

Dotierung von Metall-organischen Gerüststrukturen mit Lichtemittern**

Paolo Falcaro und Shuhei Furukawa*

Dotierung · Lumineszenz · Metall-organische
Gerüste · Molekulare Funktionseinheiten ·
Poröse Koordinationspolymere

Die Lithographie „Kubische Raumaufteilung“ des holländischen Malers M. C. Escher (1898–1972) veranschaulicht das Konzept der Unterteilung eines dreidimensionalen Raums in kleinere Kompartimente durch ein kubisches Gerüst und nahm dadurch die Entwicklung von Metall-organischen Gerüststrukturen (MOFs) vorweg. Nach der chemischen Verwirklichung in der kubischen Gerüststruktur $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]_n$ (bekannt als MOF-5^[1]) wurde das Anwendungspotenzial der nanometergroßen Kompartimente (oder Poren) für Gasspeicherung, Gastrennung, Katalyse und Sensorik erkannt.^[2]

Über ihre immanente Porosität hinaus können MOFs auch mit elektronischen Eigenschaften versehen werden, um neue technologische Herausforderungen anzugehen. Ein besonderes Ziel ist die Festkörperlumineszenz: MOFs bieten hier den Vorteil, dass sowohl für die Metallcluster (Knotenpunkte) als auch für die funktionellen organischen Liganden (Brücken) Licht aussendende Synthesebausteine gewählt werden können. Darüber hinaus verhindert die regelmäßige räumliche Anordnung dieser Bausteine eine Aggregation, die eine Selbstlöschung verursachen würde.^[3] Bei rein anorganischen Lumineszenzmaterialien ist die Dotierung der Hauptsubstanzmasse mit anderen Elementen eine klassische Methode, um die elektronischen Eigenschaften abzustimmen und eine Lichtemission zu induzieren oder zu verbessern. Dieser Ansatz ist jedoch nicht einfach auf MOFs zu übertragen, da der Aufbau des Gerüsts vollständig auf einer Selbstorganisation in Lösung beruht. Häufig stört jede zusätzliche Komponente das empfindliche Koordinationsgleichgewicht und verhindert die Bildung von porösen Kristallen, oder sie führt zu einem anderen als dem ursprünglichen oder gewünschten Gerüst.

Hier stellen wir zwei bemerkenswerte Beispiele für eine erfolgreiche Dotierung mit einem weiteren Metall an den

anorganischen Knotenpunkten vor. Diese Methode erzeugt neuartige Lumineszenzeigenschaften, während die ursprüngliche Gerüsttopologie erhalten bleibt. In beiden Fällen wurde das Lanthanoidion Europium(III) wegen seiner intrinsischen roten Emission zur Dotierung eingesetzt.

In der ersten Veröffentlichung schlugen Chen et al. eine neue Anwendung von MOFs als Lumineszenzthermometer vor, wobei sie die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz nutzten.^[4] Die Vorteile von Lumineszenzthermometern gegenüber herkömmlichen Thermometern sind schnelles Ansprechen, hohe Empfindlichkeit, nichtinvasiver Betrieb sowie Inertheit gegen starke elektrische und magnetische Felder. Heute stützen sich die meisten Lumineszenzthermometer auf eine einzige Emission. Die Autoren setzten nun auf die Dotierung des Gerüsts mit einem weiteren luminophoren Element. Zunächst synthetisierten sie die neuartigen isostrukturellen MOFs $[\text{Tb}_2(\text{dmbdc})_3]_n$ und $[\text{Eu}_2(\text{dmbdc})_3]_n$ mit Tb^{3+} - oder Eu^{3+} -Ionen. Der organische Ligand 2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldicarboxylat (dmbdc) fungierte als effektiver Sensibilisator, da die Gerüste nach Anregung bei 381 nm die vom Lanthanoidzentrum ausgehende Lumineszenz aufwiesen, die einem π - π^* -Elektronenübergang des Liganden zuzuordnen ist: grüne Emission basierend auf den $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Übergängen ($J = 6, 5, 4$ und 3) von Tb^{3+} und rote Emission basierend auf dem $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Übergang ($J = 1, 2, 3$ und 4) von Eu^{3+} . Bei der Temperaturerhöhung von 10 K auf 300 K nahmen die Emissionsintensitäten aufgrund der thermischen Aktivierung des strahlungslosen Zerfalls ab.

Die Dotierung des Tb-Gerüsts mit Eu^{3+} -Ionen gelang einfach durch die Zugabe einer Eu^{3+} -Quelle zur Reaktionslösung beim Aufbau des Tb-Gerüsts in einem Eintopfverfahren, was zur Bildung von $[(\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931})_2(\text{dmbdc})_3]_n$ führte. Das gemischte Tb-Eu-Gerüst zeigte eine bemerkenswerte temperaturabhängige Lumineszenz; während die Hauptemissionsbanden, bei 613 nm für Eu^{3+} und bei 545 nm für Tb^{3+} , bei 10 K noch vergleichbar sind, beherrscht die Eu^{3+} -Emission bei 300 K fast das gesamte Spektrum (Abbildung 1). Dies ist vermutlich auf die temperaturabhängige Energieübertragungswahrscheinlichkeit zurückzuführen. Somit findet bei hohen Temperaturen ein wirksamer Energietransfer von Tb^{3+} zu Eu^{3+} nach dem phononenunterstützten Förster-Transfermechanismus statt, wie es Messungen der Lumineszenzlebensdauer belegen. Ein derartiges Zweifarben-Tb-Eu-MOF mit temperaturabhängiger Lumineszenz ist

[*] Prof. Dr. S. Furukawa
Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS)
Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 (Japan)
E-Mail: shuhei.furukawa@icems.kyoto-u.ac.jp

Dr. P. Falcaro
Division of Materials Science and Engineering, CSIRO
Private Bag 33, Clayton South MDC, Victoria 3169 (Australien)

[**] iCeMS wird gefördert durch die World Premier International Research Initiative (WPI), MEXT (Japan). Die Autoren bedanken sich bei dem Australia-Japan-ERLEP von ATSE-EAJ-JSPS.

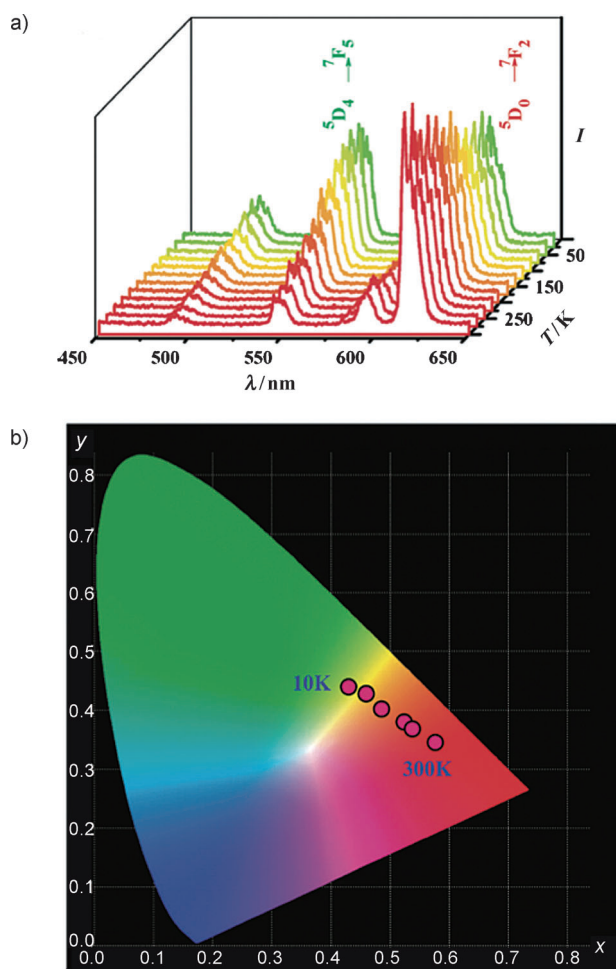


Abbildung 1. a) Temperaturabhängige Lumineszenzspektren der gemischten Tb-Eu-Gerüststrukturen zwischen 10 und 300 K sowie b) das entsprechende CIE-Chromatizitätsdiagramm, das die Änderung der Lumineszenzfarbe bei der Erhöhung der Temperatur zeigt. Wiedergabe nach Lit. [4]. Copyright 2012 American Chemical Society.

ein aussichtsreicher Anwärter für selbstreferenzierende Lumineszenzthermometer, da keine weitere Kalibrierung der Lumineszenzintensität erforderlich ist.

Das zweite Beispiel eines Eu^{3+} -dotierten Gerüsts veröffentlichten Nenoff et al.^[5] Sie wollten einen Festkörper-Weißlicht-Emitter herstellen, indem sie die Gestaltungsmöglichkeiten von MOFs nutzten. Zuerst synthetisierten sie das neuartige MOF $[\text{In}_3(\text{btb})_2(\text{oa})_3]_n$ aus Indiumionen, 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol (btb) und Oxalsäure (oa). Dieses Material emittierte interessanterweise bereits Weißlicht aufgrund einer Breitband-Emission im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Die Erklärung hierfür liefert ein Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT)-Übergangsmechanismus. Anschließend erhielten die Autoren eine zusätzliche schmale rote Emissionsbande durch die Dotierung des Indium-Gerüsts mit Eu^{3+} -Ionen. Ihr Ziel dabei war eine weitere Verbesserung der Farbeigenschaften, etwa des Farbwiedergabeindex (Color Rendering Index, CRI), der korrelierten Farbtemperatur (Correlated Color Temperature, CCT) und der Chromatizität, um den Anforderungen für Festkörperbeleuchtung (solid-state lighting, SSL) gerecht zu werden.

Ähnlich wie in der zuerst besprochenen Veröffentlichung führte der einfache Zusatz einer Eu^{3+} -Quelle zur Reaktionslösung beim Aufbau des Indium-Gerüsts zu einem gemischten Gerüst. Nach einer Optimierung der Eu^{3+} -Dotierungsmengen wurde die höchste Leistung für $[(\text{Eu}_{0.09}\text{In}_{0.91})_3(\text{btb})_2(\text{oa})_3]_n$ mit 9 % Eu^{3+} -Dotierung nachgewiesen, dessen Weißlicht-Chromatizitätskoordinaten der Vorgabe (0.33, 0.33) durch die internationale Beleuchtungskommission (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) sehr nahe kommen (Abbildung 2).

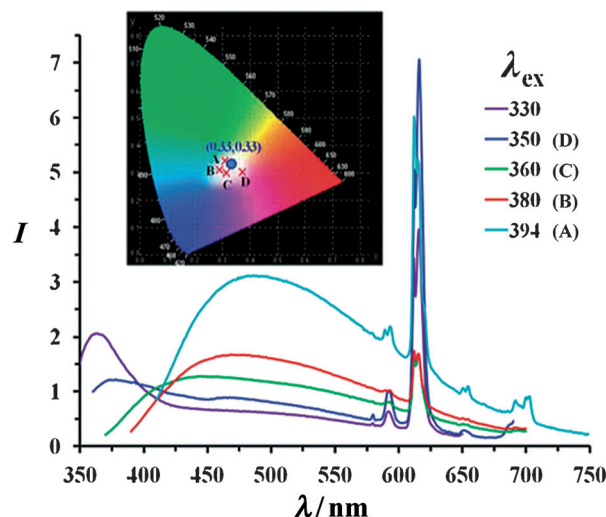


Abbildung 2. Emissionsspektren der gemischten In-Eu-Gerüststruktur nach Anregung zwischen 330 und 380 nm. Im eingefügten CIE-Chromatizitätsdiagramm sind die entsprechenden Chromatizitätskoordinaten (A–D) hervorgehoben, die den Vorgabewerten (0.33, 0.33) nahe kommen. Wiedergabe nach Lit. [5]. Copyright 2012 American Chemical Society.

Diese Untersuchungen weisen eindeutig darauf hin, dass die Dotierung von Gerüststrukturen mit anderen Elementen die Herstellung einer neuen Generation von funktionellen MOFs ermöglicht. Insbesondere ist eine Feinabstimmung der Farbemissionseigenschaften in einfacher Weise zu erreichen. Bemerkenswert ist, dass Europium-dotierte MOFs zuvor durch Lin et al.^[6] für biomedizinische Anwendungen untersucht wurden. Derartige MOFs mit Kristallgrößen im Nanometerbereich (NMOFs) sind aussichtsreiche Materialien zur Verwendung als Kontrastmittel, für die kontrollierte Freisetzung und als Lumineszenzsensoren.

Während noch viele Eigenschaften der neuen emittierenden MOFs verstanden werden müssen, erscheint die Fertigung von entsprechenden Funktionseinheiten als ein äußerst vielversprechendes Forschungsgebiet. Die Fähigkeit, die Lumineszenzeigenschaften gemeinsam mit der intrinsischen Porosität des Gerüsts einzustellen, könnte zudem eine Strategie für die Fertigung multifunktionaler Materialien sein.

Eine frühere Untersuchung von Kitagawa et al.^[7] zeigte in diesem Zusammenhang, wie Lumineszenzeigenschaften mit der adaptiven dynamischen Reaktion zweier chemisch nicht miteinander verbundener Gerüste kombiniert werden kön-

nen; hierbei rief die Anwesenheit von aromatischen Verbindungen eine bestimmte Verschiebung hervor, die zu einer starken Lumineszenz führte, deren Farbe von der chemischen Funktionalisierung der aromatischen Verbindung abhing. Nachdem die Verschiebung schon in effizienter Weise zur molekularen Dekodierung genutzt werden konnte, ist eine Weißlicht-Emission vielleicht durch eine einfache Anpassung der Kombination und Konzentration von Gastmolekülen zu erzielen. Eine andere Synthesestrategie für emittierende Materialien auf MOF-Basis stellten Buso et al. vor,^[8] die hocheffizient emittierende Nanopartikel (Quantenpunkte) in poröse MOF-5-Kristalle einlagerten. Wie sich zeigte, behalten die QD@MOF-5-Komposite die Emissionseigenschaften der lumineszierenden Nanopartikel bei. Das Kompositgerüst wies interessante Fähigkeiten als Sensor auf, der Moleküle anhand ihrer Größe unterscheiden kann. Die beiden letzten Beispiele verdeutlichen, wie die Lumineszenzeigenschaften aktiv mit Eigenschaften des porösen Gerüsts verknüpft wurden (das heißt Verschiebung und Molekularsieb).

Zusammengefasst zeichnen sich verschiedene zukunftsweisende Synthesemethoden und Anwendungen für lumineszierende MOFs ab. Die neuartigen emittierenden Gerüststrukturen sind vielversprechend in Hinblick auf leistungsfähige Lichtemitter, Transducer und Sensoren. Neue Bauelemente für die Mikroelektronik (zum Beispiel LEDs und die elektrochrome Einheiten), die Energieerzeugung (Auf- und Abwärtskonvertierung) und die Sensorik (thermochrome Einheiten und Chemosensoren) könnten von emittierenden MOFs profitieren. Allerdings erfordert die Bauelementfertigung die Fähigkeit, die MOF-Lage zu kontrollieren, weshalb es weiterer Fortschritte auf diesem Gebiet bedarf.^[9]

Die Entwicklung von MOFs mit neuartigen Lumineszenzeigenschaften eröffnet interessante Möglichkeiten für ihren Einsatz auf weniger üblichen Anwendungsgebieten, etwa in der Biologie und für medizinische Untersuchungen. Tatsächlich kann eine exakte Messung der lokalen Temperatur, die auf einer Veränderung von Lumineszenzspektren beruht, wichtige Informationen über Zellfunktionen lie-

fern,^[10] die Erkennung spezifischer Biomoleküle durch Messung einer Emissionsverschiebung könnte zur Früherkennung bestimmter Krankheiten dienen,^[11] und mithilfe neuartiger lumineszierender Sonden könnten Beschränkungen überwunden werden, mit denen zur Biomarkierung verwendete Farbstoffe^[12] noch behaftet sind (beispielsweise beruhen Mikroarray-Daten in hohem Maße auf den Farbstoffeigenschaften^[13]).

Eingegangen am 14. Mai 2012

Online veröffentlicht am 4. Juli 2012

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276–279.
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375.
- [3] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1330–1352.
- [4] Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3979–3982.
- [5] D. F. Sava, L. E. S. Rohwer, M. A. Rodriguez, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3983–3986.
- [6] K. M. Taylor, A. Jin, W. Lin, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7836–7839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7722–7725.
- [7] Y. Takashima, V. M. Martinez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 168.
- [8] P. Falcaro, A. J. Hill, K. M. Nairn, J. Jasieniak, J. I. Mardel, T. J. Bastow, S. C. Mayo, M. Gimona, D. Gomez, H. J. Whitfield, R. Riccò, A. Patelli, B. Marmiroli, H. Amenitsch, T. Colson, L. Villanova, D. Buso, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 237.
- [9] P. Falcaro, D. Buso, A. J. Hill, C. M. Doherty, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 3153–3168.
- [10] K. Okabe, N. Ikeda, C. Gota, Y. Harada, T. Funatsu, S. Uchiyama, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 705.
- [11] G. Mor, I. Visintin, Y. Lai, H. Zhao, P. Schwartz, T. Rutherford, L. Yue, P. Bray-Ward, D. C. Ward, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 7677–7682.
- [12] U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, *Nat. Methods* **2008**, 5, 763–775.
- [13] Y. H. Yang, S. Dudoit, P. Luu, D. M. Lin, V. Peng, J. Ngai, T. P. Speed, *Nucleic Acids Res.* **2002**, 30, 4e15.