mit dem anorganischen Teil der Wand gering ist. Sie muss für den Einsatz in Fahrzeugen deshalb verstärkt werden. Das ist möglich, erhöht jedoch die Kosten beträchtlich.

Flexible Festkörper auf der Basis von Eisen(III) eignen sich auch als Elektrodenmaterialien für Brennstoffzellen. Im ursprünglichen Zustand sind sie zwar Isolatoren, aber durch eine einfache Reaktion lassen sie sich leicht in gute Leiter umwandeln. Schaltet man sie nämlich als Kathode in einem Elektrolyten, der Lithium-Ionen enthält, dringt metallisches Lithium in die Tunnel ein. Dort reduziert es einen Teil des dreiwertigen Eisens zu  $\text{Fe}^{2+}$  und wird dabei selbst zum  $\text{Li}^+$  oxidiert. Dadurch treten in ein und demselben Material gleich zwei unterschiedliche Arten elektrischer Leitung auf: eine ionische, weil sich die kleinen  $\text{Li}^+$ -Ionen im Tunnel sehr schnell bewegen können, und eine elektronische durch das Hüpfen der Elektronen von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ .

Was das Energiesparen betrifft, existieren zwei denkbare Anwendungen für unsere MIL-Verbindungen: die Katalyse und die Trennung von Gasen. Als Katalysatoren könnten die porenreichen Gerüstverbindungen dafür sorgen, dass Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen ablaufen, was Heizenergie spart. Allerdings hinkt die Forschung in diesem Bereich etwas hinterher – vor allem wegen der überkommenen Vorstellung, unsere Verbindungen seien wenig hitzebeständig. Das stimmt ganz und gar nicht, manche sind bis  $600$  Grad Celsius stabil!



Poröse Festkörper, wie diejenigen der MIL-Serie, könnten zum Transport und zur dosierten Freisetzung von Medikamenten dienen. Tests mit so unterschiedlichen Substanzen wie Codovir, AZT-TP, Doxorubicin und Busulfan verliefen erfolgreich. Diese Wirkstoffe sind teils Wasser liebend (hydrophil), Wasser abweisend (hydrophob) oder enthalten sowohl Wasser liebende als auch Wasser abweisende Teile (amphiphil).

Das Abtrennen von Gasen aus Gemischen wie Luft ist und bleibt ein Sorgenkind der Industrie; denn es verursacht hohe Kosten für Investitionen und verbraucht viel Energie – vor allem durch das erforderliche mehrfache Verflüssigen und anschließende Destillieren. Einige unserer patentierten Verbindungen bieten eine preiswerte Alternative – können sie doch bei Normaltemperatur, also ohne äußere Energiezufuhr, etwa das im Erdgas enthaltene Kohlendioxid vollständig vom Methan trennen. Genauso gut gelingt die noch weitaus schwierigere Trennung von Propan und Propen; Letzteres dient als Ausgangsmaterial für viele Kunststoffe.

Mit ihren außergewöhnlichen Adsorptionseigenschaften sollten sich unsere metallorganischen Gerüstverbindungen auch im Umweltschutz bewähren. Ich habe schon die Fähigkeit von MIL-53 angesprochen, große Mengen  $\text{CO}_2$  aufzunehmen. Aber das ist nicht das einzige Treibhausgas, das flexible Festkörper zu binden vermögen. Ebenso können sie – gleichfalls bei Raumtemperatur – Stickoxide, Methan, Kohlenmonoxid und Schwefelwasserstoff in ihrem Innern festhalten. Dank der Kontraktion der Hohlräume bei der Adsorption bleibt das Gas länger und stabiler eingeschlossen als in starren porösen Festkörpern. Allerdings hält einer der letzteren, nämlich MIL-101, seit vier Jahren den Weltrekord bei der Adsorption von  $\text{CO}_2$ : Er kann das 400-Fache seines Eigenvolumens von dem Gas aufnehmen (Bild S. 89). Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet laufen heute im Rahmen eines europäischen Partnerschaftsvertrags in Kooperationen mit Firmen aus diversen betroffenen Industriezweigen.

## Transporter für Arzneimittel

Die neueste Anwendung – und zweifellos die spannendste für die Zukunft – betrifft die Gesundheit. Dabei geht es um intravenös verabreichte winzige Trägerteilchen, so genannte Nanocarrier, die gezielt und sicher Medikamente über den Blutkreislauf zum kranken Organ befördern und dort freisetzen sollen. Als solche dienen derzeit meist Liposomen: Phospho-

lipide in Form hohler Kugeln, die in ihrem Innern Medikamente einschließen. Sie sind jedoch relativ zerbrechlich und können wegen ihres geringen Durchmessers nur kleine Wirkstoffmengen tragen: maximal fünf Prozent des Eigengewichts.

Als Erstes haben wir großporige MILs mit dem Medikament Ibuprofen getestet. Die Resultate waren hervorragend, was die gespeicherte sowie auch die maximal pro Zeiteinheit freigesetzte Menge betraf. Das galt unabhängig davon, ob es sich um einen starren oder flexiblen Festkörper handelte.

Für den Einsatz am Menschen haben wir daraufhin ein striktes Lastenheft erarbeitet. Zu den Anforderungen gehören: Synthese der Substanzen in Form von Nanopartikeln für die intravenöse Injektion; ausschließliche Verwendung von MILs, deren Unschädlichkeit in vivo nachgewiesen wurde; Prüfung anhand von Medikamenten mit möglichst unterschiedlichen Eigenschaften; Nachweis der Wirksamkeit des Trägers durch Versuche in vitro und in vivo bei Mäusen.

Der erste Punkt war schnell erledigt: Die Synthese von 20 Nanometer großen Teilchen gelang problemlos. Um beim zweiten Punkt auf der sicheren Seite zu sein, nahmen wir für den organischen Teil nur Verbindungen, die sich in sechs Monate langen Tests an Mäusen als unschädlich erwiesen hatten. Diese kombinierten wir mit  $\text{Fe}^{3+}$ , das im Körper zum Beispiel in den roten Blutzellen reichlich vorkommt und garantiert unschädlich ist. Außerdem sind Eisen(III)-Verbindungen bei medizinischen Bildgebungsverfahren sichtbar, so dass sich der Weg des Medikaments in Echtzeit verfolgen lässt.

Als Arzneimittel für unsere Tests wählten wir Pharmaka mit ganz unterschiedlicher Indikation und Affinität zu Wasser (Bild oben links). Es handelte sich um AZT-TP gegen HIV und Codovir gegen Zytomegalieviren, beide Wasser liebend (hydrophil), sowie das Wasser abweisende (hydrophobe) Doxorubicin gegen Brustkrebs und das sowohl Wasser als auch Fett liebende (amphiphile) Busulfan gegen Leukämie. Sie alle wurden trotz ihres unterschiedlichen chemischen Charakters eingelagert. Dabei variierte die Speicherkapazität je nach gewähltem Festkörper – den flexiblen Verbindungen MIL-53 (mit Eisen statt Chrom) und MIL-88 oder den starren, großporigen MIL-100 und MIL-101 – zwischen 15 und 42 Prozent. Sie lag also weit über den fünf Prozent der Liposomen.

Das bedeutet zunächst einmal, dass man für eine optimale Wirkstoffdosis weniger Trägermaterial in den Organismus bringen muss, was die Gefahr der Abstoßung verringert. Außerdem setzen die porösen Festkörper den aktiven Wirkstoff komplett wieder frei. Das geschieht gewöhnlich innerhalb von drei bis elf Tagen. Bei MIL-53 kann die Freisetzungsdauer sogar drei Wochen erreichen. Es eignet sich somit für Depotpräparate, was mehr Komfort für die Patienten bedeutet.

Schließlich reichert sich der Träger nicht im Organismus an. Nach der Freisetzung des Wirkstoffs wandelt er sich in Eisenhydroxid um, das innerhalb weniger Stunden auf natürlichem Weg ausgeschieden wird. Durch Analysen von Gewebeproben aus den Organen behandelter und unbehandelter Tieren konnten wir zeigen, dass das Medikament sein Ziel sicher erreicht. Damit sind unsere porösen Festkörper ein Parade-

beispiel für einen neuen Zweig der Molekularmedizin: die Theragnostik, die Diagnose und Therapie miteinander verbindet. Das transportierte Medikament dient in diesem Fall zur Behandlung, während die Aktivität des Nanocarriers bei medizinischen Bildgebungsverfahren eine Diagnose erlaubt.

So vielversprechend die Eigenschaften neuer Substanzen sind, kommen sie der Medizin nur zugute, wenn sie den Sprung vom Laborstadium zur industriellen Produktion schaffen. Deshalb kooperieren wir schon seit Langem mit der Firma BASF. Tatsächlich sind wir im Rahmen dieser Zusammenarbeit auf einige der interessantesten MIL-Verbindungen gestoßen. Sie lassen sich in einer Pilotanlage in Ludwigshafen inzwischen schon in Mengen von mehr als einer Tonne pro Tag produzieren. Einer Steigerung je nach Bedarf steht nichts im Weg; denn alle verfahrenstechnischen Probleme einschließlich der Skalierung sind gelöst. Wir können die Substanzen dabei nicht nur als Massengut, sondern auch in Form von Pillen oder Nanoteilchen für biomedizinische Anwendungen herstellen – ferner als Schichten kontrollierter Dicke für den künftigen Einsatz bei der Speicherung von Gasen.

Abschließend sei betont, dass diese neue Klasse von Festkörpern trotz der Vielzahl bereits hergestellter Verbindungen erst in Ansätzen erforscht ist – auch was ihr Anwendungspotenzial angeht. Für Chemiker an den Universitäten, aber ebenso für Physiker und Biologen bleibt viel Raum zur Entfaltung ihrer kreativen Fähigkeiten. Zugleich bilden die flexiblen Festkörper ein Beispiel für die gelungene Verknüpfung akademischer und industrieller Forschung auf einem gesellschaftlich bedeutsamen Feld. Es macht einmal mehr deutlich, was Wissenschaft zu leisten vermag, wenn für einen nahtlosen Übergang vom Labor zur Fabrik gesorgt ist. ~

## DER AUTOR



**Gérard Férey** gründete und leitete bis zu seiner Emeritierung das Institut Lavoisier an der Universität de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines in Versailles. 2010 erhielt er die Goldmedaille der französischen Forschungsorganisation CNRS, die höchste Auszeichnung für Wissenschaftler in Frankreich.

## QUELLEN

- Férey, G. et al.:** Hydrogen Adsorption in the Nanoporous Metal-Benzenedicarboxylate  $\text{M}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ), MIL-53. In: Chemical Communications 24, S. 2976–2977, 2003
- Férey, G.:** Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. In: Chemical Society Reviews 37, S. 191–214, 2008
- Férey, G., Serre, C.:** Large Breathing Effects in Three-Dimensional Porous Hybrid Matter: Facts, Analyses, Rules and Consequences. In: Chemical Society Reviews 38, S. 1380–1399, 2009
- Férey, G. et al.:** Why Hybridporous Solids Capture Greenhouse Gases. In: Chemical Society Reviews 40, S. 550–562, 2011
- Horcajada, P. et al.:** Porous Metal–Organic–Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging. In: Nature Materials 9, S. 172–178, 2010

Dieser Artikel im Internet: [www.spektrum.de/artikel/1224876](http://www.spektrum.de/artikel/1224876)