

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department Chemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**Funktionalisierung
metallorganischer Netzwerke mittels
prä- und postsynthetischer Methoden**

Konrad Hindelang

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen
Prüfer der Dissertation:	1. Univ.-Prof. Dr. B. Rieger
	2. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler
	3. Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

Die Dissertation wurde am 25.06.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 29.07.2013 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 2009 bis Juni 2013 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger am Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München angefertigt.

Danksagung

Für die freundliche Unterstützung, die ich während der Erstellung der vorliegenden Dissertation erhalten habe, möchte ich mich zunächst ganz herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Bernhard Rieger für die Begleitung und Förderung, die ich in den letzten Jahren erhalten habe. Die anregenden Diskussionen, aber auch die Freiräume bei der Gestaltung, haben die Arbeit sehr bereichert.

Vielen Dank auch an Herrn Dr. Carsten Troll für die Unterstützung bei technischen und organisatorischen Problemen, sowie an Herrn Dr. Sergei Vagin und Alexander Kronast für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der metallorganischen Netzwerke. Bei all meinen Kolleginnen und Kollegen des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie der TU München möchte ich mich für das freundschaftliche Betriebsklima bedanken. Weiterhin gilt mein Dank auch Herrn Professor Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen und Frau Ursula Herrmann vom Lehrstuhl I für technische Chemie für die Messung der Stickstoffadsorptionen und Herrn Prof. Dr. Thomas Fässler für die Möglichkeit zur Mitnutzung des Röntgen-Pulverdiffraktometers. Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Professor Jeffrey R. Long und seiner Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme in seine Abteilung und der Unterstützung während meines Forschungsaufenthaltes an der University of California, Berkeley.

An dieser Stelle möchte ich mich auch ganz herzlich bei der International Graduate School of Science and Engineering (IGSSE) der Technischen Universität München für das erhaltene Promotionsstipendium und die Finanzierung des Projekts sowie meines Forschungsaufenthaltes in Berkeley bedanken.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich während meiner wissenschaftlichen Ausbildung stets unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Poröse Materialien	3
2.2	Metallorganische Netzwerke	6
2.2.1	Grundlegender Aufbau	6
2.2.2	Historische Entwicklung	9
2.2.3	Design metallorganischer Netzwerke	11
2.2.4	Synthetische Methoden zur MOF Herstellung	16
2.2.5	Oberflächenbestimmung poröser Feststoffe	18
2.2.6	Anwendungsmöglichkeiten metallorganischer Netzwerke	24
2.3	Funktionalisierung metallorganischer Netzwerke	31
2.3.1	Präfunktionalisierungsstrategie und deren Grenzen	31
2.3.2	Postsynthetische Modifikation metallorganischer Netzwerke	33
3	Zielsetzung und Motivation	41
4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Präsynthetische Funktionalisierung von MOFs	45
4.1.1	MOFs als Liganden für katalytisch aktive Metalle	45
4.1.2	Poröse Netzwerke mit stickstoffhaltigen Seitengruppen	49
4.1.2.1	Methoden zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid	49
4.1.2.2	Synthese von Terephthalsäurederivaten mit stickstoffhaltigen Seitengruppen	52
4.1.2.3	MOF Synthesen	56
4.1.2.4	Strukturanalyse der Zink-2,5-Diacetamidoterephthalate	62
4.2	Entwicklung neuer postsynthetischer Reaktionen	71

4.2.1	Pillared Paddle Wheel MOFs	71
4.2.2	Synthese funktionalisierter 4,4'-Bipyridine	74
4.2.3	<i>Paddle Wheel</i> MOFs mit funktionalisierten Bipyridinen	78
4.2.4	Postsynthetische Reaktionen	85
4.2.4.1	Charakterisierung der funktionalisierten MOFs	85
4.2.4.2	Addition von Brom an die Olefin-Seitengruppe	86
4.2.4.3	Epoxidierung mit anschließender nukleophiler Ringöffnung	89
4.2.4.4	Dihydroxylierung mit OsO ₄	96
4.2.4.5	Hydroborierung	99
4.2.4.6	Thiol-en Click-Reaktion	102
4.2.4.7	Versuche zur postsynthetischen Ozonolyse, Hydrosilylierung und Hydrophosphinierung	104
4.3	PSMs mit Terephthalat-basierten MOFs	106
4.3.1	Terephthalsäure basierte MOF Systeme	106
4.3.2	Synthese von Allyl-Terephthalsäure Linkern	108
4.3.3	MOF Synthese und Charakterisierung	110
4.3.4	Postsynthetische Reaktionen an [UiO-66-allyl]	115
5	Zusammenfassung	123
6	Summary	129
7	Experimenteller Teil	135
7.1	Allgemeine Arbeitsweise und verwendete Geräte	135
7.2	Aufschlussreaktionen zur Analyse von MOFs	138
7.3	Linkersynthesen	139
7.3.1	α-Diimin Linker	139
7.3.2	Terephthalsäurederivate mit stickstoffhaltigen Seitengruppen	140
7.3.2.1	2-Formamidoterephthalsäure	140
7.3.2.2	2-(β-Hydroxyethylamino)terephthalsäure	141
7.3.2.3	2,5-Diaminoterephthalsäure	142
7.3.2.4	2,5-Diacetamidoterephthalsäure	146
7.3.2.5	2,5-Bis(methylamino)terephthalsäure	147

7.3.2.6	2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)terephthalsäure	150
7.3.3	4,4'-Bipyridin Linker	153
7.3.3.1	3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin	153
7.3.3.2	3-(But-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin	154
7.3.3.3	3-Methyl-3'-(trimethylsilylmethyl)-4,4'-bipyridin	155
7.3.3.4	3-Methyl-3'-(trimethylstannylmethyl)-4,4'-bipyridin	157
7.3.3.5	3-Chloromethyl-3'-methyl-4,4'-bipyridin	158
7.3.4	Allylterephthalsäure Linker	159
7.3.4.1	2-Allylterephthalsäure	159
7.3.4.2	2,5-Diallylterephthalsäure	163
7.3.5	Tri- und tetrafunktionale Carbonsäurelinker	166
7.3.5.1	1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol (BTB)	166
7.3.5.2	1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol (TCPB)	168
7.3.5.3	1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol (TCPBBr ₂)	170
7.4	MOF Synthesen	172
7.4.1	MOFs mit Amino-/Amido-funktionalisierten Terephthalsäuren	172
7.4.1.1	Zink-2,5-Diacetamidoterephthalat-MOF ohne DABCO Zugabe	172
7.4.1.2	Zink-2,5-Diacetamidoterephthalat-MOF mit DABCO Zugabe	173
7.4.1.3	Zink-2,5-Diacetamidoterephthalat-Bipyridin-MOF	174
7.4.1.4	Cobalt-2-Formamidoterephthalat-MOF	175
7.4.1.5	Zirkonium-2,5-Diacetamidoterephthalat-MOF	176
7.4.2	Triptycendicarbonsäure basierte MOFs	177
7.4.3	Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol basierte MOFs	178
7.4.4	Allyl-funktionalisierter UMCM-1 MOF	181
7.4.5	Allyl-funktionalisierte UiO-66 MOFs	182
7.5	Modifikationen an [Zn ₂ (TDC) ₂ (BiPy-olefin)]	184
7.5.1	Addition von Brom	184
7.5.2	Epoxidierung mit Dimethyldioxiran	186
7.5.3	Umsetzung von [Zn ₂ (TDC) ₂ (BiPy-epoxid)] mit Ethylmercaptan	188
7.5.4	Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid	190
7.5.5	Hydroborierung mit BH ₃ · SMe ₂	192

7.5.6	Thiol-en Click-Reaktion mit Ethylmercaptan	193
7.6	Postsynthetische Reaktionen an [UiO-66-allyl]	195
7.6.1	Hydroborierung	195
7.6.2	Thiol-en Click-Reaktion	196
7.6.3	Addition von Brom	197
7.6.4	Epoxidierung	198
7.6.5	Nukleophile Ringöffnung von [UiO-66-epoxid] mit NH ₃	199
7.6.6	Nukleophile Substitution an [UiO-66-dibromid] mit NH ₃	200
8	Literaturverzeichnis	203

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
AcOH	Essigsäure
BDC	Benzol-1,4-dicarbonsäure (Terephthalsäure)
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BiPy	4,4'-Bipyridin
BTB	Benzoltribenzoat
BTTri	1,3,5-Tris(triazolyl)benzol
BuLi	Butyllithium
d	Dublett (¹ H-NMR)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
DMDO	Dimethyldioxiran
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOE	US Department of Energy
EDX	Energiedisperse Röntgenanalyse
EI	Elektronen Ionisierung
GFP	Grün fluoreszierendes Protein
h	Stunde
H ₂ TDC	9,10-Triptycendicarbonsäure
H ₃ BTC	1,3,5-Benzoltricarbonsäure
HR-TEM	high-resolution transmission electron microscopy
IR	Infrarotspektroskopie
K	Kelvin
KHUST	Hong Kong University of Science and Technology
LCT	liquid crystal templating
LPE	liquid-phase epitaxy
m	Multiplett (¹ H-NMR)
MEA	Monoethanolamin
MIL	Material Institut Lavoisier

MOF	metal-organic framework
MS	Massenspektrometrie
NMO	N-Methylmorpholin-N-oxid
NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	parts per million
PSM	postsynthetic modification
PXRD	Pulver Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
s	Singulett ($^1\text{H-NMR}$)
SBU	secondary building unit
t	Triplet ($^1\text{H-NMR}$)
TCPB	1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol
TCPBBr ₂	1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol
TEA	Triethanolamin
TEOS	Tetraethoxysilan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UiO	University of Oslo
UMCM	University of Michigan Crystalline Material
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
ν	Wellenzahl [cm^{-1}]

1 Einleitung

Lange Zeit galt die Festkörperchemie als überwiegend anorganische Chemie. Ob in der Metallurgie, der Herstellung von Funktionskeramiken wie Supraleitern, oder der Chemie der Zeolithe und Silikate, der Aufbau solcher Materialien beruht in der Regel auf anorganischen Komponenten. Ein Brückenschlag zwischen organischer und anorganischer Chemie, wie er auf Ebene der molekularen Verbindungen mit der Entwicklung metallorganischer Komplexe gelang, war auf dem Gebiet der Festkörper lange Zeit unbekannt. Dabei darf die Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien keineswegs als Entdeckung der modernen Materialwissenschaften angesehen werden. Muschel Perlmutter, ein Verbundmaterial aus Proteinen und Calciumcarbonat mit außergewöhnlicher Härte und Zähigkeit, zeigt in eindrucksvoller Weise, dass der Natur diese Symbiose bereits seit Millionen von Jahren gelingt.

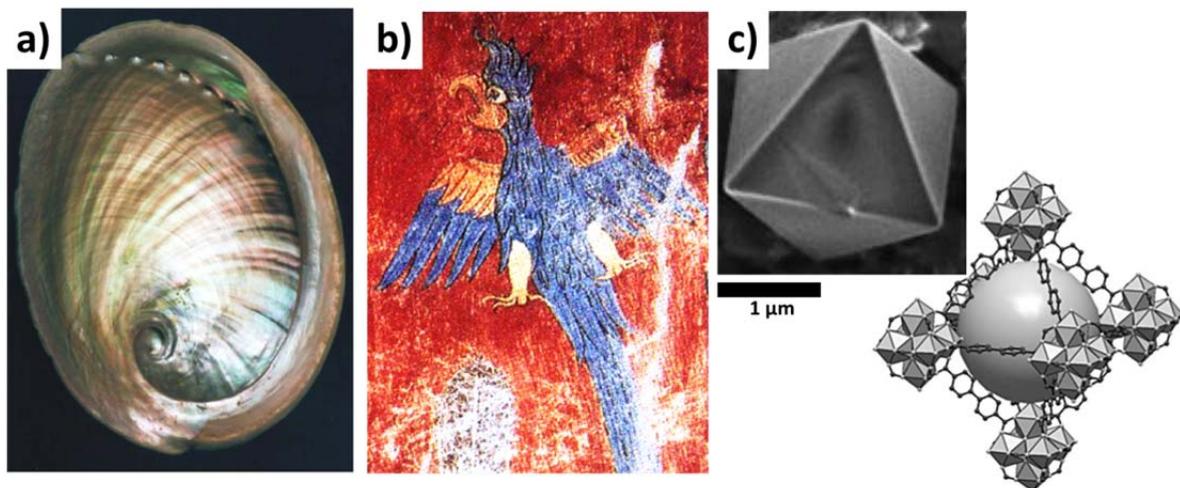


Abbildung 1.1: a) Muschel Perlmutter als Beispiel eines biologischen Hybridmaterials; b) Wandgemälde der archäologischen Fundstätte Cacaxtal hergestellt mit dem Pigment Maya-Blau; c) REM Aufnahme eines MOF Einkristalls mit der zugrunde liegenden Kristallstruktur.^[1-3]

Doch auch in der menschlichen Kulturgeschichte haben Hybridmaterialien, beispielsweise in Form von Farben, eine lange Tradition. So benutzten bereits die Künstler in der Hochkultur der Maya ein blaues Pigment, das bis heute seine Strahlkraft erhalten hat. Dieses sogenannte Maya-Blau besteht aus einem Schichtsilikat in dessen Poren der

organische Farbstoff Indigo eingelagert ist, wodurch dieser, vor Witterungsbedingungen geschützt, die Jahrhunderte überdauern konnte.^[4] Im 20. Jahrhundert wurden organisch-anorganische Hybridmaterialien zunächst im Rahmen der Polymerchemie entwickelt. Als Beispiele hierfür sind unter anderem Komposite aus Polymeren und anorganischen Füllstoffen (z.B. glas- oder kohlefaserverstärkte Kunststoffe) sowie Polysiloxane zu nennen, die ein anorganisches Rückgrat mit organischen Seitengruppen vereinen. Organisch/anorganische Komposite sind zwar wichtige Werkstoffe, die Abmessungen der einzelnen Komponenten liegen aber meist im Mikro- oder Nanometer Bereich. Erst durch die Entwicklung metallorganischer Netzwerke, MOFs (engl.: *metal-organic frameworks*), in den 1990ern gelang die Strukturierung von Hybridmaterialien im molekularen Bereich, beziehungsweise auf Ebene der Elementarzelle. Dies führte zu einer neuen Klasse von Materialien, die wichtige Eigenschaften wie Kristallinität und Porosität vereinen, einer Kombination, die zuvor lediglich anorganischen Materialien wie Silikaten und Zeolithen vorbehalten war. Der Aufbau von Festkörpern aus organischen und anorganischen Bauteilen führt zu einer ausgeprägten strukturellen Vielfalt. Dank dieses Bauprinzips gelang die Synthese einer Vielzahl neuer Festkörperstrukturen, die nicht nur durch ihre außergewöhnlichen Eigenschaften (z.B. Porengröße, Oberfläche), sondern auch durch eine besondere Ästhetik beeindrucken. So lässt sich die Struktur metallorganischer Netzwerke häufig als Verknüpfung verschiedener Polyeder beschreiben, darunter auch die als besonders ästhetisch geltenden archimedischen und platonischen Körper. In letzten Jahren rückten in zunehmendem Maße auch Anwendungsuntersuchungen in den Fokus der Forschung, was zur Entwicklung verschiedener Funktionalisierungsstrategien führte. Die Synthese funktionalisierter MOFs, insbesondere die Evaluierung und Entwicklung neuer, synthetischer Werkzeuge zur Einführung von funktionellen Gruppen stellt zugleich den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Poröse Materialien

Bereits die Ägypter, Griechen und Römer benutzten die porösen bzw. adsorbierenden Eigenschaften von Holzkohle, Ton und Sand zur Reinigung von Wasser, Ölen und Fetten sowie zur Behandlung von Krankheiten.^[5] Ausgehend von diesen einfachen Verbindungen wurden bis heute verschiedenste Klassen von porösen Materialien entwickelt. Neben amorphen Stoffen wie Aktivkohlen, Kieselgelen und hochdispenser Kieselsäure (HDK) lassen sich auch geordnete, poröse Strukturen herstellen. Die wichtigsten Vertreter geordneter poröser Festkörper sind die Zeolithe, die Alumophosphate, periodisch mesoporöse Silicate (PMS) sowie die metallorganischen Netzwerke (MOFs, engl.: metal-organic frameworks).^[6] Die Poren in Festkörpern werden entsprechend ihrer Porendurchmesser in drei Domänen unterteilt (IUPAC, 1985).^[7]

Makroporen:	Porendurchmesser > 50 nm
Mesoporen:	Porendurchmesser 2 – 50 nm
Mikroporen:	Porendurchmesser < 2 nm

Aufgrund deren Bedeutung in der Industrie, aber auch ihrer Vorbildfunktion für die Entwicklung der metallorganischen Netzwerke sollen die geordneten mesoporösen Silicate und die Zeolithe kurz vorgestellt werden.

Die periodisch mesoporösen Silicate wurden 1992 von der Mobil Oil Corporation entwickelt und zeichnen sich durch hohe spezifische Oberflächen sowie einem periodisch angeordneten Porensystem mit Durchmessern von 2 bis 12 nm aus.^[8] Damit sind die Poren deutlich größer als die der mikroporösen Zeolithe. Eine einfache Kontrolle der Porengröße in Kombination mit hoher chemischer, thermischer und mechanischer Stabilität führte zu einer Vielzahl von Anwendungen (größen- und formselektive Katalyse, Sensoren, Membranen und Filter).^[9] Die Herstellung geordnet-mesoporöser Silicate erfolgt nach dem *liquid crystal templating*-Mechanismus (LCT-Mechanismus), wobei die Templatmoleküle durch Einstellung geeigneter Bedingungen (Konzentration, Temperatur

und pH-Wert) eine lyotrope, flüssigkristalline Phase ausbilden. Durch Zugabe einer geeigneten Silicavorstufe (z.B. Tetraethoxysilan) erhält man ein Komposit aus organischen Templatmicellen, welche von einem Silicagerüst umgeben sind. Anschließend wird das Templat durch Calcinierung entfernt oder durch ein geeignetes Lösungsmittel ausgewaschen. Nach diesem Mechanismus lassen sich ein, zwei und drei-dimensionale Porensysteme aufbauen.^[10]

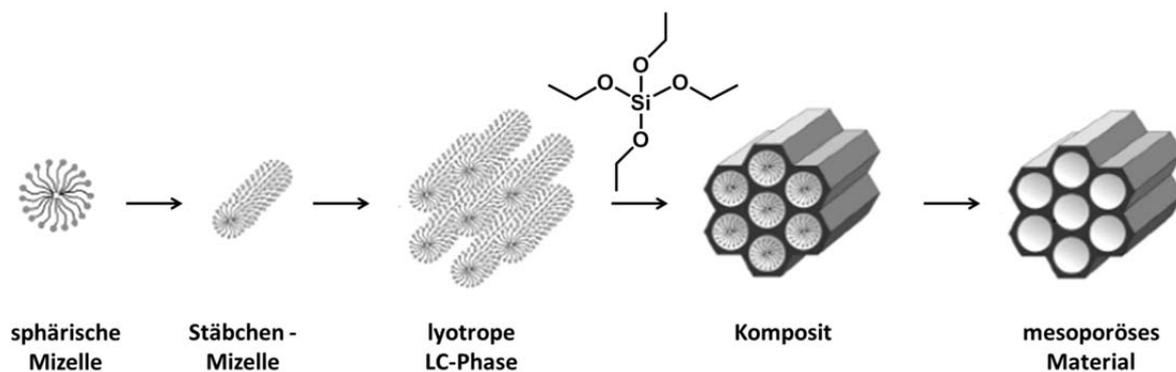


Abbildung 2.1: Synthese periodisch mesoporöser Materialien, hier MCM-41, durch strukturdirigierende Agenzien nach dem Flüssigkristall-Templat-Mechanismus.^[10]

Unter der Substanzklasse der Zeolithe (griechisch: zeo = sieden, lithos = Stein) werden kristalline, hydratisierte Alumosilicate zusammengefasst. Die allgemeine Summenformel der Zeolithe ist $(M^{n+})_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$, wobei M meist Alkalimetalle und Erdalkalimetalle darstellen.^[11] Bei der Synthese der Zeolithe bildet sich zunächst aus geeigneten, tetraedrigen Al- und Si-Vorstufen (z.B. Natriumaluminat und Natriumsilicat) ein amorphes Gel, welches durch Tempern kristallisiert wird. Zeolithe besitzen einen hierarchischen Aufbau in dem SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder zu sekundären Baueinheiten (*secondary building units* = SBU), z.B. Ringe und diverse Polyeder, verbunden sind. Durch unterschiedliche Verknüpfung dieser Bausteine lassen sich die verschiedenen Zeolithe aufbauen (siehe Abbildung 2.2).^[12] Da die AlO_4 -Tetraeder negativ geladen sind, muss die Ladung durch Kationen, die sich in den Hohlräumen und Kanälen befinden, ausgeglichen werden. Die Möglichkeit der Entwässerung und Aktivierung der Zeolithe, sowie der Austausch der Kationen führten zur Entwicklung verschiedenster, auch großtechnischer Anwendungen (Ionenaustausch, Adsorption, Katalyse).

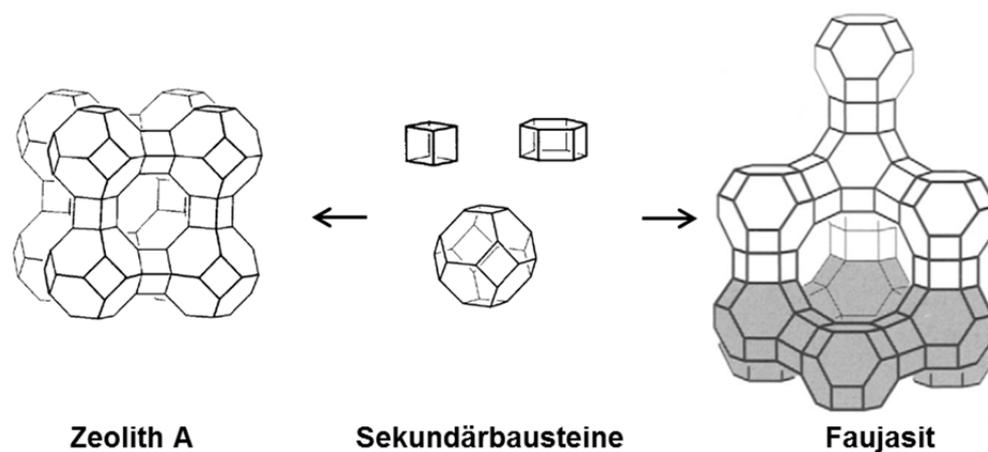


Abbildung 2.2: Beispiel zum hierarchischen Aufbau von Zeolithen mit Ecken als Position der Zentralatome Si und Al und Kanten als Sauerstoffbrücken. Sekundärbausteine (Würfel, hexagonales Prisma und Kuboktaeder) zum Aufbau von Zeolith A und Faujasit.^[13]

Periodisch mesoporöse Silicate und Zeolithe sind, wie die metallorganischen Netzwerke, geordnete Festkörper mit hohen Oberflächen und definierten Porengrößen. Vor allem der hierarchische Aufbau der Zeolithe aus verschiedenen Sekundärbausteinen (SBUs) ähnelt dem der metallorganischen Netzwerke (vgl. Kapitel 2.2.1). Da Zeolithe rein anorganische Festkörper darstellen, ist deren strukturelle Vielfalt im Vergleich zu organisch-anorganischen Hybridmaterialien signifikant eingeschränkt. So konnten bis dato ca. 200 verschiedene Strukturen von Zeolithen hergestellt werden,^[14] denen etwa 15000 Strukturen dreidimensionaler Koordinationspolymere gegenüberstehen.^[15] Obwohl mit der Entwicklung der periodisch mesoporösen Silicate die Porengrößenlimitierung der Zeolithe überwunden werden konnte, liegen die Funktionalisierungsmöglichkeiten der Silicate weit hinter denen der MOFs zurück.^[16] Während die Silicatverbindungen meist nur über Ionenaustausch und Silanisierungsreaktionen modifiziert werden können, gibt es im Falle der metallorganischen Netzwerke zahlreiche Funktionalisierungsstrategien. Dieses Alleinstellungsmerkmal metallorganischer Netze im Bereich der Festkörperchemie ist zugleich Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

2.2 Metallorganische Netzwerke

2.2.1 Grundlegender Aufbau

Metallorganische Netzwerke, im englischen Sprachraum als *metal-organic frameworks* (MOFs), *coordination polymers* oder *coordination network solids* bezeichnet, zählen zu der Klasse der Koordinationsverbindungen. MOFs werden aus Metallen und verbrückenden, organischen Liganden hergestellt, die durch Selbstorganisation zwei- bzw. dreidimensionale Gerüste ausbilden. Um die MOFs als eigenständige Substanzklasse von anderen Koordinationspolymeren abtrennen zu können, werden in der Fachliteratur auch weitere Kriterien angeführt:^[17, 18]

- Kristallinität
- Permanente Porosität (Stabilität im Gast-freien Zustand)
- Starke Metall-Ligand Wechselwirkungen

Obwohl Versuche zur exakten Definition bzw. Abgrenzung der verschiedenen Koordinationsverbindungen und der metallorganischen Netzwerke unternommen wurden (Abbildung 2.3),^[19] werden sie in der Fachliteratur nach wie vor nebeneinander eingesetzt.

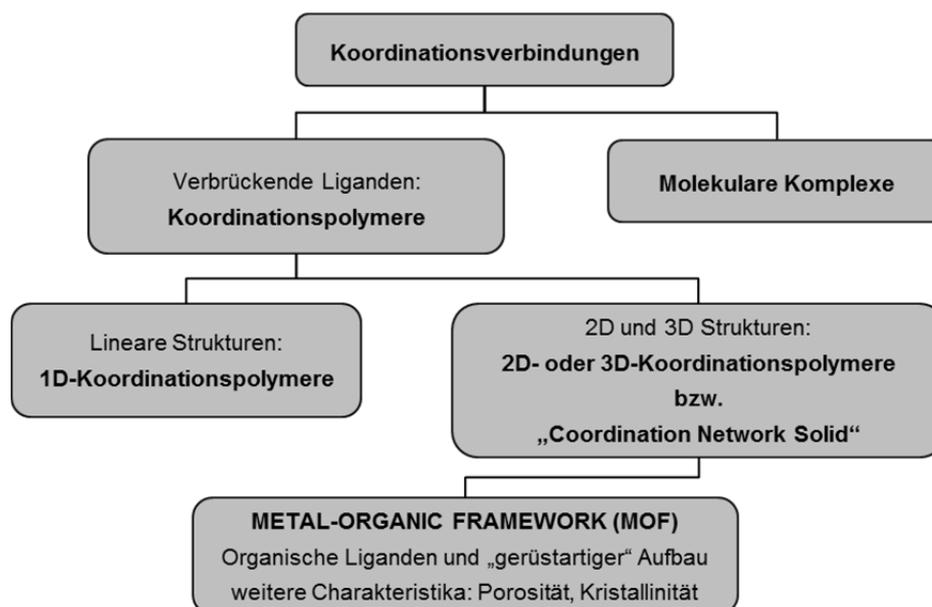


Abbildung 2.3: Hierarchie der Koordinationspolymere und metallorganischen Netzwerke.^[19]

Metallorganische Netzwerke sind nach einem einfachen Baukastenprinzip aufgebaut. Metallionen bzw. Metallcluster bilden die Verknüpfungsstellen der Netzwerke und werden häufig auch als Konnektoren oder *secondary building units* (SBUs) bezeichnet. Die Knotenpunkte, die die anorganische Komponente der MOFs darstellen, werden durch organische Linker verbrückt. Um Koordinationspolymere bilden zu können, müssen die SBUs und die organischen Linker mehrere Bindungsstellen aufweisen. Zum Aufbau von Schichten oder dreidimensionalen Netzwerken sind Verknüpfungsstellen mit drei oder mehr Bindungsstellen notwendig. Aufgrund ihrer koordinativen Vielfalt fällt diese Rolle in den meisten MOFs den Metallclustern zu.^[20] Einige Beispiele von SBUs sind zur Veranschaulichung in Abbildung 2.4 dargestellt.

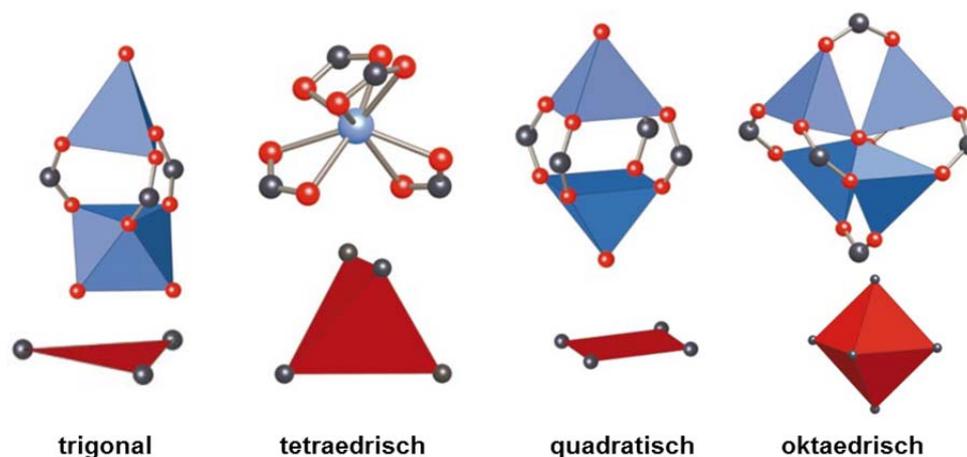


Abbildung 2.4: Beispiele für SBUs aus Carboxylat-MOFs mit 3, 4 und 6 Bindungsstellen: Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (schwarz), Metall-Sauerstoff Polyeder bzw. Metallkation (blau).^[21]

Durch die Verwendung verschiedener Metalle, Metallcluster bis hin zu Mischmetallclustern liefert bereits die anorganische Komponente eine Vielzahl von Konstruktionsmöglichkeiten. Kombiniert man nun diese Auswahl an SBUs mit verschiedenen organischen Linkern, so lässt sich die strukturelle Vielfalt der MOFs verstehen. Zwar bietet die synthetische Vielfalt der organischen Chemie theoretisch die Möglichkeit beliebig viele, unterschiedliche Brückenliganden herzustellen, praktisch werden aber meist starre Liganden mit definierter Geometrie (Winkel zwischen den Funktionalitäten) und zwei bis vier Bindungsstellen angewandt (siehe Abbildung 2.5). Der Einsatz flexibler Linker ist zwar ebenfalls bekannt, die Vorhersagbarkeit der Strukturen ist im Falle rigider Liganden aber deutlich höher. Häufig benutzte funktionelle Gruppen, über die die Linkermoleküle an die SBUs koordinieren, sind Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen und Stickstoffdonoren wie Pyridin, Imidazol, Di-, Tri- und Tetrazol.

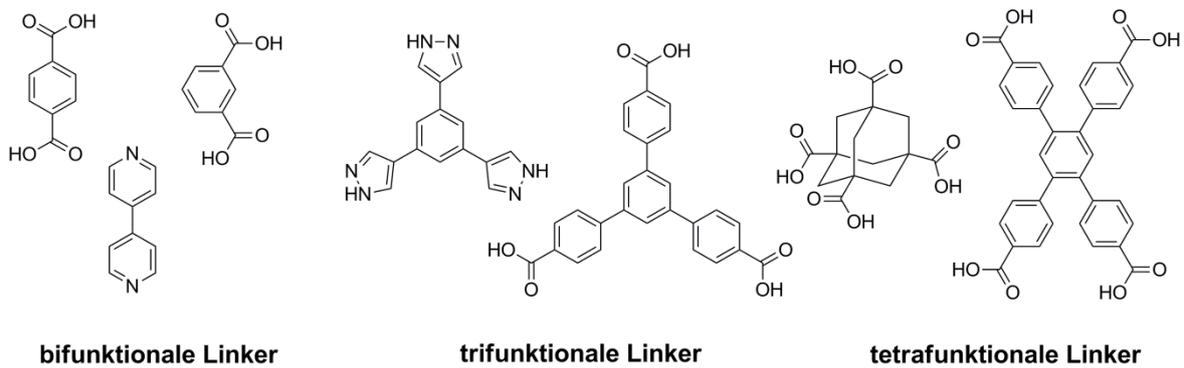


Abbildung 2.5: Beispiele verschiedener MOF Linker.

Der grundlegende Aufbau metallorganischer Netzwerke und die oben eingeführten Begriffe sollen nun am Beispiel von MOF-5, einem der bekanntesten und am besten untersuchten MOF Struktur, vertieft werden (Abbildung 2.6). MOF-5 wurde erstmals 1999 von Yaghi *et. al.*^[22] beschrieben und besitzt die Summenformel $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$. Die SBUs des MOF-5 besteht aus Zn_4O^{6+} -Clustern, in denen ein O^{2-} -Ion tetraedrisch von vier Zn^{2+} -Ionen umgeben ist. Innerhalb der SBU, die einen oktaedrischen Knotenpunkt darstellt, werden jeweils zwei Zinkionen durch eine Carboxylatgruppe des organischen Liganden verbunden. Im MOF-5 werden die SBUs durch Terephthalatlinker verbrückt, so dass sich ein kubisch primitives Kristallgitter bildet. Das dadurch entstehende Porensystem besitzt innere Oberflächen von etwa $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET-Oberfläche).

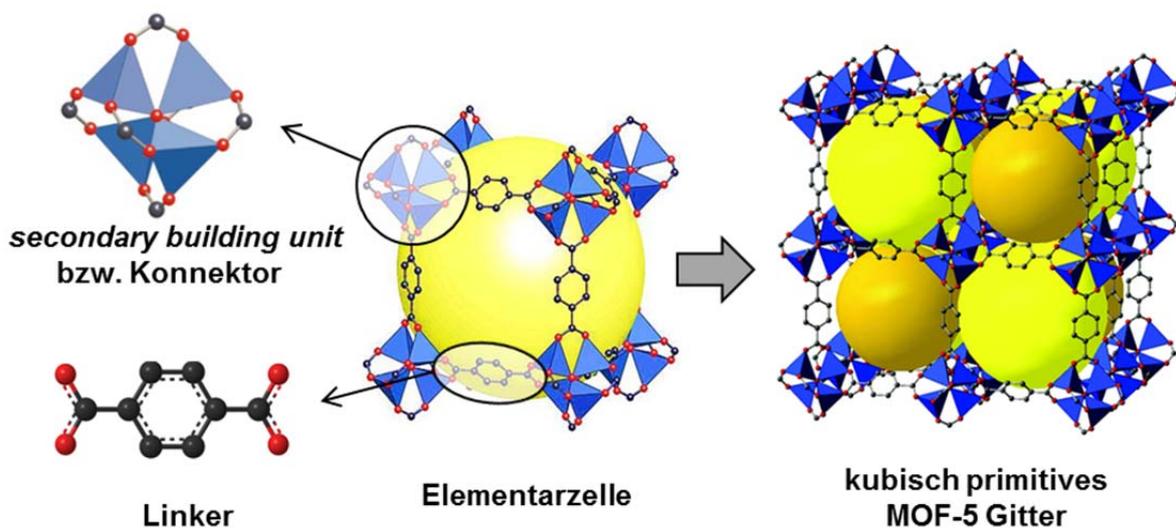


Abbildung 2.6: Hierarchischer Aufbau von MOF-5 aus Linkern und SBUs, über die Elementarzelle, bis zum kubisch primitiven Kristallgitter, mit Zn (blau), O (rot) und C (schwarz).

2.2.2 Historische Entwicklung

Obwohl sich das Wissen über MOFs vor allem in den letzten 15 Jahren erheblich vermehrt hat, reicht die Geschichte der Koordinationspolymere mehr als 100 Jahre zurück.^[16, 23] Das erste Koordinationspolymer, $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{H}_6)]$, wurde bereits 1897 von K. A. Hofmann hergestellt.^[24] Allerdings konnte die polymere Gitterstruktur des Hofmann Komplexes erst in den 1950ern, im Zuge der Entwicklung röntgendiffraktometrischer Methoden, bewiesen werden.^[25, 26] Die zweidimensionale Schichtstruktur der Hofmann Komplexe, sowie das dreidimensionale Gitter des Berliner Blaus,^[27] dienten auf dem Weg der Entwicklung von MOFs als Inspiration. Da das verbrückende Cyanidanion nicht als organischer Linker angesehen wird, zählen diese historisch wichtigen Verbindungen allerdings nicht zu den organisch-anorganischen Koordinationspolymeren (Abbildung 2.7). Erst 1989 gelang R. Robson die Synthese und Charakterisierung eines Koordinationspolymers das aus dem organischen Linker Tetrakis(4-cyanophenyl)methan und Cu(I)-Ionen aufgebaut ist.^[28] Das kationische Netzwerk mit der Summenformel $\text{Cu}^+[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4$ besitzt eine dreidimensionale, diamantartige Struktur, das allerdings keine permanente Porosität aufweist, da es bei der Entfernung der Lösemittelmoleküle kollabiert.

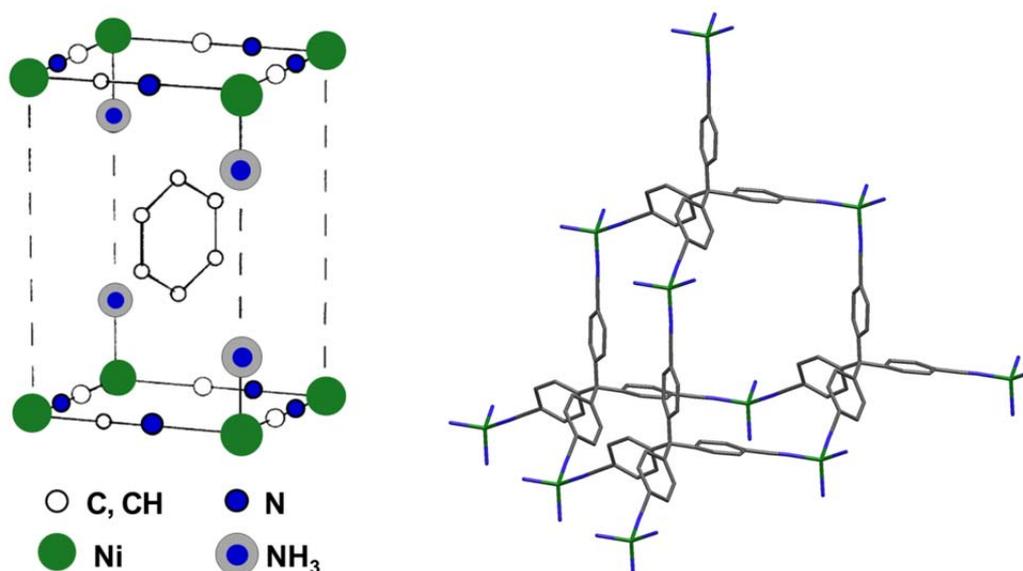


Abbildung 2.7: Strukturausschnitte historisch wichtiger Koordinationsverbindungen: (4,4)-verknüpfte, zweidimensionale Schichten des Hofmann Komplexes $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{H}_6)$ mit eingelagertem Benzol (links) und diamantartiges, kationisches Koordinationspolymer $\text{Cu}^+[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4$ von Robson ohne Abbildung der Anionen $[\text{BF}_4]^-$ (rechts).

Als Beginn der MOF Chemie gelten heute vor allem die Arbeiten von O. M. Yaghi und S. Kitagawa aus den späten 1990ern. Hier wurde nicht nur den Begriff *metal-organic framework* eingeführt, sondern erstmals auch die außergewöhnliche Porosität dieser neuen Verbindungsklasse erkannt.^[22, 29-31]

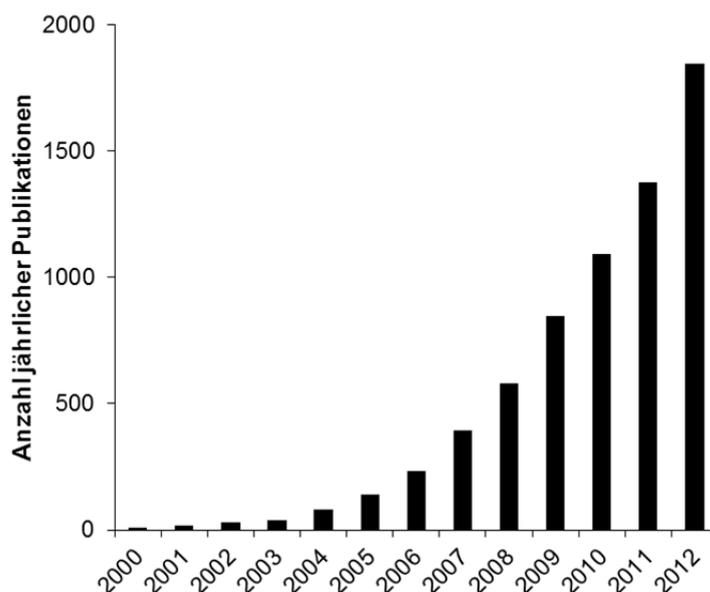


Abbildung 2.8: Anzahl der Einträge in der CAS Datenbank bezüglich des Suchbegriffs „metal-organic framework“ (Stand: 27.02.2013, ermittelt mittels SciFinder®). Berücksichtigt sind Journal Articles, Reviews und Patente.

Der Aufbau neuer Strukturen im Baukastenprinzip, vor allem aber die bis dahin nicht gekannte Kombination aus Kristallinität, Stabilität und Porosität, sowie den damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten, führten zu einem regelrecht explosionsartigen Anstieg an neuen Strukturen und Publikationen auf dem Gebiet der metallorganischen Netzwerke bzw. organisch-anorganischen Koordinationspolymeren (Abbildung 2.8).

2.2.3 Design metallorganischer Netzwerke

Festkörperverbindungen wie Hochleistungskeramiken, Supraleiter, Materialien für die nichtlineare Optik sowie Katalysatoren haben entscheidend zur technologischen Entwicklung der letzten Jahrzehnte beigetragen. Als wichtige Komponenten für die Informationstechnologie, das Transportwesen aber auch als Katalysatoren zur ökonomisch- und ökologisch effizienten Herstellung von Grund- und Feinchemikalien beeinflussen sie somit direkt oder indirekt unser tägliches Leben.^[32] Das Zusammenspiel chemischer Struktur und physikalischer Eigenschaften von Festkörpern lässt sich durch theoretische Modelle zwar verstehen und zum Teil auch vorhersagen, die Synthese und Entwicklung kristalliner Festkörperstrukturen ist aber häufig dem Prinzip „Versuch und Irrtum“ unterlegen.^[33, 34] John Maddox, langjähriger Chefredakteur der Zeitschrift *Nature*, hat dies 1988 besonders deutlich formuliert.

„One of the continuing scandals in the physical science is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from knowledge of their chemical composition.” (John Maddox, 1988)^[35]

Bereits 15 Jahre später, in denen, mit den MOFs, eine neue Klasse kristalliner Festkörper entwickelt wurde, wäre eine solche Aussage nicht mehr denkbar gewesen. Die Forscher Micheal O’Keeffe und Omar M. Yaghi prägen schließlich die Begriffe *crystal design* und *crystal engineering* und entwickelten Konzepte zur zielgerichteten Synthese metallorganischer Netzwerke.^[36]

Je nach Konnektivität der gewählten Bausteine sind ein-, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke möglich, deren Strukturen durch die Verwendung starrer Linker in gewissem Umfang vorhersehbar sind. Diese zielgerichtete Synthese von MOF Strukturen wird als *reticular synthesis* bzw. *reticular chemistry* bezeichnet und wird in Abbildung 2.9 am Beispiel von MOF-5 und MOF-177 aufgezeigt.

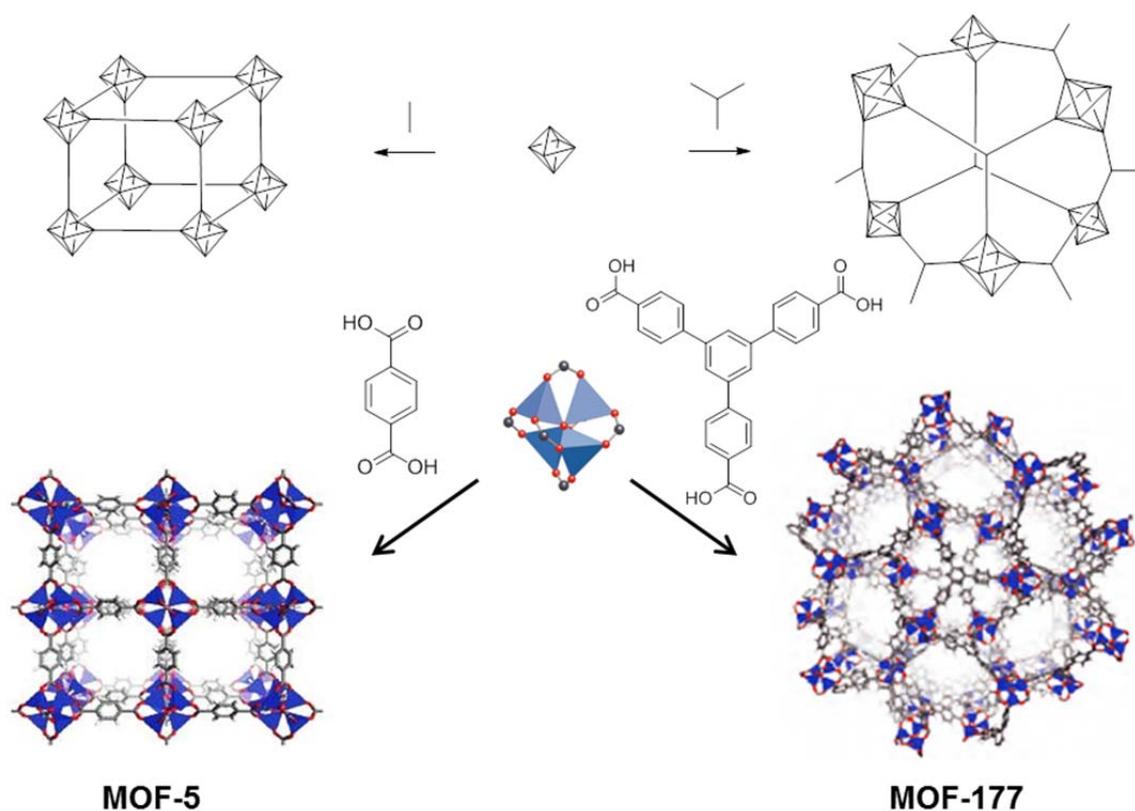


Abbildung 2.9: Schema zur Planung von MOF Strukturen aus sogenannten *building units* nach dem Prinzip der *reticular synthesis*. Oben: Mögliche Verküpfung oktaedrischer SBUs mit einem linearen Linker und einem trigonalen Linker. Unten: Praktische Umsetzung in Form von MOF-5 und MOF-177.

Ein wichtiges Konzept im Rahmen dieser Chemie ist die Expansion eines Gitters durch Variation der Länge der Linkermoleküle unter Erhalt der Gerüsttopologie. Besonders eindrucksvoll lässt sich diese Strategie, die als *isorecticular synthesis* bezeichnet wird, an einer von Yaghi *et. al.*^[37] vor Kurzem publizierten Serie metallorganischer Netzwerke zeigen. Der MOF der hierfür angewandt wurde ist das MOF-74 System, in dem eindimensional kettenförmige SBUs und Dioxidoterephthalatlinker ein hexagonales, eindimensionales Porensystem aufbauen. Durch die Einführung zusätzlicher aromatischer Ringe in das Rückgrat des organischen Linkers gelang es den Porendurchmesser von etwa 10 Å auf knapp 100 Å zu erweitern, ohne die Gerüsttopologie zu verändern. Dies ist der bis dato größte Porendurchmesser der in metallorganischen Netzwerken erreicht werden konnte. Die Poren sind damit nicht nur groß genug, um erstmals auch über *high resolution* TEM abgebildet werden zu können, sondern auch um natürliche Proteine wie das *green fluorescent protein* (GFP) aufnehmen zu können. *Isorecticular synthesis* kann somit als Strategie zur Vorhersage von Gerüsttopologien, vor allem aber als wichtiges

Werkzeug zur gezielten Einstellung der Porengröße und Funktionalität angesehen werden.

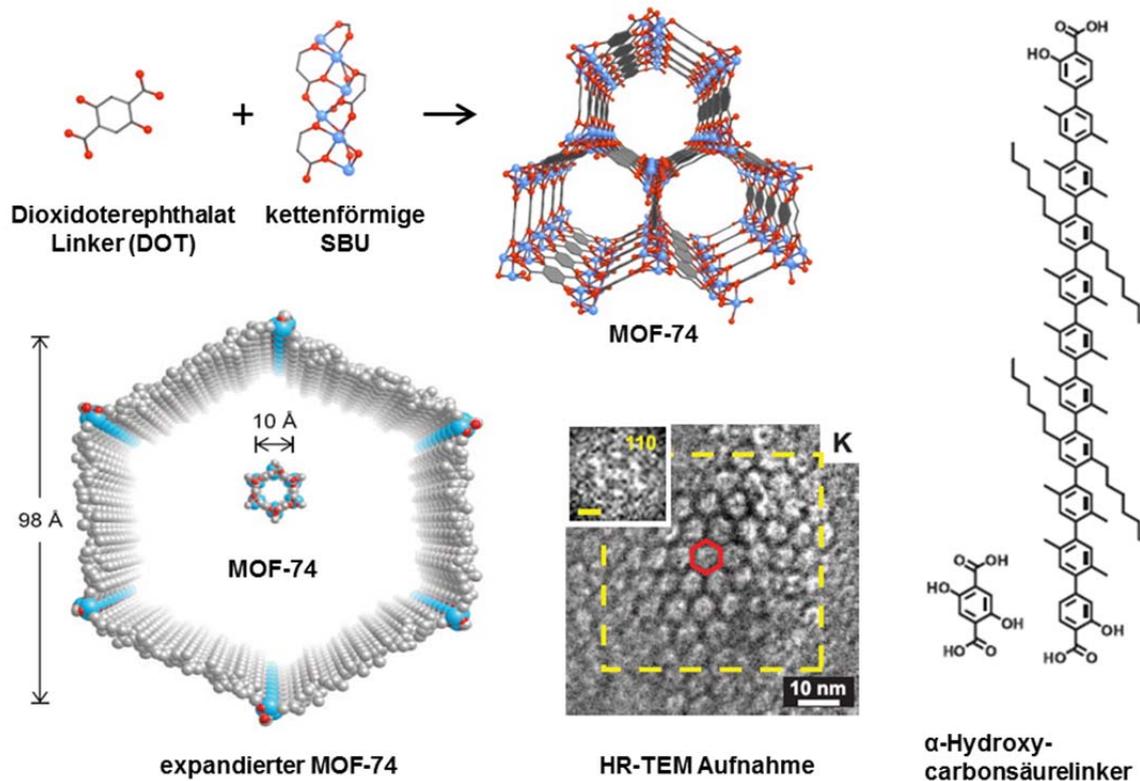


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung zum Aufbau von regulärem MOF-74 und expandiertem MOF-74 als Beispiel für isoretikulärer Synthese.^[37]

Das Prinzip der isoretikulären Synthese ist zwar eine vielseitig anwendbare Strategie, dennoch lassen sich nicht für alle MOF Strukturen expandierte Netzwerke mit beliebig großen Poren erzeugen. Grund hierfür ist die sogenannte Catenierung, also die Durchdringung mehrerer Netzwerke. Diese Strukturen werden in der Literatur auch als interpenetrierende MOFs bezeichnet. Im Falle des expandierten MOF-74 wird die Interpenetration durch eine besondere Art der Verknüpfung von SBU und Linker unterbunden. Da die organischen Linkermoleküle entlang einer starren Achse angeordnet sind und dicht aufeinander folgen, ist eine Durchdringung des hexagonalen Netzwerkes durch ein weiteres Netz nicht möglich. Im Gegensatz dazu begünstigt die kubisch primitive Gitterstruktur der expandierten MOF-5 Systeme das Ausbilden interpenetrierender Netzwerke (siehe Abbildung 2.11). Durch die Verringerung der Porosität wird die Bildung interpenetrierter Netzwerke zwar häufig als unerwünschter Effekt angesehen, die Durchdringung der Netzwerke kann sich aber auch positiv auf die Eigenschaften des MOF Gerüsts auswirken. So kann die Interpenetration nicht nur die

Stabilität erhöhen, sondern auch interessante magnetische und elektronische Eigenschaften induzieren sowie die Selektivität bei der Adsorption von Gasen beeinflussen.^[23, 38, 39]

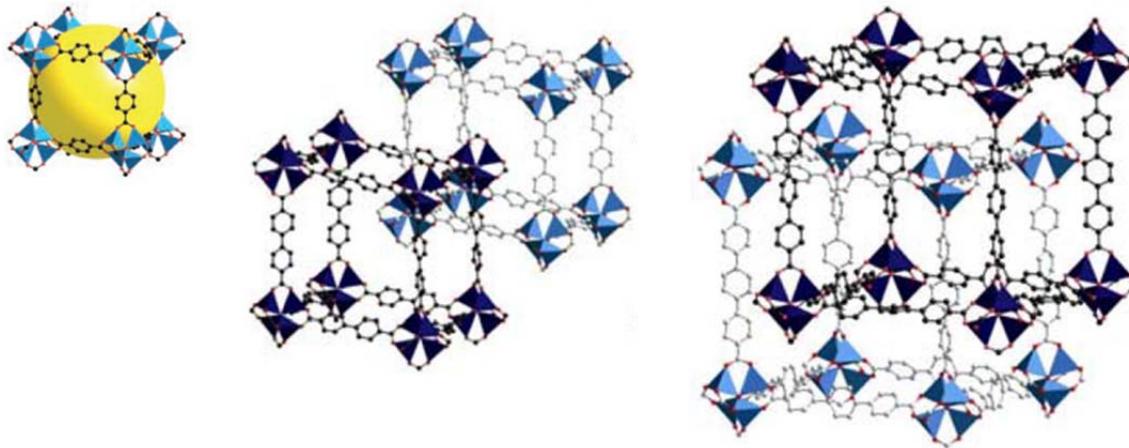


Abbildung 2.11: Serie expandierter MOF-5 Strukturen und Bildung interpenetrierender Netzwerke.^[17]

Angesichts einer unüberschaubaren Zahl an Koordinationspolymeren und MOFs ist eine systematische Bezeichnung der Strukturen unerlässlich. Die Grundlagen zur Analyse von Netzwerken wurden von A. F. Wells entwickelt.^[40] Die Beschreibung von Netzwerken nach Wells beruht auf der Einteilung des Netzes in Knotenpunkte. Als Knotenpunkte zählen Metallionen, Cluster, aber auch organische Liganden, die mit drei, oder mehr, Knotenpunkten über Linker verbunden sind. Die Verknüpfung der Netze wird über die (n,p) Schreibweise dargestellt, wobei n die Zahl der Knoten in der kürzesten Schleife und p die Konnektivität des Knotenpunkts angibt.^[23] Diese Terminologie soll an den nachfolgenden Beispielen verdeutlicht werden.

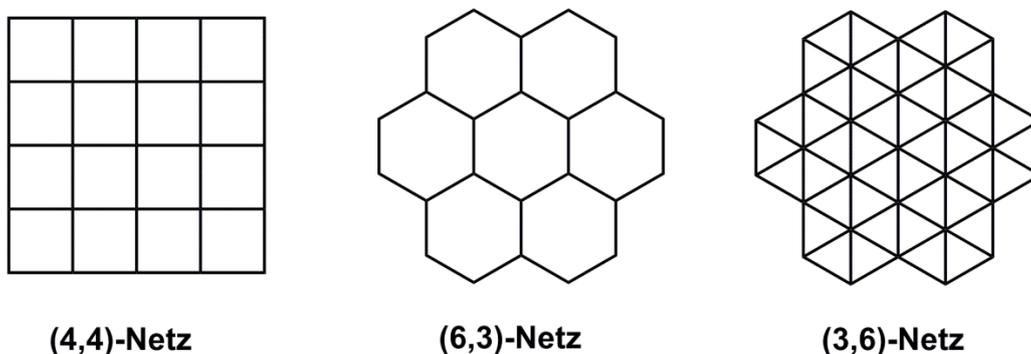


Abbildung 2.12: Auswahl einfacher, 2-dimensionaler Netze und deren (n,p) Nomenklatur.

Die (n,p) Nomenklatur kann die Verknüpfung einfacher Netzwerke beschreiben, deren Knotenpunkte alle die gleiche Konnektivität aufweisen. Für kompliziertere Netzwerke ist diese Nomenklatur nicht mehr eindeutig und damit nicht mehr ausreichend. Über Methoden aus der Geometrie (Schläfli oder Vertex Symbole) können auch komplexe Netzwerke eindeutig beschrieben werden.^[41] Diese werden zwar für Datenbanken angewandt, sind aber für eine einfache und schnelle Zuordnung und Beschreibung von Netzwerken nicht geeignet. In der Festkörperchemie wird die Topologie neuer Verbindungen daher meist mit bekannten Verbindungen (z.B. Diamant, Rutil, PtS, α -Po) verglichen und nach dieser benannt. Aufgrund der strukturellen Vielfalt der Koordinationspolymere und MOFs existiert für eine Reihe von Netzwerken kein bekannter Prototyp, weshalb zur Nomenklatur neue Codes bestehen aus drei Buchstaben eingeführt wurden. Topologisch identische Netzwerke werden somit in einer Gruppe zusammengefasst, die nach einem Prototyp benannt wird, oder der ein sogenannter *three-letter code* zugewiesen wird.^[15] Diese Codes werden vom *Center for reticular chemistry* in Form einer Datenbank (*Reticular Chemistry Structure Resource*) verwaltet und werden daher häufig auch als RCSR-Codes bezeichnet.^[42] Zur Verdeutlichung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen. Das bereits erwähnte und historisch wichtige Koordinationspolymer $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4]$ besitzt zwei unterschiedliche Knotenpunkte (das Cu(I)-Ion und das zentrale Kohlenstoffatom des Liganden) mit der Konnektivität 4, die ein diamantartiges, kationisches Netzwerk aufspannen, weshalb diesem Koordinationspolymer die **dia**-Topologie zugewiesen wird (Abbildung 2.7). Aufgrund der kubisch dichtesten Anordnung der SBUs wird das Gerüst von MOF-5 (Abbildung 2.11) als **pcu**-Netz bezeichnet (*primitive cubic lattice*).

2.2.4 Synthetische Methoden zur MOF Herstellung

Die Synthese metallorganischer Netzwerke erfolgt als Selbstassemblierungsprozess in Form einer sogenannten *one-pot* Synthese (Eintopfreaktion). Entscheidend dabei ist, dass die verwendeten Edukte komplett gelöst sind. Die Metallkomponente wird deshalb in der Regel in Form leicht löslicher Metallsalze (z.B. Nitrate, Sulfate, Acetate) zugegeben. Damit sich sowohl das Metallsalz als auch der organische Linker lösen können, werden meist polare, organische Lösemittel wie Dialkylformamide und Alkohole, aber auch Mischungen mehrerer Lösemittel angewandt. Neben der Metallquelle und dem organischen Linker werden je nach Synthesetyp auch weitere Additive zugegeben. Die Zugabe von Aminen dient beispielsweise der Deprotonierung der Linkerspecies und forciert somit die Kristallisation. Gelegentlich werden zur besseren Kontrolle der Kristallisation auch gezielt Säuren wie HCl, HNO₃, Ameisensäure, Essigsäure und Benzoesäure zugegeben. Die Säure dient dabei als sogenannter Modulator und verlangsamt das Kristallwachstum, was die Kristallgröße und Qualität verbessern kann. Die Reaktionsbedingungen und die Reaktionsführung können sich dabei von MOF zu MOF stark unterscheiden. Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von MOFs sind die Hydrothermalsynthese, die Raumtemperatur-Synthese und die Mikrowellensynthese. Für spezielle Anwendungen, wie der Beschichtung von Oberflächen mit MOF Filmen, wurden auch elektrochemische Methoden, sowie die sogenannte Flüssigphasen Epitaxie, also dem schichtweisen Aufbringen von MOFs an Oberflächen, entwickelt.

Die Solvothermal- bzw. Hydrothermalsynthese ist die am häufigsten angewandte Methode zur Herstellung von MOFs. Dabei wird die Reaktionslösung in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß (Druckrohr oder Autoklav) auf Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C erhitzt. Durch die erhöhten Temperaturen wird nicht nur die Löslichkeit der Edukte gesteigert, sondern auch grundlegende physikalische Eigenschaften des Lösemittels wie Viskosität, Dissoziationsgleichgewichte und pH-Wert verändert.^[43] Die meisten Linkermoleküle liegen im MOF Gerüst als Anionen vor, somit ist zum Aufbau des MOFs ein Deprotonierungsschritt erforderlich. Die dazu nötige Base wird im Falle der Solvothermalsynthese mit Dialkylformamiden als Lösemittel meist *in situ* durch die Zersetzung des Lösemittels gebildet.

Bei thermisch instabilen Ausgangsverbindungen erweist sich die Solvothermalsynthese als ungeeignet, so dass Raumtemperaturmethoden angewendet werden müssen. Wie bereits erwähnt, ist für den Einbau von Carbonsäurelinkern eine Base zur Deprotonierung notwendig. Dies erfolgt im Fall der Raumtemperatursynthese häufig durch kontrollierte Zugabe organischer Basen wie Triethylamin. Damit während der Kristallbildung keine unerwünschten Prozesse (Einschlüsse, Fehlordnung, Fällung) auftreten ist eine langsame Zugabe der Base erforderlich. Dies gelingt entweder durch getrenntes Lösen der Komponenten und anschließendem Überschichten der Lösungen, oder durch Diffusion der Base in die Reaktionslösung, was als diffusionskontrollierte MOF Synthese bezeichnet wird.

Die Raumtemperatursynthese als auch die Solvothermalsynthese führen zu einem langsamen Kristallwachstum und eignen sich deshalb in hohem Maße zur Herstellung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse. Der Wunsch nach einer besseren Kontrolle der Partikelgrößen, sowie schnellerer Reaktionszeiten, machten die Entwicklung neuer Syntheseverfahren notwendig. Die Mikrowellensynthese hat sich in der Herstellung nanoporöser, anorganischer Materialien mehrfach bewährt und konnte schließlich im Jahre 2005 erfolgreich auf die Synthese metallorganischer Netzwerke übertragen werden. Durch die effektive Hitzezufuhr mittels Mikrowellenstrahlung konnte die Reaktionszeit von MIL-101 beispielsweise von 96 Stunden auf eine Minute verkürzt und die MOFs als monodisperse Nanopartikel erhalten werden.^[44] Neben der Kontrolle der Partikelgröße lassen sich durch den hohen Energieeintrag in der Mikrowellensynthese Kristallphasen herstellen, die über Raumtemperatur- oder Solvothermalsynthese nicht zugänglich sind. So gelang Férey *et. al.*^[45] mittels Mikrowellensynthese die Herstellung einer tetragonalen Phase von Nickel(II)glutarat, die über konventionelle Synthesemethoden nicht zugänglich war.

Elektrochemische Methoden zur Erzeugung von MOFs wurden erstmals von Forschern der BASF SE entwickelt, um MOFs in industriellem Maßstab herstellen zu können.^[46, 47] Bei dieser milden und schnellen Synthesemethode wird das Metall nicht in Form von Salzen, sondern durch Oxidation der Elektrode zugegeben. Zur Wiederverwertung des Lösemittels müssen daher keine Salzurückstände entfernt werden und die erhaltenen MOFs nicht aufwändig gewaschen werden, um Salzurückstände aus dem Gitter zu entfernen.^[48]

Zur Anwendung von MOFs in der Sensorik oder als Membranen ist zunehmend die Synthese dünner MOF Schichten notwendig. Eine besonders vielseitige Methode zur

Herstellung dünner MOF Schichten auf verschiedensten Oberflächen (z.B. Aluminiumoxid, Graphit, Silica, Gold, Silicium) ist das schichtweise Aufbringen von MOFs. In dem als *liquid-phase epitaxy* (LPE) bezeichneten Verfahren werden Träger mit funktionalisierten Oberflächen, z.B. Carboxylat-terminierte Oberflächen, abwechselnd in eine Metallsalzlösung und eine Lösung des organischen Linkers getaucht. Überschüssiges Edukt wird dabei durch einen Waschschrift entfernt, so dass die gewünschte Schichtdicke genau eingestellt werden kann. Auch die bereits angeführte elektrochemische Synthese von MOFs lässt sich zur Erzeugung dünner MOF Schichten nutzen.^[49, 50]

Obwohl im Labormaßstab der Solvothermalsynthese die größte Bedeutung zukommt, sind alle genannten Verfahren mit Vor- und Nachteilen verbunden. Die Wahl der Methode hängt im Wesentlichen vom MOF System und den Anforderungen an die erhaltenen MOF Kristalle ab (Einkristalle für XRD, monodisperse Nanokristallite, Dünnschichten).

2.2.5 Oberflächenbestimmung poröser Feststoffe

Herausragend hohe Porosität und innere Oberflächen zeichnen metallorganische Netzwerke gegenüber anderen Materialien aus. Die Adsorption von Gasen und deren Quantifizierung stellt somit eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden für diese relativ neue Substanzklasse dar. Die experimentellen und theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Adsorptionseffekte an porösen Festkörpern wurden im Laufe mehrerer Jahrhunderte entwickelt. Bereits im 18. Jahrhundert, also in einer Zeit in der die Chemie gerade erst den Wandel von mittelalterlichen, teils sogar antiken, alchemistischen Vorstellungen hin zur exakten Wissenschaft vollzogen hatte, entdeckten die Forscher Scheele (1773) und Priestley (1775) unabhängig voneinander, dass Aktivkohle die Fähigkeit besitzt beträchtliche Mengen an Gasen aufzunehmen.^[51] Diese Entdeckung stellte den Beginn einer kontinuierlichen und systematischen Erforschung von Adsorptionsphänomenen dar. Obwohl im Laufe des 19. Jahrhundert Effekte wie die Adsorptionswärme gemessen und erste Adsorptionsisothermen aufgezeichnet wurden, sprachen die frühen Forscher diese Beobachtungen der Aufnahme der Stoffe in die Festkörperstruktur zu.^[51] Somit war Freundlich einer der ersten, der im Jahre 1907 die entscheidende Rolle der Festkörperoberfläche erkannte und das Phänomen der

Adsorption in mathematischen Gleichungen darstellen konnte.^[51] Aus heutiger Sicht lässt sich sagen, dass gerade die wegweisenden Arbeiten von I. Langmuir (1916, 1917, 1918),^[52-54] in denen er das Konzept der Monolagenadsorption sowie deren mathematische Darstellung in Form der nach ihm benannten Langmuir Gleichung vorstellte, entscheidend zum Verständnis verschiedenster Grenzflächenphänomene beitrugen. Die Klarheit dieser Theorie, gültig sowohl für Festkörper- als auch für Flüssigkeitsgrenzflächen, diente als Anstoß zur umfassenden Untersuchung von Grenzflächenprozessen und der Entwicklung konkreter Anwendungen wie der Langmuir-Blodgett Technik und wurde schließlich 1932 mit dem Nobelpreis für Chemie honoriert. Bereits 1934 erkannten P. Emmett und E. Teller allerdings, dass Gase nahe ihrem Siedepunkt deutlich vom Monolagenmodell abweichen.^[55] Im Jahre 1938 gelang den Forschern S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller genannte Abweichungen über die Theorie der Multischichtenadsorption zu erklären und mathematisch zu beschreiben.^[56, 57] Diese Gleichung, benannt nach den drei Forschern, ist heute als BET-Adsorptionsisotherme bekannt.

Mittels Langmuir- und BET-Isothermen lassen sich viele Systeme gut beschreiben, allerdings treten in realen Systemen verschiedenste Formen von Adsorptionsisothermen auf, die 1985 durch die IUPAC in sechs Klassen eingeteilt wurden (Abbildung 2.13).^[7] Die reversible Isotherme des Typs I lässt sich vor allem bei mikroporösen Materialien mit relativ geringen äußeren Oberflächen (Aktivkohlen, Zeolithe, bestimmte poröse Oxide) beobachten. Durch die geringe Größe der Mikroporen ist die Aufnahme an Adsorbens begrenzt, was zu einer Sättigung führt. Dieser Verlauf der Adsorptionsisotherme wird gut durch das Langmuir-Modell beschrieben und wird deshalb häufig direkt als Langmuir-Isotherme bezeichnet. Die reversible Typ-II-Isotherme beschreibt die Adsorption der meisten nichtporösen oder makroporösen Materialien. Der Übergang von Monolagen zu Multischichtenadsorption verursacht hierbei einen Wendepunkt. Die konvexe Form der Typ-III-Isotherme tritt nur selten auf (z.B. Wasser an hydrophoben Oberflächen oder Stickstoff auf Polyethylen). Durch die geringe Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem Festkörper gewinnen die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierenden Teilchen an Bedeutung. Die für Isothermen des Typs IV charakteristische Hysterese ist typisch für viele mesoporöse, technische Adsorbentien und wird durch Kapillarkondensation in den Mesoporen erzeugt. Eine Erniedrigung des Sättigungsdampfdruckes in den Kapillaren führt zu einer verzögerten Desorption und somit zur Ausbildung einer Hystereseschleife. Der Anfangsbereich ist dem der Typ-II-Isotherme ähnlich, allerdings nähert sich die Isotherme für hohe Drücke und dem

kompletten Auffüllen der Mesoporen einem Grenzwert an. Auch Typ-V-Isothermen sind nur selten zu beobachten und verdanken ihren konkaven Anfangsbereich, ebenso wie die Typ-III-Isothermen, den schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat. Die Typ-VI-Isotherme entspricht dem Spezialfall einer schrittweisen Mehrschichtadsorption an nichtporösen Oberflächen. Das beste Beispiel hierfür ist die Adsorption von Krypton an graphitisiertem Kohlenstoff.

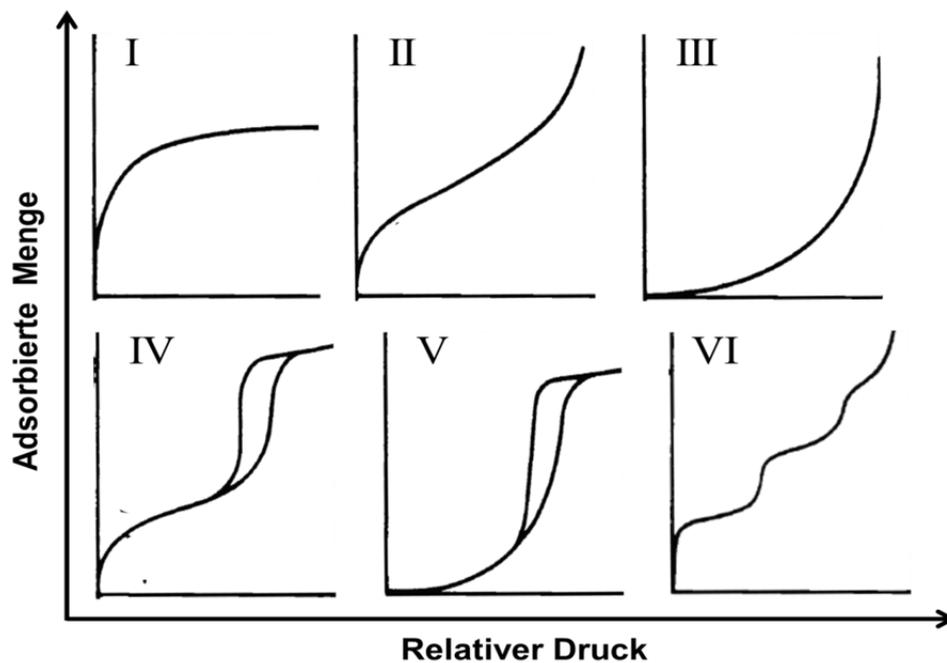


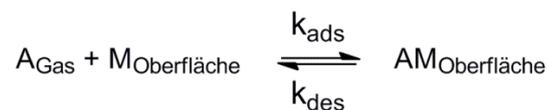
Abbildung 2.13: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC: I Langmuir-Isotherme, II Mehrschichtenadsorption, III schwache Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat, IV Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation, V Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation bei schwachen Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat, VI stufenförmige Mehrschichtadsorption.^[7]

Viele der real auftretenden Adsorptionsverläufe lassen sich innerhalb bestimmter Druckbereiche gut durch das Langmuir- vor allem aber durch das BET-Modell beschreiben. Aufgrund deren Klarheit und einfachen praktischen Anwendbarkeit haben sich diese als Standardmethoden zur experimentellen Bestimmung von Festkörperoberflächen, auch der von metallorganischen Netzwerken, etabliert. Deshalb sollen diese beiden Modelle im Folgenden genauer betrachtet werden.

Die von Irving Langmuir abgeleitete Adsorptionsisotherme ist eine der einfachsten theoretischen Beschreibungen zur Adsorption an Oberflächen und beruht auf drei wesentlichen Annahmen.^[58]

- 1) Die adsorbierten Teilchen bilden höchstens eine Monolage.
- 2) Alle Adsorptionsplätze sind gleich, das heißt die Oberfläche ist einheitlich (einheitliche Adsorptionsenthalpie).
- 3) Es besteht keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen. Die Wahrscheinlichkeit der Adsorption ist somit unabhängig von der Besetzung der benachbarten Adsorptionsplätze.

Erfüllt ein System obengenannte Voraussetzungen, so lässt sich die Adsorption eines Stoffes A an einer Oberfläche M als Gleichgewicht mit den Geschwindigkeitskonstanten k_{ads} für die Adsorption und k_{des} für die Desorption darstellen.



Die Rate mit der sich die Bedeckung (θ) durch Adsorption ändert ist proportional zum Partialdruck (p) von A und der Anzahl freier Adsorptionsplätze $N(1-\theta)$, wobei N die Zahl aller Adsorptionsplätze beschreibt (Gleichung 1).

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{ads}} \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta) \quad (1)$$

Die Änderung der Bedeckung durch Desorption ist proportional zu der Anzahl besetzter Adsorptionsplätze (Gleichung 2).

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{\text{des}} \cdot N \cdot \theta \quad (2)$$

Mit Erreichen des Gleichgewichts ist die Rate der Adsorption und der Desorption gleich groß und Gleichung 1 und 2 können gleichgesetzt werden. Nach Umformung erhält man die Langmuir Isotherme mit der Gleichgewichtskonstante K (Gleichung 3).

$$\text{Langmuir Isotherme: } \theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{mit} \quad K = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \quad (3)$$

Trotz deren Wichtigkeit für das Verständnis von Adsorptionsphänomenen sind Langmuir Isothermen aufgrund der vereinfachenden Annahmen nur begrenzt auf reale Systeme anwendbar. Da die Monolage auch als Substrat für die Adsorption weiterer Moleküle dienen kann, lässt sich eine Multischichtenadsorption in der Regel nicht vermeiden. Während sich Langmuir-Isothermen aufgrund der Annahme einer Monoschichtadsorption für hohe Drücke einem Sättigungswert (Monolagenbedeckung) annähern (Typ-I-Isothermen), zeigen die Isothermen von Systemen mit Multischichtenadsorption unter hohen Drücken keine Sättigung.

Das Phänomen der Multischichtenadsorption lässt sich durch die BET-Theorie beschreiben. Auch dieses Modell beruht auf mehreren vereinfachenden Annahmen, die den meisten realen Systemen allerdings deutlich näher kommen als die Vereinfachungen der Langmuir-Isotherme.^[58, 59]

- 1) Jedes adsorbierte Teilchen dient als mögliches Zentrum für weitere Adsorptionen in Form von Säulen.
- 2) Alle Adsorptionsplätze innerhalb einer Schicht sind, unabhängig vom Bedeckungsgrad, identisch und es bestehen keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bzw. Säulen adsorbierter Teilchen.
- 3) Die Adsorptionenthalpie für die erste Schicht q_1 unterscheidet sich von den darüber liegenden Schichten. Die Adsorptionenthalpie für die zweite und alle weiteren Schichten wird als Enthalpie q_2 bezeichnet und entspricht näherungsweise der Verdampfungsenthalpie über der Bulkphase.

Aus den angeführten Annahmen resultiert die BET-Adsorptionsisotherme wie folgt:^[60]

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{C \cdot p}{p_0 \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{mit} \quad C = e^{\frac{(q_1 - q_2)}{RT}} \quad (4)$$

V	adsorbiertes Gasvolumen am Gleichgewichtsdruck
V_{mono}	adsorbiertes Gasvolumen einer Monolage
p	Gleichgewichtsdruck
p_0	Sättigungsdampfdruck der entsprechenden Bulkphase
q_1	Adsorptionenthalpie der ersten Schicht
q_2	Adsorptionenthalpie der weiteren Schichten
C	Konstante

Die BET-Isotherme erlaubt es trotz des komplizierten Falls der mehrlagigen Adsorption auf die Oberfläche rückzuschließen, da auch in diesem Fall ein Zusammenhang zwischen Monolagenkapazität, Gasdruck und adsorbierter Stoffmenge gefunden werden kann. Durch Umformung lässt sich die BET-Isotherme in eine Geradenform überführen. Trägt man nun $p/V(p_0-p)$ gegen p/p_0 auf, so erhält man den sogenannten BET-Plot aus dessen Steigung und Achsenabschnitt die Konstante C und die Monoschichtkapazität V_{mono} bestimmt werden kann.

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{\text{mono}} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

Über das molare Volumen des adsorbierten Stoffes und der Oberfläche, die ein einzelnes, adsorbiertes Teilchen einnimmt, lässt sich schließlich die Oberfläche berechnen. Im Falle der Stickstoffadsorption, dem wichtigsten Experiment zur Bestimmung der Oberfläche von Festkörpern, wird für das Stickstoffmolekül ein Platzbedarf von $0,16 \text{ nm}^2$ angenommen.^[61] Bei der Auswertung von Adsorptionsisothermen mit der BET-Methode muss berücksichtigt werden, dass die Annahme eines linearen Bereiches nur in einem bestimmten Bereich des relativen Druckes p/p_0 gültig ist. Dieser Druckbereich ist sowohl vom System als auch von der Temperatur anhängig. Die Linearität des BET-Plots sollte deshalb grundsätzlich überprüft und der für die Auswertung gewählte Druckbereich angegeben werden. Für die Stickstoffadsorption wird dabei meist der Bereich von $p/p_0 = 0,05$ bis $0,30$ angewandt.^[60]

Die BET-Methode, ursprünglich abgeleitet über die Multischichtadsorption an flachen Oberflächen, wird heute auch als Standardmethode zur Oberflächenbestimmung von metallorganischen Netzwerken angewandt. Diese kristallinen, mikroporösen Käfigstrukturen können aber bei weitem nicht als flache Oberflächen angesehen werden und so stellt sich die Frage, ob die BET-Methode überhaupt auf solche Systeme anwendbar ist. Dass die BET-Theorie tatsächlich auch für MOFs benutzt werden kann, wurde durch die Arbeiten von Walton und Snur untermauert.^[62] Hierfür wurden die Adsorptionsisothermen einer Reihe von MOFs durch Grand Canonical Monte Carlo Methoden simuliert. Die BET-Oberflächen, die anhand dieser theoretischen Daten berechnet wurden, stimmen gut mit denen aus Kristalldaten sowie experimentell ermittelten Werten überein. Diese Studien zeigen, dass die BET-Theorie auch zur Charakterisierung metallorganischer Netzwerke mit Oberflächen von mehreren tausend m^2/g dienen kann.

2.2.6 Anwendungsmöglichkeiten metallorganischer Netzwerke

Die außergewöhnliche Vereinigung von Porosität und Kristallinität, kombiniert mit der Vielfalt an anorganischen und organischen Funktionalitäten, führte zu verschiedenen Ansätzen für die Anwendung von MOFs. Diese reichen von der Speicherung und Trennung von Gasen, über Katalyse und Biomedizin bis hin zum Einsatz in der Optik und Sensorik.^[63]

Gasspeicherung

Sehr früh wurde erkannt, dass das einmalige Konstruktionsprinzip der MOFs die Möglichkeit bietet ungeahnt hohe Oberflächen- bzw. Porositätswerte erreichen zu können. In regelmäßigen Abständen werden seither neue Rekordmarken für BET-Oberflächen publiziert, was zuletzt in einem experimentell ermittelten Wert von 7140 m²/g gipfelte.^[64] Diese vielfältigen, synthetischen Möglichkeiten zur Erzeugung poröser Festkörper sind eine Grund für die intensive Forschung auf dem Gebiet der Adsorption von Gasen (insbesondere H₂, CO₂, CH₄ und N₂) in MOFs. Einen weiteren Anstoß lieferte mit dem Jahrtausendwechsel auch die Neuorientierung vieler Staaten bezüglich ihrer Klimapolitik. Auf der Suche nach umweltfreundlichen Energieträgern rückten die MOFs als vielversprechende Speichermedien für Gase wie Wasserstoff und Methan zunehmend in den Fokus der Forschung.

Als kohlenstoffreies Gas mit einer hohen gravimetrischen Energiedichte (33,3 kWh kg⁻¹ für H₂; 11,1 kWh kg⁻¹ für Benzin) galt Wasserstoff lange als optimaler Energieträger.^[65] Eine breite Anwendbarkeit als Treibstoff für Automobile wird allerdings nach wie vor durch die geringe volumetrische Energiedichte limitiert, weshalb die Entwicklung effizienter Speichermedien notwendig ist. Obwohl seit den ersten Untersuchungen zur Adsorption von Wasserstoff in MOFs von Yaghi *et. al.*^[66] bereits hunderte MOFs bezüglich ihrer H₂-Sorptionseigenschaften charakterisiert und optimiert wurden, ist es bis dato nicht gelungen die vom US-amerikanischen Energieministerium (DOE) vorgegebenen Zielvorgaben für *onboard hydrogen storage* zu erreichen (DOE Vorgaben für 2015:^[67] Speicherkapazität von 5,5 Gew.-% (gravimetrisch) und 40 g/L (volumetrisch) bei Drücken unter 100 bar im Temperaturbereich von -40 bis +85 °C). Zwar scheinen die momentan am besten geeigneten MOFs (NU-100:^[68] 16,4 Gew.-% (total) 9,95 Gew.-% (excess)

Aufnahme; MOF-210.^[69] 17,6 Gew.-% (total) 8,6 Gew.-% (excess) Aufnahme, 44 g/L volumetrische Aufnahme) die geforderten Kapazitäten zumindest bei 77 K zu erreichen, da sich die DOE Vorgaben aber auf das gesamte Speichersystem (Füllung und Tank) bezieht,^[65] konnte keines der bis dato bekannten MOF Systeme diesen Zielvorgaben genügen. Grundsätzlich lassen sich aber verschiedene Trends feststellen, die für eine weitere Optimierung berücksichtigt werden sollten.

Auf hohe Drücke, im Bereich von 100 bar, wird man auch durch den Einsatz von hoch effizienten Adsorbentmaterialien nicht verzichten können. Unter kryogenen Bedingungen (77 K) lässt sich unter Verwendung hoher Drücke eine lineare Zunahme der H₂-Aufnahme (*excess uptake*) bei steigender BET-Oberfläche feststellen (Abbildung 2.14). Für niedrige Drücken ist die BET-Oberfläche belanglos, da unter diesen Bedingungen die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit Metallzentren und funktionellen Gruppen, sowie die Form der Poren (Durchmesser, Interpenetration) an Bedeutung gewinnt.^[65]

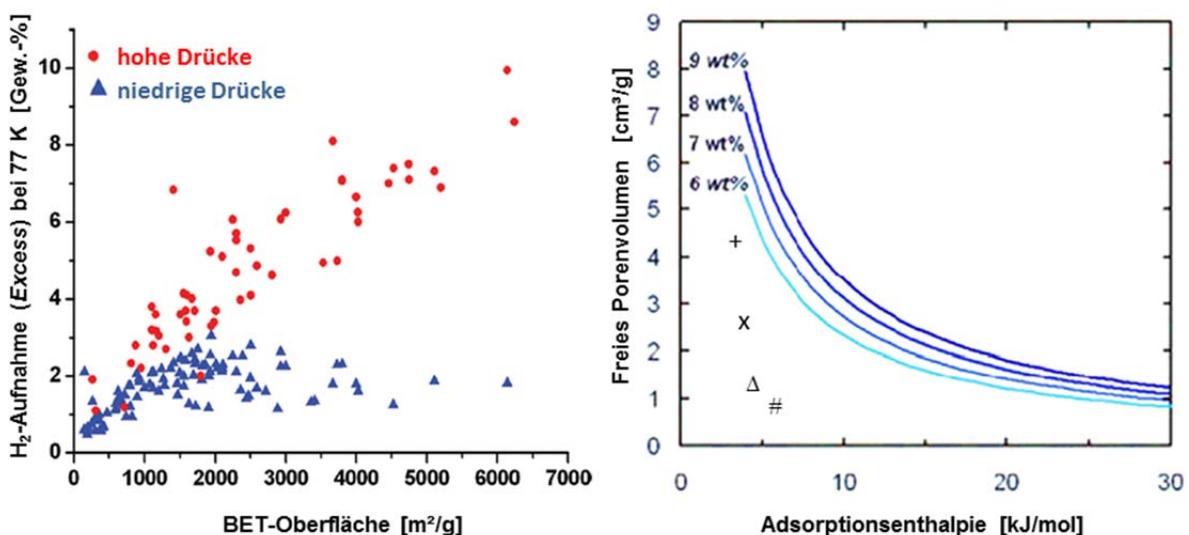


Abbildung 2.14: Links: *Excess*-Wasserstoffaufnahme ausgewählter MOFs bei 77 K in Abhängigkeit ihrer BET-Oberfläche.⁵⁵ Rechts: Voraussetzungen (Porenvolumen und Adsorptionseenthalpie) zum Erreichen der notwendigen gravimetrischen Kapazitäten bei 298 K und 120 bar im Vergleich zu experimentellen Resultaten für ausgewählte MOFs: (+) IRMOF-16, (x) IRMOF-10, (Δ) MOF-5, (#) CuBTC.^[70]

Auch Raumtemperaturmessungen zeigen keinen deutlichen Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche und H₂-Speicherkapazität. Die besten Ergebnisse liefern MOFs mit koordinativ ungesättigten Metallzentren und MOFs mit besonders engen (unter 6 Å) Porenöffnungen, was durch erhöhte Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoff-

molekülen und dem MOF Gerüst erklärt werden kann. Simulationen von Snurr *et. al.*^[70] zeigen, dass zum Erreichen der vom DOE geforderten Vorgaben sowohl hohe Adsorptionenthalpien als auch Porosität notwendig sind (Abbildung 2.14). In der Praxis ist eine Kombination beider Eigenschaften jedoch nur schwer realisierbar. Trotz intensiver Forschung ist ein praktischer Einsatz von MOFs zur Speicherung von Wasserstoff auf absehbare Zeit nicht wahrscheinlich.

Methan gilt aufgrund seines hohen Wasserstoff zu Kohlenstoff Verhältnisses als umweltfreundlicher Treibstoff. Zwar besteht mittlerweile auch die Möglichkeit Methan in flüssiger Form kostengünstig transportieren zu können, die dafür notwendige Kühltechnik ist für die Anwendung in Automobilen allerdings aus Kosten- und Gewichtsgründen unrentabel. Gasförmiges Methan soll deshalb, unterstützt durch geeignete Adsorbentmaterialien, unter Druck gespeichert werden. Obwohl die Speicherung von Methan in MOFs im Vergleich zur Wasserstoff weit weniger intensiv untersucht wurde, konnten bereits vielversprechende Ergebnisse erzielt und die vom US-amerikanischen Energieministerium geforderten Vorgaben übertroffen werden (DOE Vorgaben: 180 Liter Methan pro Liter Tankvolumen bei 298 K und 35 bar).^[71, 72] Einige MOFs mit hoher Methanspeicherkapazität, wie CuBTC (HKUST-1) und Basolite[®] A520 (Aluminiumfumarat MOF) können durch die Firma *BASF SE* mittlerweile sogar in industriellem Maßstab hergestellt werden.^[73, 74] Erste Tests zeigen, dass die Kapazität MOF gefüllter Tanks um bis zu 40 % (bei 35 bar) über der herkömmlicher Methantanks liegt (Abbildung 2.15).

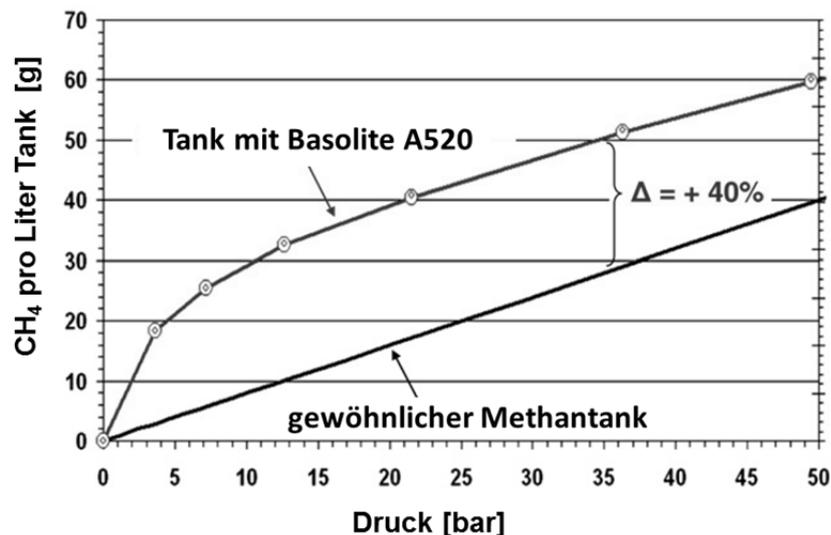


Abbildung 2.15: Aufgenommene Menge an Methan in einem mit Basolite[®] A520 (Aluminiumfumarat MOF) gefüllten Tank im Vergleich zu einem konventionellen Tank.^[73]

Stofftrennung

Nicht allein die Speicherung von Gasen, sondern auch die Trennung von Gasgemischen ist ein vielversprechendes Anwendungsgebiet metallorganischer Netzwerke. Neben der Abtrennung von CO₂ von Gasen wie N₂ oder CH₄, was in Kapitel 4.1.2.1 beschrieben wird, sind MOFs auch aussichtsreiche Materialien zur Trennung von Kohlenwasserstoffen. In industriellem Maßstab werden gasförmige Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethylen/Ethan und Propylen/Propan bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken durch destillative Techniken getrennt. Die zur Verflüssigung der Gase notwendigen Verfahren, insbesondere Komprimieren und Kühlen, sind sehr energieaufwendig. Durch die Verwendung hochspezifischer Adsorbermaterialien sollen neue, energie günstigere Trennverfahren entwickelt werden.^[75] Hierbei bietet das Bauprinzip der MOFs die Möglichkeit, die Geometrie sowie die Oberflächenfunktionalisierung der Poren exakt einstellen zu können. Aktuelle Arbeiten von Long *et. al.* zeigen beispielsweise, dass die Verbindung [Fe₂(dobdc)], bestehend aus Fe(II)-Ionen und 2,5-Dioxo-1,4-benzoldicarboxylat (dobdc), hohes Potential zur Trennung leichter Kohlenwasserstoffe besitzt.^[76] Die freien Koordinationsstellen an den Eisenzentren ermöglichen eine *side-on* Koordination der ungesättigten Gase (Acetylen, Ethen und Propylen), wodurch eine hohe Selektivität bei der Abtrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan und Propan) realisiert werden kann (Abbildung 2.16). Über Neutronenbeugungsexperimente konnte die Bindung der Olefine an die Eisen(II)-Zentren nachgewiesen werden. Der Verlauf der Durchbruchkurve bei der Trennung von Ethan und Ethylen über einen Festbett aus [Fe₂(dobdc)] verdeutlicht die hohe Selektivität dieses Systems.

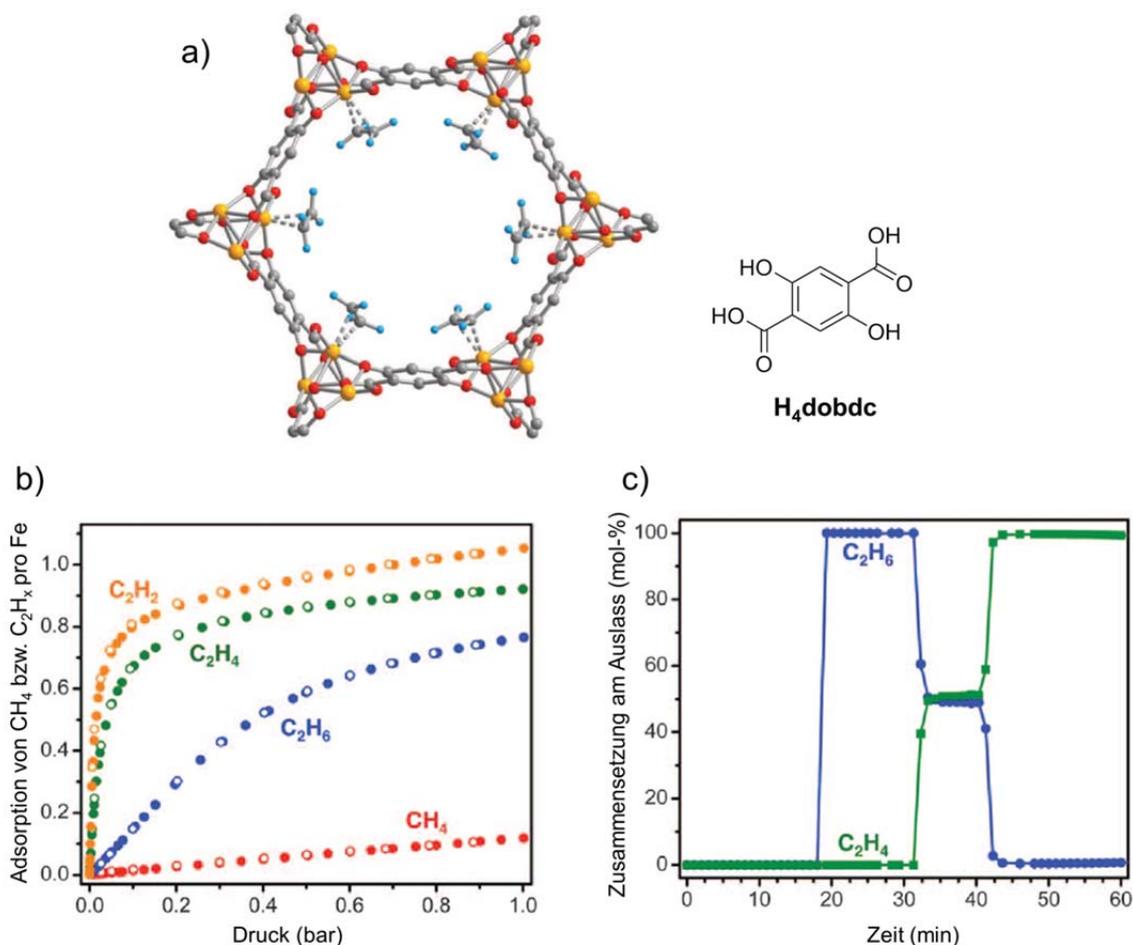


Abbildung 2.16: (a) Kristallstruktur von $[\text{Fe}_2(\text{dobdc})]$ mit koordinierten Ethylenmolekülen ermittelt über Neutronenbeugung; (b) Gasadsorption von Methan, Ethan, Ethylen und Acetylen bei 318 K; (c) Durchbruchskurve bei der Trennung von Ethylen und Ethan erhalten bei 1 bar und 318 K (Festbettvolumen: 1,5 mL, Flussrate: 2 mL/min) und anschließender Desorption durch Stickstoffspülung (nach 40 min).

Katalyse

Der Großteil aller produzierten Chemikalien wird mit Hilfe von Katalysatoren erzeugt, wobei dieser Wert in neu entwickelten Prozessen sogar über 90 % beträgt.^[77] Auf industrieller Ebene werden unter anderem aufgrund der einfachen und damit kostengünstigeren Stoffabtrennung meist heterogene Katalysatorsysteme eingesetzt. Um einen effizienten Stofftransport während der heterogenen Prozesse realisieren zu können, ist eine hohe Porosität des Katalysatorsystems ein wichtiges Kriterium zum Erreichen hoher Aktivitäten. Einerseits ist die thermische Stabilität metallorganischer Netzwerke zwar begrenzt, was den Ersatz von Zeolithen in petrochemischen Prozessen verhindert,

andererseits bietet die außergewöhnlich hohe Porosität und Funktionalisierbarkeit von MOFs vielversprechende Einsatzmöglichkeiten in der Herstellung von Feinchemikalien.^[78]

Aktive katalytische Zentren können auf verschiedene Art und Weise in MOFs eingebracht werden. Im einfachsten Fall besitzen bereits die Metallcluster, die als Verknüpfungspunkte dienen, katalytische Aktivität. Diese sind allerdings häufig koordinativ gesättigt und sterisch nicht zugänglich. In Spezialfällen lassen sich aber durch geeignete Aktivierung der MOFs freizugängliche Metallzentren erzeugen. Ein prominentes Beispiel hierfür ist $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1), dessen Kupfer-Carboxylat *paddle wheel* Einheit, nach der Aktivierung, eine freie Koordinationsstelle in axialer Position aufweist (Abbildung 2.17).^[79]

Da dieser MOF zudem kommerziell erhältlich ist (Basolite[®] C 300), wurde dieses MOF System intensiv auf katalytische Aktivität hin untersucht. In der Tat kann die dehydrierte Form von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ als Lewisäure Reaktionen, wie die Ringöffnung von Epoxiden und die Umlagerung von α -Pinenoxid, katalysieren.^[80, 81]

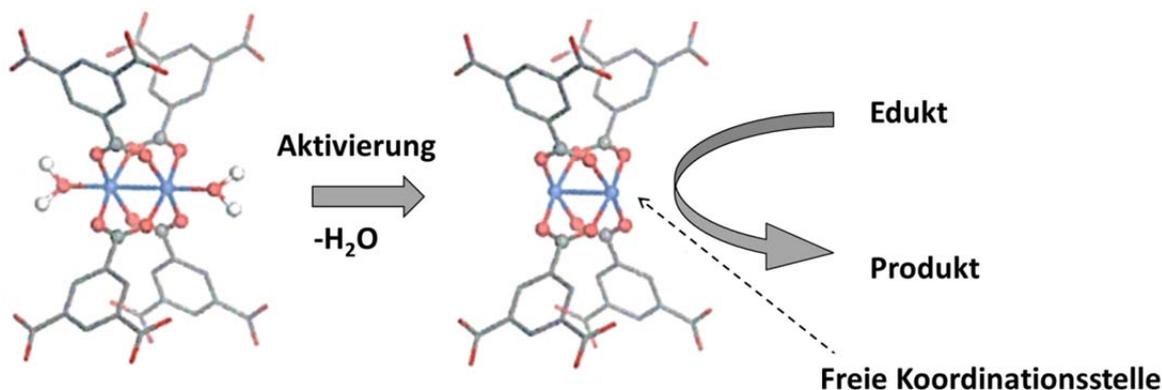


Abbildung 2.17: Erzeugung freier Koordinationsstellen in HKUST-1 für katalytische Anwendungen.^[82]

Neben den SBUs bieten auch die verbrückenden Liganden die Möglichkeit katalytisch aktive Zentren in MOFs einzubringen. Die synthetische Vielfalt der organischen Chemie ermöglicht hierbei die Verankerung bekannter struktureller Motive der homogenen Katalyse in porösen Festkörpern. Im Gegensatz zu rein anorganischen Systemen können über die organische Komponente auch sehr effizient chirale Informationen in das Netzwerk eingeführt werden, um somit enantioselektive Reaktionen realisieren zu können. Aus einem enantiomerenreinen Binaphthol-Derivat und Cadmiumdichlorid gelang Lin *et al.*^[83] beispielsweise die Synthese eines chiralen MOFs, der nach einer Behandlung mit

$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ die Alkylierung von aromatischen Aldehyden mit Diethylzink katalysiert (Selektivität: 93% ee).

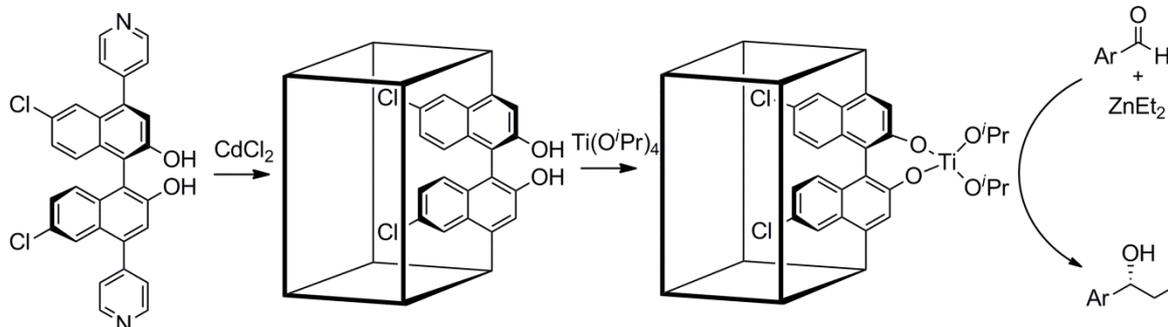


Abbildung 2.18: Beispiel zur Einführung katalytisch aktiver Zentren an den organischen Linkern für Anwendungen in der enantioselektiven Katalyse.

Der dritte Weg zur Erzeugung katalytischer Aktivität in MOFs beruht auf dem Einbau katalytisch aktiver Gäste, wie Nanopartikeln (z.B. Pd, Pt, Au, Ru und Ni), in das Porensystem metallorganischer Netzwerke. Dies wird durch die außergewöhnlich großen Porenvolumina ermöglicht und macht die MOFs zu einem vielversprechenden Trägermaterial für Katalysatoren. Bis jetzt konnte bereits eine Reihe von Reaktionen, angefangen von Hydrierungen, Oxidationen, bis hin zu Kupplungsreaktionen realisiert werden.^[84]

Neben den genannten Anwendungen existieren mittlerweile auch viele Untersuchungen zur Verwendung von MOFs im Bereich der Optik und Elektronik, Sensortechnik sowie zur Speicherung und Freisetzung von medizinischen Wirkstoffen.^[85-87] Viele dieser Einsatzmöglichkeiten metallorganischer Netzwerke erfordern verschiedenste funktionelle Gruppen, deren gezielter Einbau immer noch eine große Herausforderung darstellt und deshalb im folgenden Kapitel genauer betrachtet werden soll.

2.3 Funktionalisierung metallorganischer Netzwerke

2.3.1 Präfunktionalisierungsstrategie und deren Grenzen

In dem vorangehenden Kapitel wurden verschiedene Einsatzmöglichkeiten metallorganischer Netzwerke aufgezeigt. Für viele dieser Anwendungen genügt es allerdings nicht lediglich einen freien Porenraum zur Verfügung zu stellen. Um eine gewisse Form von Selektivität realisieren zu können, bedarf es in der Regel geeigneter Funktionalitäten. Die Möglichkeiten, die ein metallorganisches Netzwerk bieten kann, reichen dabei von freien Koordinationsstellen an den SBUs, über Heteroatome als Liganden bis hin zu chiralen Linkermolekülen. Während in den ersten Jahren der Entwicklung von MOFs vor allem die Erschließung der strukturellen Vielfalt im Fokus der Forschung stand, verlagerten sich die Bemühungen in den letzten Jahren mehr und mehr hin zur Entwicklung maßgeschneiderter Systeme mit definierten physikalischen (z.B. Polarität) und chemischen (z.B. Reaktivität) Eigenschaften.

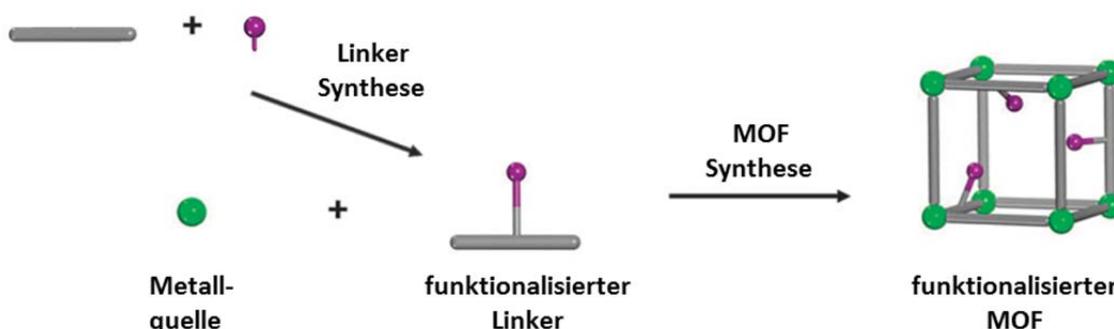


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der präsynthetischen Funktionalisierung von MOFs.^[88]

Werden die gewünschten funktionellen Gruppen bereits vor der MOF Synthese an den Linkern angebracht, so spricht man von präsynthetischer Funktionalisierung (Abbildung 2.19). Im Prinzip sollten metallorganische Netzwerke aufgrund ihrer organischen Komponente wesentlich leichter und vielseitiger funktionalisierbar sein als rein anorganische Feststoffe. In der Praxis zeigt sich allerdings, dass nur eine beschränkte

Auswahl an Funktionalitäten über die direkte Synthese in MOFs eingeführt werden können. Dies ist unter anderem den drastischen Reaktionsbedingungen der Solvothermalsynthese geschuldet, die viele organische Funktionalitäten aufgrund begrenzter thermischer und chemischer Stabilität nicht tolerieren. Neben sterischen Hinderungen stören vor allem die zusätzlichen Koordinationsmöglichkeiten mit der Metallkomponente die Kristallisationsprozesse der MOF Bildung. Dies blockiert nicht nur die funktionelle Gruppe, was für nachfolgende Anwendungen meist unerwünscht ist, sondern führt häufig zur Bildung amorpher Niederschläge oder nicht porösen Kristallphasen.

Besonders deutlich wird diese Limitierung am Beispiel der von Yaghi *et. al.*^[89] systematisch untersuchten Reihe funktionalisierter, MOF-5 analoger, Netzwerke. Obwohl die Zink-Carboxylate zu den am besten untersuchten MOFs zählen, zeigt sich, dass neben den rein CH-haltigen Seitengruppen lediglich Liganden mit aromatischen Aminen, Halogeniden, Ethern sowie Nitrogruppen in den entsprechenden MOF überführt werden können (siehe Abbildung 2.20). Die Abwesenheit wichtiger Funktionalitäten (z.B. Alkohole, Aldehyde, freie Carbonsäuren, Nitrile, Azide, Thiole, Phosphine, Alkylamine) verdeutlicht, dass die Reaktionsbedingungen der MOF Synthese häufig nicht mit den Reaktivitäten und Stabilitäten der Linker vereinbar sind.^[90]

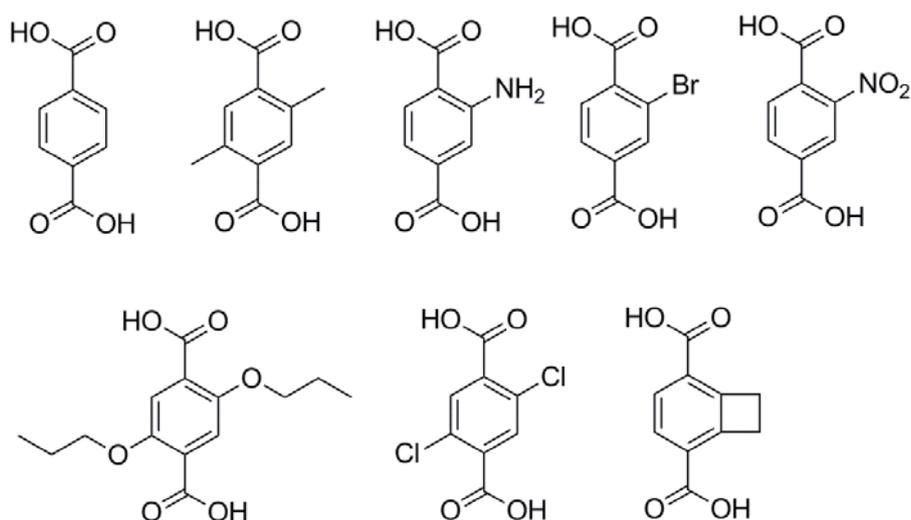


Abbildung 2.20: Überblick über die zur Synthese von IRMOFs geeigneten Terephthalsäurederivate.

In Einzelfällen kann zwar durch die Variation der Reaktionsbedingungen (u.a. Temperatur, pH-Wert, Konzentration, Metallquelle, Lösemittel) die gewünschte Kristallphase erhalten werden, die Optimierung der Bedingungen ist aber ein äußerst zeitaufwändiger und häufig nicht rational lösbarer Prozess. Diese Einschränkungen der direkten, präsynthetischen Methode veranlasste Cohen *et. al.*^[91] postsynthetische Funktionalisierungsstrategien im Rahmen der MOF Chemie zu definieren und systematisch zu erforschen.

2.3.2 Postsynthetische Modifikation metallorganischer Netzwerke

Das Prinzip der postsynthetischen Modifizierung (PSM) von Materialien wurde nicht erst im Zuge der MOF-Chemie entwickelt, sondern fand bereits in den unterschiedlichsten Gebieten der chemischen Forschung Anwendung.^[92] Im Rahmen der Polymerchemie entwickelte Konzepte, wie polymeranaloge Reaktionen, können ebenso wie die Modifizierung von Silicaten, z.B. bei der Immobilisierung von Katalysatoren, als postsynthetische Methoden angesehen werden.^[93, 94] Aktuell bedient man sich dem Konzept der postsynthetischen Modifizierung auch im Bereich der Proteinchemie zur Entwicklung neuer Biopharmazeutika, sowie zur Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhrchen.^[95-97]

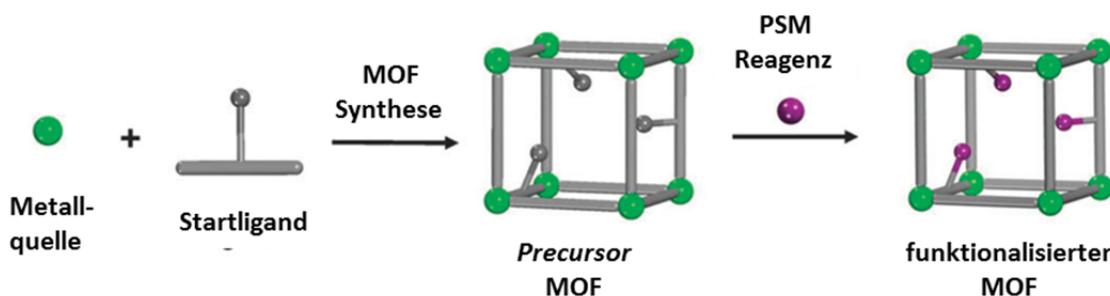


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der postsynthetischen Funktionalisierung metallorganischer Netzwerke nach Cohen *et. al.*^[88]

Im Gegensatz zur präsynthetischen Funktionalisierung findet bei der postsynthetischen Modifizierung der Funktionalisierungsschritt erst am makroskopisch fassbaren MOF Kristall oder Koordinationspolymer im Sinne einer heterogenen Reaktion statt (siehe Abbildung 2.21). Die postsynthetisch eingeführten funktionellen Gruppen müssen daher

nicht mehr zwangsläufig mit den Reaktionsbedingungen der MOF Synthese kompatibel sein. Sie stören auch nicht mehr das komplexe Zusammenspiel zwischen Liganden, Metallionen und Lösemittelmolekülen während des Kristallisationsprozesses, was diese Funktionalisierungsstrategie weitaus berechenbarer macht als die präsynthetische Methode. Dennoch liefert auch die postsynthetische Methode keine uneingeschränkte synthetische Freiheit, da die Netzwerke genügend Stabilität gegenüber den angewandten Reagenzien aufweisen müssen.

Prinzipiell liefern metallorganische Netzwerke ein breites Spektrum an Funktionalisierungsmöglichkeiten. Angefangen bei dem simplen Austausch von Gastmolekülen, über koordinative Bindungsbildung bis hin zur Knüpfung oder dem Bruch kovalenter Bindungen (siehe Abbildung 2.22).^[92]

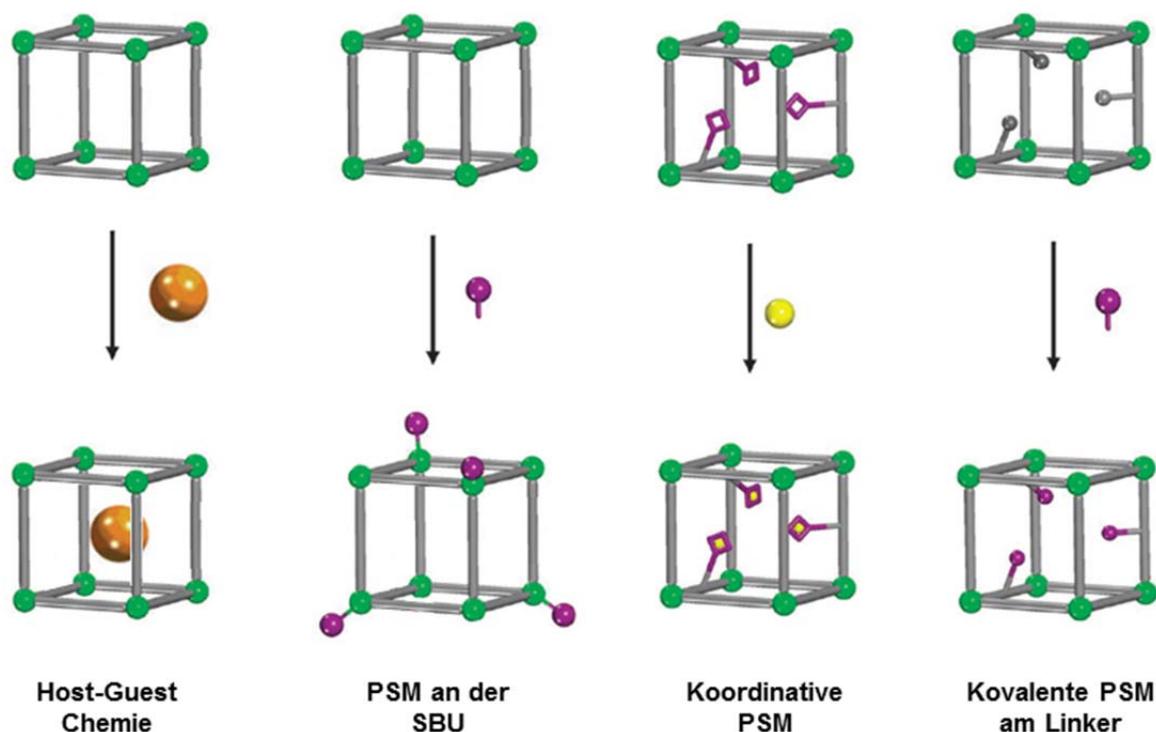


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung zur Klassifizierung postsynthetischer Modifizierungen, ergänzt und abgewandelt nach Tanabe und Cohen.^[88]

Host-Guest Chemie

Hohe Porenvolumina sowie definierte Porengrößen sind wichtige Charakteristika vieler metallorganischer Netzwerke. Nach der Synthese sind die Poren allerdings mit

Lösemittelmolekülen gefüllt, weshalb für viele Anwendungen das Entfernen der Lösemittel beziehungsweise der Austausch mit anderen Molekülen unerlässlich ist. Die *Host-Guest* Chemie kann als einfachstes Beispiel zur Modifizierung von porösen MOFs angeführt werden. In der Fachliteratur werden sie aber in der Regel nicht zu den postsynthetischen Modifikationen (PSMs) gezählt, da hierbei keine starken, gerichteten Bindungen gebildet bzw. gebrochen werden. Diese Prozesse sind dennoch wichtig und führten bereits zu ersten Anwendungen metallorganischer Netzwerke auf dem Gebiet der Speicherung und kontrollierten Freisetzung (*drug release*) von Wirkstoffmolekülen wie Ibuprofen (siehe Abbildung 2.23).^[85]

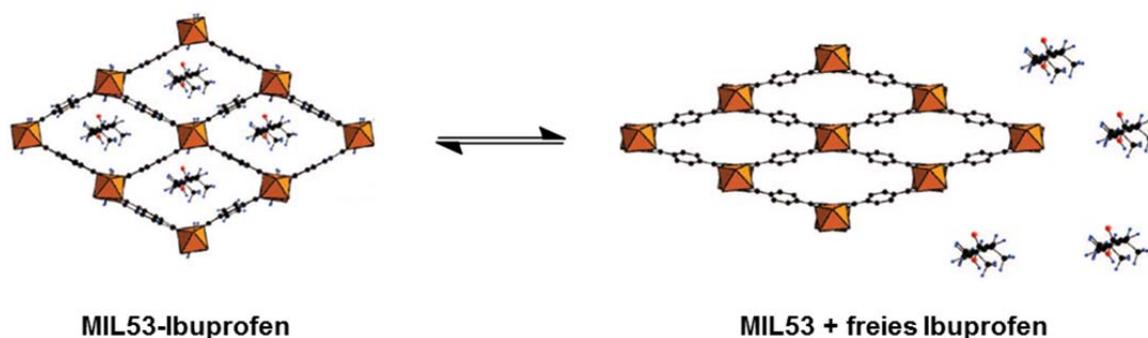


Abbildung 2.23: Freisetzung von Ibuprofen aus MIL-53 als Beispiel für *Host-Guest* Chemie in MOFs.^[98]

Postsynthetische Reaktionen an SBUs

Obwohl die Metallionen der SBUs in vielen Netzwerken koordinativ gesättigt oder aus sterischen Gründen nicht zugänglich sind, stehen sie prinzipiell für postsynthetische Modifikationen zur Verfügung. In speziellen Fällen lassen sich durch Entfernung des Lösemittels MOFs mit freien Koordinationsstellen herstellen, die anschließend Liganden binden können. Abbildung 2.24 zeigt solch eine PSM an einer SBU am Beispiel des sogenannten MIL-101(Cr) Systems (*Material Institut Lavoisier*). Hierbei wird enantiomerenreines Prolin-(4-pyridyl)amid postsynthetisch an den SBUs des aktivierten MIL-101 Gerüsts verankert, um anschließend als geträgerter, organischer Katalysator für Aldolreaktionen zu dienen.

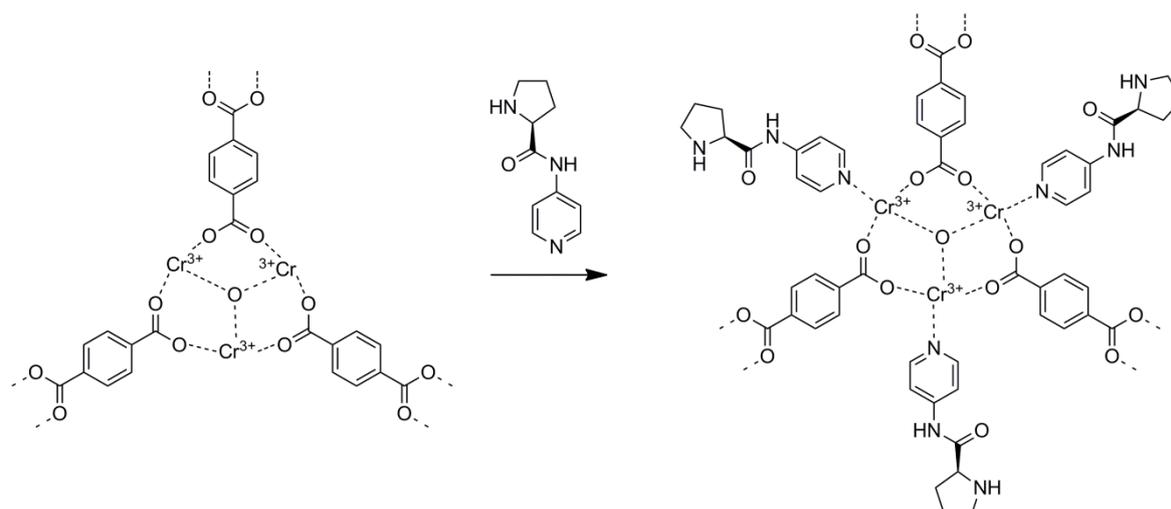


Abbildung 2.24: Koordinative PSM an der SBU eines MIL-101 Netzwerks.^[99]

Koordinative postsynthetische Modifikationen

Die große Vielfalt der organischen Chemie macht vor allem die Linkermoleküle zu vielversprechenden Zielen für postsynthetische Modifikationen. Im Falle der koordinativen Bindungsbildung muss das Linkermolekül geeignete Bindungsstellen aufweisen. Die Herausforderung dieser Methode besteht darin, die Linkermoleküle in ein metallorganisches Netzwerk zu integrieren, ohne die Bindungsstellen für die nachfolgenden PSMs durch die Koordination der MOF-bildenden Metallspezies zu blockieren.

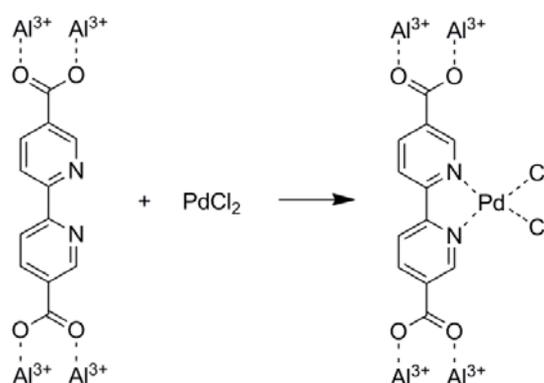


Abbildung 2.25: Koordinative PSM von PdCl₂ an einem 3,3'-Bipyridin-4,4'-dicarboxylat Liganden.

Yaghi und Long *et. al.*^[100] gelang es ein Netzwerk mit einer freien 3,3'-Bipyridylgruppe herzustellen, das postsynthetisch mit PdCl₂ umgesetzt werden kann (Abbildung 2.25). Hierbei wurde die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen im Sinne des HSAB-Konzepts („*Hard and Soft Acids and Bases*“) ausgenutzt. Durch die Wahl einer harten, oxophilen Metallspezies wie Al(III) wird erreicht, dass lediglich die Carboxylatgruppen des 3,3'-Bipyridin-4,4'-dicarboxylat Linkers, nicht aber die weiche Bipyridineinheit an Al(III) koordinieren. Insgesamt gibt es aber nur wenig geeignete MOF-Systeme, weshalb die Ligandensphäre meist postsynthetisch eingeführt wird. Hierfür wird der organische Linker im MOF durch Bildung oder Bruch kovalenter Bindungen modifiziert. Diese, als kovalente postsynthetische Modifizierung bezeichnete Strategie ist zugleich Gegenstand weiterer Teile dieser Arbeit.

Kovalente postsynthetische Modifikationen

Die Knüpfung und Spaltung kovalenter Bindungen ist die Grundlage der synthetischen, organischen Chemie und stellt sogleich das wichtigste Werkzeug zur Funktionalisierung von MOFs dar. Zwar ist diese Strategie aufgrund der synthetischen Möglichkeiten der organischen Chemie besonders vielfältig, die höheren Bindungsenergien kovalenter Bindungen im Vergleich zu dativen Wechselwirkungen sind aber zugleich eine Herausforderung. Kovalente PSMs lassen sich daher meist nur in besonders stabilen MOF Gerüsten realisieren.^[92]

Die organische Komponente von MOFs basiert in der Regel auf starren, aromatischen Strukturen, die aufgrund ihrer geringen Reaktivität kaum Angriffspunkte für PSMs liefern. Deshalb müssen Linker eingesetzt werden, die einerseits stabil genug sind, um zuverlässig in MOFs eingebaut werden zu können, andererseits aber ausreichend Reaktivität für postsynthetische Umsetzungen besitzen. Die bestuntersuchten *Precursor* MOFs für kovalente PSMs basieren auf 2-Aminoterephthalsäure. Die kovalenten PSMs, die anhand dieses Systems entwickelt wurden, sind in Abbildung 2.26 zusammengefasst und umfassen Reaktionen wie *N*-Alkylierungen,^[101] Schiff-Basen Chemie,^[102] Ringöffnungen,^[103] sowie Bildung von Amidinen,^[104, 105] Isocyanaten und Harnstoffderivaten.^[106, 107] Neben den auf der Reaktivität der Aminogruppe basierten PSMs, zählt die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Huisgencycloaddition von Aziden und Alkinen (Click-Reaktion) zu der am häufigsten angewandten PSM.^[108-113]

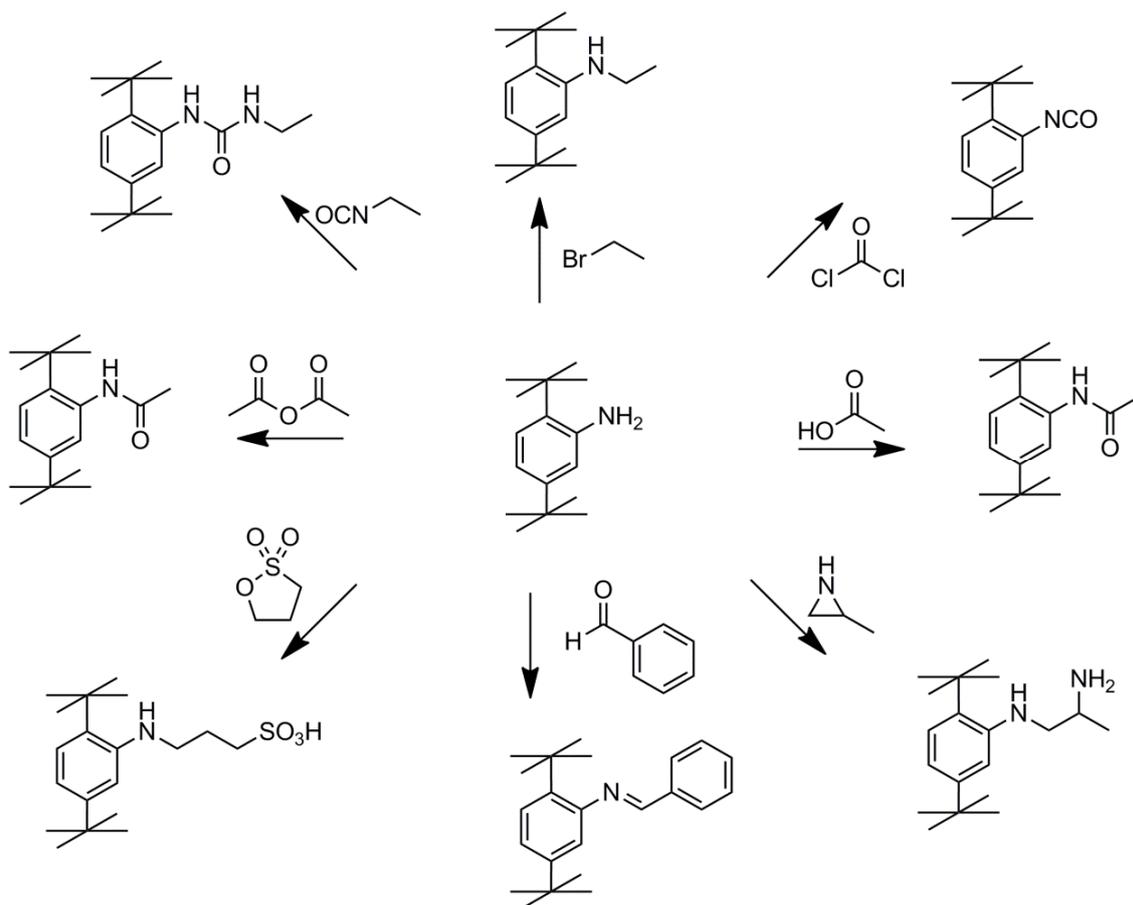


Abbildung 2.26: Überblick über die auf 2-Aminoterephthalsäure basierenden PSMs.

Einzelne Beispiele für kovalente PSMs existieren außerdem für Reduktionen und Oxidationen,^[114, 115] der Addition von Brom an ungesättigte Substituenten,^[116] sowie der Einführung von Cyanogruppen über eine mikrowellenunterstützte Cyano-de-Halogenierung.^[117] Neben der postsynthetischen Knüpfung zählt auch die Spaltung von Bindungen zu den kovalenten PSMs und wird meist im Rahmen von Schutzgruppenstrategien angewandt. Die Abspaltung von Gruppen kann dabei sowohl thermisch als auch photochemisch erfolgen. Durch eine thermische Zersetzung der tert-Butyloxycarbonyl (Boc)-Schutzgruppe gelang beispielsweise die Entschützung von Aminogruppen, während die Photolyse eines mit 2-Nitrobenzylethergruppen funktionalisierten MOFs zur Freisetzung von Hydroxygruppen führte.^[118, 119]

Wie bereits erwähnt, sind für die meisten PSMs geeignete *Precursor* MOFs notwendig. Beispiele für kovalente PSMs an „nichtfunktionalisierten“ MOFs waren daher lange unbekannt. Umso beeindruckender ist die von Stock *et. al.*^[120] entwickelte Reaktions-

sequenz, die es ermöglicht, über eine Nitrierung und anschließende Reduktion der Nitrogruppen, freie Aminogruppen in ein zuvor nicht funktionalisiertes Netzwerk einzuführen. Es ist die außergewöhnliche Stabilität des MIL-101(Cr) Systems,^[121] welche die Verwendung von Nitriersäure ermöglicht. Eine breite Anwendbarkeit dieser Methode ist zwar aufgrund der extremen Reaktionsbedingungen nicht zu erwarten, sie stellt aber die Grenze des Machbaren im Bereich kovalenter PSMs dar. Zugleich ist sie ein eindrucksvolles Beispiel für eine sogenannte „*tandem postsynthetic modification*“,^[122] also einer Aneinanderreihung mehrerer PSMs.

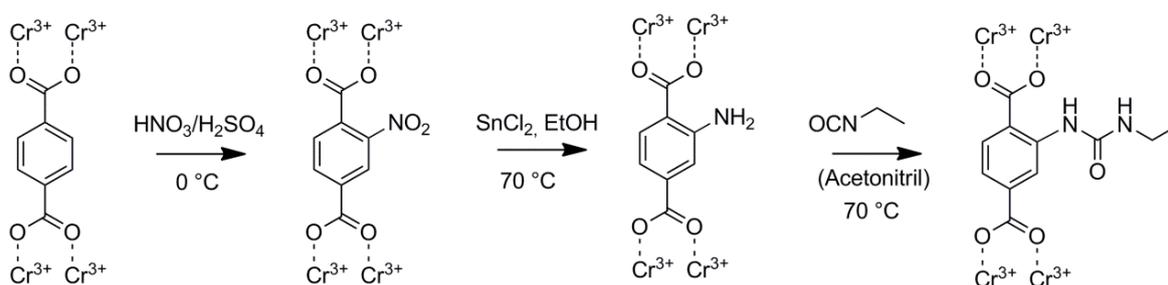


Abbildung 2.27: Folge von postsynthetischen Modifikation in einem MIL-101(Cr) Netzwerk als Beispiel einer Tandem-PSM.

Obwohl in der Fachliteratur regelmäßig Begriffe wie „*crystal design*“ und „*crystal engineering*“ Anwendung finden, ist die zielgerichtete Synthese funktionalisierter MOFs bis dato eine Herausforderung und stellt zugleich das Nadelöhr für eine Vielzahl von Anwendungen dar. Die Entwicklung neuer Funktionalisierungsstrategien wird daher auch weiterhin an Bedeutung gewinnen und ist deshalb auch der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

3 Zielsetzung und Motivation

Die Möglichkeit zum gezielten Design metallorganischer Netzwerke nach dem Baukastenprinzip führte zwar zu einer großen strukturellen Vielfalt, technisch angewandt wird diese seit nunmehr 15 Jahren untersuchte Substanzklasse jedoch kaum. Gerade in den ersten Jahren lag der Forschungsschwerpunkt hauptsächlich auf der Synthese und Charakterisierung neuer Strukturen. Auch heute noch werden bevorzugt einfache, kommerziell erhältliche organische Linker eingesetzt. Somit lassen sich zwar Netzwerke mit Oberflächen von mehreren tausend Quadratmeter pro Gramm erzeugen, zusätzliche Funktionalität besitzen viele der so hergestellten Verbindungen allerdings nicht. Viele der bereits angesprochenen Anwendungsmöglichkeiten metallorganischer Netzwerke beruhen allerdings auf selektiven *Host-Guest*-Wechselwirkungen. Um die gewünschten Selektivitäten erreichen zu können, sind häufig Interaktion mit funktionellen Gruppen erforderlich. Die Entwicklung neuer Strategien zur Funktionalisierung metallorganischer Netzwerke, insbesondere der organischen Linkermoleküle, steht deshalb im Fokus der vorliegenden Arbeit.

Die hohe Porosität metallorganischer Netzwerke macht diese zu vielversprechenden Systemen für Anwendung in der heterogenen Katalyse. Diiminkomplexe von Nickel und Palladium haben sich als homogene Katalysatoren bereits mehrfach in der Olefinpolymerisation bewährt und sollen deshalb als Brückenliganden in einem metallorganischen Netzwerk fixiert werden. Hierzu müssen die aus der homogenen Katalyse bekannten Liganden mit zusätzlichen funktionellen Gruppen versehen werden, die zum Aufbau von Koordinationspolymeren geeignet sind.

Neben deren Eignung zur Komplexierung von Metallen, finden Stickstoff-basierte, funktionelle Gruppen aufgrund ihrer Lewis-Basizität auch als Absorber für Kohlenstoffdioxid Anwendung. So werden wässrige Lösungen von Monoethanolamin (MEA) heute als gängiges Adsorptionsmittel für CO₂ aus Abgasströmen eingesetzt. Da dieser Prozess in Lösung durchgeführt wird, ist die Regenerierung des Monoethanolamins sehr energieaufwändig. Durch die Entwicklung poröser Festkörper mit genügend hoher Affinität zu Kohlenstoffdioxid könnte die Energiebilanz bei der Abtrennung von CO₂ aus Gasgemischen deutlich verbessert werden. Deshalb sollen im Rahmen dieser Arbeit

zunächst verschiedene Linker mit Amino-, Amid- und Aminoethanolseitengruppen synthetisiert und deren Anwendbarkeit bezüglich des Aufbaus neuer metallorganischer Netzwerke evaluiert werden.

Die präsynthetische Modifizierung der organischen Linkermoleküle ist zwar der einfachste und somit bevorzugte Weg zur Funktionalisierung metallorganischer Netze. Der Einfluss der eingeführten funktionellen Gruppen auf den Kristallisationsprozess, sowie deren mangelnde Stabilität bezüglich der Reaktionsbedingungen während der MOF Synthese, führt aber häufig zu nicht gewünschten MOF Strukturen oder amorphen Festkörpern. Diese Probleme zu umgehen, stellt die Motivation zur Entwicklung postsynthetischer Strategien dar. Die Einführung der C=C-Doppelbindung und deren postsynthetische Umsetzung in MOFs birgt dabei besonderes Potential, da diese einerseits den MOF-Bildungsprozess nicht stören dürfte, andererseits aber eine vielseitige Reaktivität aufweist. Oxidations- und Additionsreaktionen werden in der organischen Synthese häufig genutzt, um über Doppelbindungen unterschiedlichste Funktionalitäten in Moleküle einzubringen.

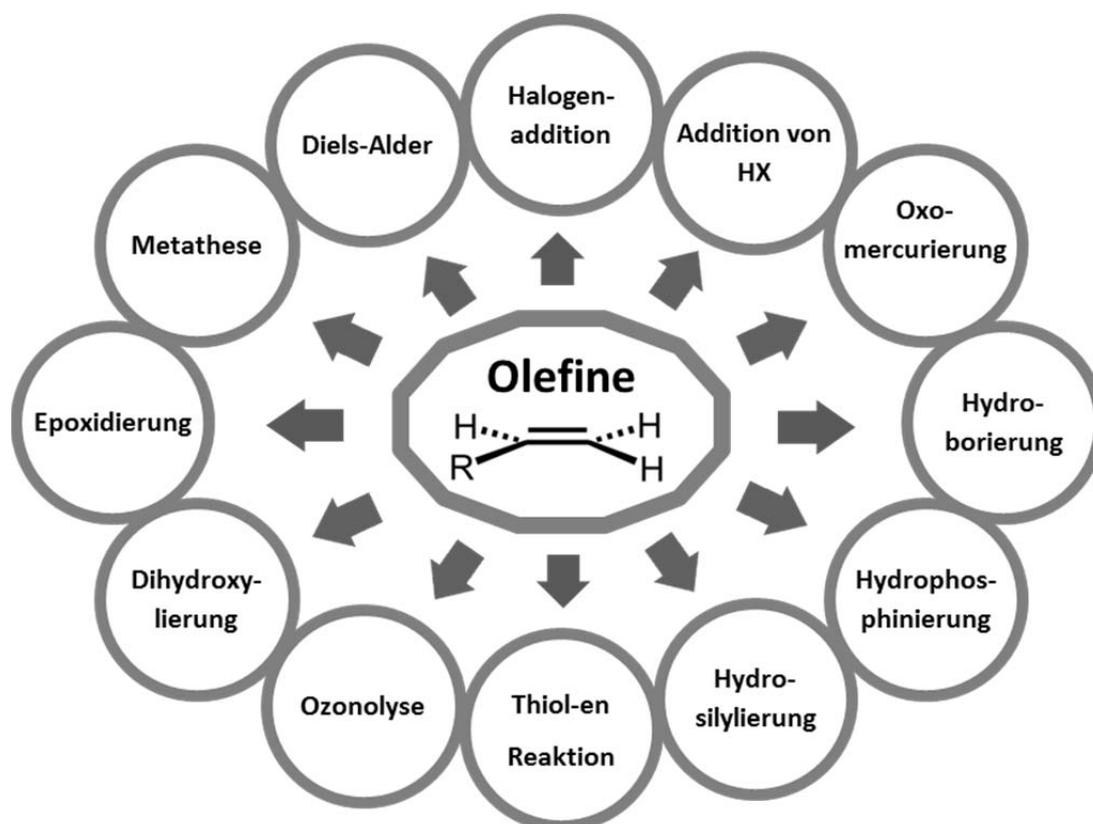


Abbildung 3.1: Überblick der synthetischen Möglichkeiten zur Einführung funktioneller Gruppen über Reaktionen an C=C-Doppelbindungen.

Zur systematischen Untersuchung neuer postsynthetischer Reaktionen an der C=C-Doppelbindung und deren Optimierung soll zunächst ein MOF System entwickelt werden, welches hohe Reproduzierbarkeit aufweist und zuverlässig analysierbar ist. Die an diesem Modellsystem gewonnenen Erkenntnisse sollen schließlich auf Netzwerke übertragen werden, die aufgrund ihrer Stabilität anwendungstechnisch interessant sind. Neben der grundsätzlichen Validierung neuer postsynthetischer Reaktionen, sollen vor allem Modifizierungsstrategien zur Einführung technisch relevanter funktioneller Gruppen vorangetrieben werden. Besonders wünschenswert wäre eine postsynthetische Funktionalisierung von porösen Festkörpern, durch die die Selektivität bezüglich der Aufnahme von Kohlenstoffdioxid erhöht werden kann. Die vielversprechendste, wenn auch schwer zu realisierende Zielstruktur hierfür wäre die bereits erwähnte Aminoethanolseitengruppe. Dies wäre ein entscheidender Schritt hin zu metallorganischen Netzwerken mit technischer Relevanz.

Führt man sich die oben angeführten Schwerpunkte nochmals vor Augen, so wird deutlich, dass das umfassende Ziel dieser Arbeit die Evaluierung und Entwicklung neuer Funktionalisierungsstrategien metallorganischer Netzwerke darstellt. Dies soll, angefangen bei der Präfunktionalisierung der Linkermoleküle, über postsynthetische Modifikationen, bis hin zur Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten, auf breiter Ebene erfolgen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Präsynthetische Funktionalisierung von MOFs

4.1.1 MOFs als Liganden für katalytisch aktive Metalle

Ein Großteil der chemischen Grund und Feinchemikalien wird über katalytische Prozesse erzeugt. In der homogenen, metallorganischen Katalyse lässt sich mittels Design der Ligandensphäre die sterische Umgebung sowie die Reaktivität des katalytisch aktiven Zentrums exakt einstellen. Dadurch sind in homogenkatalysierten Prozessen außerordentlich hohe Chemo-, Regio-, Stereo- und Enantioselektivitäten realisierbar. Dennoch wird gerade auf industrieller Ebene bevorzugt auf heterogene Katalysatoren zurückgegriffen, um kostenintensive Stofftrennungen zu vermeiden. In organisch-anorganischen Hybridmaterialien können Liganden der homogenen Katalyse fixiert und somit die Vorteile der homogenen und der heterogenen Katalyse kombiniert werden. Da zum Aufbau von MOFs häufig starre, lineare Linker angewandt werden, sollten auch Liganden die als MOF Linker dienen sollen diesen Anforderungen entsprechen. Das Konzept der Fixierung von katalytisch aktiven Komplexen als Linker in metallorganischen Netzwerken konnte bereits mehrfach am Beispiel von funktionalisierten Salenkomplexen gezeigt werden.^[123-130] *N,N*-Diazabutadien-Systeme, auch als α -Diimine bekannt, zählen wie die Salenliganden zur Verbindungsklasse der Schiff'schen Basen und sind nützliche Liganden für katalytisch aktive Metalle. Im Gegensatz zu den Salensystemen finden sich bis dato in der Literatur keine Beispiele zur Verwendung von α -Diimininen als Brückenliganden zum Aufbau von Koordinationspolymeren.

α -Diiminligandensysteme und deren entsprechende Nickel- und Palladium-Komplexe, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Rieger bereits ausgiebig untersucht wurden, sind als Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Ethen und anderen Olefinen bekannt. Um molekulare Katalysatoren auch in technisch wichtigen Prozessen wie der

Gasphasenpolymerisation anwenden zu können, werden diese auf Trägersubstanzen wie Silica und Aluminiumoxid immobilisiert. Die Heterogenisierung des katalytisch aktiven Zentrums in einem kristallinen Koordinationspolymer könnte dabei einen Einfluss auf die Kettenlänge und die Struktur der erhaltenen Polymere haben. Ist die Stabilität des Netzwerkes hoch genug, so könnte das Netzwerk als Templat wirken und das Polymer könnte als Abbild der Porenstruktur des MOFs erhalten werden. Bei hohen Katalysatoraktivitäten wäre auch ein vollständiges Aufbrechen des Gitters denkbar, so wie man es z.B. von geträgerten Ziegler/Natta Katalysatoren kennt. Aus Röntgenstrukturanalysen ist bekannt, dass die beiden Anilinringe der α -Diiminmetallkomplexe linear angeordnet sind (siehe Abbildung 4.1).^[131] Dieses Strukturmotiv sollte also prinzipiell als Linker zum Aufbau metallorganischer Netzwerke geeignet sein.

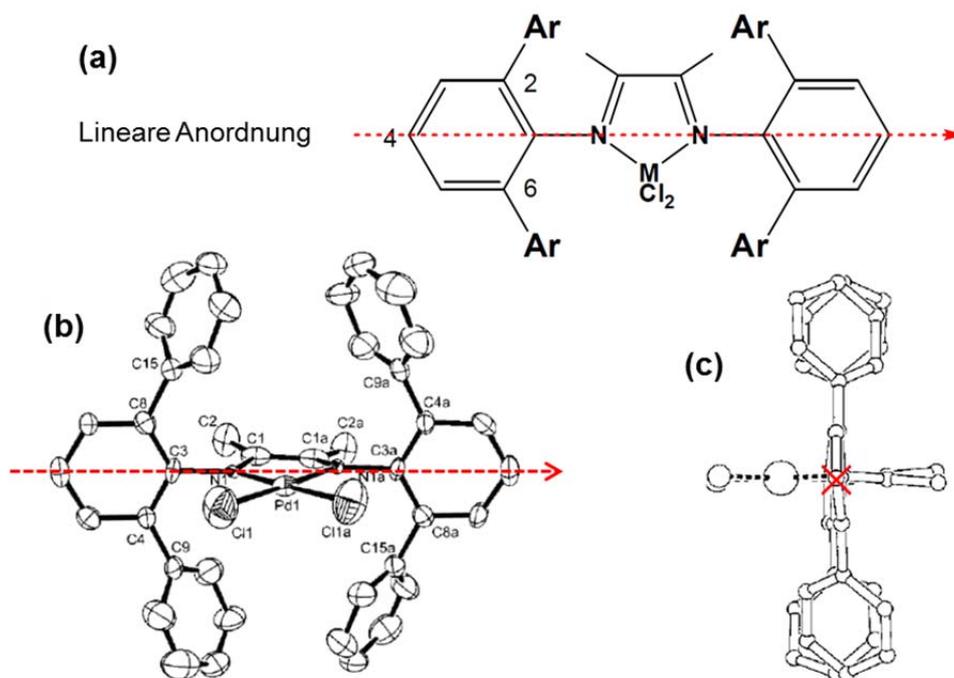


Abbildung 4.1: (a) Allgemeine Strukturformel der α -Diiminpolymerisationskatalysatoren. (b) ORTEP Darstellung eines 2,6-diaryl substituierten $PdCl_2$ -Diiminkomplexes. (c) Sicht auf den α -Diiminkomplex entlang der Pfeilrichtung zur Verdeutlichung der linearen Struktur.

α -Diiminliganden können über eine doppelte Kondensationsreaktion aus aromatischen Aminen und Butandion oder Glyoxal erhalten werden. Die säurekatalysierte α -Diiminbildung wird in der Regel in refluxierenden Alkoholen oder Benzol durchgeführt. Damit sich ein dreidimensionales Netzwerk bilden kann ist eine Funktionalisierung der

α -Diiminliganden in 4,4'-Position erforderlich, so dass eine Verknüpfung der anorganischen SBUs möglich wird. Pyridyl- und Carboxylatgruppen sind die gängigsten Funktionalitäten zum Aufbau metallorganischer Netzwerke. Die Bispyridyl-Diimine sollten sich als Pillar-Linker zum Aufbau von sogenannten *pillared-paddle-wheel* MOFs eignen. Allerdings gelang es nicht den entsprechenden Linker herzustellen, was den elektronenziehenden Effekten des Stickstoffs im 4-Aminopyridin zuzuschreiben ist. Durch den Einbau eines weiteren aromatischen Ringes könnten die elektronischen Einflüsse des Stickstoffs zwar vermieden werden, die Zunahme der Linkerlänge macht einen erfolgreichen Einbau als Pillar-Linker, aufgrund einer geringeren Stabilität der Netzwerke, unwahrscheinlich.

Aussichtsreicher erscheint deshalb die Einführung von Carboxylatgruppen in 4,4'-Position. Die Synthese dieses Linkers aus 4-Aminobenzoesäure und Butandion wird durch Ameisensäure katalysiert und gelingt nach einer Vorschrift von K. Abhijiit *et. al.*^[132] in moderaten Ausbeuten von 30%. Für die 1,4-Diaza-2,3-dimethylbutadiene gibt es mehrere theoretische Konformationsmöglichkeiten, wobei die beiden wahrscheinlichsten die in Abbildung 4.2 dargestellten Strukturen sind.^[133, 134]

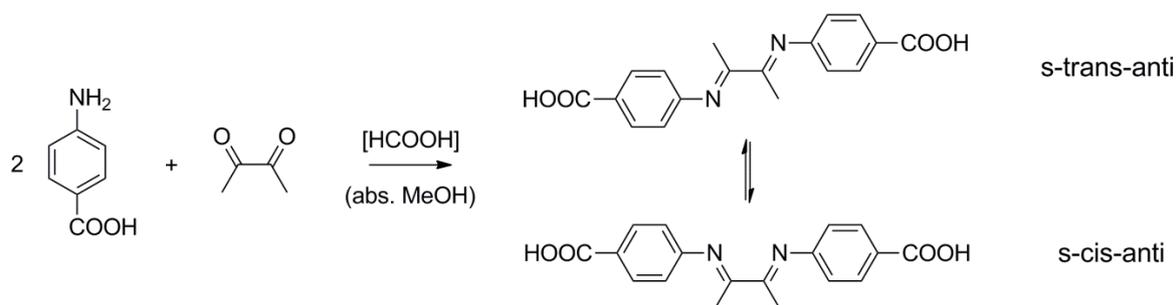


Abbildung 4.2: Kondensation von 4-Aminobenzoesäure und Butandion zum α -Diimin in trans- bzw. cis-Konformation.

Da sowohl die trans-anti als auch die cis-anti Konformation zu linearen Linkermolekülen führt, sollten aus struktureller Sicht beide Konformationen zum Aufbau von MOFs geeignet sein. Der Einbau der katalytisch aktiven Metalle, hier Nickel und Palladium, ist theoretisch über zwei Syntheserouten möglich (siehe Abbildung 4.3), wobei die Bildung des α -Diiminmetallkomplexes vor der MOF Synthese mehrere Vorteile gegenüber der postsynthetischen Route aufweist.

Durch die Komplexbildung wird die Bindungsrotation im α -Diiminrückgrad unterbunden, wodurch ein starres Linkermolekül entsteht, das wiederum besser zum Aufbau von MOFs geeignet ist als flexible Linker. Darüber hinaus lässt sich durch die präsynthetische Komplexierung des α -Diiminliganden der ungewollte Einbau des zur MOF Synthese verwendeten Metalls verhindern. Die Herstellung des entsprechenden PdCl_2 -Diiminkomplexes ist zwar in Ausbeuten von 80% möglich, allerdings gelang es nicht diesen Linker in ein MOF Gerüst zu überführen. Unabhängig von der Wahl der Synthesebedingungen (diffusionskontrollierte Synthese bei Raumtemperatur, Mikrowellensynthese, Solvothermalsynthese) lässt sich die Zersetzung des Palladium-Diiminkomplexes, zu erkennen an der Bildung eines schwarzen Niederschlages, nicht vermeiden.

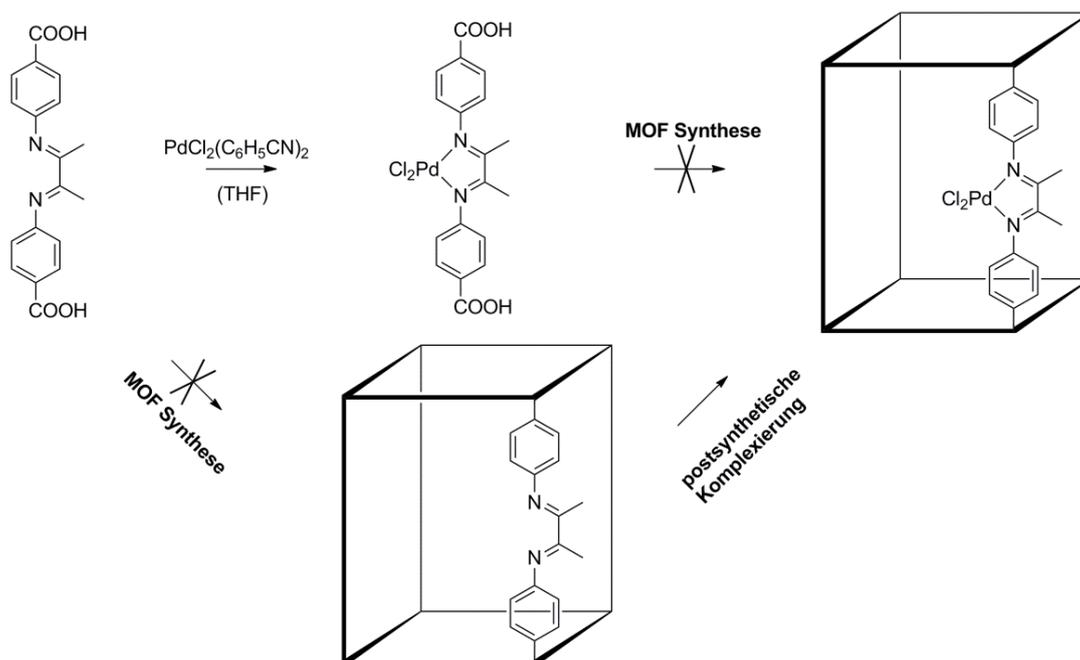


Abbildung 4.3: Synthesepfad zur Heterogenisierung von α -Diiminkomplexen in MOFs. Oben: Komplexierung vor der MOF-Bildung. Unten: Postsynthetischer Einbau des katalytisch aktiven Metalls.

Da die Stabilität des Diimin- PdCl_2 -Komplexes unter typischen MOF-Synthesebedingungen nicht gegeben ist, ist der direkte Einbau dieses Linkers nicht möglich. Deshalb wurde im Folgenden versucht zunächst den α -Diiminliganden in ein MOF Gerüst einzubringen, um das katalytisch aktive Metall schließlich postsynthetisch einzuführen. Damit die Diimingruppe nicht schon während der MOF Synthese durch das verwendete Metall besetzt wird, sollten zum MOF Aufbau Metalle benutzt werden die selektiv an die

Carboxylatgruppe koordinieren, also hohe Oxophilie aufweisen. Deswegen wurde neben Zinknitrat auch Aluminium- und Magnesiumnitrat als Metallquelle zum Aufbau von MOFs untersucht. Trotz Validierung verschiedener Reaktionsbedingungen, wie Temperatur und Lösemittel, konnten auch über diese Syntheseroute keine MOFs erhalten werden. Die Flexibilität des α -Diiminlinkers könnte zwar die Bildung kristalliner, poröser Koordinationspolymere beeinträchtigen, aber da sich unter diesen Bedingungen auch keine amorphen Feststoffe bilden ist von einer Zersetzung des α -Diiminliganden auszugehen. Diese Vermutung wird durch die Bildung von Butandion, erkennbar am charakteristischen Geruch, unmittelbar nach dem Ansetzen der Reaktionslösung untermauert. Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass die Chemie der α -Diiminliganden und deren Metallkomplexe zwar in organischen Lösemitteln unter homogenen Bedingungen gut anwendbar ist, mit den typischen Reaktionsbedingungen der MOF Synthese aber unvereinbar scheint.

4.1.2 Poröse Netzwerke mit stickstoffhaltigen Seitengruppen

4.1.2.1 Methoden zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid

Die durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe ansteigende Konzentration des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid (CO_2) in der Atmosphäre wird als einer der entscheidenden Ursachen des häufig diskutierten Klimawandels angesehen. Trotz der damit verbundenen Bedenken können weder die Industrienationen, noch die Entwicklungsländer auf fossile Rohstoffe, sei es zur Energiegewinnung oder als Ausgangsstoff für die chemische Industrie, verzichten. Um der steigenden CO_2 Konzentration in der Erdatmosphäre entgegenzuwirken, aber auch um CO_2 als Rohstoff für weitere Umsetzungen nutzen zu können, wird die Entwicklung sogenannter *carbon capture and storage* (CCS) Technologien vorangetrieben.^[135]

Wässrige Lösungen von Alkanolaminen wie Monoethanolamin (MEA) oder Triethanolamin (TEA) sind die am besten untersuchten Systeme zur Abtrennung von CO_2 aus Gasgemischen.^[136] Da die Sorptionsenthalpie für solche Prozesse zwischen -50 und -100 kJ/mol liegt, befindet man sich für diese Reaktionen im Regime der

Chemisorption. Abbildung 4.4 zeigt die Bildung von Carbamaten bzw. Bicarbonaten aus MEA und TEA.^[137]

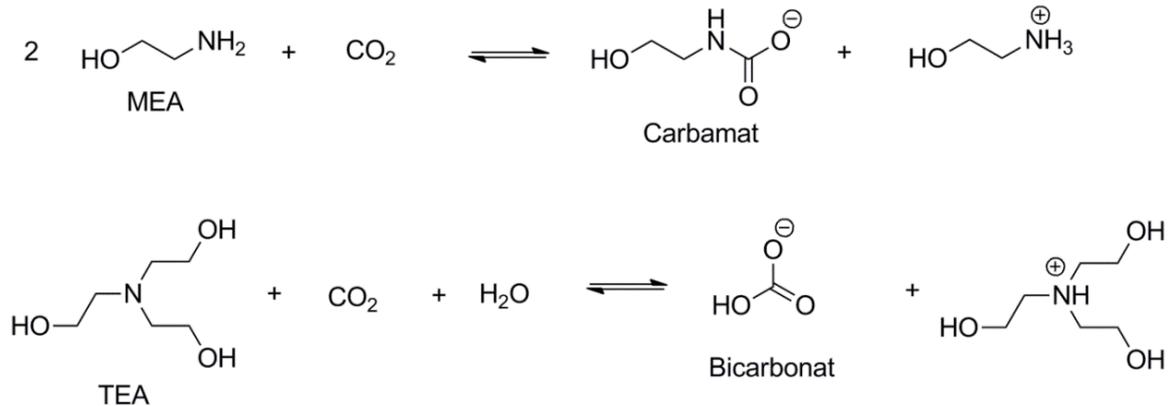


Abbildung 4.4: Reaktion von CO₂ mit Monoethanolamin (MEA) und Triethanolamin (TEA) zu einem Carbonat bzw. einem Bicarbonat.

Obwohl dieser Prozess zur Abtrennung von CO₂ technisch auch in industriellem Maßstab realisierbar wäre, ist diese CCS Technik aus wirtschaftlicher Betrachtungsweise bis heute umstritten. Ein Kraftwerk, das dieses nasschemische Verfahren zur Abtrennung von CO₂ einsetzt, würde etwa 25-40% mehr Brennstoff benötigen. Ein beträchtlicher Teil dieser zusätzlich benötigten Energie muss zur Regeneration der Amine aufgewendet werden. Durch die Verwendung fester CO₂-Adsorber könnte die Energieeffizienz deutlich gesteigert werden, da zur Regeneration kein Lösemittel mit hoher Wärmekapazität, wie Wasser, erhitzt werden muss. Aus thermodynamischer Sicht wäre für eine 90 %ige Abtrennung von CO₂ aus einem typischen Abgasstrom lediglich 3,5 % zusätzliche Energie notwendig. Solch hohe Wirkungsgrade lassen sich allerdings nur durch den Einsatz fester Adsorbentmaterialien realisieren.^[138]

Materialien, die hierfür in Frage kommen, müssen sich allerdings nicht nur durch hohe Porosität und Stabilität auszeichnen, sondern vor allem eine hohe Selektivität bezüglich der Adsorption von CO₂ aufweisen. Die Kombination aus hoher Porosität und vielseitiger Funktionalisierbarkeit macht deshalb die Substanzklasse der metallorganischen Netzwerke zu vielversprechenden Kandidaten in der Entwicklung neuer CCS Technologien. Ein aussichtsreicher Ansatz die CO₂ Selektivität zu erhöhen ist der Einbau stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen (z.B. Pyridine, aromatische Amine, Alkylamine).^[137]

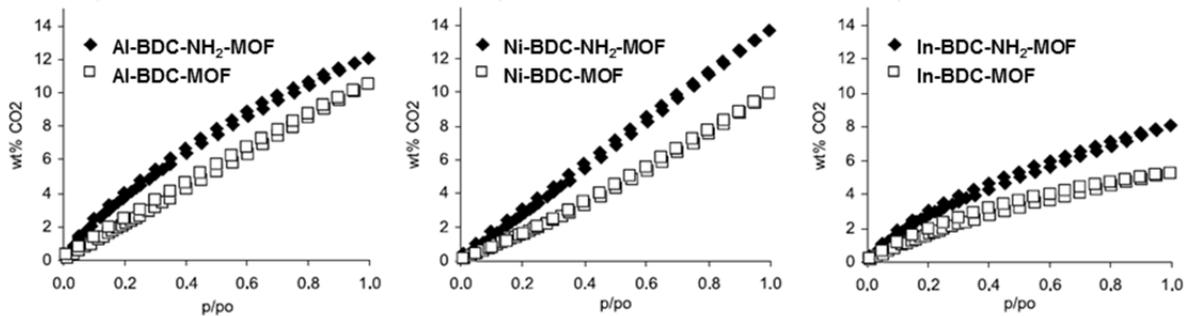


Abbildung 4.5: CO₂ Sorptionsisotherme von Amin-funktionalisierten MOFs (schwarze Raute) und den entsprechenden nicht funktionalisierten MOFs (weißes Quadrat).^[139]

Arstad *et. al.*^[139] konnten dies an einer Serie metallorganischer Netzwerke zeigen, indem sie in verschiedenen MOF Strukturen die Terephthalsäure durch 2-Aminoterephthalsäure ersetzen (Abbildung 4.5). In den drei MOF Systemen führt der Einbau des aromatischen Amins zu einer Zunahme der CO₂ Adsorption. Durch die Konjugation der Aminogruppe mit dem aromatischen Ring und der damit verbundenen geringeren Basizität konnte die Affinität zu CO₂ nur geringfügig erhöht werden. Dies wird auch durch den relativ geradlinigen Verlauf der Isotherme unterstützt, da man in Systemen mit hohen Adsorptionseenthalpien für CO₂ eine ausgeprägte Krümmung der Isotherme erwartet.

Eine Signifikante Steigerung der Affinität zu CO₂ gelang Long *et. al.*^[140] in einem Kupfer 1,3,5-Tris(triazolyl)benzol MOF System. Die Besonderheit dieses MOF Systems ist, dass der lösemittelfreie MOF über freie Koordinationsstellen am Kupfer verfügt. Diese wurden genutzt, um eine stöchiometrische Menge *N,N'*-Dimethylethylendiamin zu binden (Abbildung 4.6). Die CO₂ Adsorptionsisotherme zeigt eine deutliche Zunahme der Affinität des funktionalisierten MOF Gerüsts bezüglich CO₂, was an der stark ausgeprägten Krümmung des Kurvenverlaufs der Isotherme zu erkennen ist. Der Nachteil dieser *Grafting* Methode ist allerdings, dass die Amine nur koordinativ an die Kupferzentren gebunden sind und dadurch ausgewaschen, oder durch Verunreinigungen im Abgasstrom ersetzt werden können. In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb neue Linkermoleküle mit kovalent gebundenen, stickstoffhaltigen Seitengruppen hergestellt und in metallorganische Netzwerke überführt werden.

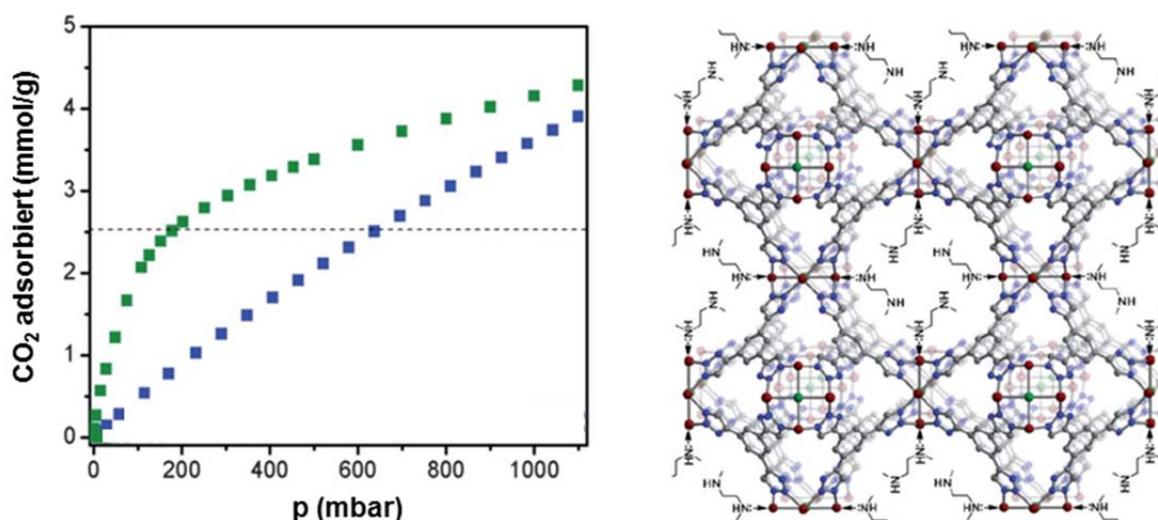


Abbildung 4.6: Links: CO₂ Adsorptionsisotherme bei 25 °C von CuBTTri (blau) und *N,N'*-Dimethylethylendiamin@CuBTTri (grün). Die gestrichelte Linie markiert 10 Gew.-% CO₂ Adsorption. Rechts: Struktur des mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin geffatteten Kupfer-1,3,5-Tris(triazolyl)benzol-MOFs mit Kupfer (rot), Chlor (grün), Stickstoff (blau) und Kohlenstoff (grau).^[140]

4.1.2.2 Synthese von Terephthalsäurederivaten mit stickstoffhaltigen Seitengruppen

Die in Kapitel 4.1.2.1 angeführten Arbeiten haben gezeigt, dass metallorganische Netzwerke mit stickstoffhaltigen Seitengruppen selektiv CO₂ adsorbieren können. Da Terephthalsäure Linker zu den am besten untersuchten und vielseitigsten Linkern zählen, sollen im Rahmen dieser Arbeit neuartige, mit stickstoffhaltigen Seitengruppen versehene Terephthalsäurederivate synthetisiert und deren Eignung zur MOF Bildung untersucht werden. Um eine hohe Kapazität erreichen zu können, sollte der prozentuale Anteil der funktionellen Gruppen möglichst hoch sein. Deshalb sollen nicht nur mono-, sondern auch difunktionalisierte Linker hergestellt werden. Neben Aminogruppen konnten Formamido, Acetamido sowie Aminoalkohol Seitengruppen eingeführt werden (Abbildung 4.7).

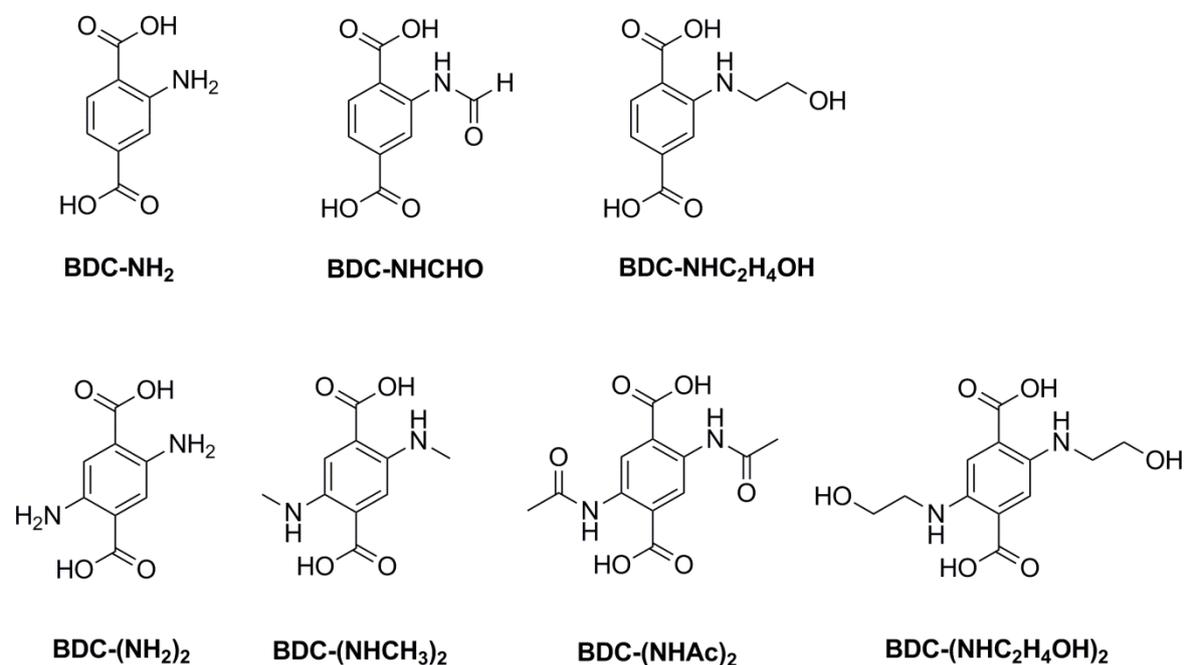


Abbildung 4.7: Überblick über die synthetisierten, mono- und difunktionalisierten Terephthalsäurelinker mit stickstoffhaltigen Seitengruppen.

Die Herstellung der monofunktionalisierten Terephthalsäuren ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die 2-Formamidoterephthalsäure (BDC-NHCHO) kann aus 2-Aminoterephthalsäure durch Erhitzen in Ameisensäure mit Pyridin als Katalysator erhalten werden. Im Gegensatz zur literaturbekannten Synthesevorschrift wurde statt Formamid Ameisensäure angewandt, wodurch die Ausbeute deutlich verbessert und von 53 % auf 83 % erhöht werden konnte.^[141] Durch die Monoalkylierung mit 2-Chlorethanol im Sinne einer nukleophilen Substitution ist auch die 2-(β -Hydroxyethylamino)terephthalsäure in einer einstufigen Reaktion aus 2-Aminoterephthalsäure zugänglich.^[142]

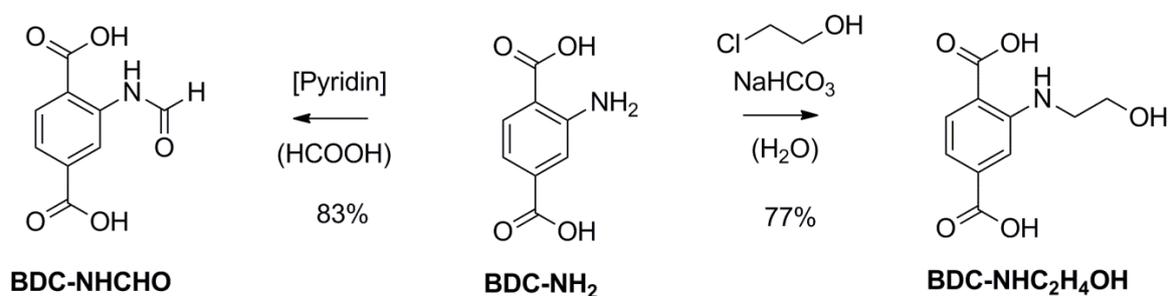


Abbildung 4.8: Synthese der monofunktionalisierten Terephthalsäurederivate, 2-Formamido-terephthalsäure (BDC-NHCHO) und 2-(β -Hydroxyethylamino)terephthalsäure (BDC-NHC₂H₄OH), aus 2-Aminoterephthalsäure.

Damit der prozentuale Anteil der stickstoffhaltigen, funktionellen Gruppen gesteigert und damit die Kapazität zur Speicherung von CO₂ erhöht werden kann, sollen auch difunktionalisierte Terephthalsäurelinker hergestellt werden. Da für Terephthalsäurelinker mit stickstoffhaltigen Funktionalitäten in 2- und 5-Position bis auf zwei theoretische Arbeiten keine MOF Strukturen in der Fachliteratur zu finden sind,^[143, 144] soll die grundsätzliche Brauchbarkeit dieser Klasse von Linkermolekülen zum Aufbau von Koordinationspolymeren untersucht werden.

Da 2,5-Diaminoterephthalsäure kommerziell nur im Milligramm Maßstab erhältlich ist, wurde zunächst eine literaturbekannte Synthesestrategie für 2,5-difunktionalisierte Terephthalsäurederivate so weiterentwickelt,^[145, 146] dass über eine Syntheseroute verschiedene Funktionalitäten eingeführt werden können. Als Plattformmolekül dient hierbei 2,5-Dihydroxycyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (1), das über eine doppelte Claisen-Dieckmann Kondensation aus Diethylsuccinat hergestellt werden kann (Abbildung 4.9).

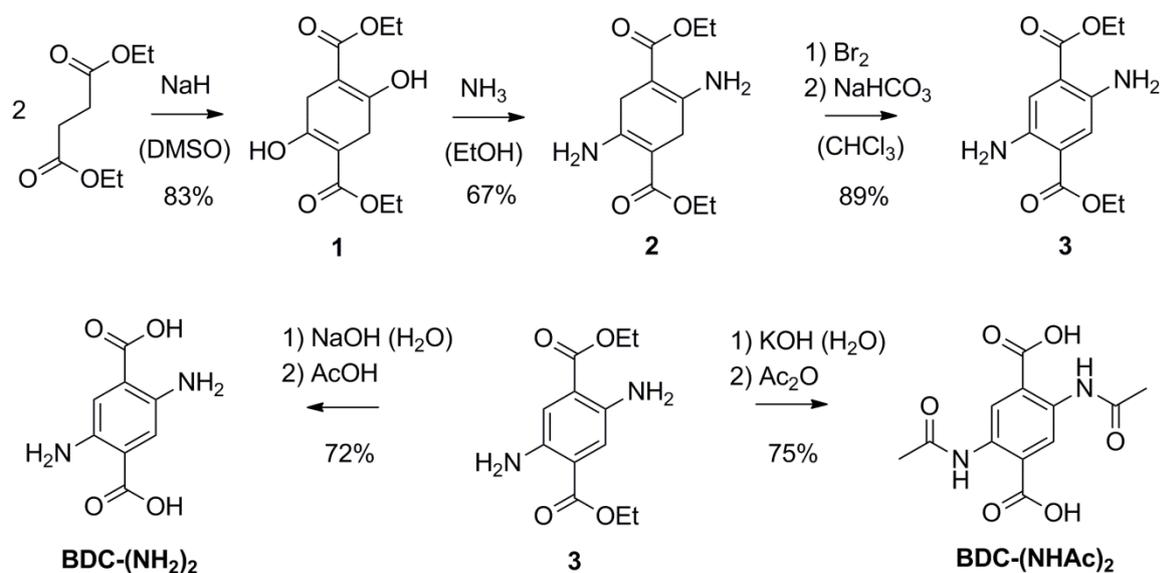


Abbildung 4.9: Synthese von 2,5-Diaminoterephthalsäure (BDC-(NH₂)₂) und 2,5-Diacetamidoterephthalsäure (BDC-(NHAc)₂).

Verbindung 1, die fast vollständig als Enol-Tautomer vorliegt, kann mit primären Aminen bzw. mit Ammoniak in die entsprechenden Enamine überführt werden. Diese Cyclohexa-1,4-dienderivate lassen sich mit Brom bzw. Iod als Oxidationsmittel in guten Ausbeuten

aromatisieren. Der letzte Schritt der Synthese von 2,5-diaminofunktionalisierten Terephthalsäuren ist die Verseifung der entsprechenden Ethylester. Nach dieser vielseitig anwendbaren Synthesestrategie konnte 2,5-Diaminoterephthalsäure (BDC-(NH₂)₂), 2,5-Bis(methylamino)terephthalsäure (BDC-(NHCH₃)₂) und 2,5-Bis(β-hydroxyethylamino)-terephthalsäure (BDC-(NHC₂H₄OH)₂) in guten Ausbeuten erhalten werden.

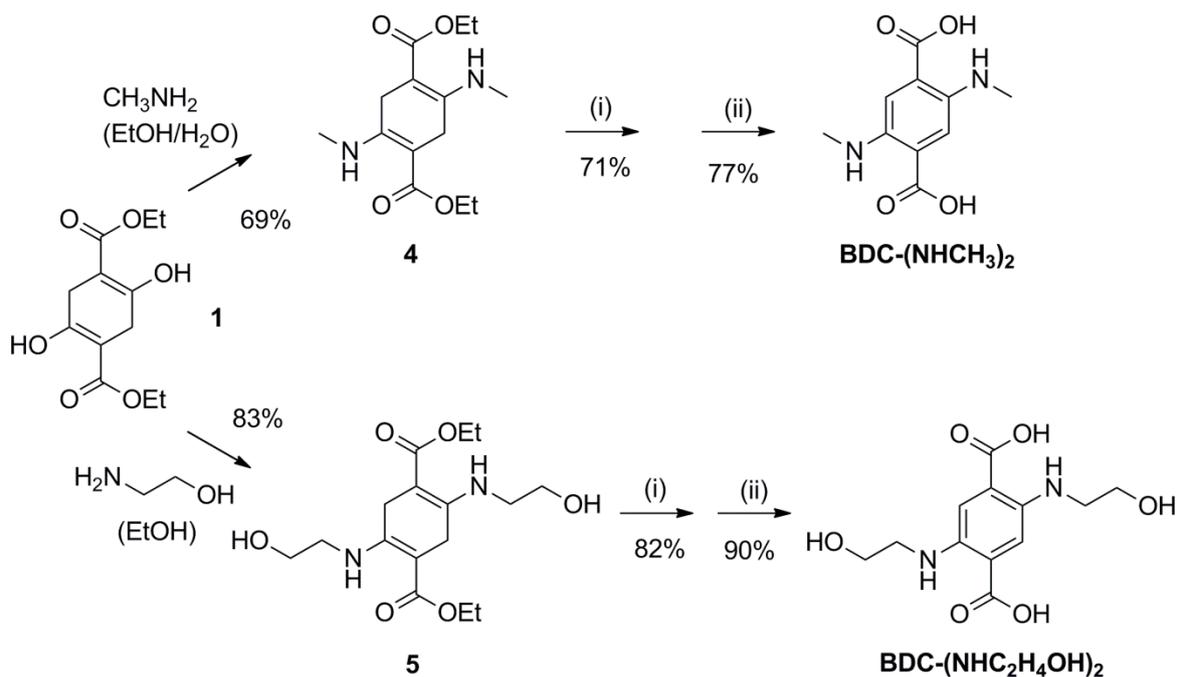


Abbildung 4.10: Synthese von 2,5-Bis(methylamino)terephthalsäure (BDC-(NHCH₃)₂) und 2,5-Bis(β-hydroxyethylamino)terephthalsäure (BDC-(NHC₂H₄OH)₂) aus 2,5-Dihydroxy-cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (**1**).

Die aminofunktionalisierten Terephthalsäurederivate sind zwar aufgrund ihrer Basizität vielversprechende Linker zur Speicherung von CO₂, neigen aber auch zur Koordination von Metallen, was die MOF Bildung erschwert. Um weitere, neuartige MOF Strukturen herstellen zu können, wurde deshalb auch ein Acetyl-geschütztes Derivat hergestellt. Da die freie 2,5-Diaminoterephthalsäure schwerlöslich und oxidationsempfindlich ist, wurde zur Optimierung der Ausbeute die Reaktionslösung nach dem Verseifungsschritt direkt in einen Überschuss Essigsäureanhydrid gegossen. 2,5-Diacetamidoterephthalsäure (BDC-(NHAc)₂), die nicht mehr oxidationsempfindlich und wesentlich besser löslich ist als 2,5-Diaminoterephthalsäure, kann dadurch in guten Ausbeuten dargestellt werden.

4.1.2.3 MOF Synthesen

Der Aufbau metallorganischer Netzwerke mit stickstoffhaltigen Seitengruppen wurde am Beispiel der 2-Aminoterephthalsäure (BDC-NH₂) bereits mehrfach in der Fachliteratur beschrieben. So gelang Yaghi *et. al.*^[147] im Rahmen ihrer Studien zum *isorecticular* MOF Design die Synthese eines aminofunktionalisierten MOF-5 analogen Netzwerks. Auch die Cokristallisation von BDC-NH₂ zusammen mit Pillar Linkern zu metallorganischen Netzwerken kann mit unterschiedlichen Metallen realisiert werden. Die Aminogruppe des BDC-NH₂ scheint dabei den Kristallisationsprozess nicht negativ zu beeinflussen, weshalb diese Arbeiten als Grundlage zur Einführung weiterer stickstoffhaltiger Funktionalitäten wie Amid- oder Ethanolamin-Seitengruppen dienen. Da in der Fachliteratur bis dato keine Koordinationspolymere mit Derivaten der 2,5-Diaminoterephthalsäure beschrieben wurden, soll vor allem der Aufbau von MOFs mit difunktionalisierten BDC Derivaten untersucht werden. Die Ergebnisse zur Synthese von metallorganischen Netzwerken mit mono- und difunktionalisierten Amino- bzw. Amidoterephthalsäuren sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Evaluierung der funktionalisierten Terephthalsäure Linker hinsichtlich ihrer Eignung zum Aufbau neuer metallorganischer Netzwerke. Als Pillar Linker wurde 4,4'-Bipyridin bzw. Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) eingesetzt.

Terephthalsäure Linker	+ Zink	+ Zink + Pillar Linker	+ Cobalt	+ Zirkonium
BDC-NH ₂	Literatur ^[147]	Literatur ^[104]	Literatur ^[148, 149]	Literatur ^[150]
BDC-NHCHO	amorph	/	amorph	/
BDC-NHC ₂ H ₄ OH	amorph	amorph	amorph	amorph
BDC-(NH ₂) ₂	- Unlöslich bei niedrigen Temperaturen - Zersetzung des Linkers bei hohen Temperaturen			
BDC-(NHCH ₃) ₂	amorph	amorph	amorph	amorph
BDC-(NHC ₂ H ₄ OH) ₂	amorph	amorph	amorph	amorph
BDC-(NHAc) ₂	Einkristall	Einkristall	amorph	teilkristallin

Obwohl 2-Aminoterephthalsäure reproduzierbar in MOF Architekturen eingearbeitet werden kann, sind keine MOFs mit 2,5-Diaminoterephthalsäure (BDC-(NH₂)₂) bekannt. Auch in der vorliegenden Arbeit gelang es nicht BDC-(NH₂)₂ in ein definiertes MOF Gerüst zu überführen. Ein Grund hierfür ist die geringe Löslichkeit dieser Verbindung in zur MOF Synthese typischen Lösemitteln, so dass sämtliche Raumtemperatur Synthesemethoden fehlschlagen. Die schlechte Löslichkeit der 2,5-Diaminoterephthalsäure wird durch die Ausbildung einer zwitterionischen Struktur verursacht. Die symmetrische Anordnung der Carboxylat- und Aminogruppen, sowie die Bildung von Zwitterionen, führt zu einer schwerlöslichen Festkörperstruktur. Auch eine Erhöhung der Löslichkeit durch Erhitzen des Reaktionsgemisches ist aufgrund der geringen Stabilität von BDC-(NH₂)₂ nicht zielführend. Einerseits neigt die *para*-Phenyldiamin Unterstruktur zu einer Oxidation zu dem entsprechenden *para*-Quinondiimin, andererseits führt starkes Erhitzen nach Sinnreich *et. al.*^[146] auch zu einer Decarboxylierung des Linkers (Abbildung 4.11).

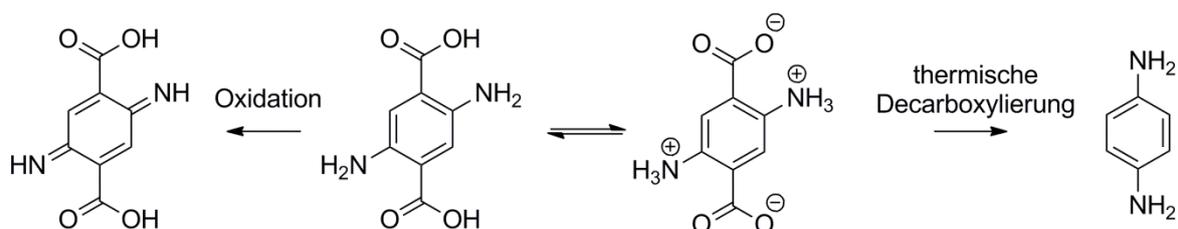


Abbildung 4.11: Struktur der 2,5-Diaminoterephthalsäure und der Zersetzung des Linkers durch thermische Decarboxylierung und Oxidation.

Zur Erhöhung der Löslichkeit, sowie zur Stabilisierung der Linker bezüglich Oxidation, wurden die primären Aminogruppen durch Methylamino- bzw. β -Hydroxyethylamino-gruppen ersetzt. Zwar konnte die Löslichkeit dadurch erheblich gesteigert werden, allerdings scheint die zusätzliche Funktionalität in *ortho*-Position zu der Carbonsäuregruppe den MOF-Bildungsprozess empfindlich zu stören. Dieser Effekt konnte sowohl für das monofunktionalisierte Linkersystem, am Beispiel der 2-(β -Hydroxyethylamino)terephthalsäure, als auch für die difunktionalisierten Linker (BDC-(NHCH₃)₂, BDC-(NHC₂H₄OH)₂) beobachtet werden. Die weiteren Funktionalitäten eröffnen den Metallionen eine Vielzahl zusätzlicher Koordinationsmöglichkeiten, was den Aufbau kristalliner Gitterstrukturen verhindert und zur Bildung amorpher Niederschläge führt.

Kitagawa *et. al.*^[151] gelang über eine Schutzgruppenstrategie die Synthese eines porösen MOF Systems mit freien Hydroxygruppen. Hierfür wurden die Hydroxygruppen von 2,5-Dihydroxyterephthalsäure als Essigsäureester geschützt. Während der MOF Synthese

wird der Ester *in situ* entschützt, was zu einem metallorganischen Netzwerk mit freien OH-Gruppen führt. Inspiriert von dieser Arbeit wurde die 2,5-Diaminoterephthalsäure mit Essigsäureanhydrid als 2,5-Diacetamidoterephthalsäure geschützt und zum Aufbau von MOF Strukturen getestet.

Die direkte Umsetzung von Zink(II)nitrat und 2,5-Diacetamidoterephthalsäure in DMF führte zwar zur Bildung eines kristallinen Feststoffs, allerdings konnten keine zur Einkristallanalyse brauchbaren Kristalle erhalten werden. Die PXRD Daten des so erhaltenen Pulvers zeigen breite Signale mit einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis, was für einen relativ hohen amorphen Anteil spricht. Zwar liegen die Reflexe in dem für Koordinationspolymere typischen Bereich (Abbildung 4.14), lassen sich aber angesichts der geringen Qualität der PXRD Daten keiner bekannten Zink-Terephthalat Struktur zuordnen.

Da unter Verwendung von Zinknitrat auch durch Variation der Reaktionsbedingungen (Hydrothermal-, Mikrowellensynthese, diffusionskontrollierte Synthese) keine neuen Kristallstrukturen erhalten werden konnten, wurden auch Cobaltnitrat und Zirkoniumchlorid zum Aufbau von MOFs getestet. Für die Amino- und Amidoterephthalsäurelinker scheint Cobalt(II) allerdings noch weniger geeignet zu sein als Zink(II). Es konnten weder für die monofunktionalisierten, noch für die difunktionalisierten Linker zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle, oder kristalline Pulver erhalten werden. Die Begünstigung amorpher Strukturen gegenüber kristallinen Phasen scheint an der geringen Oxophilie der Cobalt(II)-Ionen zu liegen, weshalb neben der Koordination über die Sauerstoffe der Carboxylatgruppen auch Wechselwirkungen mit den stickstoffhaltigen Seitengruppen möglich sind.

Um die Koordination über die Carboxylatgruppen zu begünstigen, wurde auch Zirkonium(IV)chlorid zum Aufbau von MOFs getestet. Aufgrund der ausgeprägten Oxophilie des Zirkoniums und der geringeren strukturellen Vielfalt der Zirkoniumterephthalate im Vergleich zu den Zinkterephthalaten sollte die Bildung von porösen Netzwerken wahrscheinlicher sein als für Zink-basierte Systeme. Leider führte auch diese Synthesestrategie nicht zur Bildung kristalliner Strukturen, sondern wiederum nur zu amorphen bzw. teilkristallinen Pulvern. Das wichtigste Zr(IV)-basierte MOF System ist UiO-66 mit der Formel $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$, das sich durch hohe Porosität und außergewöhnliche Stabilität auszeichnet.^[152] Das Ziel war deshalb die 2,5-Diacetamidoterephthalsäure in eine UiO-66 analoges Netzwerk zu überführen.

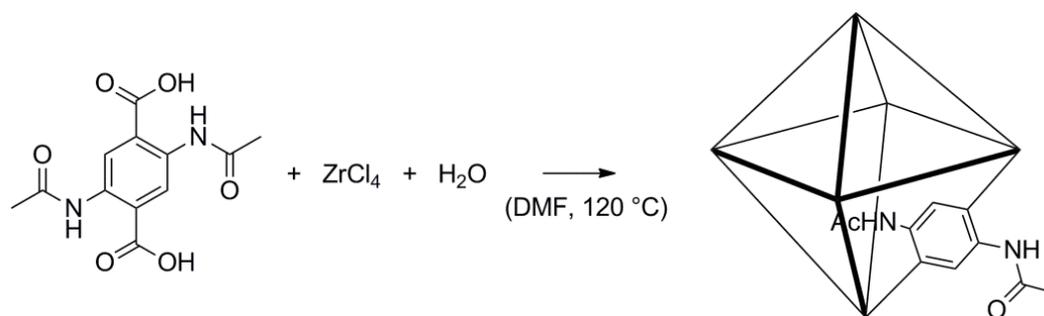


Abbildung 4.12: Synthese eines UiO-66 analogen Acetamido-funktionalisierten Zirkonium MOFs.

In einer Hydrothermalsynthese konnte aus Zirkonium(IV)chlorid, 2,5-Diacetamidoterephthalsäure und sechs Äquivalenten Wasser in DMF ein Pulver erhalten werden, das mittels PXRD als UiO-66 analoge kristalline Phase identifiziert werden konnte (Abbildung 4.13). Die Struktur der UiO-66 Netzwerke wird in Kapitel 4.3.1 genauer beschrieben. Zwar stimmt die Position und Intensität der Reflexe mit dem UiO-66 System überein, die Breite der Signale sowie das schlechte Signal-Rausch Verhältnis spricht aber für einen relativ hohen Anteil amorpher Nebenprodukte.

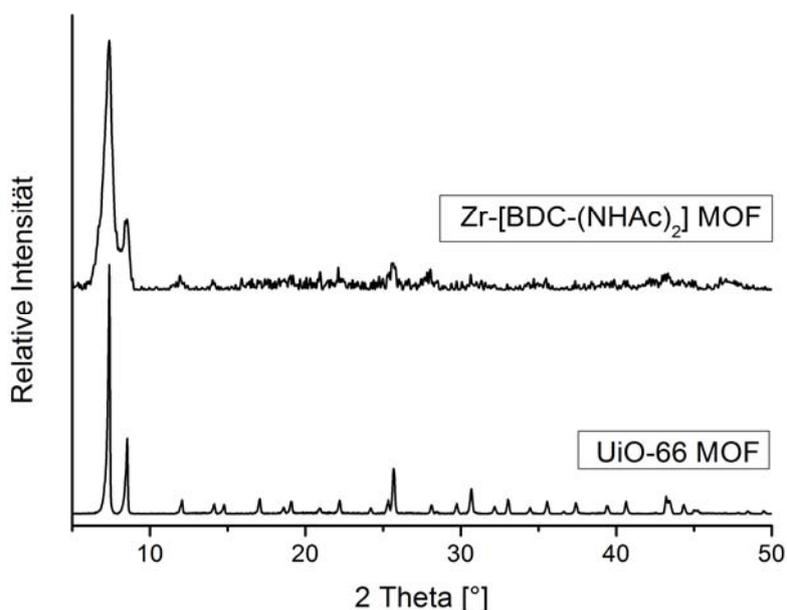


Abbildung 4.13: Vergleich des PXRDs des Zirkonium-BDC-(NHAc) $_2$ MOFs mit dem UiO-66 System.

Leider ist es nicht gelungen die Kristallinität des Zirkonium-2,5-Diacetamidoterephthalsäure MOFs zu optimieren. Weder die Variation der Reaktionstemperatur, noch die Zugabe von Säuren als Modulator führten zu einem

verbesserten Kristallwachstum, weshalb keine weiterführenden Studien zur Adsorption von Gasen durchgeführt werden konnten.

Da das binäre System aus 2,5-Diacetamidoterephthalsäure und Zinknitrat für die Herstellung kristalliner Phasen wenig geeignet scheint, wurde 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) bzw. 4,4'-Bipyridin zugegeben. Als sogenannte *pillar* Liganden sollten diese die Bildung von *paddle wheel* MOFs forcieren. In der Tat konnte dadurch die Koordination der Metallspecies an den Stickstoff unterbunden und zur Strukturanalyse taugliche Kristalle hergestellt werden. Die Reaktion der 2,5-Diacetamidoterephthalsäure mit Zinknitrat und DABCO in DMF führt zur Bildung trikliner Kristalle, in dessen Kristallstruktur allerdings kein DABCO eingebaut wurde. Die Position der PXRD-Reflexe der so gewonnenen Kristalle unterscheiden sich stark von dem Pulver, welches ohne Zugabe von DABCO hergestellt wurde. DABCO scheint somit den Kristallisationsprozess während der MOF Bildung als Templat oder Base entscheidend zu beeinflussen. Der Vergleich zwischen dem experimentell gemessenen PXRD und dem aus den Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung, weshalb von einem einphasigen, kristallinen Feststoff ausgegangen werden kann (Abbildung 4.14).

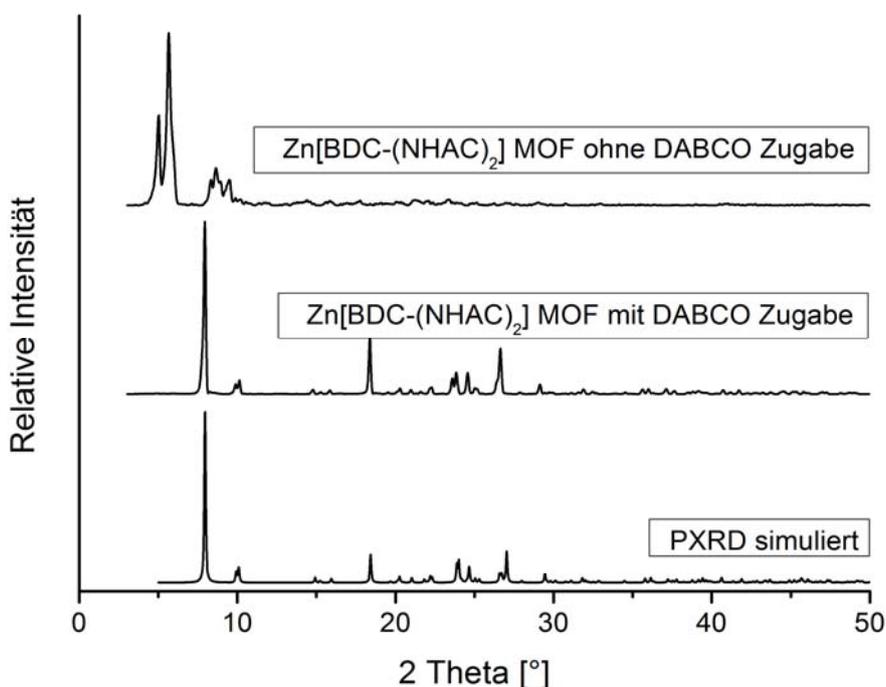


Abbildung 4.14: Vergleich der PXRDs zwischen dem ohne DABCO-Zugabe synthetisierten kristallinen Pulver, den mit DABCO Zugabe erhaltenen Kristallen von $\text{Zn}(\text{BDC}-(\text{NHAc})_2)(\text{DMF})_2$ und dem aus den Einkristalldaten von $\text{Zn}(\text{BDC}-(\text{NHAc})_2)(\text{DMF})_2$ berechneten PXRD.

Während der DABCO Ligand nicht in das MOF-Gerüst eingebaut wurde, konnte aus Zinknitrat, 2,5-Diacetamidoterephthalsäure und 4,4'-Bipyridin Kristalle der Zusammensetzung $\text{Zn}_2(\text{BDC}-(\text{NHAc})_2)_2(\text{BiPy})(\text{DMF})$ hergestellt werden. Aufgrund der großen Anzahl an Reflexen in dem Pulverdiffraktogramm konnte zunächst die Koexistenz mehrerer Kristallphasen nicht ausgeschlossen werden. Erst ein Vergleich des experimentell ermittelten PXRDs mit dem aus den Einkristalldaten berechneten PXRD konnte zeigen, dass beide Diffraktogramme gut übereinstimmen und daher von einem einphasigen System ausgegangen werden kann.

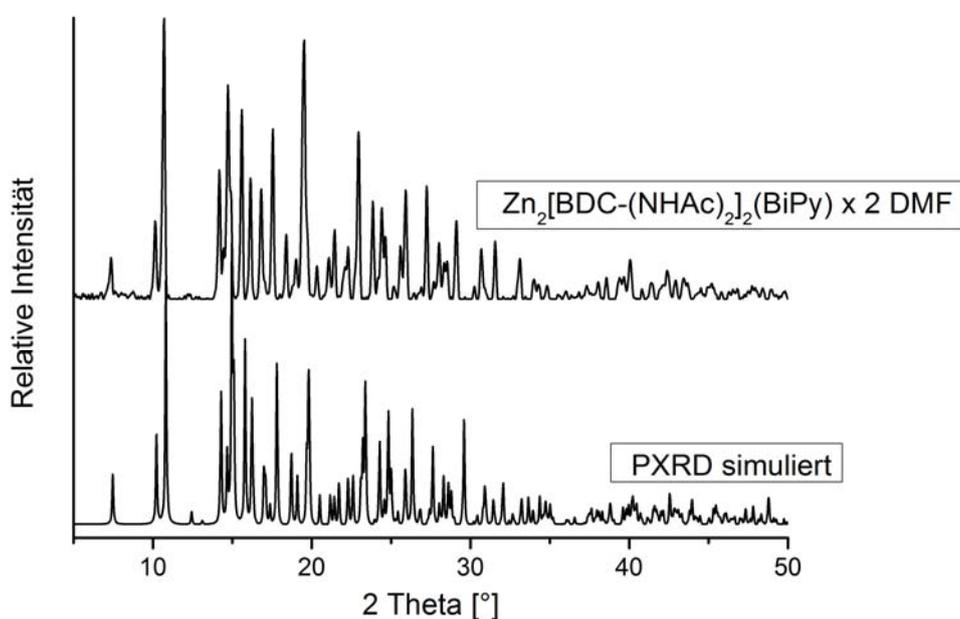


Abbildung 4.15: Vergleich zwischen dem experimentell ermittelten PXRD von $\text{Zn}_2(\text{BDC}-(\text{NHAc})_2)_2(\text{BiPy})(\text{DMF})$ und dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm.

Die Kristallstrukturen der beiden, auf 2,5-Diacetamidoterephthalsäure basierten Koordinationspolymere werden in nachfolgendem Kapitel eingehend betrachtet. Zusammenfassend lässt sich allerdings feststellen, dass der presynthetische Ansatz zur Herstellung substituierter Zinkterephthalate zu keinen MOFs mit permanenter Porosität führte und überwiegend amorphe Niederschläge lieferte.

4.1.2.4 Strukturanalyse der Zink-2,5-Diacetamidoterephthalate

Zwar ist es nicht gelungen die funktionalisierten Terephthalsäurelinker in poröse Netzwerke zu überführen, die erhaltenen Kristallstrukturen stellen allerdings neue Strukturen dar und sollen deshalb eingehend betrachtet und in die Materialklasse der Zink-Terephthalat-MOFs eingeordnet werden. Dies soll auch verdeutlichen, weshalb die zielgerichtete Synthese von Koordinationspolymeren nach wie vor starken Einschränkungen unterliegt. Die Zink-Terephthalat-MOFs wie MOF-2 und MOF-5 zählen zu den ersten metallorganischen Netzwerken. Neben der bekannten und gut untersuchten Struktur von MOF-5, existiert eine Vielzahl weiterer kristalliner Phasen, die aus Zinkionen bzw. Clustern und Terephthalatlinkern aufgebaut werden. Um die neuen Koordinationspolymere der 2,5-Diacetamidoterephthalsäure besser einordnen zu können, sollen zunächst die wichtigsten strukturellen Motive dieser Materialklasse beschrieben werden.

Als Knotenpunkte zum Aufbau der Zinkterephthalate können Zn^{2+} -Kationen oder mehrkernige Cluster dienen. Die unterschiedliche Struktur der Knotenpunkte führt zu verschiedenen Koordinationspolymeren, die in Form eindimensionaler Ketten oder zwei- und dreidimensionalen Netzwerken vorliegen. Die wichtigsten Strukturen sind in Abbildung 4.16 zusammengefasst und beschrieben. Es existieren aber zahlreiche weitere kristalline Phasen, die teilweise nur als Nebenprodukte anfallen oder durch Festphasenübergänge z.B. bei der Alterung von Kristallen entstehen.^[153]

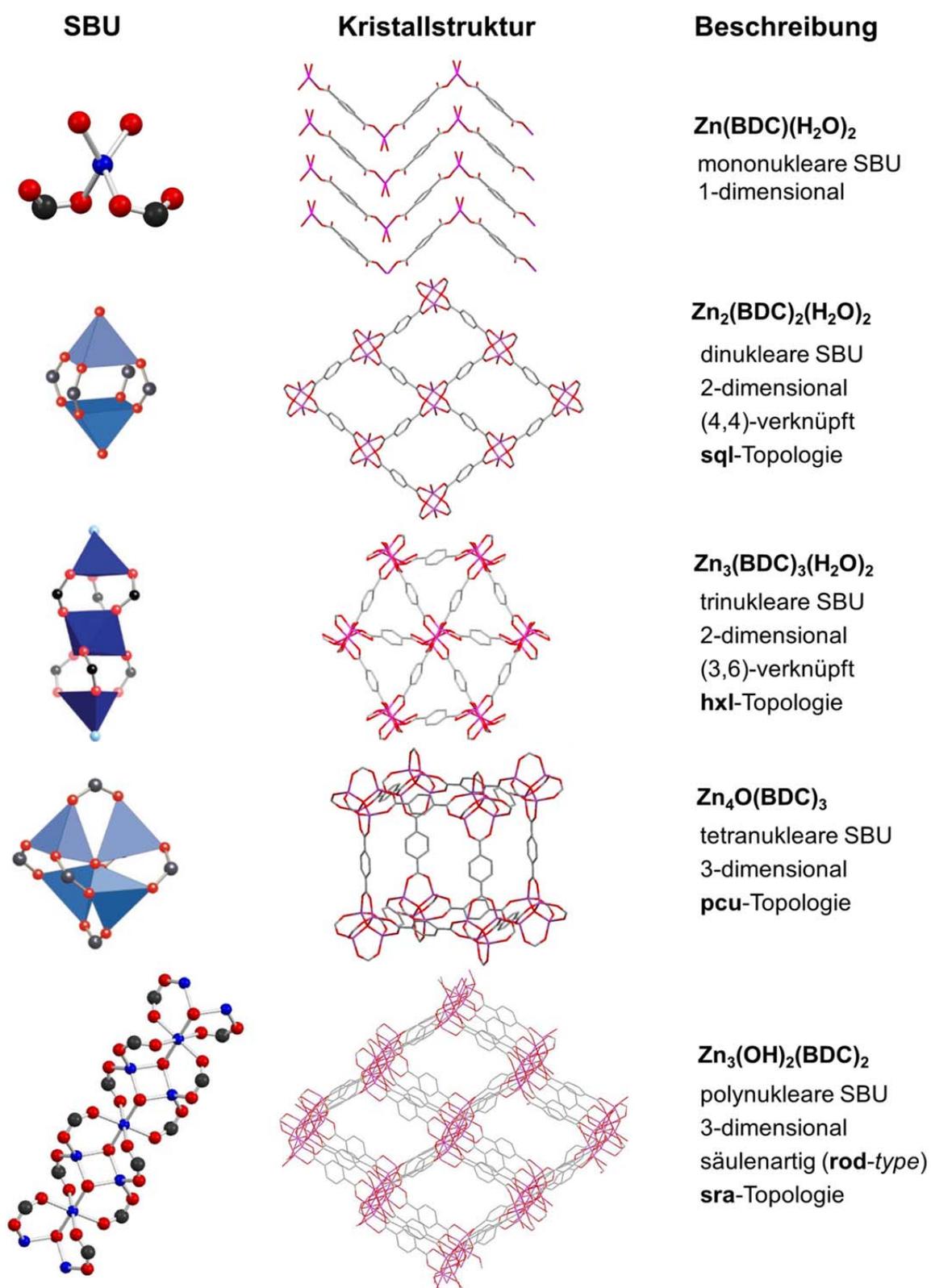


Abbildung 4.16: Zusammenfassung wichtiger Zinkterephthalat-Koordinationspolymere und deren topologische Beschreibung.

Metall-Carboxylat-MOFs werden über die Komplexbildung der Metallzentren durch die Carboxylatgruppen der Liganden aufgebaut. Da die Carboxylat-Einheit Metallionen verbrückend oder in Form eines Chelatliganden koordiniert und dabei als mono-, bi- und sogar tridentater Ligand fungieren kann, lassen sich in MOFs verschiedene Bindungsmodi beobachten, die in Abbildung 4.17 zusammengefasst sind.^[154] Neben den Metall-Carboxylat-Wechselwirkungen sind vor allem bei mehrkernigen Clustern auch Oxid- und Hydroxidionen sowie Lösemittel- und Wassermoleküle beteiligt.

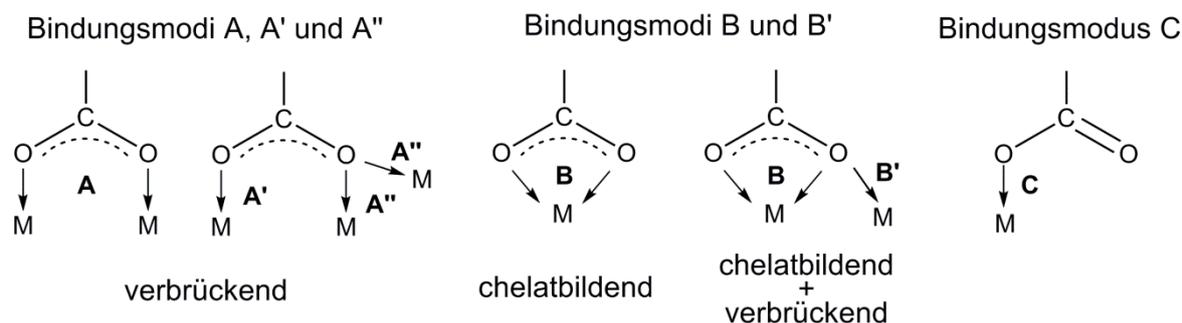


Abbildung 4.17: Unterschiedliche Bindungsmodi von Carboxylatgruppen an Metalle in SBUs metallorganischer Netzwerke.

Das unter Anwesenheit von DABCO hergestellte Zink-2,5-Diaceamidoterephthalsäure-System besitzt die Summenformel $[\text{Zn}(\text{BDC-acetamid})(\text{DMF})_2]$ und bildet zweidimensionale Schichten aus Terephthalatlinkern und Zink(II)-Ionen. Die Zinkionen sind jeweils von vier Carboxylatgruppen quadratisch planar koordiniert. Die freien Koordinationsstellen in axialer Position werden von DMF besetzt, das über den Carbonylsauerstoff an das Zink koordiniert, so dass das Zink(II)-Ion eine oktaedrische Koordinationssphäre aufweist. Die Bindungslängen betragen 2,098(4) Å für $\text{Zn}-\text{O}_{\text{COO}}$ und 2,118(2) Å für $\text{Zn}-\text{O}_{\text{DMF}}$. Benachbarte Zinkionen werden von Carboxylatgruppen über den Bindungsmodus A verbrückt. Bezieht man die Carboxylatgruppen in die Beschreibung der SBU mit ein, so kann die SBU auch als polynukleare Kette angesehen werden. Die Schichtstruktur des Netzwerkes kann somit auch als Verknüpfung von stabförmigen, polynuklearen SBUs betrachtet werden. Angesichts der Substituenten in 2- und 5-Position des Terephthalatlinkers können sich die aromatischen Ringe nicht in einer Ebene anordnen, was zur Ausbildung gewellter Schichten führt (Abbildung 4.18). Durch die enge

Stapelung sind weder zwischen den Schichten, noch orthogonal zu den Lagen, Poren vorhanden, die eine Adsorption von Gasen ermöglichen könnten.

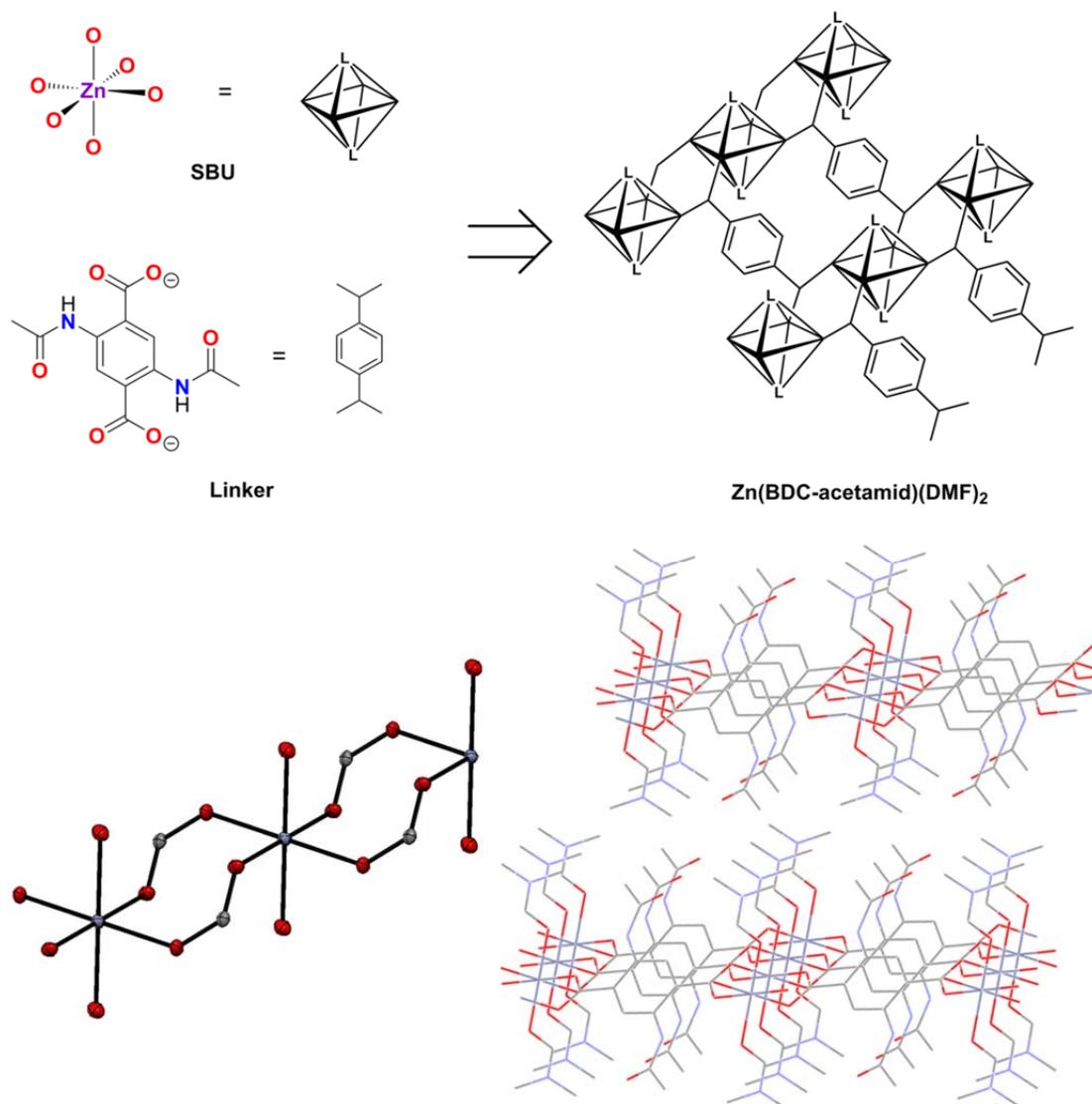


Abbildung 4.18: Oben: Schematischer Aufbau des schichtartigen $\text{Zn}(\text{BDC-acetamid})(\text{DMF})_2$ Netzwerks aus quadratisch-bipyramidal koordiniertem Zink(II), bzw. polynuklearer SBUs und dem 2,5-Diacetamidoterephthalatlinker. Unten: Ausschnitt aus der polynuklearen Kette der SBU und Kristallstruktur des zweidimensionalen MOF Gerüsts von $[\text{Zn}(\text{BDC-acetamid})(\text{DMF})_2]$.

Zur Klassifizierung der Topologie dieses zweidimensionalen Koordinationspolymers müssen zunächst die Knotenpunkte identifiziert werden. Das Zink(II)-Ion stellt einen Knotenpunkt mit der Konnektivität vier dar. Da beide Carboxylatgruppen der Terephthalatliganden über Bindungsmodus A mit vier unterschiedlichen Zinkionen verbunden sind, muss auch der organische Linker als Knotenpunkt einbezogen werden.

Die Struktur von $[\text{Zn}(\text{BDC-acetamid})(\text{DMF})_2]$ kann als *binodales*, (4,4)-verknüpftes, zweidimensionales Netz beschrieben werden, dem der RCSR-Code **sql** zugewiesen ist. Zur Verdeutlichung der Charakterisierung der Netztopologie soll Abbildung 4.19 dienen.

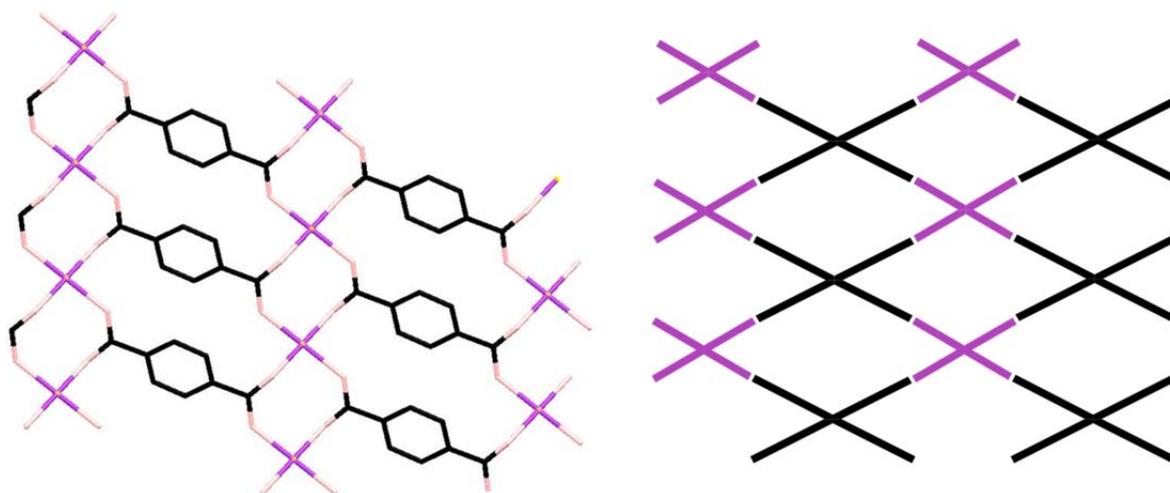


Abbildung 4.19: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{BDC-acetamid})(\text{DMF})_2]$; Rechts: Schematische Darstellung eines *binodalen* (4,4)-verknüpften Netzwerks mit **sql**-Topologie.

Aus Zinknitrat, 2,5-Diacetamidoterephthalsäure und 4,4'-Bipyridin konnte ein Koordinationspolymer der Summenformel $[\text{Zn}_2(\text{BDC-acetamid})_2(\text{BiPy})(\text{DMF})]$ erhalten werden. $\text{Zn}(\text{II})$ -Ionen dienen als Verknüpfungspunkte für jeweils drei Linkermoleküle und stellen somit SBUs der Konnektivität drei dar. Zn^{2+} wird jeweils von zwei Terephthalsäurederivaten, einem 4,4'-Bipyridin und einem DMF Molekül koordiniert, wobei die Carboxylatgruppen abwechselnd η^1 -artig bzw. η^2 -artig an das Zink(II) binden (Bindungsmodus C und B). Die Bindungslängen zwischen dem $\text{Zn}(\text{II})$ -Ion und den η^1 -artig gebundenen Liganden liegen im erwarteten Bereich ($\text{Zn}-\text{O}_{\text{DMF}} = 1,986(2) \text{ \AA}$, $\text{Zn}-\text{N} = 2,046(3) \text{ \AA}$, $\text{Zn}-\text{O}_{\eta^1-\text{COO}} = 1,986(3) \text{ \AA}$). Der Abstand zu den Sauerstoffen der η^2 -artig koordinierten Carboxylatgruppe beträgt $1,983(3) \text{ \AA}$ ($\text{Zn}-\text{O}^3$) bzw. $2,538 \text{ \AA}$ ($\text{Zn}-\text{O}^4$). Die Summe der van der Waals Radien von Zink und Sauerstoff beträgt $2,91 \text{ \AA}$ und zeigt somit, dass die Bindung zwischen Zn und O^4 nur schwach ausgeprägt ist. Dies spiegelt sich auch in der Koordinationsphäre wider, die stark von einer idealen, trigonalen Bipyramide abweicht. Berücksichtigt man lediglich die starken Bindungen, so kann dem Knotenpunkt eine tetraedrische Koordinationssphäre zugewiesen werden, die durch eine schwache Wechselwirkung mit dem Carbonylsauerstoff der unsymmetrisch η^2 -artig gebundenen Carboxylatgruppe verzerrt wird (Abbildung 4.20-a).

Die Kombination aus Knotenpunkten der Konnektivität drei mit bifunktionellen MOF-Linkern führt zu der Bildung eines gewellten (6,3)-verknüpften Netzwerkes (**hcb**-Topologie). Die Maschen des 2-dimensionalen Netzes stellen Sechsringe in Sessel-Konformation dar, die aus je sechs Zinkionen, vier Terephthalaten und zwei Bipyridinen bestehen. Trotz einer Maschenweite von 9 Å mal 15 Å besitzen die Kristalle keine permanente Porosität, da die Schichten zu eng gepackt sind (Abbildung 4.20).

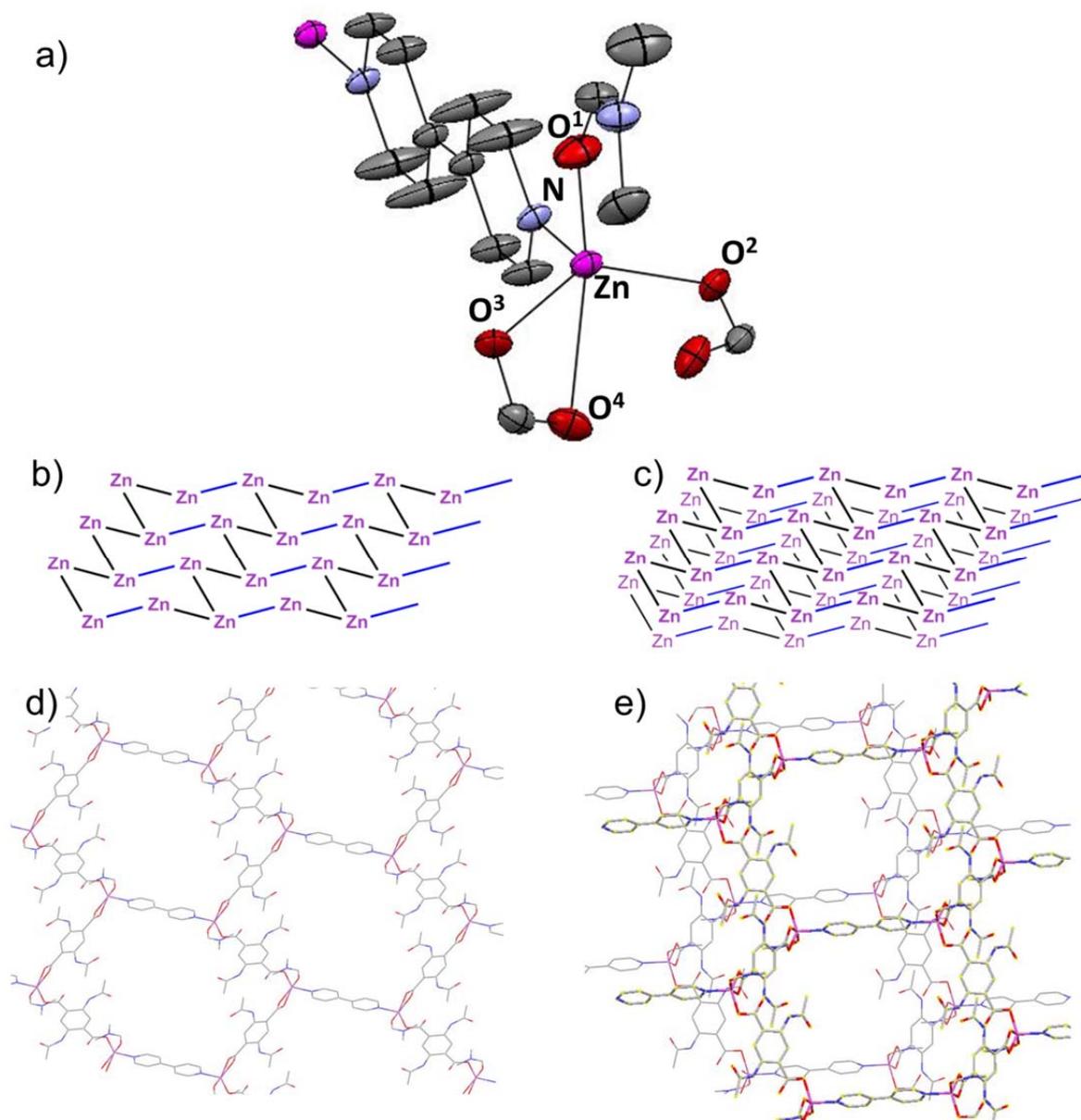


Abbildung 4.20: Aufbau des $[\text{Zn}_2[\text{BDC-acetamid}]_2(\text{BiPy})(\text{DMF})]$ Netzwerks: ORTEP Darstellung des Knotenpunktes (a); Schematische Darstellung einer einzelnen Schicht des (6,3)-Netzes (b) und der Stapelung der Schichten (c); Kristallstruktur einer Einzelschicht (d) und zweier übereinanderliegender Schichten (e).

Das 6-Ring Motiv, bestehend aus vier Zn(II)-Ionen, vierfunktionalisierten BDC-Linkern und zwei 4,4'-Bipyridinmolekülen, konnte bereits in einem Koordinationspolymer von R. A. Fischer identifiziert werden.^[155] Auch in diesem System koordinieren die BDC-Linker abwechseln η^1 - und η^2 -artig an das Zn(II)-Ion. Allerdings wird in diesem System die vierte Koordinationsstelle am Zink nicht von DMF besetzt, sondern über einen weiteren BDC-Liganden ein dreidimensional verknüpftes, wabenartiges Netzwerk aufgebaut. Im Gegensatz zu den (6,3)-verknüpften Schichten in $[\text{Zn}_2(\text{BDC-acetamid})_2(\text{BiPy})(\text{DMF})]$ wird dadurch eine permanente Porosität erhalten.

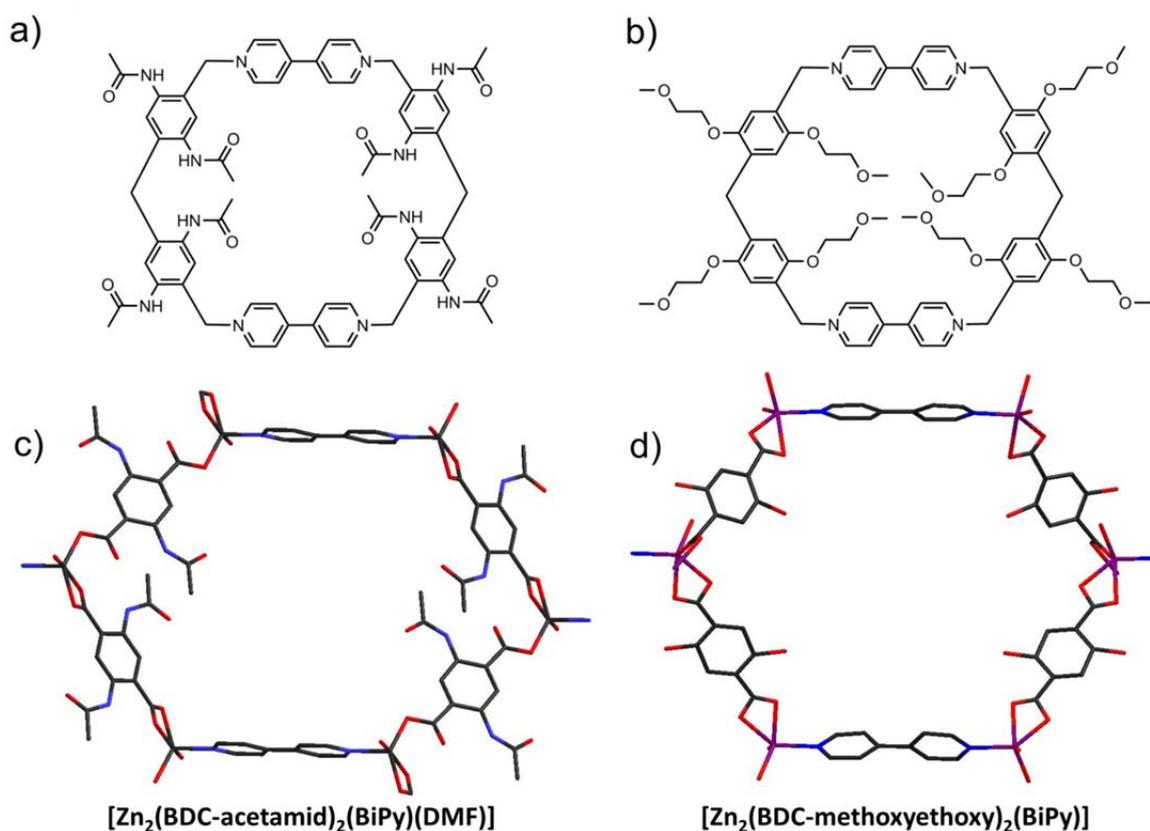


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung des 6-Ringmotives aus dem (6,3)-verknüpften $[\text{Zn}_2[\text{BDC-acetamid}]_2(\text{BiPy})(\text{DMF})]$ (a) und dem von Fischer *et. al.* hergestellten MOF $[\text{Zn}_2[\text{BDC-methoxyethoxy}]_2(\text{BiPy})]$ (b), sowie Vergleich der entsprechenden Ausschnitte aus den Kristallstrukturen (c und d).

Die Zugabe von *pillar*-Linkern wie DABCO und 4,4'-Bipyridin sollte die Bildung sogenannter *pillared paddle wheel* MOFs forcieren. Diese sind aus (4,4)-verknüpften **sql**-Netzen aufgebaut, die über die axialen Positionen der *paddle wheel* Einheit von DABCO bzw. 4,4'-Bipyridin verbrückt werden. Daraus resultieren dreidimensionale Netzwerke mit permanenter Porosität. In den vorliegenden Systemen scheint diese Anordnung der

Liganden nicht möglich zu sein. Die Einflussfaktoren bei der Bildung von *pillared paddle wheel* MOFs sollen deshalb im Folgenden erläutert werden.

Braun und Yaghi *et. al.*^[156] erkannten, dass die Substitution der BDC-Liganden die Bildung der *paddle wheel* verknüpften Schichten signifikant beeinflusst. Sie konnten zeigen, dass 2,3,5,6-Tetramethylterephthalsäure keine quadratischen, sondern trigonale *paddle wheel* Einheiten bildet. Eine weitere Limitierung stellt der Schichtebenenabstand in den DABCO verbrückten MOFs dar (9,67 Å für DMOF-1). Abbildung 4.22 zeigt hypothetische Ausschnitte eines DMOF-analogen $[Zn_2(BDC\text{-acetamid})_2(DABCO)]$ MOFs. In Struktur (a) sind die Substituenten orthogonal zur Schichtebene angeordnet, was einem Dihedralwinkel von null Grad zwischen der Carboxylatgruppe und dem Benzolring entspricht. Der Ausschnitt (b) geht von einem Dihedralwinkel von 90 Grad aus, so dass die Substituenten innerhalb der Schicht angeordnet sind. Aus beiden Orientierungen resultieren sterische Hinderungen, die dafür verantwortlich sein dürften, dass sich die 2,5-substituierten Terephthalsäurederivate nicht in ein *pillared paddle wheel* MOF integrieren lassen. Die Kristallstruktur von $[Zn_2(BDC\text{-acetamid})_2(BiPy)(DMF)]$ liefert einen Dihedralwinkel von etwa 11,5 Grad, weshalb der Abstoßung zwischen den Substituenten und dem *pillar*-Linker ein größerer Einfluss zuzuschreiben ist. Dies erklärt weshalb auch die Verlängerung der *pillar*-Linkers, in Form des 4,4'-Bipyridins, nicht zu den gewünschten *pillared paddle wheel* MOFs führte.

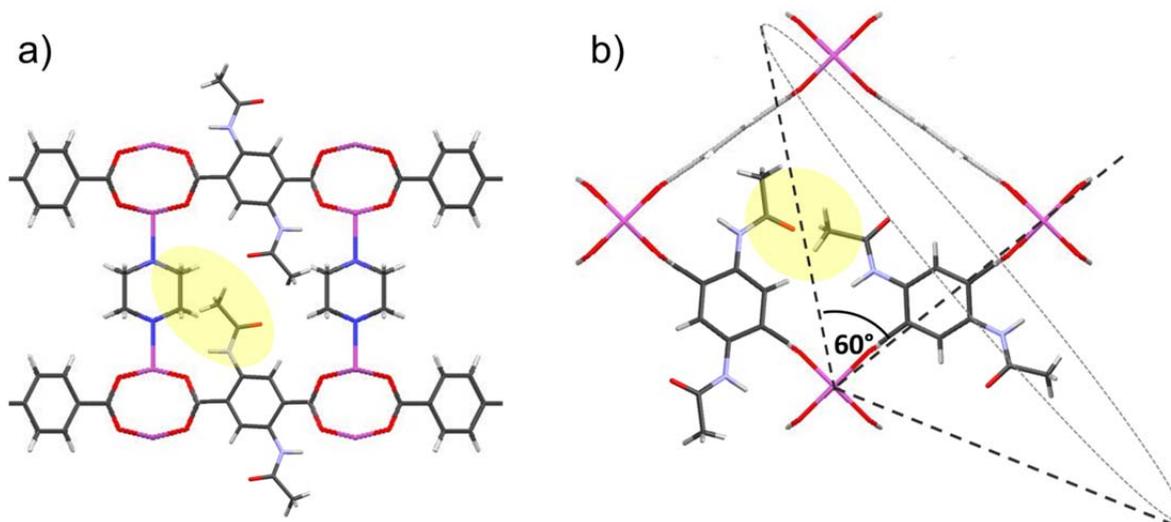


Abbildung 4.22: Überlagerung der Kristallstruktur des *pillared paddle wheel* MOFs $[Zn_2(BDC_2)(DABCO)]$ mit der Struktur der 2,5-Diacetamidoterephthalsäure. (a) Ausrichtung der Seitengruppen orthogonal zur den Schichten. (b) Anordnung der Substituenten parallel zu den Schichten mit dem Rotationskegel des substituierten Terephthalatlinkers.

Die Studien zur Synthese metallorganischer Netzwerke mit funktionalisierten Terephthalsäurelinkern zeigen nicht nur die Grenzen der präsynthetischen Funktionalisierungsstrategie, sondern auch die allgemeinen Limitierungen bei der Planung bzw. dem Design neuer MOF Strukturen auf. Substituenten, die selbst als Liganden wirken können, beeinflussen die MOF-Synthese durch die Eröffnung neuer Koordinationsmöglichkeiten, was meist zur Bildung amorpher Niederschläge führt. Ebenso wichtig ist der sterische Effekt von Seitengruppen, der die Anordnung der Liganden und Metallionen in Form bekannter struktureller Motive unterbinden kann. Doch wie der Vergleich der dreidimensionalen Wabenstruktur, des von Fischer *et. al.* erhalten MOFs, mit dem (6,3)-verknüpften zweidimensionalen Netz von $[\text{Zn}_2(\text{BDC-acetamid})_2(\text{BiPy})(\text{DMF})]$ zeigt, können selbst sehr ähnliche Systeme zu unterschiedlichen Kristallstrukturen führen. Dieser Polymorphismus ist der Grund für die begrenzte Vorhersehbarkeit von Strukturen im Bereich der Koordinationspolymere und metallorganischen Netzwerken.

4.2 Entwicklung neuer postsynthetischer Reaktionen

4.2.1 Pillared Paddle Wheel MOFs

Aus den vorangehenden Abschnitten über die Präfunktionalisierung von metallorganischen Netzwerken wird ersichtlich, dass die Einführung von Seitengruppen an Linkermolekülen den Kristallisationsprozess während der MOF Synthese negativ beeinflussen kann. Bereits geringe Variationen an den Linkermolekülen können zur Ausbildung amorpher Strukturen oder unerwünschten Kristallphasen führen. Die damit einhergehenden Unterschiede in der Stabilität der MOFs, vor allem aber die verschiedenartige Gerüst- und Porengeometrie sind für eine systematische Entwicklung neuer postsynthetischer Strategien problematisch. Daher wird in der Fachliteratur zur Entwicklung von PSMs meist auf besonders reproduzierbare MOF Architekturen zurückgegriffen. Um eine postsynthetische Reaktion nachweisen und optimieren zu können, ist es ebenso wichtig, dass die MOFs zuverlässig charakterisierbar sind. Idealerweise besitzen MOFs, die als Testsystem zum Einsatz kommen, besonders intensive Reflexe in der Röntgenpulverdiffraktometrie und enthalten keine paramagnetischen Metallionen, die NMR-spektroskopische Untersuchungen erschweren. Neben einer ausreichenden Stabilität, müssen die MOFs genügend große Poren besitzen, so dass die Reaktanden auch in das Innere des Netzwerkes diffundieren können.

Trotz der großen Vielfalt an bekannten MOFs, ist die Zahl der Strukturen, die den genannten Anforderungen entsprechen, durchaus begrenzt.^[88, 90] Das vorangehende Kapitel hat gezeigt, dass der Polymorphismus die Reproduzierbarkeit der Synthese von Koordinationspolymeren erheblich beeinträchtigt. Im Rahmen dieser Arbeit haben sich metallorganische Netzwerke die aus 9,10-Triptycendicarbonsäure (TDC) aufgebaut sind als hervorragende Systeme zur Entwicklung neuer Funktionalisierungsstrategien bewährt. Aus Zinknitrat, 9,10-Triptycendicarbonsäure (TDC) und 4,4'-Bipyridin lässt sich ein poröses, dreidimensionales Netzwerk erzeugen, das erstmals von Rieger *et. al.*^[157] beschrieben wurde. Als SBU dient wiederum die bereits mehrfach erwähnte *paddle wheel* Einheit aus zwei Zink(II)-Ionen, die über vier Carboxylatgruppen der TDC-Linker verbrückt

sind (Bindungsmodus A). Die quadratischen *paddle wheel* SBUs sind über die äquatorialen TDC-Liganden verbunden, so dass (4,4)-verknüpfte Schichten entstehen. Gibt man keine weiteren Liganden, wie 4,4'-Bipyridin zu, so werden die beiden axialen Positionen von Lösemittelmolekülen besetzt, was zu einem zweidimensionalen Gerüst der Netztopologie **sql** führt (Abbildung 4.23).

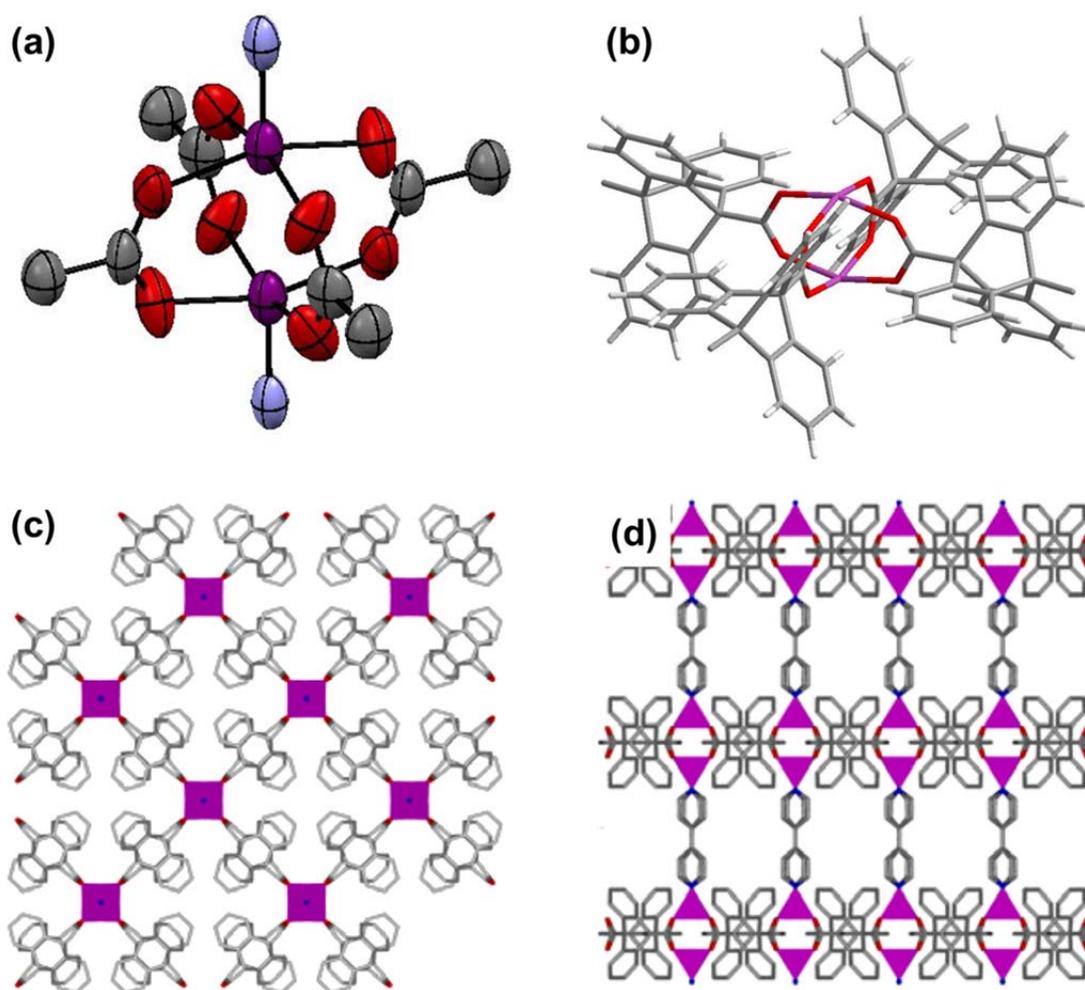


Abbildung 4.23: Aufbau des Zn-TDC-BiPy MOFs: (a) ORTEP Darstellung der *paddle wheel* Einheit; (b) Anordnung der trigonalen Schaufelräder der Triptycendicarboxylatliganden; (c) Struktur einer zweidimensionalen (4,4)-verknüpften Schicht; (d) Blick auf die über 4,4'-Bipyridin verbrückten Schichten.

Durch die Zugabe starrer, bifunktionaler Diamine, wie 4,4'-Bipyridin (BiPy), während der MOF-Synthese können die Schichten über die axialen Koordinationsstellen der SBU verbunden werden, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk der Formel $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ erhalten wird. Die SBUs sind dabei im Sinne einer kubisch primitiven

Packung angeordnet und (4,4)-artig verknüpft. Daher wird diesen MOFs die **pcu**-Topologie zugewiesen. Durch den sterischen Anspruch der dreiblättrigen TDC-Einheit wird der Polymorphismus des Zink-Triptycendicarboxylat Systems eingeschränkt. Die quadratische *paddle wheel* Struktur wird im Gegenzug durch das effektive Ineinandergreifen der Triptyceneinheiten und den daraus resultierenden CH- π und π - π Interaktionen begünstigt.^[158] Durch diesen Aufbau kann die zur Entwicklung von postsynthetischen Reaktionen notwendige Reproduzierbarkeit garantiert werden.

Paddle wheel MOFs sind bestens geeignet, um postsynthetische Reaktionen zu untersuchen, da die *Pillar* Linker relativ frei variiert werden können, ohne dabei den Aufbau des Netzwerks zu verändern. Durch die Wahl der Carboxylatlinker und die Länge des Bipyridinlinkers lässt sich die Porengröße gezielt einstellen, was zum Beispiel für gröÙenselektive Prozesse (Sorption, Katalyse) von Bedeutung ist. Als Limitierung ist hierbei allerdings anzuführen, dass Netzwerke mit langen Linkermolekülen häufig zur Bildung interpenetrierender Strukturen neigen und dadurch die Porosität herabsetzen. So führt die Synthese von *paddle wheel* MOFs unter Verwendung von 4,4'-Biphenyldicarbonsäure zu einem interpenetrierten Netzwerk, weshalb dieses System für postsynthetische Reaktionen nicht geeignet ist.^[159] Die Catenierung von Netzwerken kann aber durch gezieltes Design der eingesetzten Linkermoleküle vermieden werden. Die Arbeiten von Farha *et al.*^[160] auf diesem Gebiet beruhen auf der Verwendung eines Tetracarbonsäurelinkers, dessen Bromidgruppen die Interpenetration des Gitters aus sterischen Gründen unterbinden (Abbildung 4.24). Im Fall der Triptycendicarbonsäurebasierten MOFs wird die Interpenetration durch die Schaufelradstruktur der Triptyceneinheit verhindert, weshalb diese beiden Systeme auch im Rahmen dieser Arbeit zur Entwicklung neuer postsynthetischer Reaktionen angewandt werden.

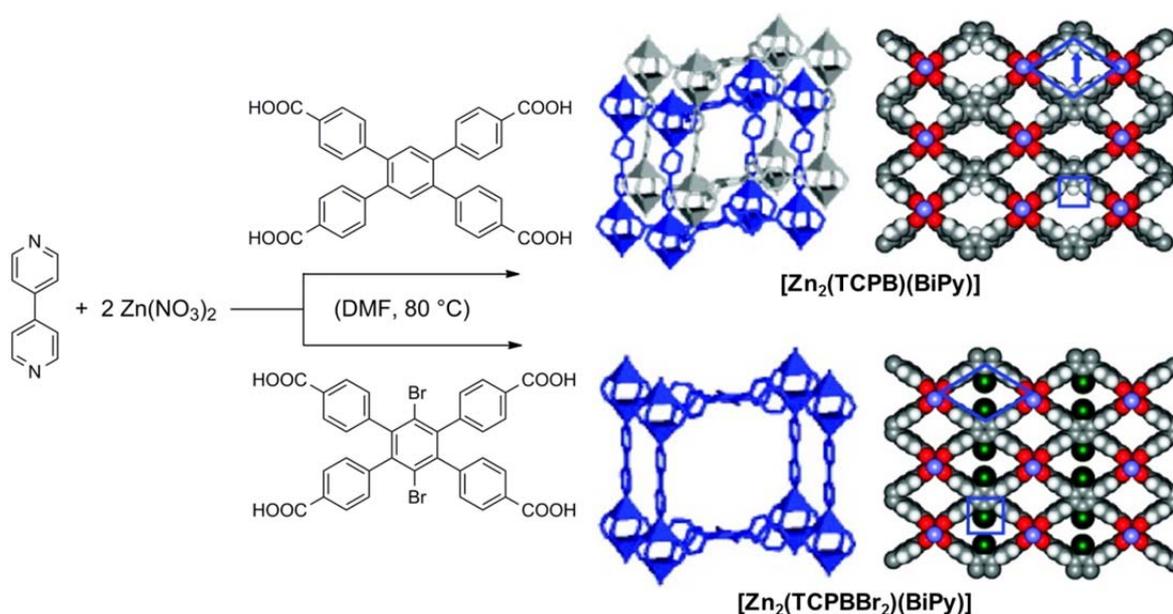


Abbildung 4.24: Kontrolle über die Interpenetration von Netzwerken über die Verwendung sterisch anspruchsvoller Seitengruppen nach Farha *et al.*^[160] Links: Reaktionsgleichung zur Synthese von interpenetrierem $[Zn_2(TCPB)(BiPy)]$ und nicht interpenetrierem $[Zn_2(TCPBBr_2)(BiPy)]$. Rechts: Schematische Darstellung der MOF Gitter, sowie Blick auf die entsprechenden Zink-Tetracarbonsäure Schichten.

4.2.2 Synthese funktionalisierter 4,4'-Bipyridine

Die meisten kommerziell erhältlichen MOF Linker basieren auf starren, aromatischen Gerüsten. Sie sind deshalb nicht reaktiv genug, um innerhalb des Netzwerkes im Sinne postsynthetischer Reaktionen funktionalisiert werden zu können, ohne die Konnektivität des Netzwerkes zu zerstören. Es musste deshalb zunächst eine funktionelle Gruppe gefunden werden, die einerseits stabil genug ist die MOF Synthese zu überstehen und den Kristallisationsprozess nicht negativ beeinflusst. Andererseits muss sie genügend Reaktivität aufweisen, um im Netzwerk postsynthetisch umgesetzt werden zu können. Die Zahl solcher Gruppen ist durchaus begrenzt, weshalb viele Beispiele für postsynthetische Modifikationen auf der Chemie aromatischer Amine und Aldehyde basieren (z.B. Bildung von Amiden und Schiff'schen Basen).^[90] Zur Erweiterung des Repertoires an PSMs mussten zunächst funktionalisierte 4,4'-Bipyridin Liganden hergestellt und deren Eignung als Vorstufen für die Entwicklung neuer PSMs evaluiert werden.

Während die zum Aufbau der *paddle wheel* MOFs notwendigen 9,10-Triptycendicarbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren literaturbekannt sind,^[160, 161] musste die Synthese der funktionalisierten 4,4'-Bipyridine erst entwickelt werden. Eine direkte Funktionalisierung des käuflich erhältlichen 4,4'-Bipyridins über eine Bromierung am aromatischen Ring führte nicht zum gewünschten Substitutionsprodukt, da das 4,4'-Bipyridin unmittelbar nach der Zugabe von Brom einen orange gefärbten, unlöslichen Brom-Pyridin-Komplex bildet und somit das Edukt aus der Reaktion entfernt. Auch durch den Einsatz von Lewissäuren und der Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Reaktion nicht forciert werden. Die geringe Reaktivität des elektronenarmen, aromatischen Bipyridinsystems, in Kombination mit der Bildung der schwerlöslichen Brom-Pyridin-Addukte, unterbinden eine direkte Synthese funktionalisierter 4,4'-Bipyridine, so dass im Laufe der Arbeit 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin als Edukt herangezogen wurde. Dieses Plattformmolekül ist über eine reduktive Kupplung von zwei Molekülen 3-Picolin mit Natrium und anschließender Rearomatisierung mittels Kaliumpermanganat im Grammmaßstab zugänglich.^[162] Die Reaktivität der benzyllischen Position sollte daraufhin angewandt werden, um funktionalisierte lineare Bipyridine zu erhalten.

Durch Oxidation mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung lässt sich 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin in 4,4'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure (BiPy-COOH) überführen. Da die zusätzlichen Carbonsäuregruppen den Kristallisationsprozess beeinflussen können, ist die Chance einen mit Carboxylatgruppen funktionalisierten MOF zu erhalten gering. Angesichts der einfachen Synthese des Linkers und den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten (Kationenaustausch, Sorption von Wirkstoffen) der entsprechenden MOFs sollten dennoch Versuche unternommen werden 4,4'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure als *pillar* Ligand in das MOF Gerüst einzubauen.

Die radikalische Bromierung in benzyllischer Position ist eine bekannte Substitutionsreaktion, allerdings führt im Falle des 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridins die Verwendung von elementarem Brom unmittelbar zu einer Fällung des Eduktes in Form eines charakteristisch orange gefärbten Brom-Bipyridin Adduktes. Eine Radikalkettenreaktion könnte daraufhin weder über die Zugabe von Radikalstartern, noch mittels Bestrahlung erfolgreich durchgeführt werden. Da eine direkte Zugabe von Brom nicht zielführend war, wurden auch Versuche unternommen Br_2 erst *in situ* aus *N*-Bromsuccinimid im Sinne einer Wohl-Ziegler Bromierung darzustellen. Allerdings wird auch unter diesen Reaktionsbedingungen das elementare Brom unmittelbar durch die Bildung des Brom-Bipyridin Adduktes aus der Reaktion entfernt, wodurch der

Radialkettenmechanismus der Wohl-Ziegler Bromierung zum Erliegen kommt. Theoretisch könnte die Bildung des Brom-Pyridin Komplexes durch das Schützen des Pyridinstickstoffs in Form eines *N*-Oxides unterbunden werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der *N*-Oxide und der zusätzlichen Reaktionsstritte wurde diese Synthesestrategie aber nicht weiter verfolgt. Die Deprotonierung der Benzylposition durch starke organische Basen ist eine etablierte Reaktion der organischen Chemie. Durch den Einsatz eines Äquivalentes Lithiumdiisopropylamid (LDA) lässt sich 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin selektiv monolithieren und mittels Allylbromid, Trimethylsilylchlorid und Chlortrimethylstannan in Ausbeuten über 90 % in die entsprechenden 4,4'-Bipyridinderivate überführen (Abbildung 4.25). Um die Stabilität des Chloromethylsubstituenten während der MOF Synthese zu untersuchen, wurde der mit Trimethylsilylgruppen funktionalisierte Bipyridinlinker nach einer abgewandelten Literaturvorschrift zu 3-Chloromethyl-3'-methyl-4,4'-bipyridin umgesetzt.^[163] Im Gegensatz zur literaturbekannten Synthesevorschrift muss im Falle der 4,4'-Bipyridine unbedingt auf das Erhitzen des Reaktionsgemisches verzichtet werden, da Alkylierungsreaktionen an den Stickstoffatomen des Bipyridins sonst zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führen. Durch die Verlängerung der Reaktionszeit konnte schließlich auch unter milden Reaktionsbedingungen (16 h bei Raumtemperatur statt 3 h bei 60 °C) eine Ausbeute von 80 % erhalten werden.

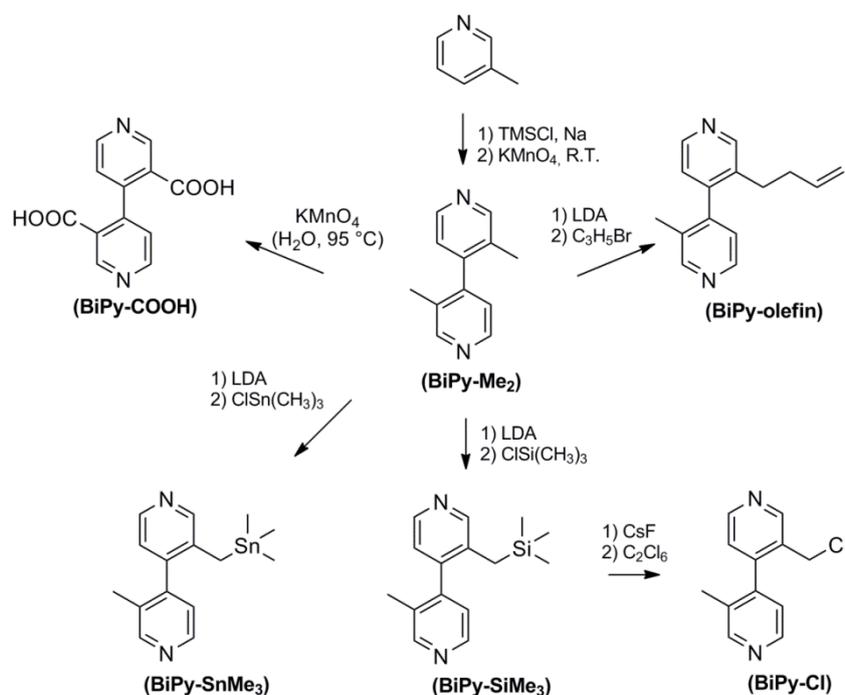


Abbildung 4.25: Synthese von 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin (BiPy-Me₂) aus 3-Picolin und dessen Umsetzung zu funktionalisierten Bipyridinlinkern.

Genauere Kontrolle der Reaktionstemperatur und die Verwendung exakt eines Äquivalents an LDA liefert den monofunktionalisierten Bipyridinliganden in hohen Ausbeuten. Um die Konzentration an Substituenten im MOF Gerüst weiter steigern zu können, wurden auch Versuche unternommen beide Methylgruppen zu funktionalisieren. Aufgrund der geringen Löslichkeit der lithiumorganischen Zwischenstufe führte bei niedrigen Reaktionstemperaturen auch ein Überschuss an Base nur zu dem einfach substituierten Produkt. Das Intermediat konnte auch durch Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als Chelatligand nicht in Lösung gehalten werden. Zwar konnte durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf über 0 °C wieder eine homogene Lösung erhalten werden, diese Bedingungen führten allerdings nicht zum gewünschten zweifach funktionalisierten Linker, sondern zu einer Mischung aus monofunktionalisiertem Linker und 5,6-Dihydro-3,8-phenanthrolin als Nebenprodukt (siehe Abbildung 4.26). Da die difunktionalisierten Bipyridine über die entwickelte Syntheseroute nicht zugänglich sind, wurden für die weiteren Untersuchungen die monofunktionalisierten Linker eingesetzt.

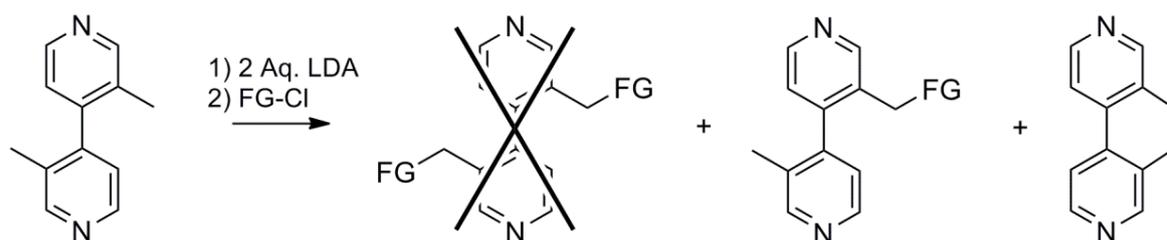


Abbildung 4.26: Versuch der Synthese zweifach funktionalisierter 4,4'-Bipyridine.

4.2.3 *Paddle Wheel* MOFs mit funktionalisierten Bipyridinen

Zink *paddle wheel* MOFs werden meist mittels Solvothermalsynthese hergestellt, weshalb die Stabilität der monofunktionalisierten Linker zunächst unter diesen Reaktionsbedingungen untersucht wird. Leider zeigte auch dieses MOF System die typischen Limitierungen bezüglich der Einführung funktionalisierter MOF Linker. Die 4,4'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure konnte nicht in das MOF System eingebaut werden, da über die Carboxylatgruppen zusätzliche Koordinationsmöglichkeiten zur Verfügung stehen. Dadurch wurden lediglich amorphe Niederschläge erhalten. Auch im Falle des BiPy-Cl Linkers konnten keine kristallinen Feststoffe hergestellt werden. Der Grund hierfür scheint die Reaktivität der Chloromethylgruppe zu sein, die einerseits den Pyridinstickstoff alkylieren kann, andererseits auch mit den Aminen reagiert, die beim Erhitzen von DMF entstehen. Obwohl die MOF Synthese mit den TMS- bzw. den SnMe₃-funktionalisierten Bipyridinen zur Bildung kristalliner Feststoffe führte, deren PXRDs auch mit den Daten der literaturbekannten, nicht funktionalisierten MOFs übereinstimmen, konnten die entsprechenden Funktionalitäten nicht im Netzwerk nachgewiesen werden. Aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen und den langen Reaktionszeiten werden die Seitengruppen durch Hydrolyse abgespalten, so dass lediglich der defunktionalisierte Linker 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridins eingebaut wird. Hierfür spricht nicht nur die über EDX Messungen ermittelte Abwesenheit von Zinn und Silicium in den MOFs, sondern auch die NMR spektroskopische Untersuchung der isolierten Linker. Im Gegensatz zu den mit Heteroatomen funktionalisierten Bipyridinlinkern gelang die MOF Synthese mit 3-(But-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin (BiPy-olefin) unter Erhalt der C=C-Doppelbindung und ohne Beeinträchtigung des MOF Bildungsprozesses.

Um Nebenreaktionen, wie die Hydrolyse der TMS- und SnMe₃-Gruppen unterdrücken zu können, wurden auch Versuche bei Raumtemperatur unternommen. Die daraus resultierenden sehr langen Reaktionszeiten von bis zu zwei Wochen führten allerdings ebenfalls zur Abspaltung der Funktionalitäten. Daher wurde im Folgenden der MOF-Bildungsprozess durch Mikrowellenstrahlung beschleunigt. Somit gelang es zwar einen Teil der TMS-Gruppen in das Netzwerk zu überführen, die Carbonsäure-, Chloromethyl- und Stannyl-funktionalisierten Bipyridine konnten aber auch unter diesen Bedingungen nicht eingebaut werden. Des Weiteren zeigte sich, dass die Tetracarbonsäurelinker TCPB und TCPBr₂ über die Mikrowellensynthese lediglich amorphe Feststoffe bilden. Die

Ergebnisse zur MOF Synthese mit funktionalisierten Bipyridinlinkern sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Ergebnisse zur Synthese von Paddle Wheel MOFs mit funktionalisierten Bipyridinen und verschiedenen Carbonsäurelinkern. Für die Tetracarbonsäurelinker (TCPBBr₂ und TCPB) führt die Mikrowellensynthese lediglich zu amorphen Produkten.

MOF Screening		Carbonsäurelinker		
		TDC	TCPBBr ₂	TCPB
Pillarlinker	BiPy-olefin	Thermal: FG eingebaut Mikrowelle: FG eingebaut	FG eingebaut	FG eingebaut
	BiPy-SiMe ₃	Thermal: FG abgespalten Mikrowelle: FG teilweise eingebaut	FG abgespalten	FG abgespalten
	BiPy-SnMe ₃	Thermal: FG abgespalten Mikrowelle: FG abgespalten	FG abgespalten	FG abgespalten
	BiPy-Cl	Thermal: amorph Mikrowelle: amorph	amorph	amorph
	BiPy-COOH	Thermal: amorph Mikrowelle: amorph	amorph	amorph

Das Screening zur Synthese von Zink *paddle wheel* MOFs mit funktionalisierten Bipyridinen als *pillar* Linker verdeutlicht, dass das System mit der C=C-Doppelbindungen als Seitengruppe die aussichtsreichste Vorstufe für die Entwicklung neuer, postsynthetischer Reaktionen darstellt. Seitengruppen ohne Heteroatome wurden bereits mehrfach in Form von Linkern mit Alkylgruppen erfolgreich in MOFs eingeführt.^[37, 164, 165] Während die Alkylgruppen in diesen Arbeiten eingesetzt wurden, um die Porosität des MOFs bzw. die Löslichkeit der Linker zu beeinflussen, sollen im Rahmen dieser Arbeit ungesättigte Seitengruppen zur Entwicklung neuartiger PSMs eingeführt werden. Da die C=C-Doppelbindung stabil genug ist, um den Reaktionsbedingungen der MOF Synthese standzuhalten, und keine starken Bindungen mit den zur MOF Synthese üblicherweise angewandten Metallionen (z.B. Zn²⁺, Co²⁺, Mg²⁺) eingeht, lassen sich ungesättigte Seitengruppen ebenso gut wie die bereits beschriebenen Alkylgruppen in MOFs einbringen. Durch Isolierung der Bipyridinlinker aus den entsprechenden MOFs und

anschließender NMR spektroskopischer Untersuchung (siehe Kapitel 4.2.4.1) kann die Stabilität der Alkenseitengruppe zweifelsfrei nachgewiesen werden (Abbildung 4.27).

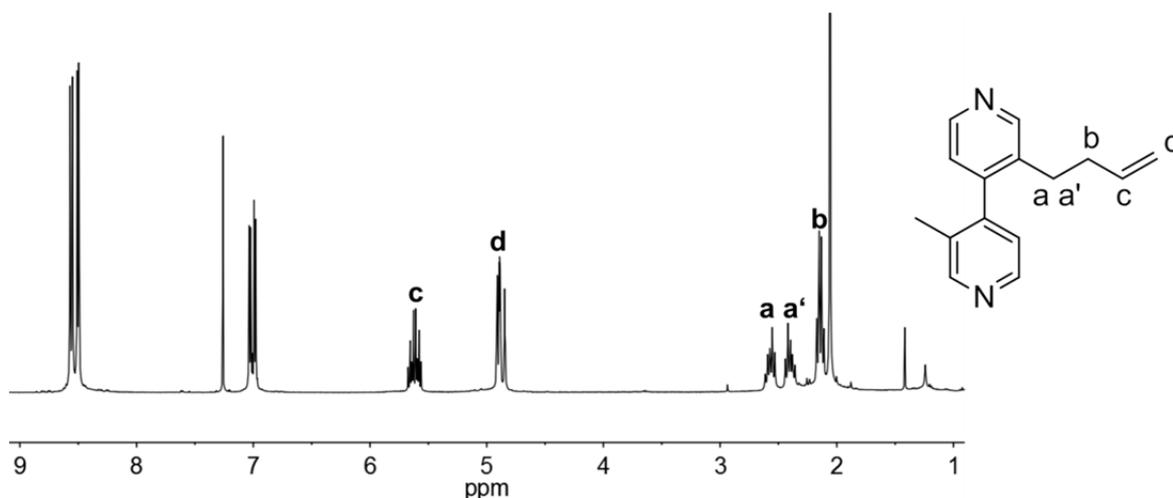


Abbildung 4.27: ^1H -NMR Spektrum in CDCl_3 des Olefin-funktionalisierten Bipyridinlinkers nach Extraktion aus dem entsprechenden Zink-Triptycendicarbonsäure MOF.

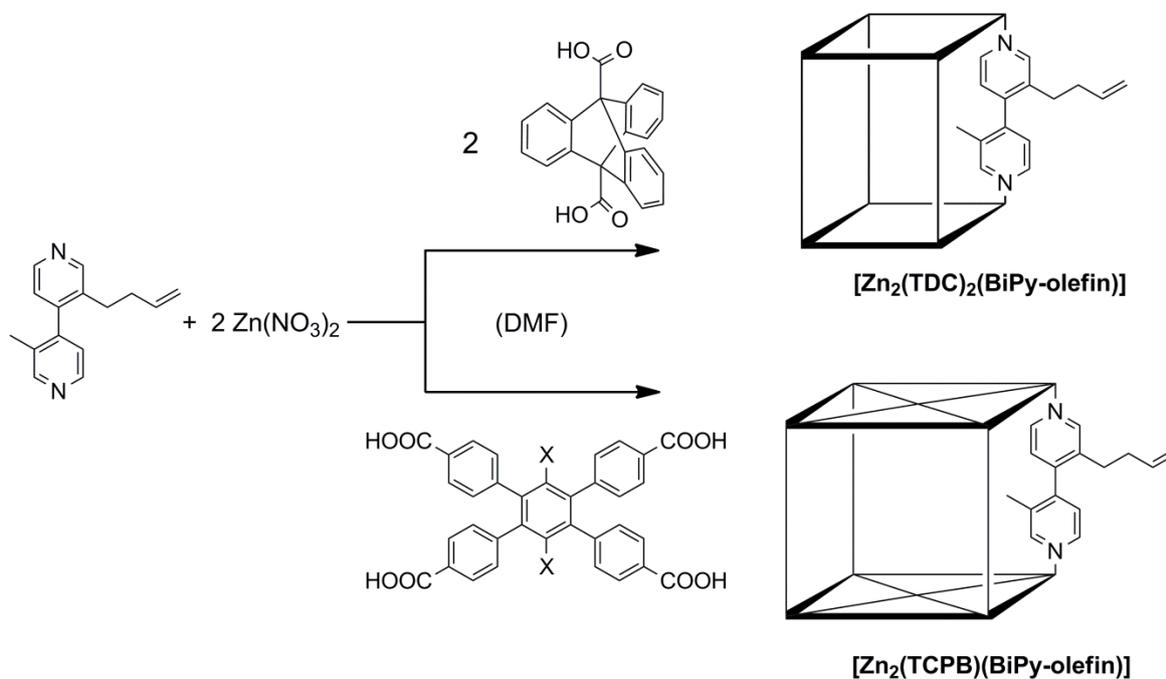


Abbildung 4.28: Synthese der Olefin-funktionalisierten Zink *paddle wheel* MOFs $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$, $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BiPy-olefin})]$ und $[\text{Zn}_2(\text{TCPBBr}_2)(\text{BiPy-olefin})]$.

Der Olefin-funktionalisierte Zn-TDC MOF kann über Solvothermal- und Mikrowellensynthese hergestellt werden und zeichnet sich durch besonders gute Reproduzierbarkeit aus. Obwohl die Kristalle nicht mittels Einkristalldiffraktometrie analysiert werden können, kann über den Vergleich der PXRD Daten die korrekte Kristallphase eindeutig nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.29).

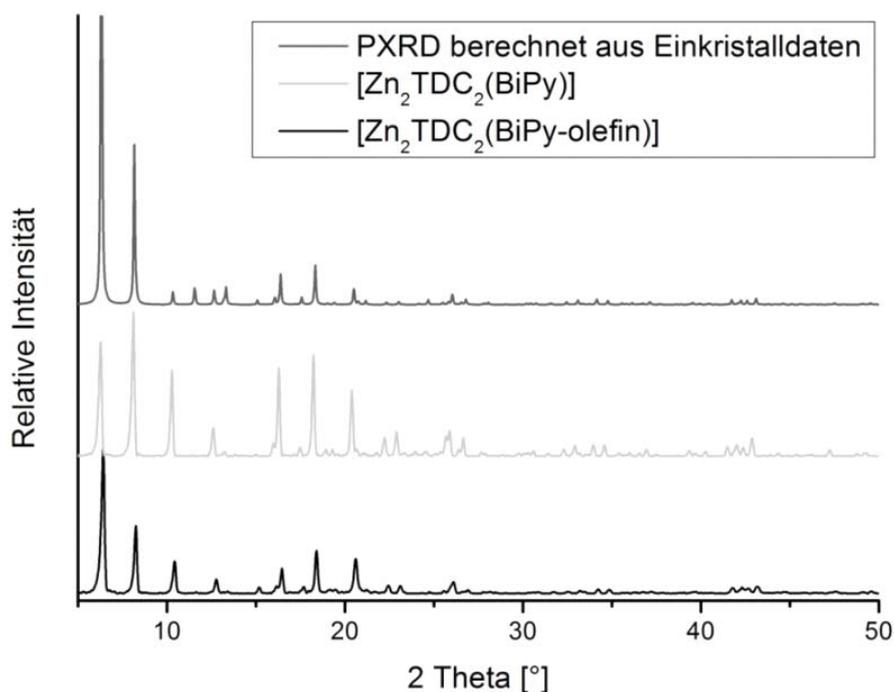


Abbildung 4.29: Vergleich der PXRDs von [Zn₂(TDC)₂(BiPy-olefin)] (schwarz) mit dem literaturbekannten [Zn₂(TDC)₂(BiPy)] (hellgrau) und dem simulierten PXRD (dunkelgrau).

Aufgrund von Diffusionslimitierungen sind für postsynthetische Reaktionen mitunter lange Reaktionszeiten erforderlich. Um einen effizienten Stofftransport im gesamten Porensystem zu gewährleisten und somit hohe Umsätze in akzeptablen Reaktionszeiten erreichen zu können, sind kleine, möglichst einheitliche Partikel zu bevorzugen. Deshalb wurde die Mikrowellensynthese ebenso wie die Nachbehandlung der MOFs weiter optimiert. Durch Verwendung der aktiven Kühlung wurde der Energieeintrag der Mikrowelle maximiert und die Reaktionszeit von fünf Tagen für die Solvothermalsynthese auf 15 Minuten reduziert. Desweiteren hat die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ein einheitliches Kristallwachstum zur Folge, wodurch kleine kubische Kristalle mit einer engen Größenverteilung erhalten wurden (Abbildung 4.30).

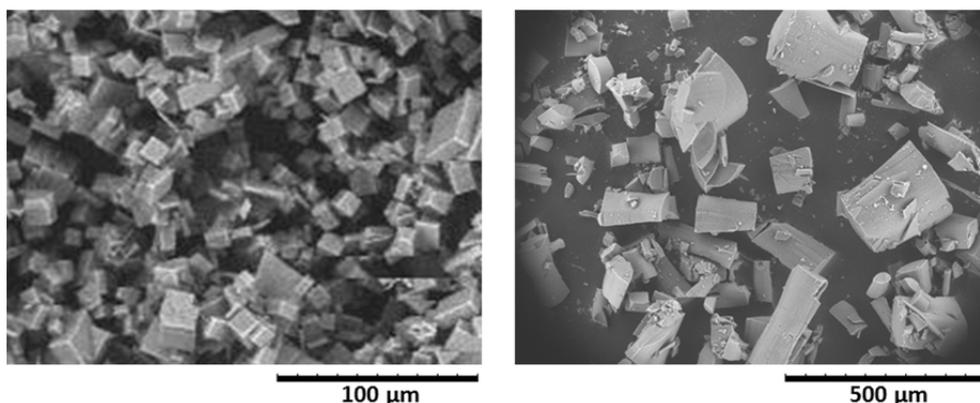


Abbildung 4.30: REM Aufnahme des Olefin-funktionalisierten MOFs. Links: $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ hergestellt via Mikrowellensynthese nach dem Lösemittelaustausch und Aktivierung im Ultraschall. Rechts: $[\text{Zn}_2(\text{TCPBBr}_2)(\text{BiPy-olefin})]$ hergestellt durch Solvothermalsynthese.

Durch die Optimierung der Synthesebedingungen konnte die BET Oberfläche von $600 \text{ m}^2/\text{g}$, für den über Solvothermalsynthese hergestellten MOF, auf $740 \text{ m}^2/\text{g}$ gesteigert werden. Um hohe Oberflächen erhalten zu können ist eine möglichst vollständige Entfernung der Lösemittelmoleküle entscheidend. Dieser, als Aktivierung bezeichnete Prozess, wird durch Lösemittelaustausch und anschließender Trocknung im Vakuum erreicht. Aufgrund kleiner Korngrößen und der Ultraschallbehandlung während dem Lösemittelaustausch ist dieser Prozess für die in der Mikrowelle hergestellten MOFs besonders effektiv. Darüber hinaus kann durch die Verkürzung der Reaktionszeit die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Zinkoxid verhindert werden, was ebenfalls zu der Verbesserung der BET Oberfläche beiträgt. Die gründliche Aktivierung der MOFs ist für die nachfolgenden postsynthetischen Reaktionen entscheidend. Die nach dem optimierten Verfahren hergestellten MOFs zeigen grundsätzlich höhere Umsätze in den darauf folgenden, postsynthetischen Reaktionen. Dies unterstreicht die Bedeutung der MOF-Aktivierung für PSMs und andere Sorptionsprozesse.

Im Gegensatz zu dem Triptycendicarbonsäuresystem lassen sich die Tetracarbonsäure MOFs lediglich über Solvothermalsynthese herstellen. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben, lässt sich die Interpenetration der Netzwerke durch Substituenten in 1- und 4-Position steuern. Der sterische Anspruch der Butenseitengruppe des Bipyridinlinkers sollte die Tendenz zur Interpenetration ebenfalls verringern. Dadurch könnte auf die Bromsubstituenten verzichtet werden, was zu einem größeren Porenvolumen beitragen würde. Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme zeigt allerdings, dass im Falle des $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BiPy-olefin})]$ MOFs charakteristische Reflexe sowohl der interpenetrierten als

auch der nicht interpenetrierten Kristallphase vorliegen und somit von einem Gemisch der beiden Phasen auszugehen ist (Abbildung 4.31). Leider waren die TCPB bzw. TCPBBr₂ basierten MOFs nicht stabil genug, um der für die Oberflächenbestimmung notwendige Aktivierung standzuhalten. Die Netzwerke scheinen beim Entfernen des Lösemittels zu kollabieren, was am Verschwinden der PXRD-Reflexe und BET-Oberflächen von unter 100 m²/g zu erkennen ist. Zwar scheint sich das Gerüst durch Resolvatisieren wieder zu regenerieren (erkennbar an der Rückbildung der Reflexe), für die nachfolgenden postsynthetischen Reaktionen muss auf die Oberflächenbestimmung allerdings verzichtet werden.

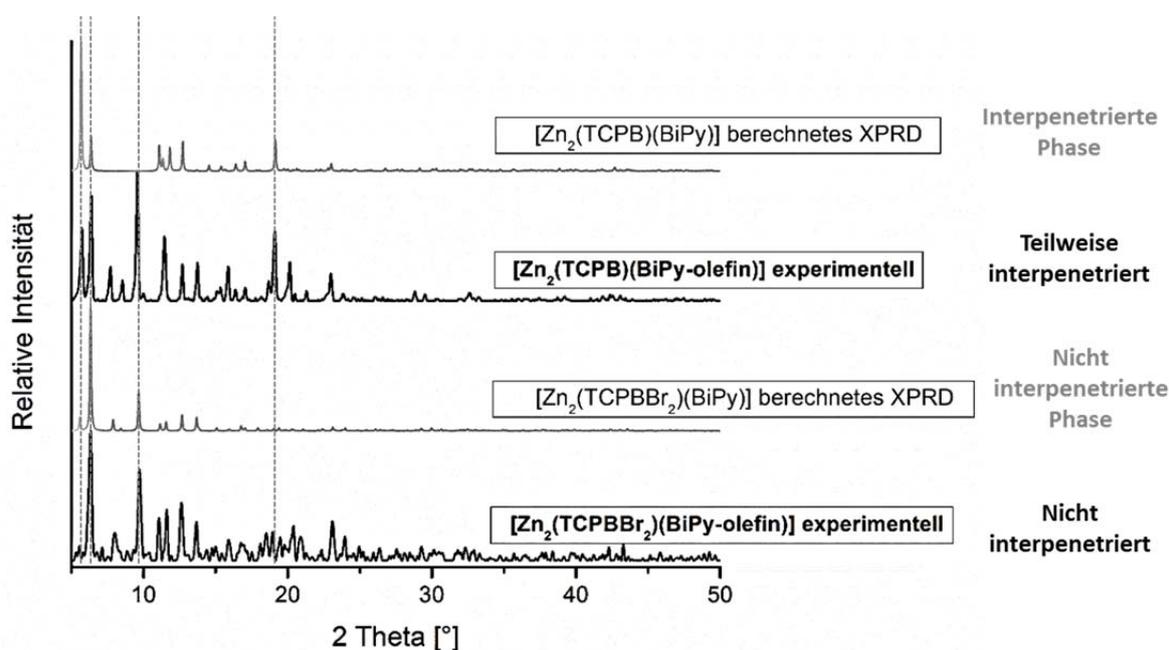


Abbildung 4.31: Vergleich der experimentell ermittelten (schwarz) XPRDs von [Zn₂(TCPB)(BiPy-olefin)] und [Zn₂(TCPBBr₂)(BiPy-olefin)] mit den simulierten XPRDs der entsprechenden nicht funktionalisierten, literaturbekannten MOFs (grau). Die gestrichelten Linien zeigen die Position der charakteristischen Reflexe.

Neben dem Verschwinden der PXRD Reflexe beim Trocknen der MOF Proben, zeigt der Tetracarbonsäure MOF [Zn₂(TCPBBr₂)(BiPy-olefin)] auch eine wesentlich geringere thermische Stabilität. Während [Zn₂(TDC)₂(BiPy-olefin)] bis 400 °C stabil ist, beginnt im Falle des TCPBBr₂ basierten MOFs die Zersetzung bereits ab 200 °C (Abbildung 4.32). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass das Triptycendicarbonsäuresystem durch seine hohe Stabilität und Reproduzierbarkeit besonders gut für die Entwicklung neuer PSMs geeignet ist. Die Kombination aus Stabilität unter MOF Synthesebedingungen und

Reaktivität bezüglich einer Vielzahl von organischen Reaktionen machen die mit C=C-Doppelbindungen funktionalisierten MOFs zu aussichtsreichen synthetischen Vorstufen zur Einführung funktioneller Gruppen in MOFs. Diese Reaktionen werden in den folgenden Kapiteln ausführlich untersucht.

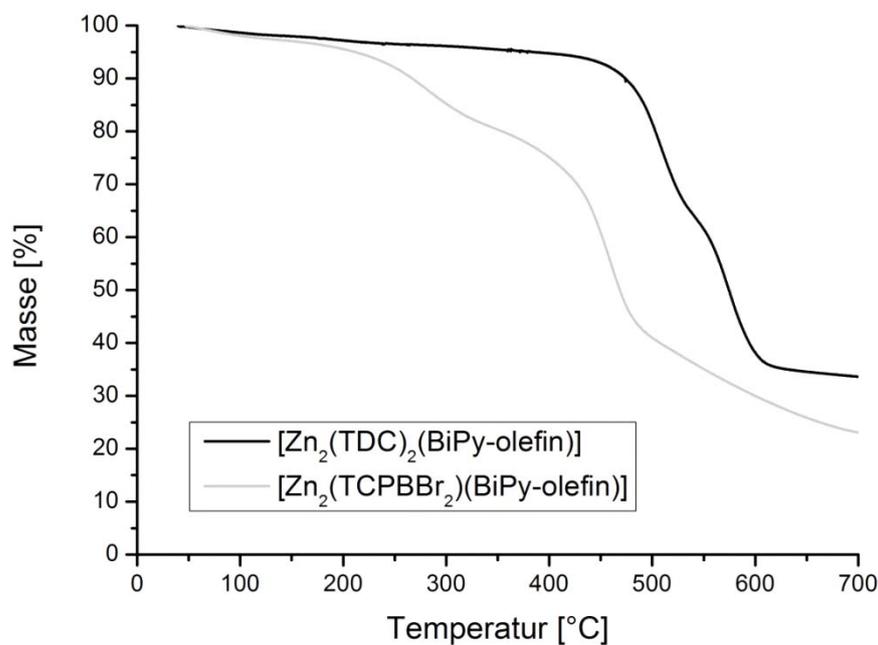


Abbildung 4.32: Thermogravimetrische Analyse von [Zn₂(TDC)₂(BiPy-olefin)] im Vergleich zu [Zn₂(TCPBBr₂)(BiPy-olefin)].

4.2.4 Postsynthetische Reaktionen

4.2.4.1 Charakterisierung der funktionalisierten MOFs

Die hohe Aussagekraft der Einkristallröntgenbeugung (SXRD) machen sie zu der bevorzugten Methode zur Charakterisierung kristalliner Festkörper. Die verschiedenen Arbeitsschritte die während der Modifizierung notwendig sind (Lösemittelaustausch, Trocknung bzw. Aktivierung und Reaktion) führen zu einer Minderung der Qualität bzw. der Größe der MOF Kristalle, so dass Einkristalldiffraktometrie in der Regel nicht mehr möglich ist. Zur Analyse der funktionalisierten MOFs hat sich in der Fachliteratur daher eine Kombination aus verschiedenen Techniken etabliert. Grundsätzlich sind im Zuge der kovalenten Modifizierung von MOFs zwei Punkte zu klären. Zunächst muss überprüft werden, ob das Netzwerk während der Reaktion intakt bleibt. Des Weiteren muss nachgewiesen werden, dass die gewünschte Funktionalität eingebaut wurde, bzw. welche Ausbeute erreicht wurde.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung (REM) kann einen ersten Hinweis liefern, ob die MOF Kristalle den postsynthetischen Reaktionen standhalten. Für den eindeutigen Nachweis der Kristallinität ist eine diffraktometrische Methode allerdings unerlässlich. Obwohl die MOF Proben meist nicht für die Einkristalldiffraktometrie geeignet sind, lässt sich die Struktur des Netzwerkes durch einen Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Edukte und Produkte eindeutig belegen. Somit kann verlässlich überprüft werden, ob die Stabilität des Netzwerkes während der Reaktion gegeben ist. In welchem Umfang die gewünschte Reaktion abgelaufen ist kann damit aber nicht bestimmt werden.

Viele funktionelle Gruppen können über Infrarotspektroskopie qualitativ nachgewiesen werden. Im Falle der angewandten Zn-TDC MOFs werden die entsprechenden Banden aber durch die Schwingungen der Linkermoleküle und Gerüstschwingungen überdeckt. *Via* NMR Spektroskopie können die Funktionalitäten verlässlich identifiziert und der Reaktionsumsatz bestimmt werden. Hierfür muss die zu untersuchende Probe zunächst durch geeignete Aufschlüsse in Lösung gebracht werden, was in der Literatur meist mit Mischungen aus deuterierten Säuren und polaren organischen Lösemitteln erfolgt (z.B. DCI/D₂O/DMSO-d₆). Dank der Verwendung deuterierter Reagenzien kann der Aufschluss sofort NMR spektroskopisch untersucht werden. In der Praxis zeigt sich aber, dass die

enthaltenen Metallsalze die Qualität der Spektren durch die Bildung von Niederschlägen und Agglomeraten erheblich beeinträchtigen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit zur postsynthetischen Funktionalisierung von MOFs eine Kombination aus Aufschluss und Extraktion entwickelt. Dabei werden die Kristalle mit Natronlauge zersetzt und die Bipyridinlinker mit Chloroform extrahiert. Die Metallionen werden dadurch abgetrennt, was die Auflösung der Spektren deutlich erhöht. Die gravimetrische Analyse des extrahierten Bipyridinlinkers liefert, neben der Elementaranalyse, einen Hinweis auf die korrekte Zusammensetzung des MOFs und gewährleistet, dass die gemessene Menge auch repräsentativ ist. Die Analytik wird schließlich durch die Bestimmung der Oberfläche (BET), der Untersuchung der thermischen Stabilität (TGA) und Massenspektrometrie (ESI-MS) ergänzt. Die Strategie die im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung von funktionalisierten MOFs angewendet wurde ist in Abbildung 4.33 zusammengefasst.

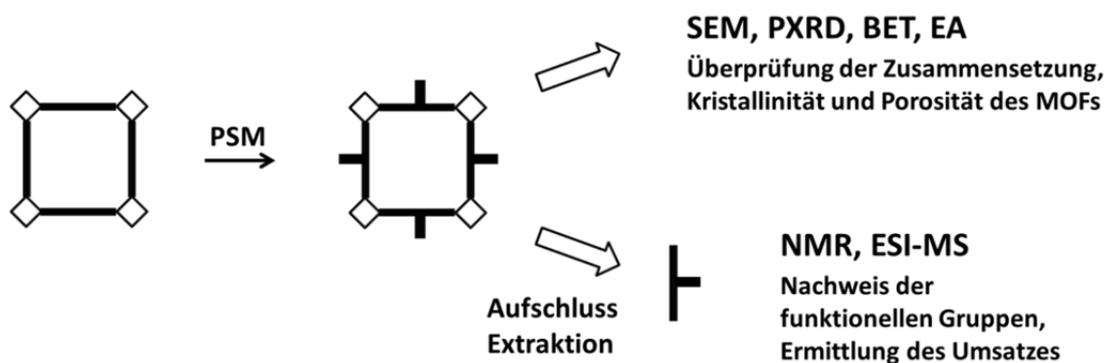


Abbildung 4.33: Schematische Darstellung der angewandten Charakterisierungsstrategie für funktionalisierte MOFs (weiße Quadrate: SBUs; schwarze Balken: Linkermoleküle).

4.2.4.2 Addition von Brom an die Olefin-Seitengruppe

Die Addition von Brom ist eine grundlegende Reaktion der organischen Chemie zum Nachweis von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Bauer *et. al.*^[116] nutzten diese Reaktion zur postsynthetischen Bromierung eines Zink-Stilben-4,4'-dicarboxylat MOFs und untersuchten hierbei den Einfluss auf die Diastereoselektivität der entstehenden 1,2-Dibromide. Diese Reaktion soll angewandt werden, um die Zugänglichkeit der C=C-Doppelbindung in dem $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ MOF für postsynthetische Reaktionen zu zeigen.

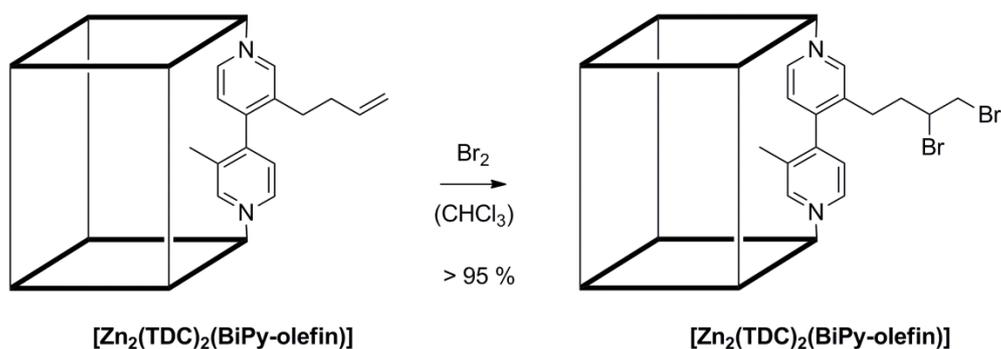


Abbildung 4.34: Links: Postsynthetische Addition von Brom an die Olefin-Seitenkette des $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ MOFs. Rechts: SEM Bild (Vergrößerung 600x) des $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ MOFs.

Das desolvatisierte Netzwerk wird hierzu unter Ausschluss von Licht mit einer Lösung aus Brom in Chloroform versetzt und nach der Reaktion intensiv mit Chloroform und Dichlormethan gewaschen (Abbildung 4.34). Die elektronenmikroskopische Untersuchung nach der Bromierung zeigt Kristallite mit ausgeprägten, rechtwinkligen Kanten. Auch der Vergleich der Pulverdiffraktogramme vor und nach der PSM bestätigt den Erhalt der Kristallinität des Netzwerkes (Abbildung 4.35). Die Abnahme der BET-Oberfläche von $740 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $480 \text{ m}^2/\text{g}$ ist auf die Größe der Bromidgruppen zurückzuführen, zeigt aber, dass das Porensystem noch zugänglich ist.

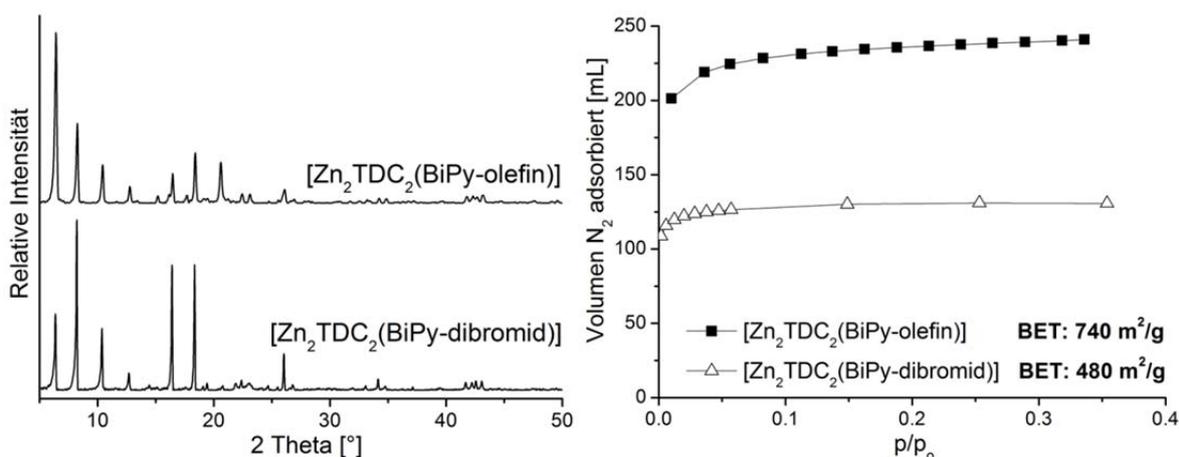


Abbildung 4.35: Links: Vergleich der PXRDS vor (schwarz) und nach der postsynthetischen Addition von Brom (grün). Rechts: N_2 -Adsorptionsisotherme von $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ im Vergleich zu $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-dibromid})]$ bei 77 K. Oberfläche berechnet nach *multi-point* BET im Druckbereich (p/p_0) 0,05 bis 0,3.

Die Addition an die Doppelbindung unter Ausbildung kovalenter Bindungen, sowie die Ausbeute der PSM lässt sich über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie untersuchen (Abbildung 4.36). Hierfür wurde eine MOF Probe nach dem in Kapitel 4.2.4.1 beschriebenen alkalischen Aufschluss zersetzt und der Bipyridinlinker mit Chloroform extrahiert. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt einerseits den nahezu quantitativen Umsatz der C=C-Doppelbindung und bestätigt die Bildung des entsprechenden Bromids. Über die charakteristischen Signale zwischen 3,4 ppm und 4,0 ppm, und den für terminale 1,2-Dibromide zu erwartenden Kopplungskonstanten, konnte die nahezu quantitative, postsynthetische Addition von Brom eindeutig gezeigt werden. Zwar führten die alkalischen Bedingungen während des MOF Aufschlusses zur Bildung einer geringen Menge eines Nebenproduktes mit Signalen zwischen 1,5 und 2,0 ppm im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum. Durch die Verwendung kalter Natronlauge und zügiger Extraktion des Bipyridinlinkers kann dessen Bildung allerdings weitgehend unterdrückt werden. Die chemische Verschiebung im NMR und die entsprechenden Signale im Massenspektrometer (ESI) zeigen, dass es sich bei der Nebenreaktion um eine nukleophile Substitution des Bromids bzw. Alkylierung des Pyridinstickstoffes handelt.

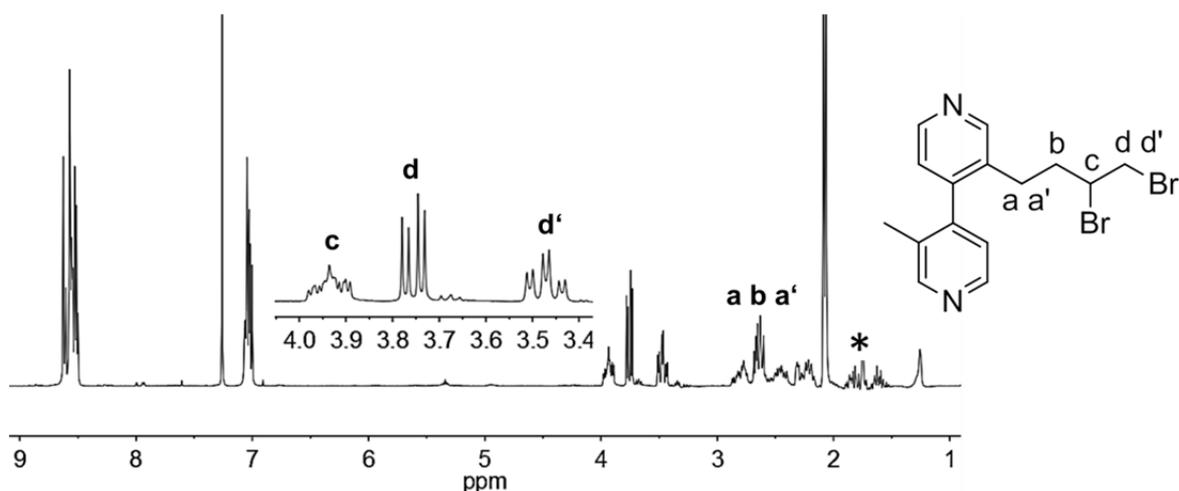


Abbildung 4.36: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in CDCl_3 des extrahierten Bipyridinlinkers nach der postsynthetischen Bromierung mit Zuordnung der Signale der Seitengruppe. * Signale der im alkalischen Aufschluss des MOFs entstandenen Nebenprodukte.

Via Addition von Brom konnte bestätigt werden, dass die Olefin Seitengruppen des hergestellten *paddle wheel* MOFs für kovalente postsynthetische Reaktionen zugänglich sind und der Erfolg der Reaktion zuverlässig über Röntgendiffraktometrie und NMR-

Spektroskopie verfolgt werden kann. Dieses MOF System soll deshalb im Folgenden angewandt werden, um neue postsynthetische Reaktionen an MOFs zu entwickeln.

4.2.4.3 Epoxidierung mit anschließender nukleophiler Ringöffnung

Die Einführung von Epoxidgruppen über die Oxidation von C=C-Doppelbindungen ist eine in der organischen Chemie häufig angewandte Strategie zum Aufbau funktioneller Moleküle. In der Arzneimittelsynthese ist die Epoxidierung und anschließende Ringöffnung mit geeigneten Nucleophilen ein wichtiges Instrument zur Erzeugung stereogener Zentren.^[166] Meist werden zur Epoxidierung organische Peroxycarbonsäuren wie *meta*-Chlorperbenzoesäure eingesetzt, oder im Fall der enantioselektiven Synthese auf die katalytische Sharpless Epoxidierung zurückgegriffen.^[167] Zwar sind diese Methoden zur Synthese in Lösung bestens geeignet, aufgrund des sterischen Anspruchs bzw. der Acidität der verwendeten Reagenzien können sie in der postsynthetischen Modifizierung der Zink-TDC-MOFs allerdings nicht angewendet werden. Ein weit weniger bekanntes Epoxidierungsreagenz stellt Dimethyldioxiran (DMDO) dar. Da dieses Reagenz nicht kommerziell erhältlich ist und wegen thermischer Instabilität nur kurzzeitig gelagert werden kann, wird es zur Synthese von Epoxiden nur selten eingesetzt. Dennoch zeichnet sich DMDO durch eine hohe Reaktivität unter milden Reaktionsbedingungen und guter Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus.^[168, 169]

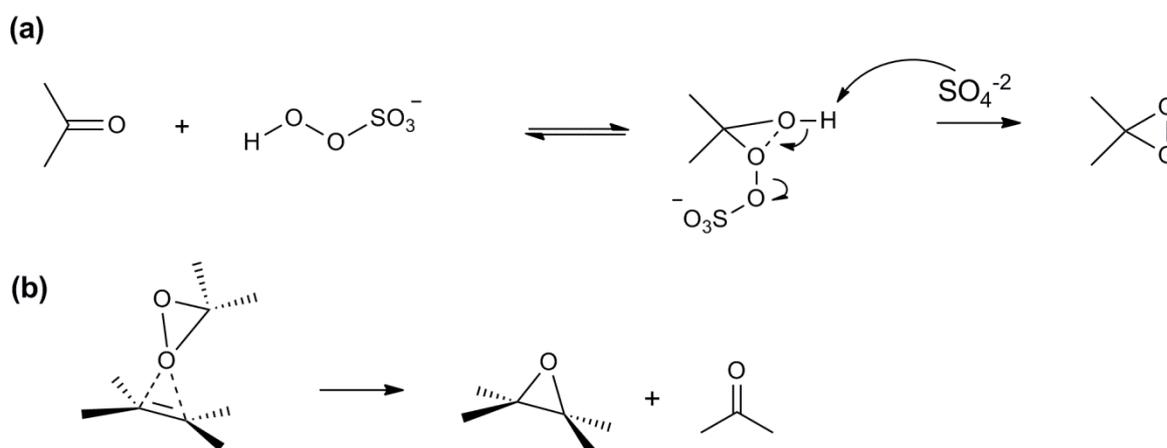


Abbildung 4.37: (a) Synthese von Dimethyldioxiran aus Aceton und Oxone®. (b) *syn*-stereospezifische Epoxidierung einer Doppelbindung mit DMDO über einen spirocyclischen Übergangszustand.

In der Epoxidierungsreaktion überträgt das Dimethyldioxiran, das aus den günstigen Ausgangsstoffen Aceton und Kaliumperoxomonosulfat (Oxone®) hergestellt werden kann, den Sauerstoff syn-stereospezifisch über einen spirocyclischen Übergangszustand auf das Olefin (Abbildung 4.37).^[170] Da in der Oxidation mit DMDO als Nebenprodukt lediglich Aceton entsteht und das DMDO Molekül wesentlich kleiner ist als andere gängige Epoxidierungsmittel ist es zum Einsatz in postsynthetischen Reaktionen in MOFs besonders geeignet.

Zur postsynthetischen Epoxidierung des $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ MOFs werden die zuvor aktivierten MOF Kristalle mit der DMDO Lösung überschichtet. Da das DMDO Molekül instabil ist, lässt es sich nur in Form schwach konzentrierter Lösungen in Aceton handhaben. Damit sich das DMDO während der PSM nicht thermisch zersetzt, sondern mit den Doppelbindungen reagiert, muss die Reaktion auf 4 °C gekühlt werden. Mittels Elektronenmikroskopie und Pulverdiffraktometrie konnte der Erhalt der Kristallinität zweifelsfrei nachgewiesen werden.

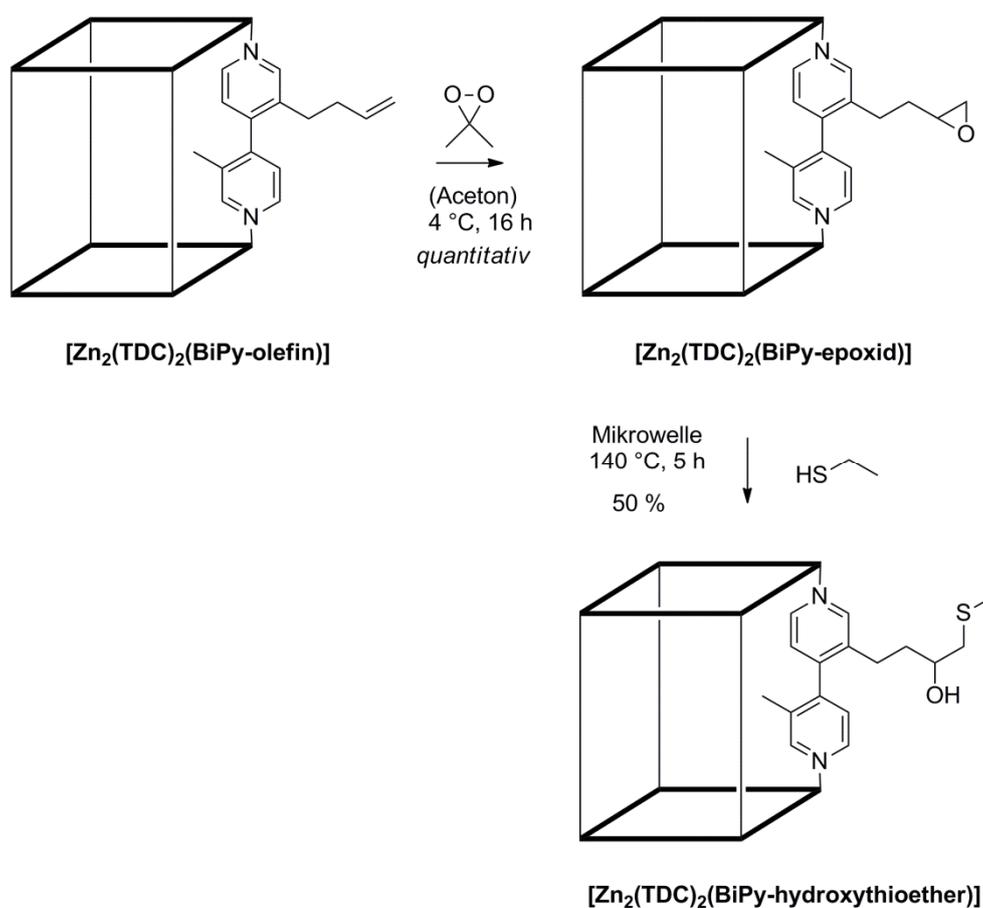


Abbildung 4.38: Postsynthetische Epoxidierung mit DMDO an der Olefin-Seitenkette des $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ MOFs und anschließende nukleophile Ringöffnung mit Ethylmercaptan.

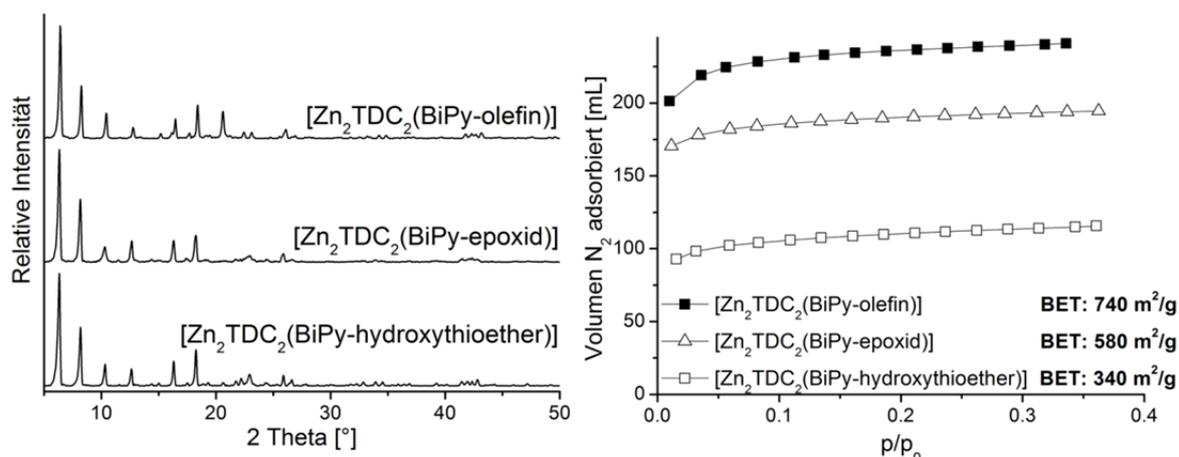


Abbildung 4.39: Links: Vergleich der PXRDs vor der Epoxidierung, nach der postsynthetischen Epoxidierung und der nukleophilen Ringöffnung. Rechts: N_2 -Adsorptionsisotherme von $[Zn_2(TDC)_2(BiPy-olefin)]$ im Vergleich zu $[Zn_2TDC_2(BiPy-epoxid)]$ und $[Zn_2(TDC)_2(BiPy-hydroxythioether)]$ bei 77 K.

Um den Erfolg der postsynthetischen Reaktion nachweisen zu können und den Umsatz bestimmen zu können wurde das Netzwerk mit kalter Natronlauge aufgeschlossen und der funktionalisierte Bipyridinlinker durch Extraktion isoliert. Die gravimetrische Analyse des MOF Aufschlusses zeigt, dass der Anteil des Bipyridinlinkers am gesamten Netzwerk knapp 25 Gew.-% beträgt. Dies kommt dem theoretisch erwarteten Wert von 22 % sehr nahe und bestätigt die korrekte Stöchiometrie des oxidierten MOF Gerüsts. Über 1H -NMR Spektroskopie kann ein quantitativer Umsatz der Allylgruppe nachgewiesen und das terminale Epoxid charakterisiert werden. (Abbildung 4.40).

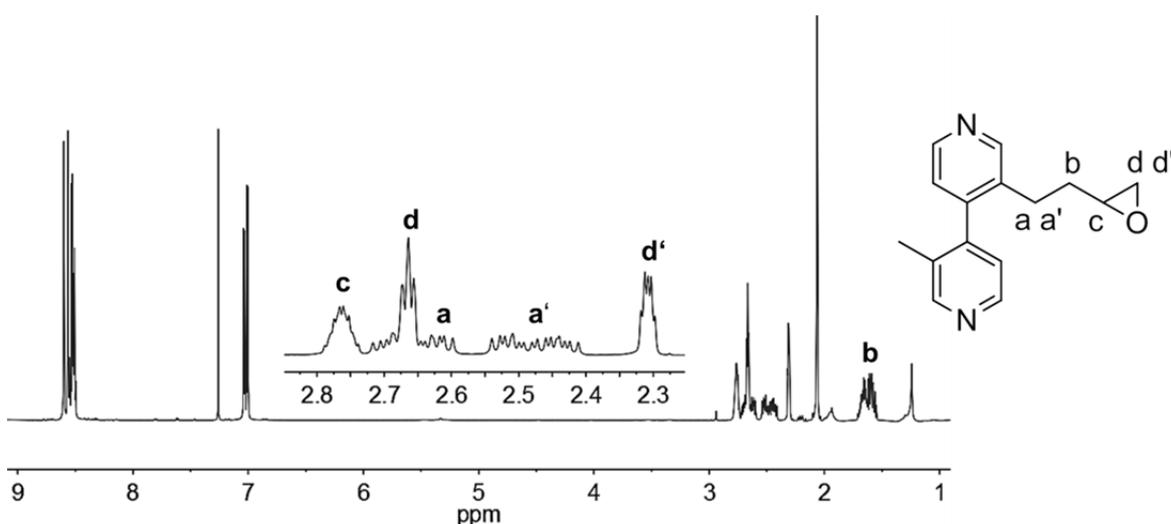


Abbildung 4.40: 1H -NMR Spektrum in $CDCl_3$ des extrahierten Bipyridinlinkers nach der postsynthetischen Epoxidierung mit Zuordnung der Signale der Seitengruppe.

Aufgrund von Diffusionslimitierungen werden in der postsynthetischen Modifizierung von MOFs häufig lange Reaktionszeiten angewendet. Erstaunlicherweise konnte durch die Verwendung von DMDO bereits in den für homogene Epoxidierungen typischen Reaktionszeiten ein quantitativer Umsatz erreicht werden.^[171-173] Dieser Aspekt sollte deshalb durch kinetische Messungen genauer untersucht werden. Hierfür wurden die MOF Proben mit einem Überschuss an DMDO Lösung überschichtet und die Reaktionen zu den gewählten Zeitpunkten durch Entfernen der DMDO Lösung im Vakuum gestoppt. Im Fall der homogenen Reaktion werden nicht nur die Doppelbindungen, sondern auch die Stickstoffatome des Bipyridinsystems oxidiert. Da ein Überschuss an DMDO eingesetzt wurde und die Bildung der *N*-Oxide die Doppelbindung der Seitenkette weder elektronisch noch sterisch beeinflussen sollte, können die beiden Reaktionen dennoch verglichen werden.

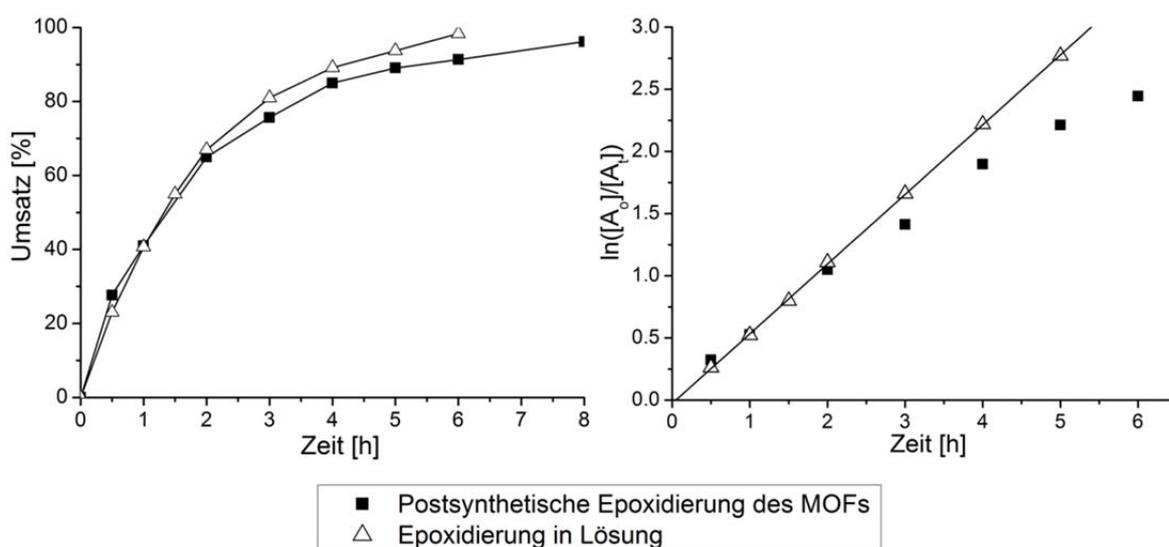


Abbildung 4.41: Links: Reaktionsverlauf der postsynthetischen Epoxidierung von $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ mit einem Überschuss an DMDO und Epoxidierung des BiPy-olefin Linkers in Lösung durchgeföhrt bei 4 °C. Rechts: halblogarithmische Auftragung für Reaktionen 1. Ordnung (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = 0,56 \text{ h}^{-1}$).

Abbildung 4.41 zeigt, dass sich der Reaktionsverlauf der Epoxidierung im MOF kaum von dem Verlauf der Reaktion in Lösung unterscheidet. In der halblogarithmischen Auftragung ist für die postsynthetische Reaktion allerdings eine Abweichung vom linearen Verlauf ersichtlich, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Diffusionslimitierung zurückgeföhrt werden kann. Der kinetische Durchmesser von DMDO sollte sich nur geringfügig von Aceton unterscheiden, der je nach Messmethode mit Werten zwischen 5,2 Å und 5,5 Å

angegeben wird.^[174, 175] Angesichts eines für $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ via N_2 -Adsorption ermittelten Porendurchmessers von 5,6 Å ist die postsynthetische Reaktion,^[157] trotz der notwendigen Diffusion in die Poren des MOFs, immer noch erstaunlich schnell. Dies verdeutlicht wiederum, dass Dimethyldioxiran selbst für MOFs mit kleinen Poren ein hervorragendes Reagenz zur postsynthetischen Epoxidierung darstellt.

Eine der wichtigsten Reaktionen von Epoxiden ist die nukleophile Ringöffnung. Damit die im MOF eingeführten Epoxidgruppen für weiterführende Funktionalisierungen angewendet werden können, muss das MOF Gerüst auch nach der PSM genügend Porosität aufweisen. Dies konnte sowohl durch die Bestimmung der BET Oberfläche des $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-epoxid})]$ MOFs ($580 \text{ m}^2/\text{g}$), als auch über eine Testreaktion nachgewiesen werden. Hierfür wird $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-epoxid})]$ mit Ethylmercaptan in einer Synthesemikrowelle erhitzt, wobei das Thiol nukleophil an der Epoxidgruppe angreift. Dadurch kann der mit Epoxidgruppen funktionalisierte MOF in einer Ausbeute von 50 % in den entsprechenden β -Hydroxysulfid-funktionalisierten MOF überführt werden. Die Ausbeute der Reaktion wurde wiederum mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt (Abbildung 4.42). Da auch eine Verlängerung der Reaktionszeit den Umsatz nicht mehr weiter erhöhen konnte, scheint die geringe Porengröße für die Limitierung verantwortlich zu sein. Dies erklärt auch die signifikante Abnahme der BET-Oberfläche ($340 \text{ m}^2/\text{g}$) nach der Reaktion mit Ethylmercaptan.

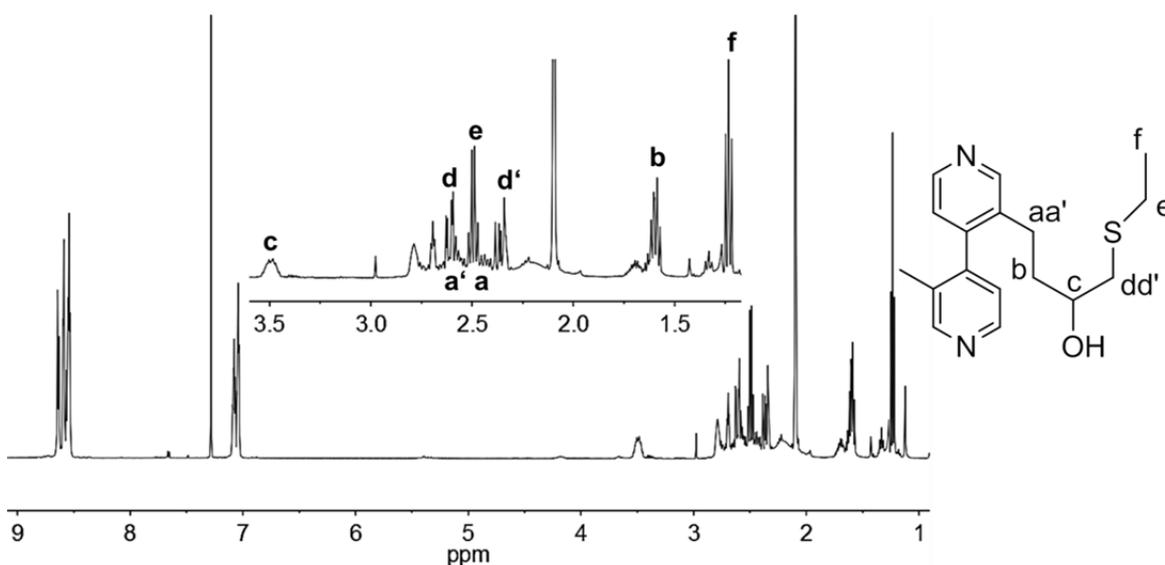


Abbildung 4.42: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in CDCl_3 des extrahierten Bipyridinlinkers nach der postsynthetischen, nukleophilen Ringöffnung des epoxidierten MOFs mit Ethylmercaptan.

Wegen der geringen Porengröße des Zn-TDC-Systems, war es weder möglich quantitative Umsätze in der nukleophilen Ringöffnung mit Ethylmercaptan zu erreichen, noch sterisch anspruchsvollere Nucleophile einzusetzen. Daher wurde im Folgenden untersucht, ob sich die postsynthetische Epoxidierung mit DMDO auch auf die *paddle wheel* MOFs mit größeren Poren übertragen lässt. Hierfür wurde der in Kapitel 4.2.1 beschriebene $[\text{Zn}_2(\text{TCPBBr}_2)(\text{BiPy-olefin})]$ MOF analog zum Zn-TDC-System mit Dimethyldioxiran umgesetzt. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigt allerdings einen vollständigen Verlust der Kristallinität. Daraufhin wurde die, nach der PSM über dem Feststoff stehende, Reaktionslösung analysiert. Während sich die Reaktionslösung des Zn-TDC-Systems rückstandslos einengen lässt, bleibt im Falle des Zn-(TCPBBr₂)-MOFs ein Feststoff zurück, der mittels ¹H-NMR Spektroskopie eindeutig als *N*-Oxid des 4,4'-Pyridinlinkers identifiziert werden konnte (Abbildung 4.43). Auch kürzere Reaktionszeiten, oder die äquimolare Zugabe von DMDO konnte die Oxidation der Bipyridinlinker nicht unterbinden. Der Zerfall des Netzwerkes über *N*-Oxid Bildung scheint daher schneller abzulaufen als die Oxidation der Doppelbindung.

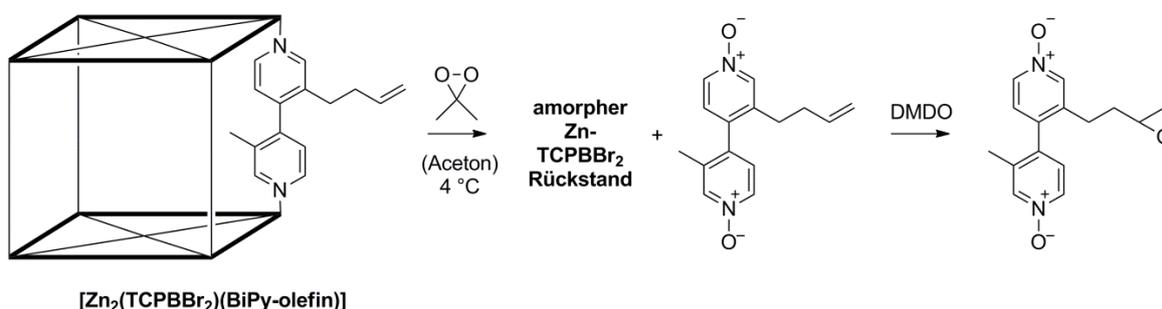


Abbildung 4.43: Zersetzung des $[\text{Zn}_2(\text{TCPBBr}_2)(\text{BiPy-olefin})]$ MOFs durch DMDO unter *N*-Oxid Bildung.

Die signifikant geringere Stabilität dieses Netzwerkes war zunächst überraschend, da die Verknüpfung der organischen Linkermoleküle in beiden MOF Strukturen über das in Kapitel 4.2.1 näher beschriebene Zink *paddle wheel* Motiv erfolgt. Daher sollte auch die Stärke der Zn-N-Bindung und damit die entsprechende Bindungslänge in beiden Systemen sehr ähnlich sein ($d(\text{Zn}, \text{N})$ im TCPBBr₂ MOF: 1,99(1) Å, im TDC-MOF: 2,01 (1) Å)^[157, 160]. Bei genauerer Betrachtung der Kristallstrukturen wird ersichtlich, dass die Stickstoffatome in dem MOF mit dem Tetracarbonsäurelinker wesentlich besser zugänglich sind als im Falle des Triptycendicarbonsäure Systems (Abbildung 4.44). Im TDC-MOF werden die Stickstoffatome weitestgehend durch die Phenylringe der

Triptycendicarbonsäure abgeschirmt, wodurch die Widerstandsfähigkeit des MOF Gerüsts gegenüber DMDO deutlich erhöht wird.

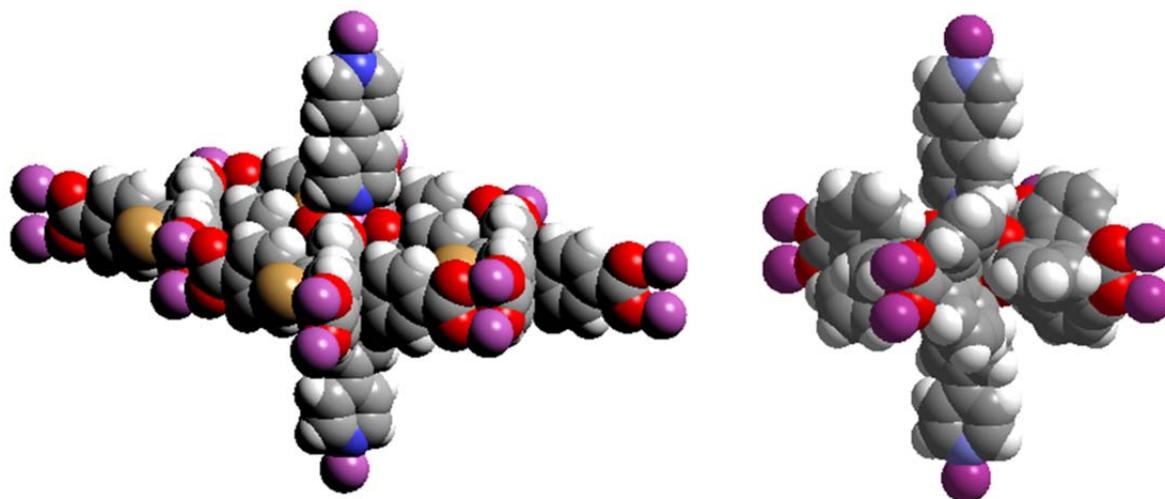


Abbildung 4.44: *Spacefill model* basierend auf Einkristalldaten von Farha *et. al.*^[160] und Rieger *et. al.*^[157] mit Blick auf die SBU des $[\text{Zn}_2(\text{TCPBBr}_2)(\text{BiPy})]$ MOFs (links) und $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ MOFs (rechts), mit Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Zink (violett) und Brom (braun).

Aufgrund ihrer Reaktivität war die präsynthetische Einführung von Epoxidgruppen in MOFs bis dato nicht möglich. Über die postsynthetische Epoxidierung von Doppelbindungen mit Dimethyldioxiran ist es im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen ein metallorganisches Netzwerk mit Epoxid-Seitengruppen zu funktionalisieren. Angesichts der vielseitigen Reaktivität von Oxiranen kann die postsynthetische Epoxidierung von MOFs als Schlüsselschritt zur Funktionalisierung poröser Netzwerken angesehen werden. Prinzipiell sollte es für die meisten MOF Linker möglich sein, entsprechende Derivate mit Olefinseitengruppen herzustellen, weshalb diese Synthesestrategie nicht nur in den hier beschriebenen *paddle wheel* MOFs, sondern auch in vielen anderen Gerüstarchitekturen eingesetzt werden kann.

4.2.4.4 Dihydroxylierung mit OsO₄

Die Überführung von C=C–Doppelbindungen in Hydroxygruppen ist eine weitere, bedeutende Oxidationsreaktion der organischen Chemie. Mit Übergangsmetalloxiden in hohen Oxidationsstufen, wie MnO₄⁻ oder OsO₄, lassen sich Doppelbindungen zu 1,2-Diolen mit *cis*-Konformation oxidieren. Kaliumpermanganat ist zwar wesentlich günstiger und weniger toxisch als Osmiumtetroxid, als starkes Oxidationsmittel führt es aber häufig zu unerwünschten Nebenreaktionen. Als besonders selektives und mildes Oxidationsmittel wird deshalb im Labormaßstab meist OsO₄ eingesetzt.^[176] Die gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln in Kombination mit einer geringen Molekülgröße ($d(\text{Os}, \text{O}): 1,7 \text{ \AA}$)^[177] macht OsO₄ zu einem aussichtsreichen Kandidaten zur postsynthetischen Dihydroxylierung von Linkern in metallorganischen Netzwerken. Um die Menge an eingesetztem OsO₄ reduzieren zu können, wird es in der Regel in katalytischen Mengen (< 1 mol-%) eingesetzt, wobei zur Rückoxidation der Osmium(VI) Spezies zusätzliche Oxidationsmittel wie *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO) zugegeben werden.^[178]

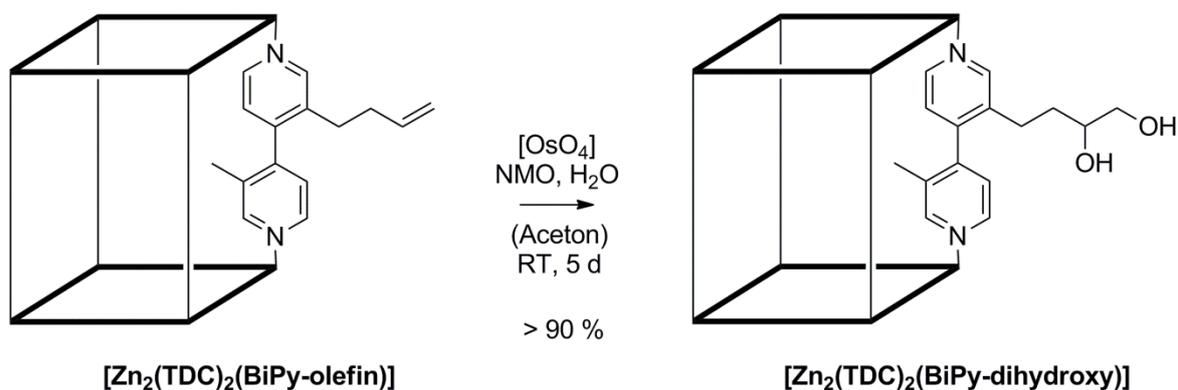


Abbildung 4.45: Postsynthetische, katalytische Dihydroxylierung von $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ mit einem OsO₄/NMO System.

Obwohl das OsO₄ Molekül nicht größer als das DMDO Molekül ist, erfordert die Dihydroxylierung Reaktionszeiten von mehreren Tagen. Das heißt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion nicht die Diffusion von OsO₄ in das Netzwerk ist, sondern die darauffolgenden Schritte des Katalysezyklus. Die Hydrolyse des zyklischen Osmat(VI)komplexes und die anschließende Rückoxidation von OsO₂(OH)₂ zu OsO₄ mit NMO scheinen innerhalb des Porensystems einer ausgeprägten Diffusionslimitierung zu unterliegen. Um dennoch Umsätze von 90 % erreichen zu können, musste die Katalysatormenge auf 10 mol-% gesteigert und die Reaktionszeit auf

fünf Tage erhöht werden. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass im Rahmen der postsynthetischen Dihydroxylierung mit OsO_4 eine gründliche Aktivierung des $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ MOFs unerlässlich ist. Andernfalls tritt bereits kurz nach der Zugabe von OsO_4 eine Schwarzfärbung der MOF Kristalle auf. Aus der MOF Synthese im Netzwerk verbliebenes DMF, bzw. dessen Zersetzungsprodukte, scheint zu einer irreversiblen Reduktion des Katalysators zu OsO_2 führen. Durch Aktivierung des MOF Gerüsts *via* Lösemittelaustausch und Erhitzen im Vakuum kann diese unerwünschte Nebenreaktion zwar nicht komplett verhindert werden, sie lässt sich aber soweit unterdrücken, dass dennoch Umsätze von bis zu 90 % möglich sind. Diese wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie anhand der charakteristischen Signale für das terminale 1,2-Diol ermittelt.

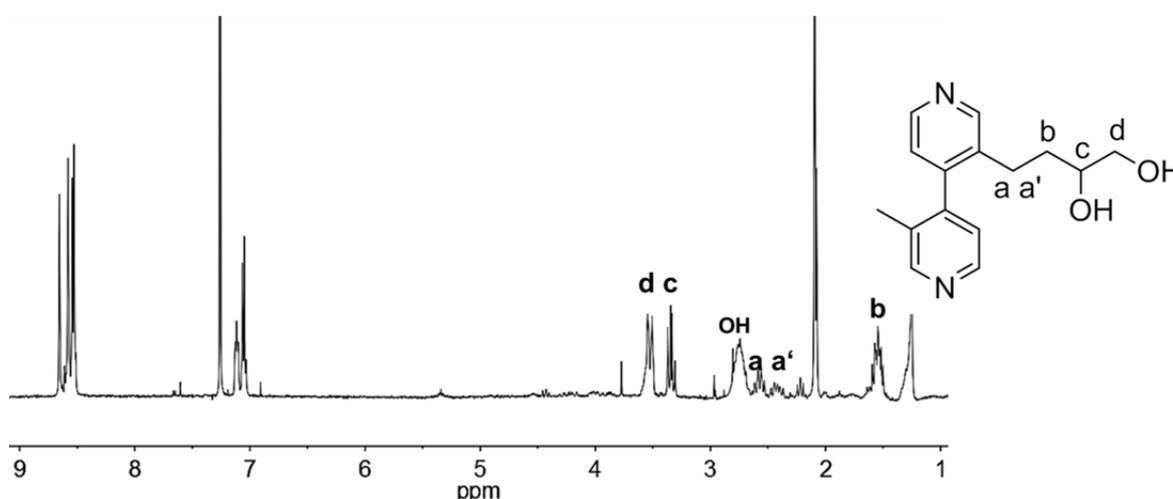


Abbildung 4.46: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in CDCl_3 des extrahierten Bipyridinlinkers nach postsynthetischer, katalytischer Dihydroxylierung.

Trotz der Anwesenheit von Wasser, Oxidationsmitteln und dem aus NMO in der Rückoxidation gebildeten Amin bleibt die Kristallinität des MOF Systems auch über mehrere Tage hinweg erhalten. Dies zeigen sowohl elektronenmikroskopische Aufnahmen, als auch die Pulverdiffraktometrie (Abbildung 4.47). Trotz sorgfältiger Aktivierung des MOFs vor der Zugabe von OsO_4 konnte die Bildung von schwerlöslichen OsO_2 Ablagerungen nicht gänzlich verhindert werden. Mittels EDX konnte nachgewiesen werden, dass sich diese Rückstände auch durch intensives Waschen der Kristalle nicht mehr komplett entfernen lassen. Da die Menge der gebildeten OsO_2 Ablagerungen im Netzwerk nur gering ist, bleibt die Porosität auch nach der Funktionalisierung größtenteils erhalten (Abbildung 4.47).

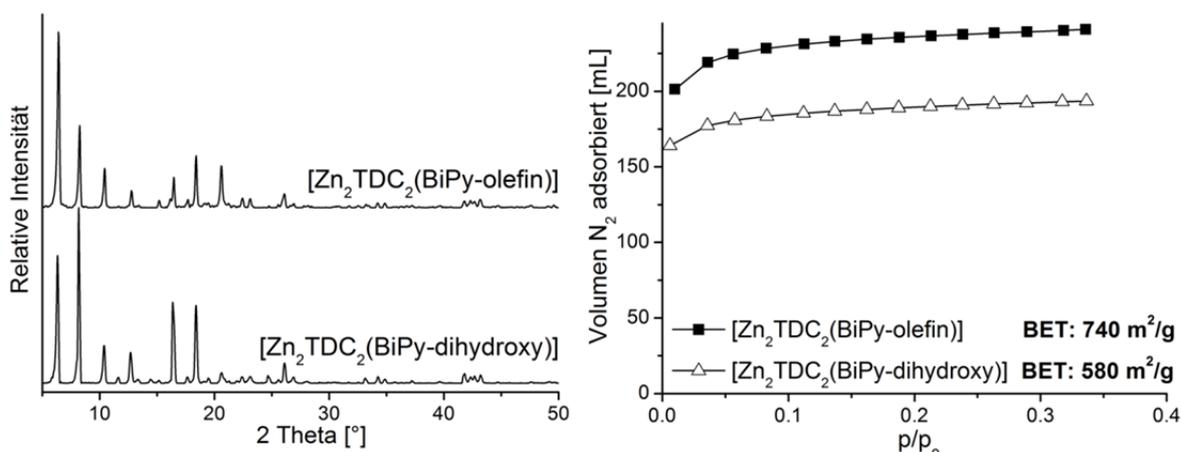


Abbildung 4.47: Links: Vergleich der PXRDs vor der Dihydroxylierung und nach der postsynthetischen Dihydroxylierung mit OsO_4 . Rechts: N_2 -Adsorptionsisotherme von $[Zn_2(TDC)_2(BiPy-olefin)]$ im Vergleich zu $[Zn_2(TDC)_2(BiPy-dihydroxy)]$ bei 77 K. Oberfläche berechnet nach *multi-point* BET im Druckbereich (p/p_0) 0,05 bis 0,3.

Mit Hydroxygruppen funktionalisierte MOFs lassen sich postsynthetisch in verschiedene Metallalkoxide überführen und sind in dieser Form interessante strukturelle Motive für Anwendungen in der Katalyse und Gasspeicherung. Lin *et al.*^[83] gelang die Synthese eines MOFs, dessen Linker 1,1'-Bi-2-naphthol (BINOL) Einheiten mit freien Hydroxygruppen enthalten, die genutzt wurden um Titan(IV)isopropoxid in dem Netzwerk zu tragen. Anschließend wurde der funktionalisierte MOF erfolgreich als gröÙenselektiver Katalysator für die Addition von $ZnEt_2$ an aromatische Aldehyde getestet. Darüber hinaus konnten theoretische und experimentelle Arbeiten zeigen, dass durch die Verankerung von Metallalkoxiden in MOFs die Adsorptionswärme für Wasserstoff gesteigert wird.^[179-181]

Bis dato ist die Herstellung von MOFs mit freien Hydroxygruppen eine Herausforderung, da diese bereits während der Synthese des Netzwerks als zusätzliche Koordinationsstellen dienen können, was häufig zur Bildung unerwünschter Strukturen führt. Diese Limitierung veranlasste Cohen *et al.*^[119] eine, aus der organischen Chemie bekannte, Schutzgruppenstrategie anzuwenden, um MOFs mit freien Catecholgruppen herzustellen (Abbildung 4.48). Zwar ist diese photochemische Entschützung besonders mild, aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Schutzgruppen ist diese Methode allerdings nur für MOFs mit großen Poren möglich. Im Gegensatz dazu lässt sich die postsynthetische Dihydroxylierung mit OsO_4 auch in MOFs mit geringen Porendurchmessern anwenden. Diese neuartige Methode zur Erzeugung aliphatischer 1,2-Diole in porösen Netzwerken ist daher als wichtige Ergänzung zur Herstellung funktionalisierter MOFs anzusehen.

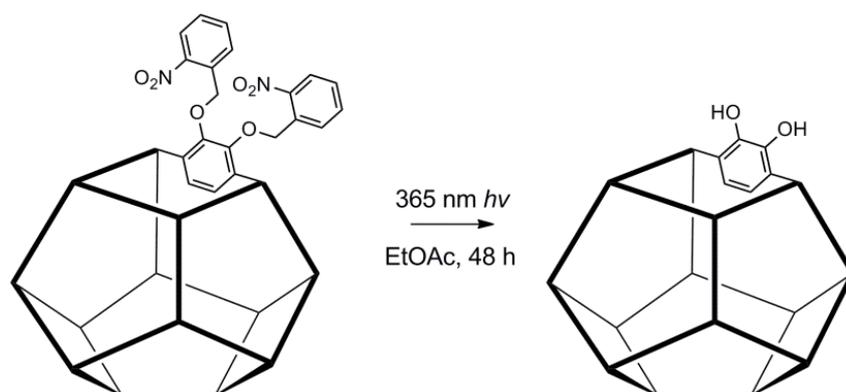


Abbildung 4.48: Postsynthetische, photochemische Entschützung von Hydroxygruppen in einem UCM-1 Netzwerk nach Cohen *et. al.*^[119].

4.2.4.5 Hydroborierung

Neben den oxidativen Methoden, die bereits in den vorangehenden Kapiteln näher untersucht wurden, zählen auch Additionen von Verbindungen mit Funktionalitäten des Typs H-X (z.B. H-B, H-Si, H-P, H-S) zu wichtigen Reaktionen, um über C=C-Doppelbindungen funktionelle Gruppen in Moleküle einzuführen.^[182] Borane reagieren sehr bereitwillig mit Alkenen. Daher sind Hydroborierungen äußerst aussichtsreiche Reaktionen zur Funktionalisierung von porösen Festkörpern. Aufgrund der ausgeprägten Reaktivität der Borane kann auf die Zugabe von Katalysatoren oder Initiatoren verzichtet werden, weshalb Hydroborierungen auch für Festkörper mit kleinen Poren in Erwägung gezogen werden können.

Wegen der begrenzten Porengröße des $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ MOFs wurden möglichst kompakte Borane getestet. Boran wird häufig in Form des Tetrahydrofuran oder des Dimethylsulfid Komplexes eingesetzt. Im Falle des THF Komplexes ($\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$) ist die Kühlung des Reaktionsgemisches auf unter $-30\text{ }^\circ\text{C}$ entscheidend, da sonst die Zerstörung des MOFs nicht zu unterdrücken ist. Unter diesen Bedingungen konnten allerdings nur Ausbeuten von unter 20 % erhalten werden. Aufgrund der Toxizität und des unangenehmen Geruchs des Boran Dimethylsulfid Komplexes ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$) wird dieses Reagenz zwar ungern eingesetzt, da für die Umsetzung der MOFs lediglich geringe Mengen notwendig sind, wurde aber auch dieses Hydroborierungsmittel getestet.

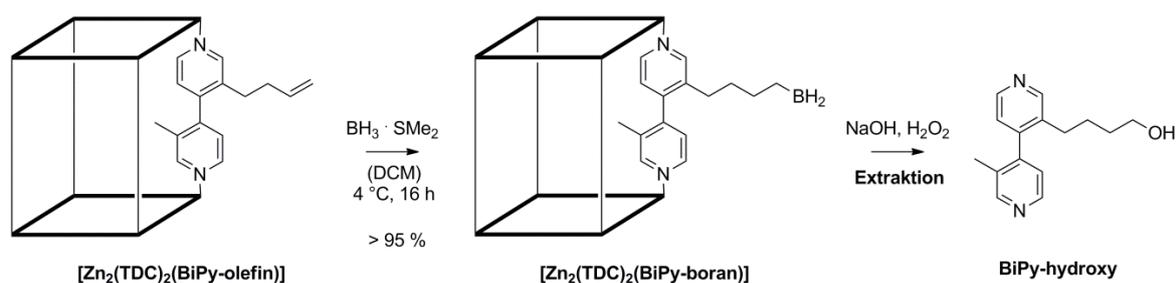


Abbildung 4.49: Postsynthetische Hydroborierung von $[Zn_2(TDC)_2(BiPy\text{-olefin})]$ mit $BH_3 \cdot SMe_2$ und Extraktion des Bipyridinlinkers für die NMR Analytik mittels alkalischem, oxidativem Aufschluss.

Im Gegensatz zu $BH_3 \cdot THF$ kann mit $BH_3 \cdot SMe_2$ die postsynthetische Hydroborierung auch bei $4\text{ }^\circ C$ ohne Zerstörung des MOFs durchgeführt werden (siehe PXRD in Abbildung 4.51). Die höhere Lewis-Basizität des Dimethylsulfids im Vergleich zu THF und die damit verbundenen Donoreigenschaften führen zu einer Stabilisierung des stark elektrophilen Boranmoleküls und einer geringeren Reaktivität von $BH_3 \cdot SMe_2$.^[183] Dadurch lässt sich die Reduktion der Carboxylatgruppen und damit auch die Zersetzung des Netzwerkes verhindern. Die verbesserte Mobilität der Reagenzien aufgrund der höheren Reaktions-temperatur führt schließlich zu einer erheblichen Steigerung des Umsatzes. Die Extraktion und oxidative Aufarbeitung des entsprechenden Bipyridinlinkers mit anschließender NMR Analyse zeigt einen nahezu quantitativen Umsatz der C=C-Doppelbindung während der postsynthetischen Hydroborierung. Wie es für sterisch wenig anspruchsvolle Borane wie $BH_3 \cdot SMe_2$ zu erwarten ist, lässt sich neben dem Anti-Markovnikov auch das Markovnikov-Produkt im Verhältnis 5 : 1 nachweisen (Abbildung 4.50).

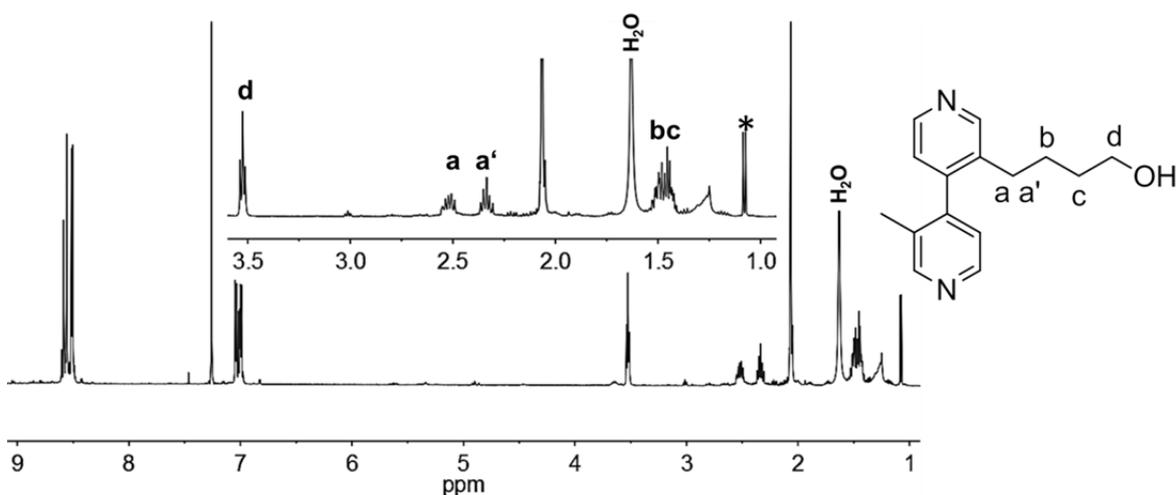


Abbildung 4.50: 1H -NMR des extrahierten Bipyridinlinkers nach postsynthetischer Hydroborierung und oxidativer Aufarbeitung des entsprechenden Zink-TDC MOFs (* Markovnikov-Produkt).

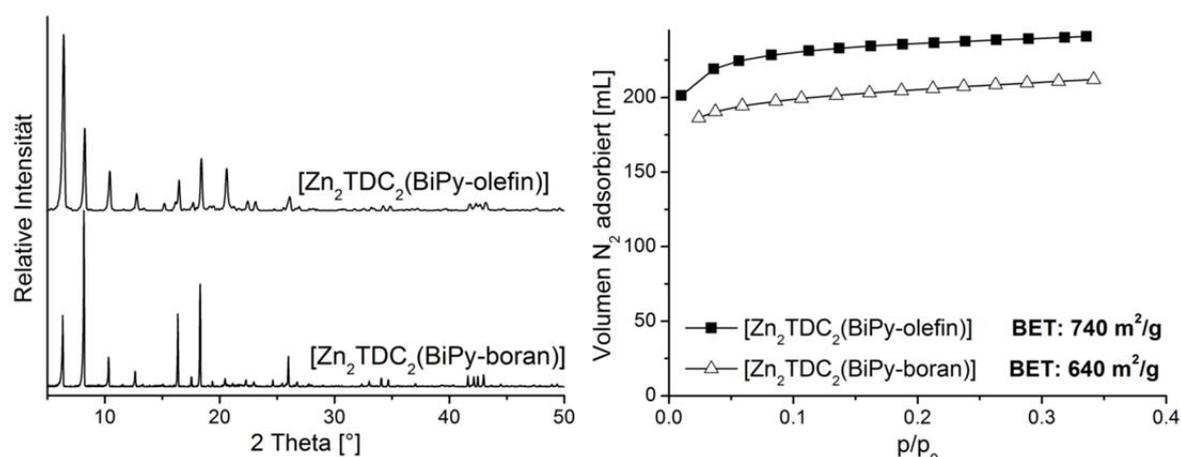


Abbildung 4.51: Links: Vergleich der PXRDs vor der Hydroborierung und nach der postsynthetischen Hydroborierung mit BH_3 . Rechts: N_2 -Adsorptionsisotherme von $[Zn_2(TDC)_2(BiPy-olefin)]$ im Vergleich zu $[Zn_2(TDC)_2(BiPy-boran)]$ bei 77 K.

Aufgrund der geringen molekularen Abmessung des Borans, sollte sich die BET-Oberfläche nur geringfügig ändern. Dies konnte durch die entsprechende experimentelle Messung bestätigt werden, die eine Abnahme von $740 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $640 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigt (Abbildung 4.51). Der Erhalt der Kristallinität und Porosität des Netzwerks machen die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte, postsynthetische Hydroborierung zu einem neuen Werkzeug zur Funktionalisierung von porösen Festkörpern. Aufgrund des größeren Porendurchmessers wurde auch das Tetracarbonsäure System $[Zn_2(TCPBBr_2)(BiPy-olefin)]$ bezüglich postsynthetischer Hydroborierung untersucht. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass in diesem MOF neben dem $BH_3 \cdot SME_2$ Komplex auch Catecholboran und 9-Borabicyclo(3.3.1)nonan (9-BBN) umgesetzt werden können. Letztere werden im TDC System durch den Größenausschluss (engl.: *size exclusion*) nicht in das Netzwerk eingebaut. Obwohl die SEM Bilder auf ein intaktes Netzwerk hinweisen, konnte dies mittels PXRD bzw. BET Messungen nicht bestätigt werden. Die Kristallinität der MOFs hat durch die Hydroborierung stark abgenommen und das resultierende Gerüst scheint beim Trocknen im Vakuum zu kollabieren, was zu einem Verlust der Porosität führt. Diese Resultate unterstreichen abermals die besondere Stabilität des TDC-MOFs.

Mögliche Anwendungen der eingeführten BH_2 -Gruppe sind vielseitig. Die ausgeprägte Elektrophilie ist nicht nur für einen Einsatz in der Katalyse, sondern auch für die Sorption von Gasen interessant. Die geträgerten Organylborane lassen sich auch für weitere postsynthetische Reaktionen nutzen. So können Borane nicht nur in Alkohole, sondern auch in Aldehyde, Amine und Halogenide überführt werden.^[184] Aufgrund der begrenzten

Porengröße des Triptycendicarbonsäuresystems und der geringen Stabilität des Tetra-carbonsäure MOFs wurden diese Reaktionen allerdings nicht weiter untersucht.

4.2.4.6 Thiol-en Click-Reaktion

Damit die Integrität der metallorganischen Netzwerke erhalten bleibt, werden für postsynthetische Modifizierungen möglichst milde Reaktionsbedingungen bevorzugt. Eine Klasse von Reaktionen, die von vielen funktionellen Gruppen toleriert werden, sind die sogenannten Click-Reaktionen. Viele der von K. Barry Sharpless *et. al.*^[185] im Jahre 2001 definierten Kriterien für Click-Reaktionen sind auch für erfolgreiche PSMs von Vorteil. So ist es nicht verwunderlich, dass die bekannteste Click-Reaktion, nämlich die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Huisgen-Cycloaddition von Aziden und Alkinen, zu den ersten postsynthetischen Reaktionen von MOFs zählt und bereits mehrfach angewandt wurde.^[108-113] Auch die Addition von Thiolen an C=C-Doppelbindungen, die in der Literatur auch als Thiol-en Reaktion bezeichnet wird, genügt den Kriterien der Click-Chemie. Obwohl diese Reaktion bereits zur Funktionalisierung von Oberflächen sowie in der Polymerchemie eingesetzt wurde,^[186] wird sie im Rahmen dieser Arbeit erstmals eingesetzt, um MOFs postsynthetisch zu modifizieren (Abbildung 4.52).

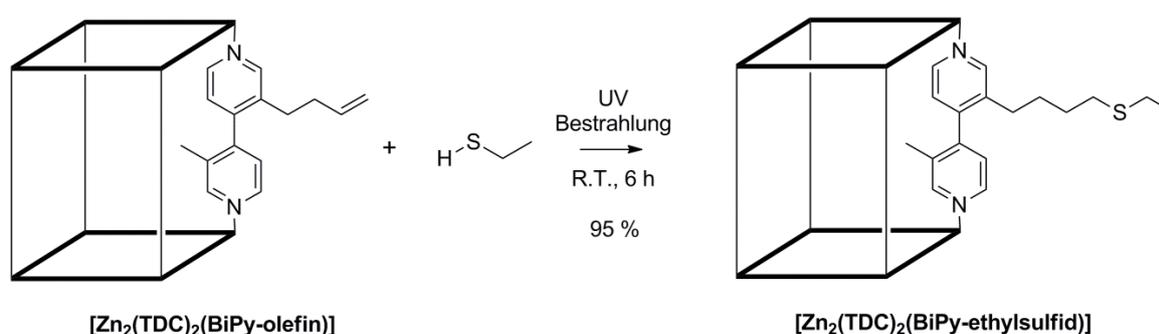


Abbildung 4.52: Photochemisch induzierte Thiol-en Click-Reaktion von Ethylmercaptan in dem $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ MOF System.

Im Gegensatz zu Boranen, die spontan mit C=C-Doppelbindungen reagieren, muss die Addition von Thiolen initiiert bzw. katalysiert werden.^[186] Dank der Initiierung der Thiol-en Reaktion durch UV-Licht, einem Mechanismus der seit 1970 bekannt ist,^[187] kann auf die Zugabe von Radikalstartern verzichtet werden. Die Diffusion der Radikalstarter in das Porensystem ist daher nicht notwendig, weshalb die photochemisch induzierte Thiol-en-

Click-Reaktion auch in mikroporösen Feststoffen mit sehr kleinen Porengrößen Anwendung finden kann. Durch die Bestrahlung von $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ und Ethylmercaptan mit UV-Licht konnte innerhalb weniger Stunden ein nahezu quantitativer Umsatz realisiert werden. Dieser wurde nach dem bereits beschriebenen Verfahren mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt und durch die Elementaranalyse anhand des Schwefelgehalts bestätigt (Abbildung 4.53). Die pulverdiffraktometrische und elektronenmikroskopische Analysen belegen, dass die Kristallinität des Netzwerks komplett erhalten bleibt. Die Abnahme der BET-Oberfläche auf $550 \text{ m}^2/\text{g}$ lässt sich durch den zusätzlichen sterischen Anspruch der Seitenkette erklären, zeigt aber auch, dass die Porosität grundsätzlich erhalten bleibt und das Netzwerk vollständig aktiviert werden kann (Abbildung 4.54).

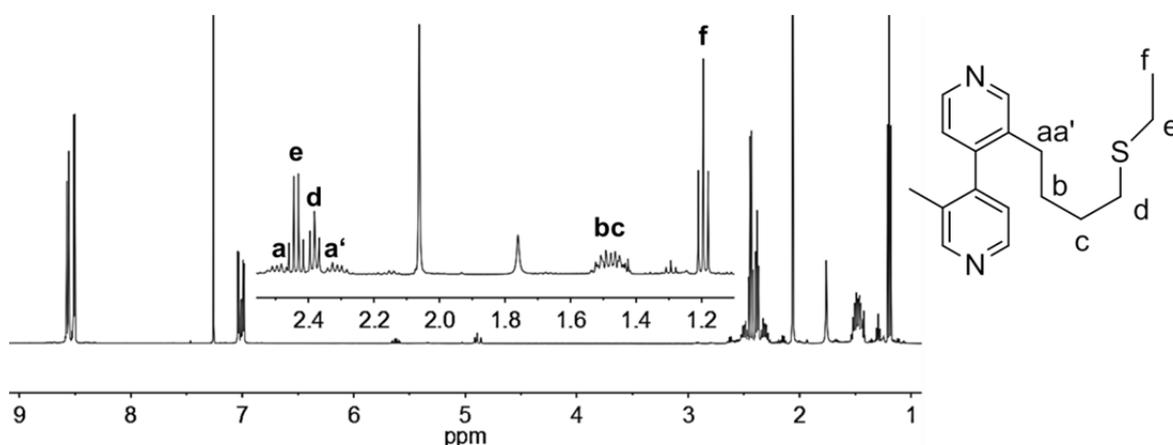


Abbildung 4.53: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in CDCl_3 des extrahierten Bipyridinlinkers nach postsynthetischer, Thiol-en Click-Reaktion mit Ethylmercaptan.

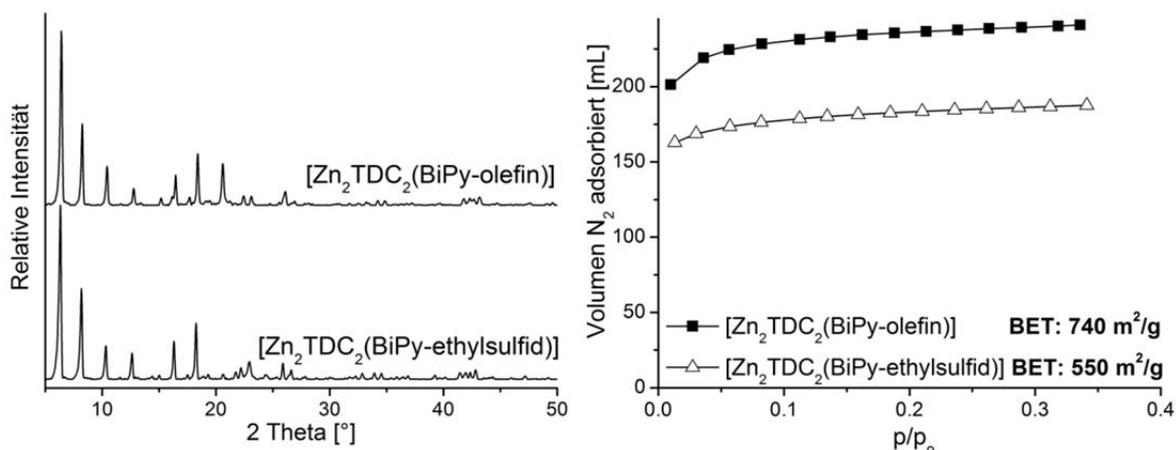


Abbildung 4.54: Links: Vergleich der PXRDs vor dem Thiol-en Click und nach der postsynthetischen Thiol-en Click-Reaktion mit Ethylmercaptan. Rechts: N_2 -Adsorptionsisotherme von $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ im Vergleich zu $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-ethylsulfid})]$ bei 77 K.

Die postsynthetische, photoinduzierte Thiol-en Click-Reaktion ermöglicht den Einbau freier, also nicht an Metallionen koordinierter, Sulfidgruppen in das Porengefüge von mikroporösen Materialien. Da Sulfide als Liganden dienen können, lassen sie sich nur schwer durch direkte Synthesemethoden in MOFs einführen, weshalb die Zahl solcher MOFs sehr begrenzt ist.^[115, 188, 189] Prinzipiell wären solche Netzwerke aber z.B. zur Abtrennung von Schwermetallen äußerst interessant.

4.2.4.7 Versuche zur postsynthetischen Ozonolyse, Hydrosilylierung und Hydrophosphinierung

Die Vielfalt an Reaktionen mit C=C-Doppelbindungen macht diese Funktionalität zu einem wichtigen *Precursor* in der organischen Synthese.^[182] Die vorangehenden Kapitel zeigen in besonderem Maße die Übertragbarkeit bekannter Reaktionen der organischen Chemie, die in der Regel in homogenen Systemen Anwendung finden, auf heterogene Reaktionsgemische. Dennoch gibt es Reaktionen, die entweder aufgrund des sterischen Anspruchs der Reagenzien oder der begrenzten Stabilität der MOFs zur postsynthetischen Umsetzung von MOFs weniger gut geeignet sind.

Die Addition von Silanen und Phosphanen an C=C-Doppelbindungen sind Reaktionen, die nicht spontan ablaufen, sondern Katalysatoren bzw. Initiatoren benötigen. Obwohl jeweils verschiedene Reaktionsbedingungen getestet wurden, die bereits in homogenen Systemen Anwendung fanden, gelang es weder die Hydrosilylierung noch die Hydrophosphinierung als postsynthetische Methode zu etablieren (Abbildung 4.55). Durch die begrenzte Porengröße und dem damit verbundenen Größenausschluss scheinen diese Reaktionen nur schwer auf die postsynthetische Modifizierung von MOFs übertragbar zu sein.

Neben den in den Kapiteln 4.2.4.3 und 4.2.4.4 besprochenen Oxidationsreaktionen ist auch die Ozonolyse eine wichtige Methode der präparativen Chemie. Trotz der ausgeprägten Reaktivität des Ozonmoleküls gilt die Ozonolyse aufgrund der niedrigen Reaktionstemperaturen von -78 °C und der Abwesenheit von Säuren und Basen als milde Oxidationsmethode.^[190] In Abhängigkeit der gewählten Aufarbeitungsmethode lassen sich C=C-Doppelbindungen über die Ozonolyse in Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren oder Alkohole überführen.^[191] Für die postsynthetische Modifizierung von MOFs wurden im

Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet. Hierfür wurde $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ in DCM dispergiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Ozon versetzt. Die Reaktionen wurden jeweils durch Zugabe von Dimethylsulfid abgebrochen (reduktive Aufarbeitung). Um eine Überoxidation zu vermeiden wurde einem der Reaktionsansätze der Redoxindikator *Sudan Red III* zugesetzt und die Reaktion unmittelbar nach dem Verschwinden der charakteristisch roten Farbe abgebrochen.^[192] Zwar blieben die MOF Kristalle unter diesen Bedingungen intakt (Nachweis durch PXDR und REM), eine Reaktion der Doppelbindung konnte allerdings nicht beobachtet werden. Die Entfärbung des Redoxindikators scheint schneller abzulaufen als die Diffusion der Ozonmoleküle in das Netzwerk, weshalb in den folgenden Versuchen auf die Zugabe des Initiators verzichtet wurde und so lange Ozon in die Reaktion eingeleitet wurde bis sich die charakteristische Blaufärbung von Ozon in DCM einstellte. Weder eine Verlängerung der Reaktionszeit noch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führten zur postsynthetischen Ozonolyse der C=C-Doppelbindung. Da die Stabilität der Zink *paddle wheel* MOFs unter diesen Reaktionsbedingungen nicht mehr gegeben ist, konnte diese Reaktion nicht erfolgreich angewandt werden.

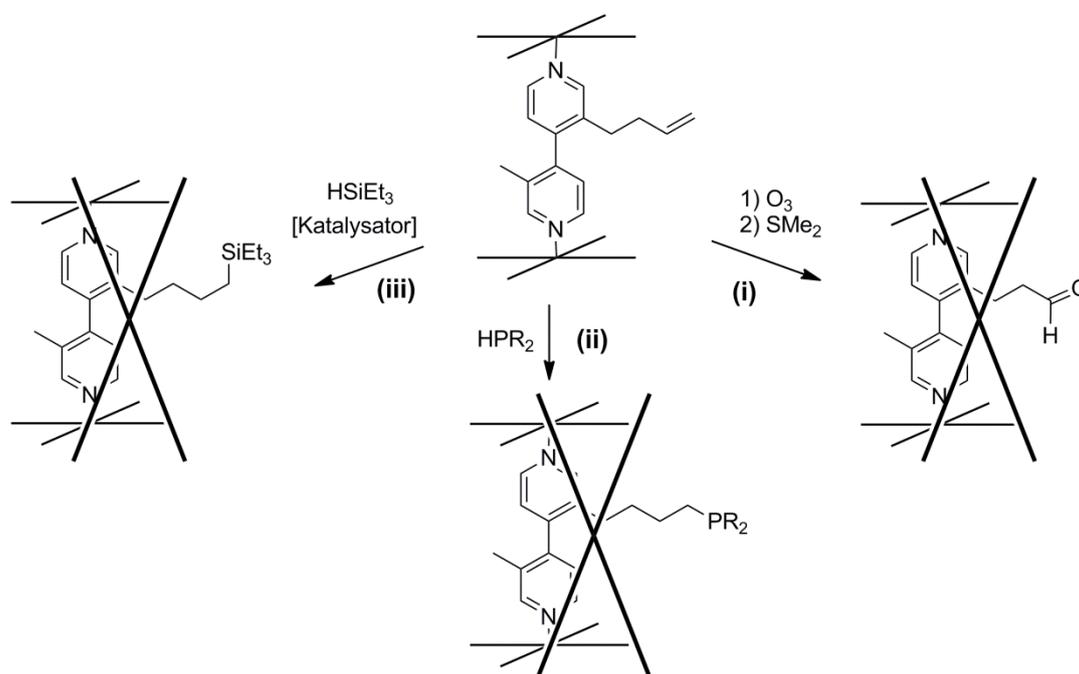


Abbildung 4.55: Versuche zur postsynthetischen Umsetzung der Olefin-funktionalisierten MOFs mittels Ozonolyse, Hydrophosphinierung und Hydrosilylierung. (i) DCM, $-78\text{ }^\circ\text{C}$. (ii) R = *iso*-Propyl oder Phenyl, getestete Reaktionsbedingungen: [UV]; [UV] + AIBN; AIBN, $80\text{ }^\circ\text{C}$; Mikrowelle. (iii) getestete Reaktionsbedingungen: [Karstedt-Kat.], Toluol, $80\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, DCM, r.t..

4.3 PSMs mit Terephthalat-basierten MOFs

4.3.1 Terephthalsäure basierte MOF Systeme

In den vorangehenden Kapiteln wurde die Entwicklung neuer postsynthetischer Reaktionen an Kohlenstoffdoppelbindungen beschrieben. Das Zink *pillared paddle wheel* MOF System [$\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})$], basierend auf Triptycendicarbonsäure und funktionalisierten 4,4'-Bipyridinen, hat sich dabei als zuverlässiges Testsystem herausgestellt. Weiterführenden Untersuchungen, hin zu möglichen Anwendungen, stand aber sowohl die begrenzte chemische Stabilität des Netzwerks als auch die aufwendige Darstellung der Edukte im Weg. Insbesondere die in Kapitel 4.2.4.3 entwickelte Einführung von Epoxidgruppen bietet synthetisches Potential, das in dem [$\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})$] System nicht genutzt werden konnte. Hierzu zählt beispielsweise die nukleophile Ringöffnung der Epoxide mit Aminen, einer Reaktion die für die Herstellung von CO_2 adsorbierenden Materialien besonders aussichtsreich ist. Im Folgenden sollten deshalb MOF Systeme untersucht werden, die auch in größerem Maßstab hergestellt werden können.

Zu den am besten untersuchten und vielseitigsten Systemen gehören die Terephthalat MOFs. In Abhängigkeit der verwendeten Metallquelle lassen sich aus Terephthalsäurelinkern (Benzol-1,4-dicarbonsäure: H_2BDC) verschiedene Netzwerke wie MOF-5 (Zink), UMCM-1 (Zink), MIL-53(Aluminium), MIL-101 (Chrom) und UiO-66 (Zirkonium) synthetisieren. Die strukturelle Vielfalt der BDC-basierten MOFs und die einfachere Herstellbarkeit der Liganden machen sie zu vielversprechenden Materialien für technische Anwendungen. Aufgrund des großen Porendurchmessers des UMCM-1 Systems (32 Å) und der außergewöhnlichen Stabilität der UiO-66 MOFs wurden diese im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt, um die in Kapitel 4.2.4 entwickelten PSMs auf technisch relevante MOFs zu übertragen und damit deren universelle Anwendbarkeit zu zeigen.

Das UMCM-1 (*University of Michigan Crystalline Material*) System wird aus Zinknitrat, Benzol-1,4-dicarbonsäure (H_2BDC) und 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol (H_3BTB) hergestellt. Als SBU dienen die bereits erwähnten Zn_4O -Cluster, die von zwei BDC und

vier BTB Liganden koordiniert werden. Jeweils neun Zn_4O -Cluster bilden Käfigbausteine, die sich hexagonal zu dem UMCM-1 Netzwerk anordnen und dadurch hexagonale Poren ausbilden (Abbildung 4.56).^[193] Durch die großen Öffnungen sollten auch postsynthetische Reaktionen möglich sein, die im $[Zn_2(TDC)_2(BiPy\text{-olefin})]$ MOF aus sterischen Gründen nicht realisierbar waren.

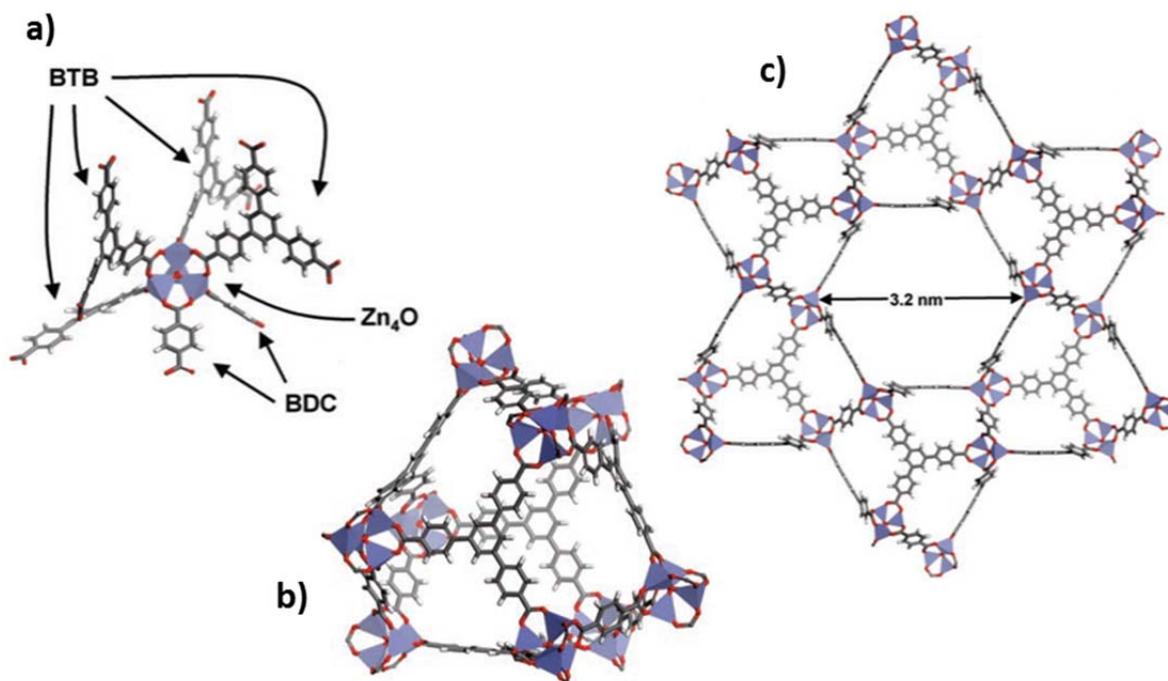


Abbildung 4.56: Struktur des UMCM-1 Systems, mit Zn (blaue Tetraeder), C (schwarz), O (rot), H (weiß): a) Zn_4O Cluster koordiniert durch zwei BDC und vier BTB Linker. b) Käfigbaustein aus sechs BDC, fünf BTB und neun Zn_4O Clustern. c) Blick entlang der c-Achse auf die hexagonale Mesopore.

Zirkonium basierte MOFs zählen, aufgrund dessen hoher Oxophilie, zu den stabilsten MOFs. Das entsprechende Netzwerk aus Zirkonium und Terephthalsäure ist unter dem Namen UiO-66 (UiO = *University of Oslo*) bekannt und wurde erstmals von Lillerud *et al.*^[194] beschrieben. UiO-66 wird in einer typischen Solvothermalreaktion aus $ZrCl_4$ und Terephthalsäure in DMF hergestellt und besitzt die Summenformel $Zr_6O_6(OH)_6(BDC)_6$. Als *secondary building units* dienen Zr(IV)-carboxylat Cluster, $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(CO_2)_{12}$, in denen sechs Zr(IV)-Ionen quadratisch antiprismatisch von jeweils acht Sauerstoffatomen koordiniert sind. Die SBUs, die über zwölf BDC Liganden mit den benachbarten SBUs verbunden sind, bilden schließlich eine kubisch dichteste Packung aus oktaedrischen und tetraedrischen Käfigen, die über 6 Å große Fenster verbunden sind. Da die μ_3-OH Gruppen in der SBU nur schwach gebunden sind, können die SBUs reversibel

dehydratisiert werden. Die dadurch entstehenden SBUs der Formel $Zr_6(\mu_3-O)_6(CO_2)_{12}$ besitzen somit freie Koordinationsstellen (Abbildung 4.57).^[195]

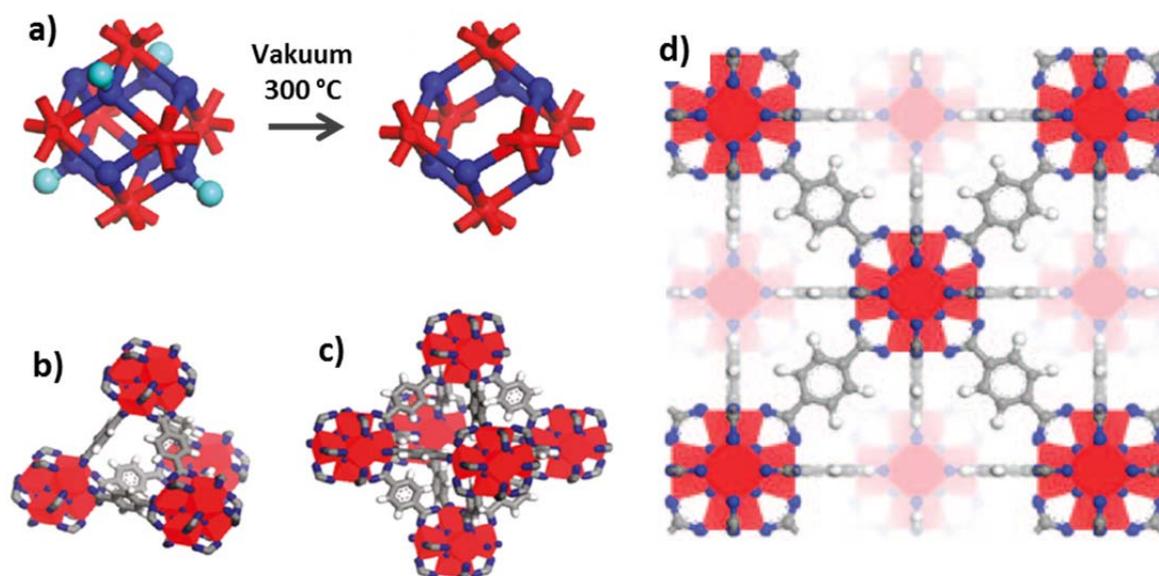


Abbildung 4.57: Aufbau von UiO-66: a) Struktur der SBU und Umwandlung der hydratisierten in die dehydratisierte Form, b) tetraedrischer Käfig, c) oktaedrischer Käfig d) kubisch dichteste Packung im UiO-66; mit Zr (rot), O (blau), C (grau) und H (hellblau bzw. weis).^[194, 196]

4.3.2 Synthese von Allyl-Terephthalsäure Linkern

Während im Falle des $[Zn_2(TDC)_2(BiPy\text{-olefin})]$ MOFs zwei nicht kommerziell erhältliche Linker eingesetzt werden, die über insgesamt sieben Stufen (fünf für Triptycendicarbonsäure und zwei für 3-(But-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin) hergestellt werden müssen, konnte für die bis dato nicht literaturbekannte 2-Allylterephthalsäure eine effiziente, dreistufige Synthese entwickelt werden. Als Ausgangsverbindung dient 2-Bromterephthalsäure, die kommerziell zugänglich ist, in größeren Mengen aber auch günstig aus 2-Brom-*para*-Xylol über eine Oxidation mit Kaliumpermanganat synthetisiert werden kann. Nach dem Schützen der Carbonsäuregruppen als Methylester wird die Allylgruppe über eine Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) katalysierte Stille-Kupplung eingeführt. Bei der anschließenden, alkalischen Spaltung des Methylesters ist zu beachten, dass auf ein Erhitzen des Reaktionsgemisches verzichtet werden muss.

Versuche zur Steigerung der Löslichkeit des Edukts und zur Beschleunigung der Esterspaltung durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur verursachten eine Isomerisierung der Allylseitengruppe. Das dadurch erhaltene Gemisch aus 2-Allylterephthalsäure und (*E*)-2-(Prop-1-enyl)terephthalsäure (Verhältnis: 3 : 1) ist für die Analyse nachfolgender PSMs ungeeignet. Um auch ohne Erhitzen des Reaktionsgemisches hohe Umsätze erzielen zu können, wurde ein Gemisch aus Natronlauge, Methanol und Tetrahydrofuran verwendet, in dem sowohl Edukt als auch Produkt in Lösung gehalten werden kann. Nach derselben Synthesestrategie lässt sich aus 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol auch der zweifach funktionalisierte, ebenfalls nicht literaturbekannte 2,5-Diallylterephthalsäurelinker gewinnen (Abbildung 4.58).

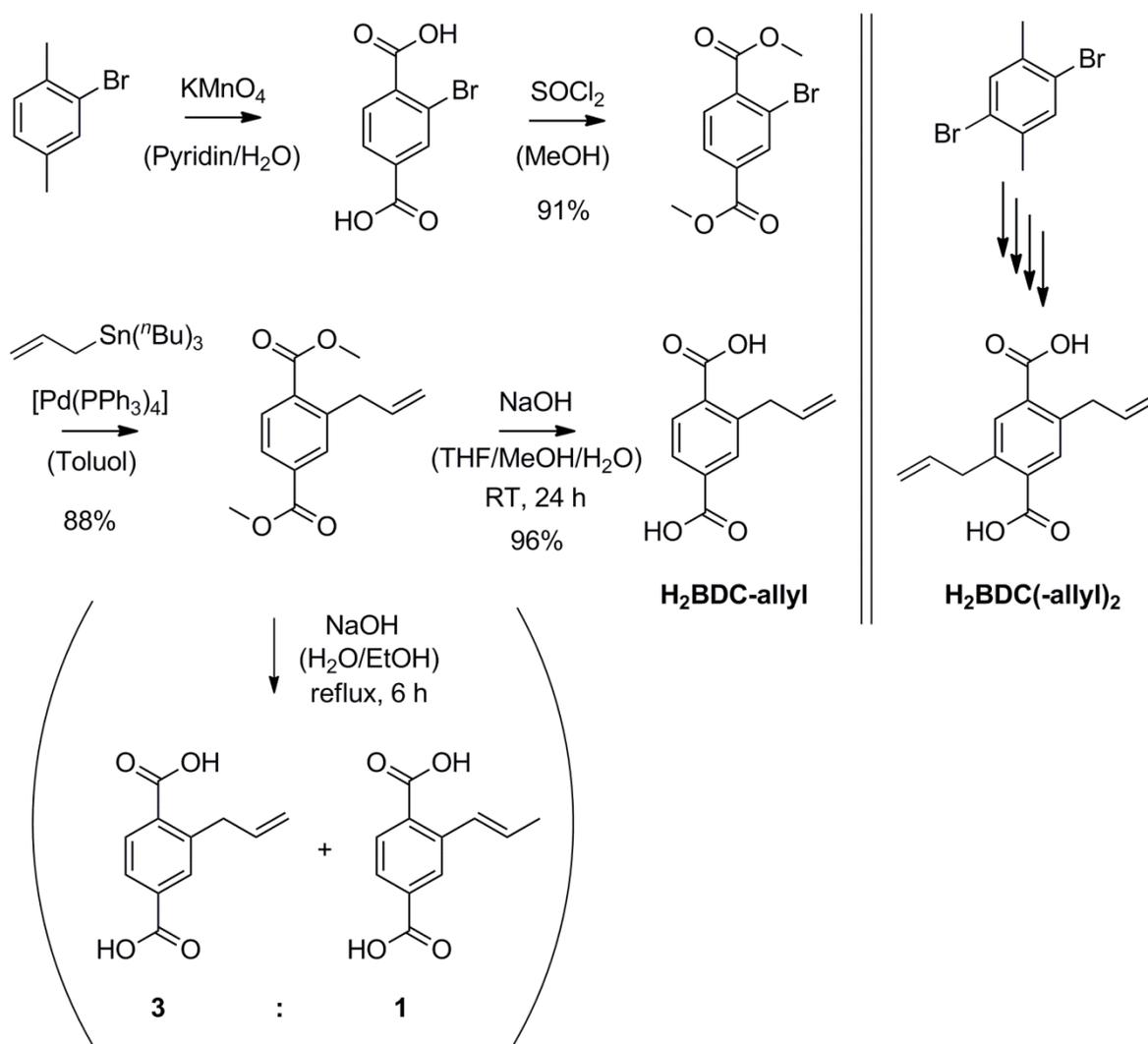


Abbildung 4.58: Synthese von 2-Allylterephthalsäure und 2,5-Diallylterephthalsäure.

4.3.3 MOF Synthese und Charakterisierung

UMCM-1-allyl MOF [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC-allyl})(\text{BTB})_{4/3}$]

Die Kombination des relativ kurzen, funktionalisierten BDC-allyl Linkers mit dem großen H_3BTB Linker ermöglicht die Synthese eines Netzwerkes mit Porendurchmessern von bis zu 32 Å. Dadurch sollte das UMCM-1 MOF auch postsynthetische Modifikationen erlauben, die sterisch anspruchsvollere Reagenzien benötigen. Da die beiden Carboxylatlinker mit Zinknitrat auch eigenständige MOF Systeme aufbauen können (MOF-177, MOF-2, MOF-5), musste zunächst das Verhältnis zwischen den eingesetzten Liganden optimiert werden (Abbildung 4.59). Das beste Ergebnis konnte bei einem Verhältnis von BDC : BTB = 2,7 : 1 erreicht werden, das stark von der Stöchiometrie im UMCM-1 System abweicht (BDC : BTB = 1 : 1,3). Es unterscheidet sich auch deutlich von dem in der Literatur genannten Verhältnis zur Synthese des nicht funktionalisierten UMCM-1 (BDC : BTB = 1,25 : 1). Durch die Allylseitengruppe wird die Tendenz zum Einbau in das UMCM-1 Gerüst herabgesetzt. Daher muss ein deutlicher Überschuss der Allylterephthalatsäure zugegeben werden, um die Bildung von MOF-177 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$) unterdrücken zu können.

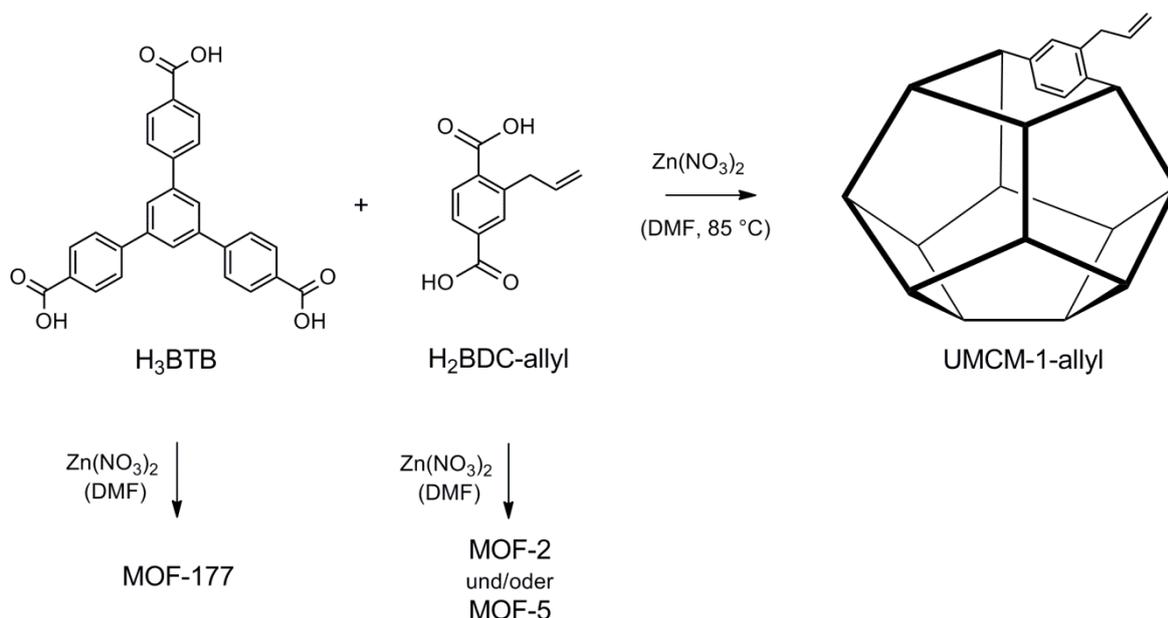


Abbildung 4.59: Synthese des allyl-funktionalisierten UMCM-1 MOFs mit den Nebenreaktionen zu den MOF-177, MOF-2 und MOF-5 analogen Phasen.

Die elektronenmikroskopische und pulverdiffraktometrische Untersuchung zeigt aber, dass durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen das gewünschte UMCM-1-allyl System als reine Kristallphase erhalten werden kann. Die hexagonale Anordnung der Käfigbausteine, die im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde, spiegelt sich auch in der Kristallmorphologie des UMCM-1-allyl MOFs wider. Dieser bildet hexagonale, nadelförmige Kristalle, die sich in ihrer Form deutlich von den als Nebenprodukt auftretenden, blockförmigen Kristallphasen unterscheiden.^[193] Den endgültigen Beweis liefert die gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell ermittelten Pulverdiffraktogramm von UMCM-1-allyl und dem simulierten PXRD des nicht funktionalisierten UMCM-1.

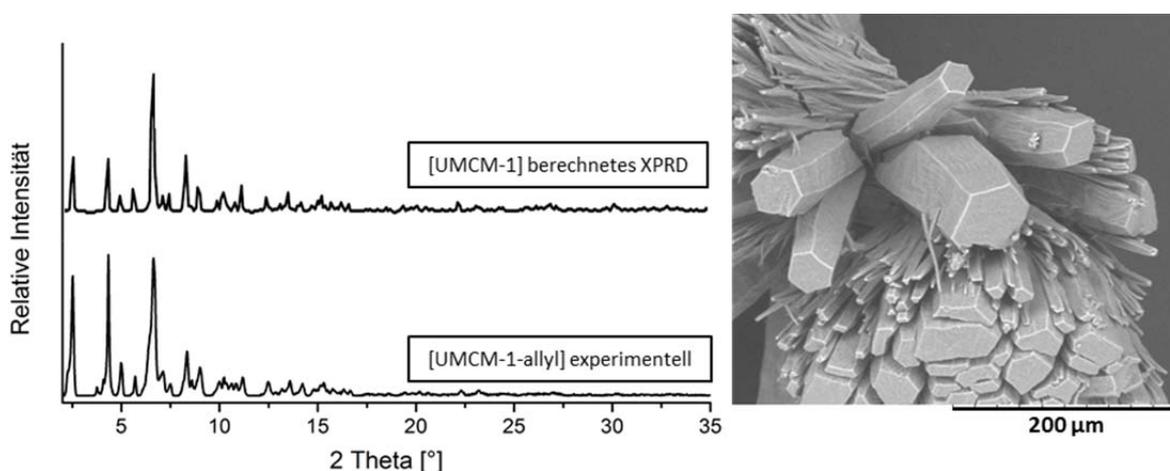


Abbildung 4.60: Links: Simuliertes PXRD nach Matzger *et. al.*^[193] im Vergleich zu dem experimentell ermittelten PXRD für [UMCM-1-allyl]. Rechts: Elektronenmikroskopische Aufnahme von [UMCM-1-allyl].

Obwohl der UMCM-1-allyl MOF in Form einer reinen Kristallphase erhalten wurde, ist es nicht gelungen das Netzwerk zu aktivieren und die zu erwartenden Oberflächenwerte von mehreren tausend Quadratmeter pro Gramm zu erreichen. BET-Oberflächen von unter 100 m^2/g zeigen, dass die Poren nach dem Trocknen im Vakuum nicht mehr zugänglich sind. Für die geringen Oberflächenwerte kann ein Kollabieren der Gerüststruktur beim Evakuieren, aber auch Ablagerungen von amorphen Zinkterephthalaten im Porenraum des MOFs verantwortlich sein. Da für die Herstellung der UMCM-1 Phase ein hoher Überschuss der Terephthalatkomponente notwendig ist, lassen sich Ablagerungen nur schwer verhindern. Erste Versuche zur postsynthetischen Hydroborierung und Epoxidierung zeigten zwar einen quantitativen Umsatz der Doppelbindung. Der Verlust

der Kristallinität ermittelt durch PXRD und Spuren der MOF Linker in der Reaktionslösung deuten aber auf eine Zersetzung des Netzwerks hin. Obwohl sie wegen ihrer hohen Porosität interessante Systeme darstellen, lässt sich das Potential des UMCM-1 Systems aufgrund der begrenzten Stabilität der Zn_4O Einheit kaum für postsynthetische Modifikationen nutzen. Im Folgenden wurde deshalb die Priorität bei der Suche nach geeigneten MOF Systemen von der Porosität auf die Stabilität der Netzwerke verlegt.

UiO-66-allyl MOF [$Zr_6O_4(OH)_4(BDC\text{-allyl})_6$]

Im Gegensatz zu den Zink-Carboxylat-basierten MOF Systemen ist die strukturelle Vielfalt der Zirkoniumcarboxylat MOFs sehr begrenzt. Dadurch sollte die Problematik der Bildung unerwünschter Kristallphasen vermeidbar sein und eine hohe Reproduzierbarkeit garantiert werden. Dennoch war es zunächst nicht möglich das UiO-66 System über literaturbekannte Synthesevorschriften herzustellen.^[150, 194] Erst durch die Zugabe einer stöchiometrischen Menge an Wasser konnte [UiO-66], [UiO-66-allyl] und [UiO-66-diallyl] synthetisiert werden (Abbildung 4.61).

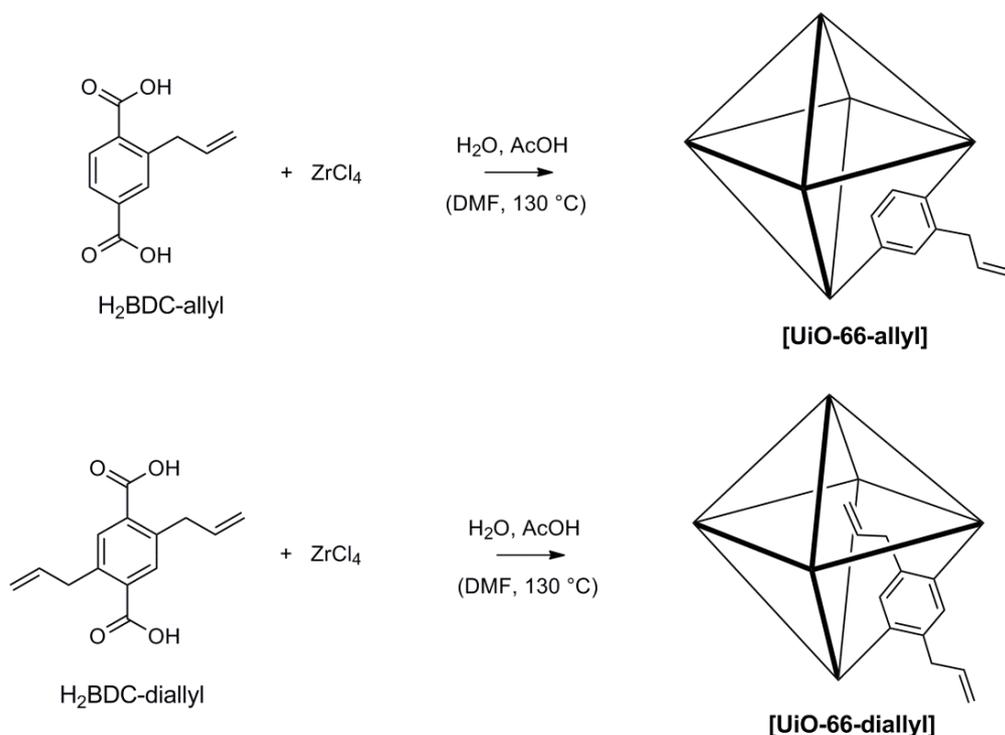


Abbildung 4.61: Synthese von [UiO-66-allyl] und [UiO-66-diallyl].

Vermutlich gelingt die Synthese nach den publizierten Vorschriften nur unter Verwendung von relativ feuchtem DMF. Um eine gleichbleibende MOF Qualität garantieren zu können, ist die Zugabe von Wasser allerdings unerlässlich. Da die UiO-66 MOFs in Form eines nanokristallinen Feststoffes entstehen, wurde zur Charakterisierung Pulverdiffraktometrie angewandt. Der Vergleich mit einem aus Kristalldaten berechneten PXRD zeigt eindeutig, dass auch die bis dato unbekannten Linker 2-Allylterephthalsäure (BDC-allyl) und 2,5-Diallylterephthalsäure (BDC-diallyl) in das UiO-66 System überführt werden können (Abbildung 4.62).

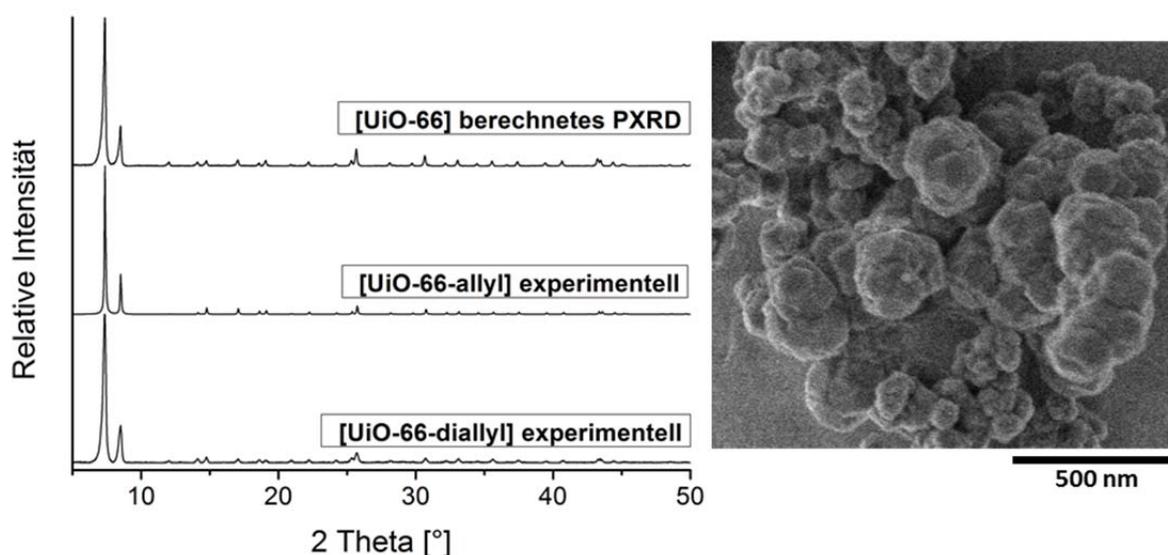


Abbildung 4.62: Links: Aus Kristalldaten berechnetes PXRD des nicht funktionalisierten UiO-66 MOFs im Vergleich zu den experimentell ermittelten PXRDs für [UiO-66-allyl] und [UiO-66-diallyl]. Rechts: Elektronenmikroskopische Aufnahme von [UiO-66-allyl].

Für postsynthetische Umsetzungen ist, neben der Stabilität, eine ausreichende Porosität der Netzwerke unerlässlich. Deshalb wurden zunächst die BET-Oberflächen der verschiedenen UiO-66 Systeme bestimmt. Dabei zeigte sich allerdings, dass die in der Literatur genannten Werte von etwa $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ nicht annähernd erreicht werden können.^[150, 197] Zu einem vergleichbaren Ergebnis kamen auch Behrens *et. al.*^[2] und entwickelten deshalb durch Zugabe von Essig- bzw. Benzoesäure eine optimierte Synthese für Zirkonium-Carboxylat MOFs. Durch die Zugabe von Säuren, die in diesem Zusammenhang auch als Modulatoren bezeichnet werden, wird die Kristallisationsgeschwindigkeit herabgesetzt, wodurch Fehlstellen vermieden werden können und somit eine verbesserte Zugänglichkeit des Porensystems erreicht wird. Inspiriert von dieser

Arbeit, wurde die BET-Oberfläche von [UiO-66] in Abhängigkeit der Säurekonzentration in der Reaktionslösung ermittelt. Diese Optimierung führte zu einer Steigerung der BET-Oberfläche von 711 m²/g auf 1189 m²/g. Die maximale BET-Oberfläche wird durch die Zugabe von 10 Vol.-% Essigsäure zur Reaktionslösung erreicht, wodurch die in der Literatur genannten Werte sogar leicht übertroffen werden konnten. Auch im Falle des Allyl-funktionalisierten UiO-66 MOFs konnte die BET-Oberfläche mehr als verdoppelt werden. Zwar sind die BET-Werte für [UiO-66-allyl] (736 m²/g) und [UiO-66-diallyl] (462 m²/g) deutlich niedriger als für den nicht funktionalisierten MOF, eine solche Abnahme ist aufgrund des sterischen Anspruchs der Seitengruppen aber zu erwarten (Abbildung 4.63). Permanente Porosität, gute Reproduzierbarkeit sowie chemische und thermische Stabilität machen die Allyl-funktionalisierten UiO-66 MOFs zu einem vielversprechenden System für postsynthetische Modifikationen, die in nachfolgendem Kapitel eingehend untersucht werden.

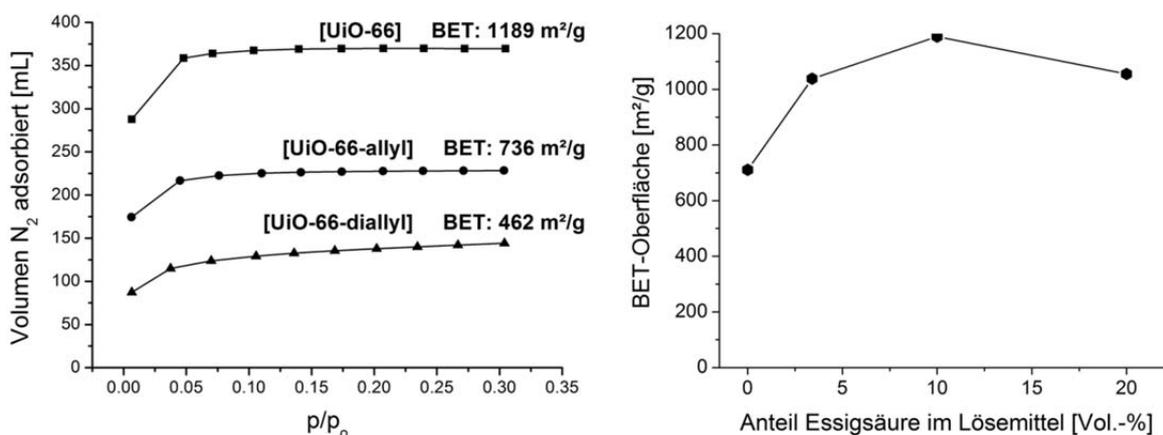


Abbildung 4.63: Links: N₂-Adsorptionsisothermen mit den zugehörigen BET-Oberflächen von [UiO-66], [UiO-66-allyl] und [UiO-66-diallyl]. Rechts: BET-Oberflächen für UiO-66 in Abhängigkeit des Anteils an Essigsäure im Lösemittelgemisch der MOF Synthese.

4.3.4 Postsynthetische Reaktionen an [UiO-66-allyl]

Nachdem die Porosität des [UiO-66-allyl] MOFs optimiert werden konnte, sollten die neu entwickelten, postsynthetischen Reaktionen auch auf das Zirkonium-Terephthalat System angewandt werden. Die Reaktionsbedingungen orientieren sich dabei an den in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Synthesen. Während sich [UiO-66-allyl] durch die photoinduzierte Thiol-en Reaktion mit Ethylmercaptan und der Hydroborierung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ zu über 85 % umsetzen lässt, erreichen die postsynthetische Addition von Brom und die Epoxidierung mit Dimethyldioxiran nahezu quantitative Umsätze. Ermöglicht werden die hohen Ausbeuten durch die Porosität des Netzwerkes, die die effiziente Diffusion der Reagenzien in den Porenraum garantieren. Die postsynthetische Modifizierung der [UiO-66-allyl] MOFs, die ohne Zugabe von Essigsäure hergestellt wurden und geringere BET-Oberflächen aufweisen, lieferten daher lediglich Ausbeuten von unter 50 %. Leider führt diese Limitierung dazu, dass auch der zweifach funktionalisierte MOF [UiO-66-diallyl] nicht für postsynthetische Modifizierungen geeignet ist. Die Seitengruppen verhindern die Diffusion der Reagenzien in das Innere der MOF Kristalle.

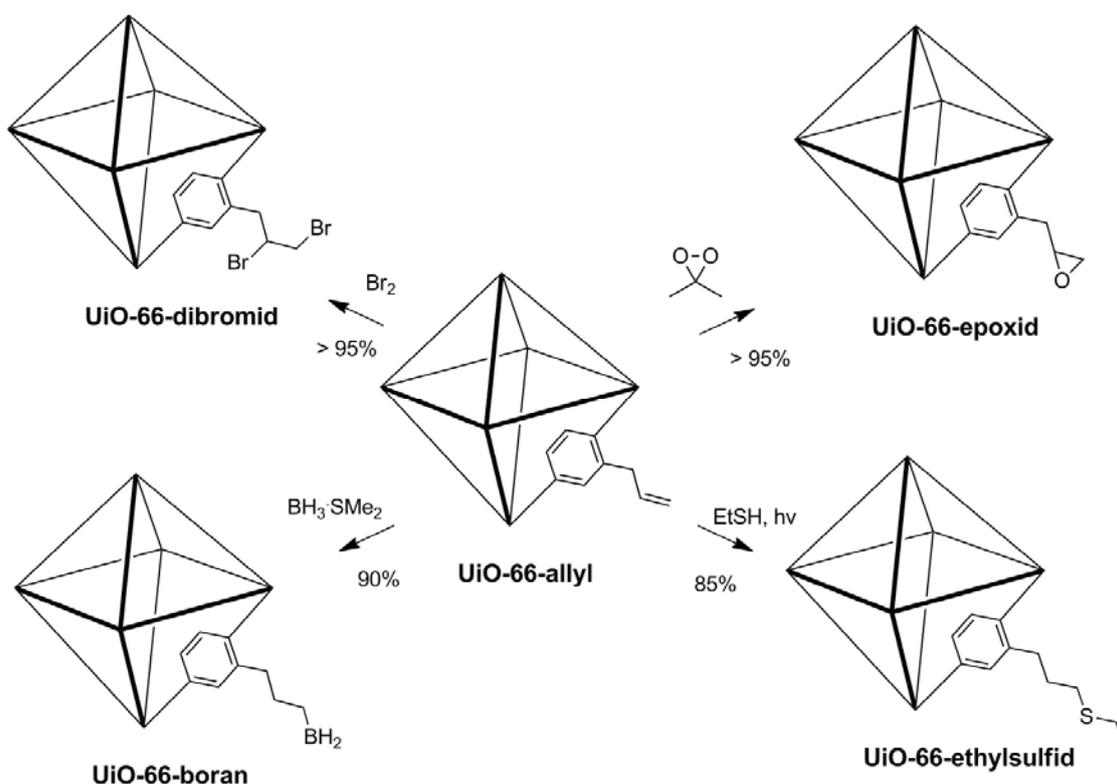


Abbildung 4.64: Postsynthetische Reaktionen mit [UiO-66-allyl].

Die chemische Stabilität der UiO-66 MOFs ist zwar für postsynthetische Umsetzungen nützlich, sie erschwert aber die Charakterisierung der funktionalisierten Netzwerke. Wie schon zuvor, bei der postsynthetischen Modifizierung der Triptycendicarboxylat-Bipyridin-MOFs (Kapitel 4.2.4), sollten die funktionalisierten MOFs mittels Pulverdiffraktometrie, BET-Messungen und NMR Spektroskopie untersucht werden. Wegen der hohen Stabilität der Zirkonium MOFs wurde von Cohen *et. al.* ein Aufschluss mit Flusssäure entwickelt, um die funktionellen Gruppen über $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektroskopie nachweisen und die Ausbeute der postsynthetischen Reaktionen bestimmen zu können.^[150] Diese Methode wurde zunächst auch im Rahmen dieser Arbeit angewandt, wobei sich allerdings herausstellte, dass der Aufschluss mit Flusssäure zu Nebenreaktionen führte, die eine Charakterisierung der funktionalisierten Linker erschweren. So entstehen bei der Zersetzung von [UiO-66-epoxid] und [UiO-66-dibromid] zyklische Ester und weitere, nicht zu charakterisierende Nebenprodukte. Da die Flusssäure nicht in Form eines deuterierten Lösemittels erhältlich ist, werden darüber hinaus weite Bereiche der Spektren durch das Wassersignal überdeckt. Um besser analysierbare NMRs erhalten zu können, wurde eine neue Aufschlussmethode zur NMR-spektroskopischen Untersuchung von Zirkonium MOFs entwickelt. Die Zirkonium MOFs werden hierfür im Ultraschallbad mit deuterierter Natronlauge (NaOD in D_2O) aufgeschlossen. Die Dibromid- bzw. Epoxid-funktionalisierten Terephthalsäure Linker lassen sich durch diesen Aufschluss indirekt, in Form der 1,2-Dihydroxylseitengruppe, nachweisen. Da aber sonst keine Nebenprodukte entstehen und das Restprotonensignal des Wassers wesentlich geringer ist als bei der literaturbekannten Methode, sind die Reaktionsumsätze dennoch bestimmbar. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Folgereaktionen bei der Zersetzung von [UiO-66-epoxid] und [UiO-66-dibromid] und die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der mit NaOD aufgeschlossenen, funktionalisierten MOFs (siehe Abbildung 4.65 und Abbildung 4.66). Im Falle der Hydroborierung ist zu erwähnen, dass die Linker nach dem alkalischen Aufschluss in Form eines Gemisches aus Boronsäure und Alkohol vorliegen. Die Substanzen lassen sich aber eindeutig anhand der charakteristischen chemischen Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum unterscheiden.

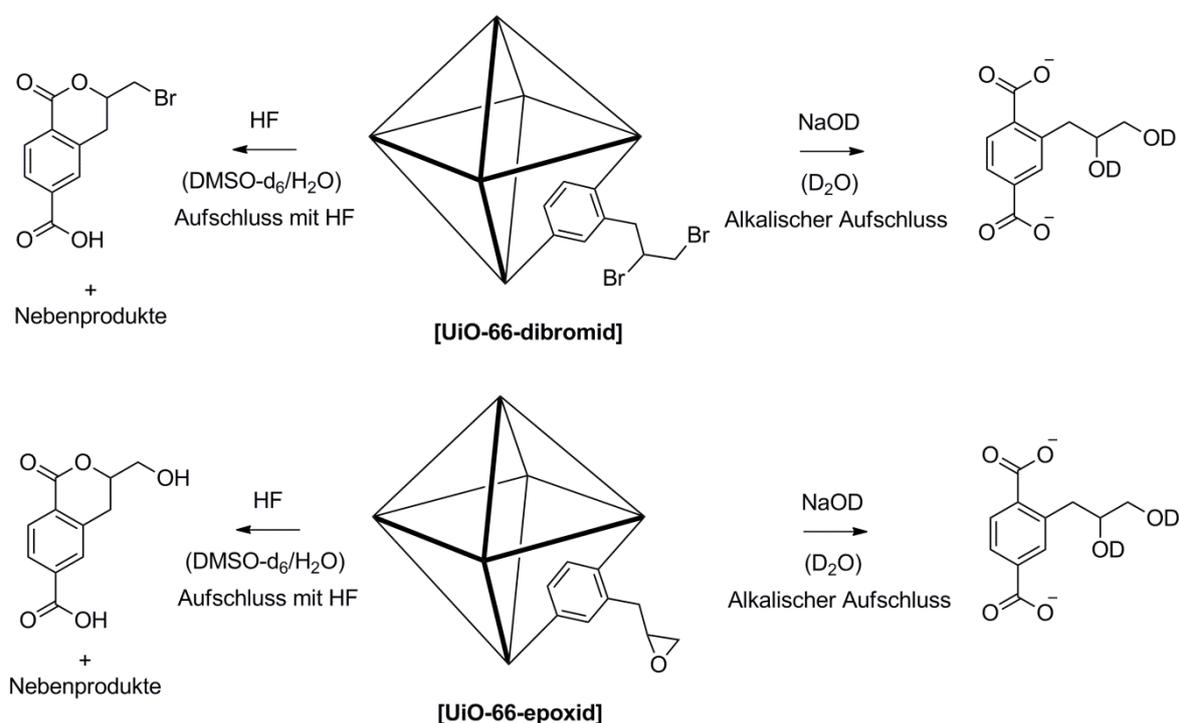


Abbildung 4.65: Folgereaktionen während dem Aufschluss von [UiO-66-dibromid] und [UiO-66-epoxid] mittels Flusssäure bzw. deuterierter Natronlauge für die NMR spektroskopische Analyse.

Der Einbau der schweren Heteroatome wie Brom und Schwefel in das MOF Gerüst kann mittels EDX Messungen überprüft werden. Da die Ordnungszahl von Bor zu niedrig ist, um über EDX nachgewiesen werden zu können, wurde [UiO-66-boran] mit ¹¹B-Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Zuordnung des erhaltenen Signals bei 2,4 ppm ist aufgrund mangelnder Vergleichsspektren nicht einfach. Da aufgrund der chemischen Verschiebung sowohl Rückstände des Edukts BH₃ · SMe₂ (-19,4 ppm)^[198] als auch eine Oxidation zur entsprechenden Boronsäure (Butylboronsäure: 33,34 ppm)^[199] auszuschließen ist, kann das gemessene Signal mit hoher Wahrscheinlichkeit der Alkylboran-Seitengruppe zugeordnet werden.

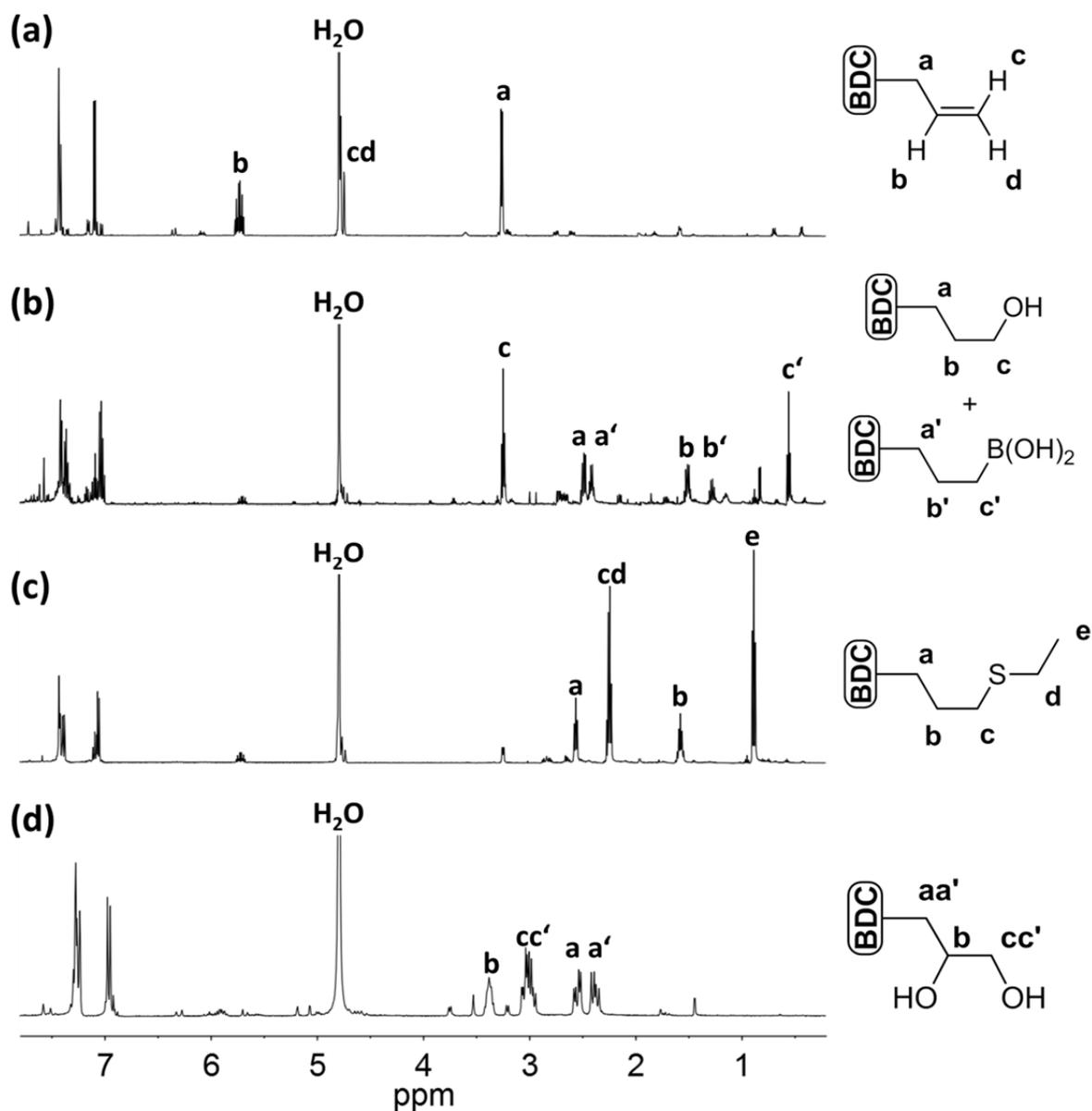


Abbildung 4.66: $^1\text{H-NMR}$ Spektren nach dem alkalischen Aufschluss der MOFs mit NaOD in D_2O : (a) [UiO-66-allyl], (b) [UiO-66-boran], (c) [UiO-66-ethylsulfid] und (d) [UiO-66-epoxid] bzw. [UiO-66-dibromid].

In Kapitel 4.1.2.1 wurde bereits die Bedeutung der Ethanolamine zur Absorption von CO_2 beschrieben. Indes ist der Einbau solcher Seitengruppen in MOFs durch die Beeinträchtigung der Kristallisationsprozesse über präsynthetische Methoden kaum realisierbar. Die technisch angewandten Ethanolamine (Mono-, Di- und Triethanolamin) werden in der Regel aus Ammoniak und Ethylenoxid hergestellt. Dank der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, postsynthetischen Epoxidierung steht diese Syntheseroute nun

prinzipiell auch zum Aufbau von Ethanolaminingruppen in MOFs zur Verfügung. Die Zink *paddle wheel* MOFs weisen für eine solche Funktionalisierung allerdings eine zu geringe chemische Stabilität auf. Über das UiO-66 System ist hingegen bekannt, dass es in begrenztem Umfang sowohl Säuren als auch Basen standhalten kann. Tatsächlich ist es gelungen einen Teil der Epoxidgruppen über einen nukleophilen Angriff mit reinem Ammoniak zu öffnen, um so die gewünschten Ethanolaminingruppen zu erhalten. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen konnte ein Umsatz von 45 % erreicht werden (Abbildung 4.67). Da die Stabilität des Netzwerks, wie wir im Laufe dieses Kapitels erkennen werden, unter diesen Bedingungen bereits an seine Grenzen stößt, ist eine weitere Steigerung der Umsätze, ohne Verlust der Kristallinität, nicht gelungen.

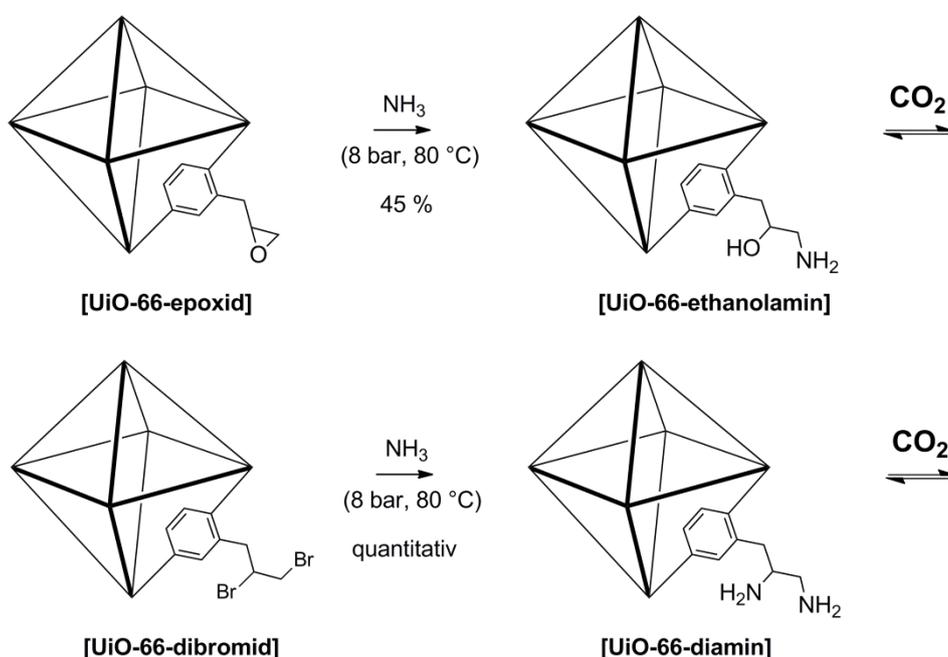


Abbildung 4.67: Postsynthetische Ringöffnung von [UiO-66-epoxid] und [UiO-66-dibromid] mit Ammoniak zu von [UiO-66-ethanolamin] bzw. [UiO-66-diamin].

Neben den Ethanolaminen zeigen auch Diamine eine hohe Affinität zu Kohlendioxid. Letztere finden darüber hinaus auch als Chelatliganden in der Komplexchemie Anwendung und sind daher äußerst interessante Gruppen zur Funktionalisierung von porösen Materialien. Großtechnisch wird Ethylendiamin über eine nukleophile Substitution mit Ammoniak aus 1,2-Dichlorethan synthetisiert. Da im Rahmen dieser Arbeit bereits erfolgreich 1,2-Dibromid-Seitengruppen in das UiO-66 System eingebaut werden konnten (UiO-66-dibromid) und das Netzwerk eine gewisse Stabilität gegenüber Ammoniak

aufweist, sollte auch eine postsynthetische Einführung der 1,2-Diamino-Funktionalität möglich sein. Wie nachfolgende NMR-Analytik verdeutlicht, ist dies auch tatsächlich in quantitativer Ausbeute gelungen (Abbildung 4.67).

Die über postsynthetische Reaktionen mit Ammoniak hergestellten Terephthalsäurelinker wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie charakterisiert. Wie bereits erwähnt, liegen die Linker der beiden Edukte ([UiO-66-epoxid] und [UiO-66-dibromid]), im Anschluss an den alkalischen Aufschluss mit deuterierter Natronlauge, in Form des 1,2-Diol-funktionalisierten Linkers vor. Die chemischen Verschiebungen der mit Aminogruppen funktionalisierten Seitengruppen unterscheiden sich aber deutlich von den Signalen des Eduktes, so dass die erfolgreiche Umsetzung mit Ammoniak bewiesen und die entsprechenden Reaktionsausbeuten eindeutig bestimmt werden können (Abbildung 4.68).

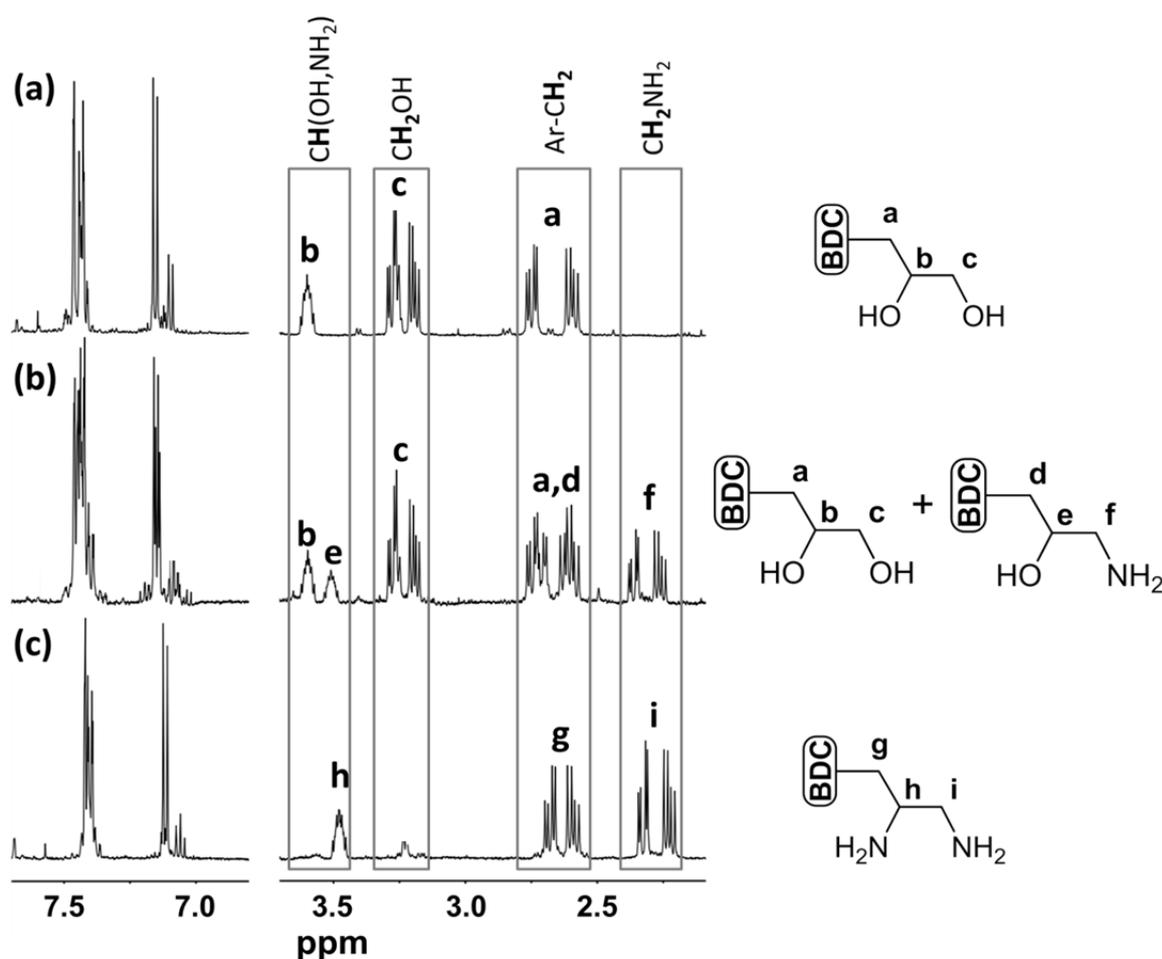


Abbildung 4.68: $^1\text{H-NMR}$ Spektren nach dem alkalischen Aufschluss der MOFs mit NaOD in D_2O : (a) [UiO-66-epoxid] bzw. [UiO-66-dibromid], (b) [UiO-66-ethanolamin], (c) [UiO-66-diamin].

Für mögliche Anwendungen der funktionalisierten MOFs ist entscheidend, dass die Struktur des Netzwerkes während der postsynthetischen Umsetzung erhalten bleibt. Im Falle der Hydroborierung, der Thiol-en Click-Reaktion und der Epoxidierung kann dies zweifelsfrei mittels Pulverdiffraktometrie gezeigt werden. Die Position und Schärfe der Reflexe, sowie das Signal-Rausch Verhältnis der entsprechenden PXRDs ändert sich nicht, was für den vollständigen Erhalt der Kristallinität spricht (Abbildung 4.69). Aufgrund des zusätzlichen Platzanspruches der eingeführten funktionellen Gruppen liefern die Stickstoffadsorptionen der Produkte geringere BET-Oberflächen als das Edukt ([UiO-66-boran]: 384 m²/g, [UiO-66-epoxid]: 617 m²/g, [UiO-66-ethylsulfid]: 60 m²/g). Besonders ausgeprägt ist die Abnahme nach der Thiol-en Reaktion. Durch die langen Seitengruppen werden die Poren des Netzwerkes soweit eingeeengt, dass die Aktivierung des MOFs deutlich erschwert wird. Probleme bei der Aktivierung von metallorganischen Netzwerken sind in der Literatur sehr wohl bekannt und können häufig nur durch technisch aufwendige Verfahren, wie der Extraktion mit überkritischem CO₂, überwunden werden.^[200-202] Entsprechende Anlagen standen im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht zur Verfügung.

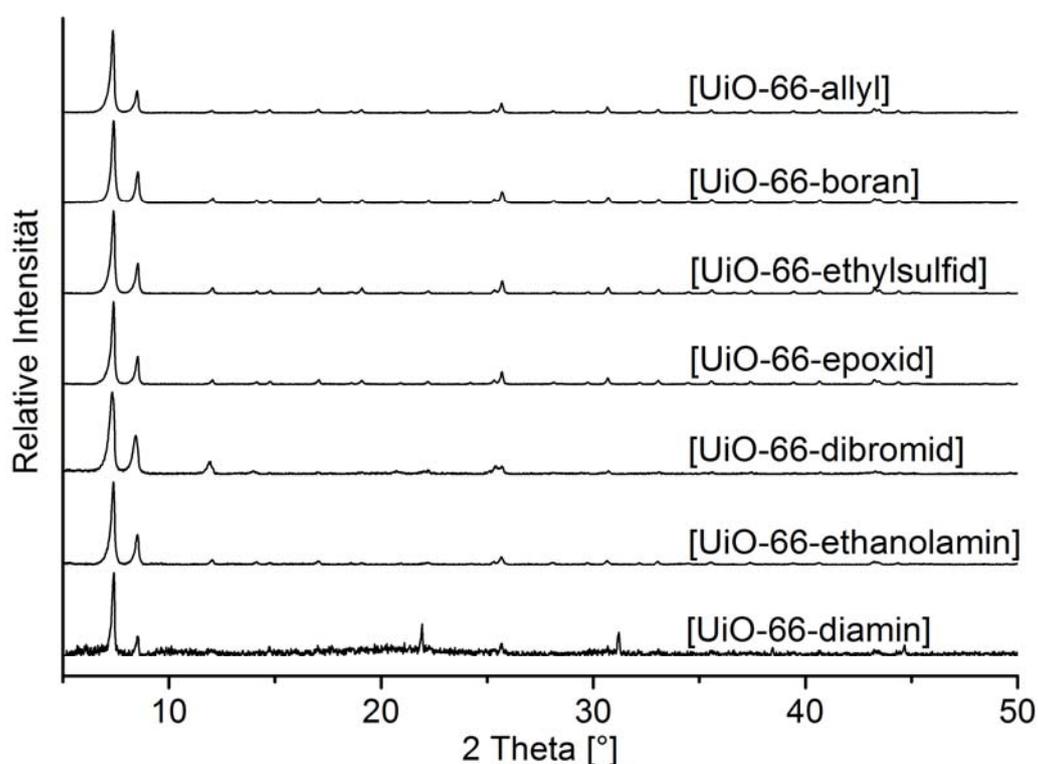


Abbildung 4.69: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von [UiO-66-allyl] mit den MOFs nach der postsynthetischen Modifizierung.

Laut Pulverdiffraktometrie scheint die Kristallinität der MOFs auch nach der Addition von Brom und der Epoxidöffnung mit Ammoniak erhalten zu bleiben. Die N_2 -Adsorptionsmessungen liefern allerdings keine auswertbaren Isothermen, um die BET-Oberfläche berechnen zu können. Die Umsetzung von [UiO-66-dibromid] mit Ammoniak zum entsprechenden 1,2-diamino-funktionalisierten MOF führt zu einer deutlichen Abnahme der Kristallinität, was an der Verminderung des Signal-Rausch Verhältnisses zu erkennen ist. Auch für [UiO-66-diamin] liefert die Stickstoffadsorption keine auswertbaren BET-Isothermen. Während die geringe Stickstoffaufnahme im Falle von [UiO-66-dibromid] und [UiO-66-ethanolamin] durchaus durch eine unzureichende Aktivierung zu erklären ist, spricht der gemeinsame Verlust von Porosität und Kristallinität eher für einen Zerfall des Netzwerks während der Herstellung oder der Trocknung des [UiO-66-diamin] MOFs.

Die Addition von Brom sowie die Behandlung mit Ammoniak scheinen die Qualität der MOF-Kristalle bzw. deren Aktivierbarkeit deutlich zu vermindern. Um die Effekte der postsynthetisch eingeführten funktionellen Gruppen, insbesondere der Ethanolamin- und der Diamin-Seitengruppe, auf die Adsorption von Kohlenstoffdioxid untersuchen zu können, müssen in weiterführenden Studien zunächst die entsprechenden Reaktionsbedingungen optimiert werden. Die CO_2 -Adsorptionsisothermen konnten deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr ermittelt werden.

Obwohl das UiO-66 Netzwerk bei der Umsetzung mit Ammoniak an die Grenzen seiner Stabilität kommt, zeigen die Studien zur postsynthetischen Modifizierung des UiO-66 Systems abermals die vielseitige Anwendbarkeit der C=C-Doppelbindung zur Einführung von funktionellen Gruppen in metallorganische Netzwerke. Insbesondere die Mono- und Diallyl-funktionalisierten Terephthalsäuren bieten die Möglichkeit, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten postsynthetischen Funktionalisierungsstrategien auf eine Vielzahl weiterer metallorganischer Netzwerke zu übertragen.

5 Zusammenfassung

Die Funktionalisierung mikroporöser Materialien ist für viele technische und medizinische Anwendungen unerlässlich. Daher war es Ziel dieser Arbeit, die Erkenntnisse zur Einführung funktioneller Gruppen in metallorganische Netzwerke zu erweitern und deren Porenraum mit Funktionalitäten auszustatten, die in MOFs bis dato nicht realisiert werden konnten. Hierfür wurden sowohl präsynthetische Methoden angewandt, als auch neue, postsynthetische Funktionalisierungsstrategien entwickelt.

Der besondere Aufbau metallorganischer Netzwerke aus organischen Liganden und anorganischen Verknüpfungspunkten sollte zunächst genutzt werden, um einen aus der homogenen Polymerisationskatalyse bekannten Metallkomplex in Form eines metallorganischen Netzwerkes zu immobilisieren und dadurch die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse zu kombinieren. Als Strukturmotiv dienten die sogenannten α -Diiminliganden, die zunächst in 4,4'-Position mit Carboxylatgruppen funktionalisiert wurden. Die Umsetzung von 4-Aminobenzoesäure mit Butadion lieferte den gewünschten, linearen Diiminliganden mit den zum MOF-Aufbau notwendigen Carbonsäuregruppen. Damit die verwendeten Metallionen nicht an die Diazabutadien-Einheit koordinieren, sondern über die Carboxylate ein Netzwerk aufbauen, wurden oxophile Metalle, wie Zink, Aluminium und Magnesium, für die MOF-Synthese bevorzugt. Es stellte sich allerdings heraus, dass der 1,4-Bis(4-carboxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien Linker weder den Reaktionsbedingungen der Solvothermal- und Mikrowellensynthese, noch den Raumtemperaturmethoden standhält. Auch in Form des entsprechenden Palladiumkomplexes ist es nicht gelungen den Liganden in ein metallorganisches Netzwerk zu überführen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Chemie der α -Diiminliganden und deren Metallkomplexe nicht mit den harschen Reaktionsbedingungen der MOF-Chemie vereinbar sind.

Aufgrund ihrer außergewöhnlich hohen Porosität sind metallorganische Netzwerke vielversprechende Kandidaten zur Speicherung von Gasen sowie der Trennung von Gasgemischen. Um die dafür notwendigen, selektiven Wechselwirkungen zwischen dem Netzwerk und den zu adsorbierenden Molekülen erreichen zu können, müssen geeignete Funktionalitäten zur Verfügung stehen. In wässrigen Medien hat sich zur Absorption von

Kohlenstoffdioxid die Substanzklasse der Ethanolamine besonders bewährt. Dies diente als Inspiration bei der Entwicklung neuer metallorganischer Netzwerke für die selektive Adsorption von CO_2 . Hierfür wurde eine Palette von Terephthalsäuren mit verschiedenen, stickstoffhaltigen Substituenten wie Amino-, Formamid, Acetamid und Aminoalkohol-Seitengruppen synthetisiert. Die funktionalisierten Terephthalsäuren wurden schließlich mit unterschiedlichen Metallsalzen (Cobaltnitrat, Zinknitrat und Zirkoniumchlorid) in Solvothermalsynthesen umgesetzt. Im Rahmen dieser Studie konnte die Kristallstruktur von zwei neuen Koordinationspolymeren basierend auf 2,5-Diacetamidoterephthalat über Einkristalldiffraktometrie aufgeklärt werden (Abbildung 5.1).

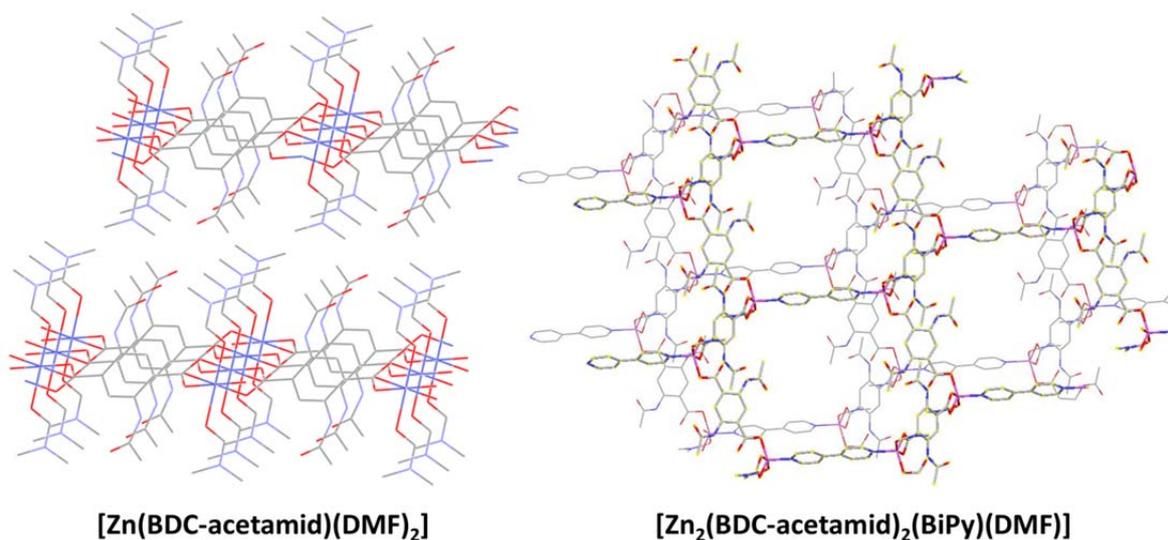


Abbildung 5.1: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $[\text{Zn}(\text{BDC-acetamid})(\text{DMF})_2]$ (links) und $[\text{Zn}_2(\text{BDC-acetamid})_2(\text{BiPy})(\text{DMF})]$ (rechts).

Unter der Anwesenheit von DABCO konnte aus Zinknitrat und 2,5-Diacetamidoterephthalsäure eine Verbindung der Formel $[\text{Zn}(\text{BDC-acetamid})(\text{DMF})_2]$ hergestellt werden, deren Schichtstruktur als (4,4)-verknüpftes *binodales* Netz beschrieben werden kann (**sql**-Topologie). Durch die Zugabe von 4,4-Bipyridin entsteht aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und 2,5-Diacetamidoterephthalsäure in einer Solvothermalsynthese eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Zn}_2(\text{BDC-acetamid})_2(\text{BiPy})(\text{DMF})]$. Die Koordinationsverbindung besteht aus 6-Ringen mit Sessel-Konformation, die aus jeweils vier Zink(II)-Ionen, vier 2,5-Diacetamidoterephthalatlinkern und zwei Bipyridinliganden aufgebaut sind. Diese Ringe sind wiederum Teil eines (6,3)-verknüpften, weitmaschigen 2D-Netzwerkes sind (**hcb**-Topologie). Aufgrund der engen Packung der Schichten

besitzen beide Koordinationspolymere keine permanente Porosität. Die Ergebnisse führen zu der Feststellung, dass die funktionellen Seitengruppen die Prozesse der MOF-Bildung sowohl über die Koordination der Metallspezies als auch durch sterische Effekte beeinflussen können. Diese Studien zeigen deutlich die Grenzen der präsynthetischen Funktionalisierungsstrategie auf, unterstreichen aber zugleich die Notwendigkeit der Entwicklung neuer, synthetischer Werkzeuge zur Herstellung funktionalisierter, mikroporöser Festkörper.

Die postsynthetische Modifizierung ist eine vielversprechende und vielseitige Strategie zur Funktionalisierung von MOFs. Sie ermöglicht den Einbau funktioneller Gruppen, die unter Verwendung präsynthetischer Methoden die Bildung von MOF-Kristallen unterbinden, oder sich bei den herrschenden Reaktionsbedingungen zersetzen würden. Aufgrund ihrer Stabilität, Reproduzierbarkeit und zuverlässigen Charakterisierbarkeit wurden die sogenannten *pillared paddle wheel* Zink MOFs als Testsystem zur Entwicklung neuer postsynthetischer Reaktionen gewählt. Als Carboxylatliganden wurden hierfür 9,10-Triptycendicarbonsäure bzw. 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol eingesetzt, die postsynthetische Reaktion sollte am *pillar*-Linker erfolgen. Damit die MOF-Liganden über PSMs funktionalisiert werden können, müssen sie einerseits stabil genug sein, um die MOF-Synthese überdauern zu können, andererseits aber auch reaktive Angriffspunkte für postsynthetische Reaktionen zur Verfügung stellen. Die Zahl solcher Strukturen ist durchaus begrenzt, weshalb zunächst eine Reihe neuer 4,4'-Bipyridine mit verschiedenen Substituenten in 3-Position hergestellt und deren Eignung als MOF-Linker evaluiert wurde. Während die Chloromethyl-, Carbonsäure-, Trimethylsilylmethyl- und Trimethylstannylmethyl-Substituenten die MOF-Synthese nicht überstanden, konnte das Olefin-funktionalisierte Bipyridin zuverlässig als *pillar*-Linker in das Netzwerk integriert werden. Aufgrund der vielseitigen Reaktivität der C=C-Doppelbindung wurde dieses System zur Entwicklung neuer PSMs ausgewählt. Um einen für postsynthetische Reaktionen ausreichenden Stofftransport in die Poren gewährleisten zu können, ist eine geringe Partikelgröße sowie eine gründliche Aktivierung der MOFs unumgänglich. Durch die Optimierung der Mikrowellensynthese und Aktivierung der MOFs durch ultraschallunterstützten Lösemittelaustausch ist es gelungen, aus Zinknitrat, Triptycendicarbonsäure und 3-(But-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin, nanokristalline MOFs der Zusammensetzung $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ mit enger Partikelgrößenverteilung und einer BET-Oberfläche von 740 m²/g herzustellen.

Die Reaktivität und Zugänglichkeit der C=C-Doppelbindungen wurde zunächst über die Addition von Brom bewiesen. Anschließend wurden eine Reihe neuer Reaktionen getestet, wobei ein besonderer Wert auf milde Reaktionsbedingungen gelegt und Reagenzien mit geringem sterischen Anspruch bevorzugt wurden. Dies führte zur Entwicklung von vier neuen, postsynthetischen Modifikationen, die auf der Umsetzung der Olefin-Seitengruppe basieren. Die Ausbeute der PSMs wurde, im Anschluss an die Isolierung der Bipyridinliganden aus dem Netzwerk, mit NMR-Spektroskopie ermittelt. Elementaranalyse, Elektronenmikroskopie, Pulverdiffraktometrie und N₂-Adsorption dienten jeweils zur Überprüfung der Stabilität des MOF-Gerüsts. Durch die Hydroborierung mit Boran-Dimethylsulfid war es erstmals möglich, Alkylboran-Seitengruppen in MOFs zu verankern. Während das Boran spontan an die Doppelbindung addiert, musste die Addition des Ethylmercaptans, im Sinne einer Thiol-en Click-Reaktion, durch UV-Licht initiiert werden. Beide Umsetzungen liefern nahezu quantitative Ausbeuten unter vollständigem Erhalt der Kristallinität und Porosität des MOFs. Neben den Additionsreaktionen sind oxidative Umsetzungen die wichtigsten Reaktionen zur Generierung funktioneller Gruppen aus C=C-Doppelbindungen. Dimethyldioxiran stellte sich, trotz seiner begrenzten thermischen Stabilität, als ideales Epoxidierungsreagenz für postsynthetische Reaktionen heraus. Aufgrund der geringen Größe des DMDO-Moleküls gelangte die Epoxidierung des Olefins mit quantitativer Ausbeute und einer, wie kinetische Untersuchungen verdeutlichen, für PSMs außergewöhnlich hohen Reaktionsgeschwindigkeit. Auch Epoxide selbst sind vielseitige Ausgangsverbindungen für weiterführende Reaktionen, was über eine nukleophile Ringöffnung mit Ethylmercapthan gezeigt wurde. Da Epoxidgruppen wegen ihrer ausgeprägten Reaktivität bis dato nicht in metallorganische Netze eingebaut werden könnten, stellt die postsynthetische Epoxidierung mit DMDO ein wichtiges Werkzeug zur Funktionalisierung mikroporöser Stoffe dar. Auch vicinale Dirole lassen sich über präsynthetische Methoden nicht in MOFs integrieren. Inspiriert von unzähligen Arbeiten der organischen Synthese, ist es nun erstmals gelungen diese Gruppen über eine Osmiumtetroxid katalysierte Dihydroxylierung in ein metallorganisches Netzwerk einzuführen. Durch den Einsatz von 10 mol-% OsO₄ als Katalysator und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid als Cooxidans konnte ein Reaktionsumsatz von 90 % realisiert werden. Trotz vergleichbarer Netztopologie ist es nicht gelungen die im Triptycendicarboxylat-MOF entwickelten PSMs auch auf das Tetracarbonsäure basierende System [Zn₂(TCPB)(BiPy-olefin)] zu übertragen. Dieses Ergebnis unterstreicht die für Zink-MOFs außergewöhnliche Stabilität des Zink-Triptycendicarboxylat-Bipyridin

Systems, die auf der sterischen Abschirmung des Zinkcarboxylat *paddle wheels* durch die Triptycen-Einheit beruht.

Aufgrund der Reproduzierbarkeit und zuverlässigen Charakterisierbarkeit des $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ Netzwerks, ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen das synthetische Potential der C=C-Doppelbindung für die postsynthetische Einführung funktioneller Gruppen in MOFs zu erkennen und deren Entwicklung voranzutreiben. Dabei konnten erstmals reaktive Gruppen, wie Borane und Epoxide, in metallorganischen Netzwerken verankert werden. Die aufwändige Synthese der beiden Liganden und die begrenzte Stabilität der Zink-MOFs machte allerdings ein stabileres und in größeren Mengen zugänglicheres MOF-System erforderlich, um auch die besondere Reaktivität der Epoxidgruppe für postsynthetische Umsetzungen nutzbar zu machen. Hierfür wurde eine Synthese für 2-Allylterephthalsäure und 2,5-Diallylterephthalsäure, zwei bis dato in der Literatur nicht bekannte MOF-Linker, entwickelt. Die mit Allylgruppen versehenen Liganden konnten mit Zirkonium(IV)chlorid über eine Solvothermalsynthese in ein UiO-66-analoges Netzwerk der Zusammensetzung $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC-allyl})_6]$ überführt werden. Die Porosität dieser neuen Zirkonium-MOFs konnte durch Zugabe von Essigsäure als Modulator optimiert werden, wobei BET-Oberflächen von $736 \text{ m}^2/\text{g}$ für [UiO-66-allyl] bzw. $462 \text{ m}^2/\text{g}$ für [UiO-66-diallyl] erreicht wurden. Auch in dem [UiO-66-allyl] MOF war es möglich, die C=C-Doppelbindung über die Addition von Brom, Hydroborierung, Thiol-en Reaktion und Epoxidierung mit DMDO postsynthetisch umzusetzen. Dank der außergewöhnlichen Stabilität der Zirkonium-MOFs konnten erstmals auch Reaktionen mit Ammoniak durchgeführt werden. Erste Versuche zeigen, dass die Dibromid-Seitengruppe quantitativ in das Diamin und die Epoxidgruppe immerhin zu 45 % in das entsprechende Ethanolamin überführt werden konnten. Aufgrund der hohen Affinität zu Kohlenstoffdioxid, besitzen Netzwerke mit Amino- bzw. Ethanolaminogruppen besonders großes Potential zur Abtrennung von CO_2 . Hierzu sind allerdings weiterführende Studien, insbesondere eine Optimierung der Reaktionen mit Ammoniak, notwendig, um die Porosität der Netzwerke erhalten zu können.

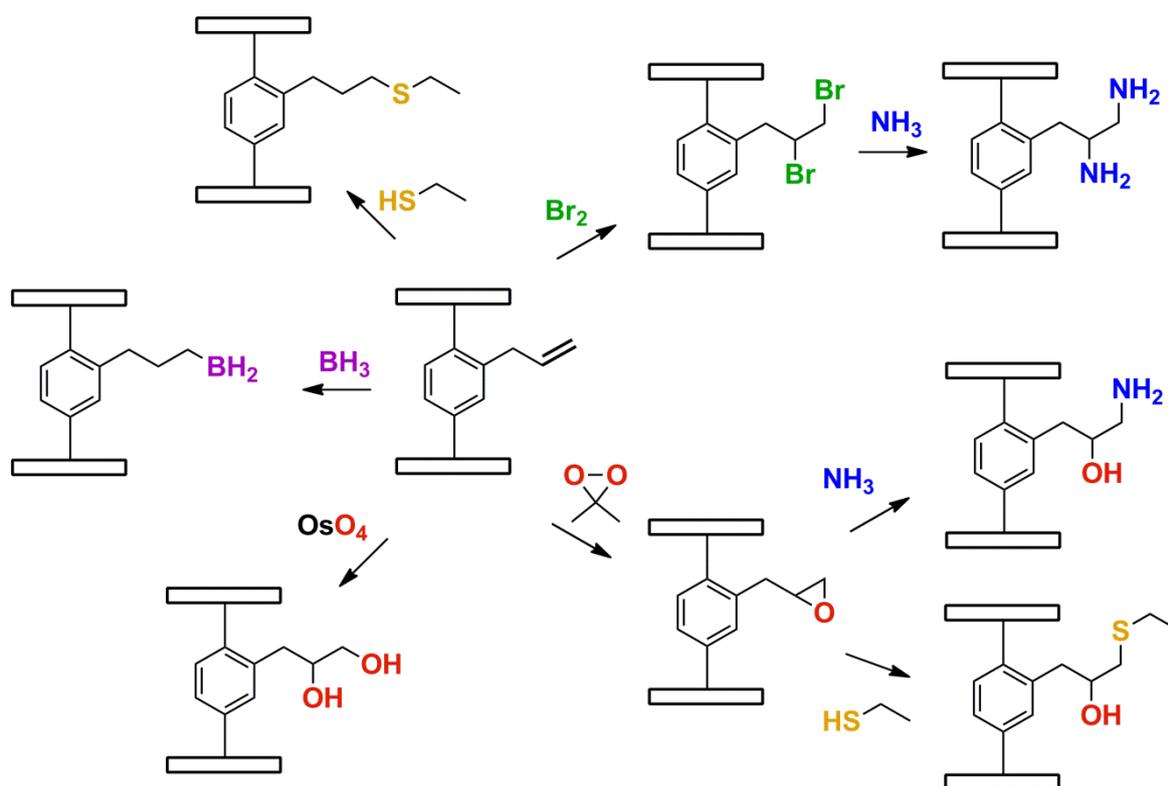


Abbildung 5.2: Überblick der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten postsynthetischen Reaktionen zur Funktionalisierung metallorganischer Netzwerke.

Die vorliegende Arbeit über die Funktionalisierung metallorganischer Netzwerke zeigt einerseits die Grenzen der präsynthetischen Methoden auf, liefert aber zugleich neue Ansätze zur Einführung funktioneller Gruppen. Dabei wurde eine Reihe postsynthetischer Reaktionen entwickelt, über die unterschiedliche Substituenten kovalent in MOFs verankert werden können (Abbildung 5.2). Für Anwendungen, wie der Speicherung von medizinischen Wirkstoffen, der Komplexierung von Metallen oder der Trennung von Gasgemischen, sind solche Funktionalitäten äußerst hilfreich, um die Wechselwirkung mit den Gastmolekülen gezielt steuern zu können. Da die C=C-Doppelbindungen weder die MOF-Bildung stören, noch unter den harschen Reaktionsbedingungen zersetzt werden, sollten die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, postsynthetischen Modifizierungen prinzipiell für die meisten metall-organischen Netzwerke, aber auch andere mikroporöse Festkörper, einsetzbar sein.

6 Summary

The functionalization of microporous materials is essential for various medical and technical applications. Therefore, the purpose of this work is to increase our knowledge on the fixation of functional groups in metal-organic frameworks to provide functionalities within the pore space of MOFs, which could not be introduced so far. For that reason presynthetic as well as novel, postsynthetic approaches were developed.

In order to combine the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis, it was intended to take advantage of the exceptional construction of MOFs based on organic and inorganic building blocks to immobilize a well-known polymerization catalyst within a metal-organic framework. α -Diimine ligands were chosen as structural theme and were modified with carboxylic acid groups in 4,4'-position. By means of a condensation reaction of 4-aminobenzoic acid and butadion a linear diimine ligand was synthesized offering the desired carboxylate groups for building MOFs. To favor the formation of frameworks *via* the carboxylate groups and to avoid interactions between the metal ions and the diazabutadiene unit, metals with an oxophilic character like zinc, aluminum and magnesium were preferred. Unfortunately it became obvious that the ligand 1,4-bis(4-carboxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadiene was neither able to withstand the solvothermal and microwave assisted synthesis nor the reaction conditions of the room temperature methods. Furthermore it was impossible to introduce the ligand as corresponding palladium complex into a metal-organic framework. These results show that the chemistry of the α -diimines and the harsh reaction conditions for MOF syntheses are incompatible.

Due to their extraordinarily high porosity metal-organic frameworks are promising candidates for gas storage and separation. In order to achieve selective interactions between the framework and the adsorbate suitable functionalities have to be available. For the absorption of carbon dioxide within aqueous solutions the substance class of the ethanolamines has proved to be successful. The development of new metal-organic frameworks for selective adsorption of CO₂ was notably inspired by these systems. For that reason various terephthalic acid derivatives with nitrogen containing substituents like amino, formamide, acetamide and aminoethanol side chains were synthesized. Under

solvothermal conditions different metal salts (cobalt nitrate, zinc nitrate and zirconium chloride) were tested in order to convert the functionalized terephthalic acids into MOFs. The crystal structures of two novel coordination polymers based on 2,5-dicatamidoterephthalic acid were solved by single crystal diffraction (Figure 6.1).

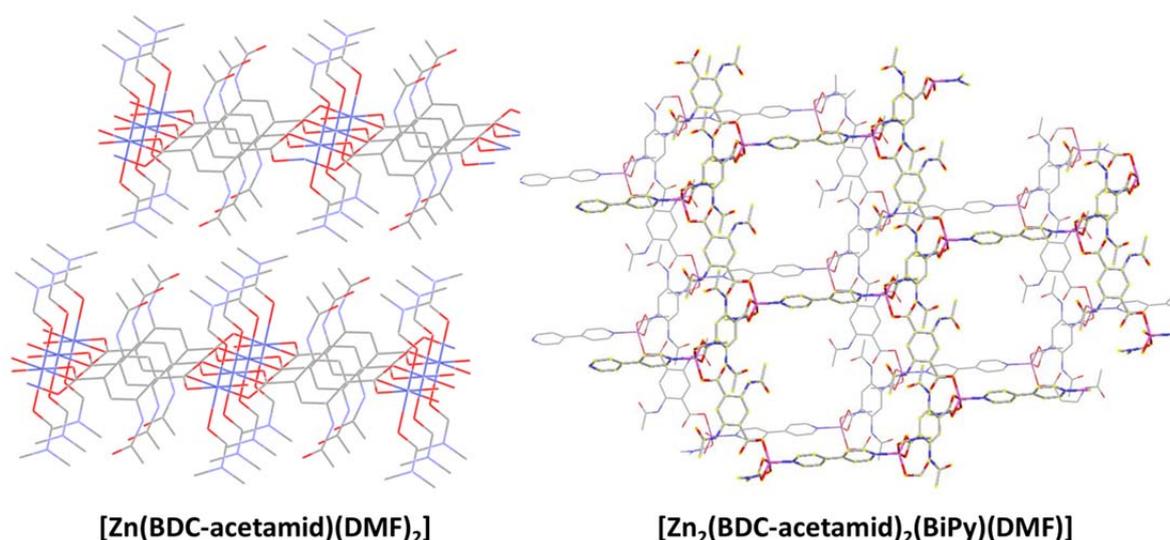


Figure 6.1: Crystal structure of two adjacent layers of the coordination polymers [Zn(BDC-acetamid)(DMF)₂] (left) and [Zn₂(BDC-acetamid)₂(BiPy)(DMF)] (right).

Under the presence of DABCO ligands, zinc nitrate and 2,5-dicatamidoterephthalic acid formed compound [Zn(BDC-acetamid)(DMF)₂], which can be described as binodal, (4,4)-connected two dimensional layers with **sq1**-topology. From 4,4'-bipyridine, zinc nitrate and 2,5-dicatamidoterephthalic acid the new coordination polymer [Zn₂(BDC-acetamid)₂(BiPy)(DMF)] was synthesized under solvothermal conditions. Within this new structure four Zn(II) ions, four 2,5-dicatamidoterephthalic acid linkers and two bipyridin ligands form 6-membered rings with chair conformation. The rings are connected to form two dimensional (6,3)-nets with an **hcb**-topology. Due to the dense packing of their layers both coordination are non-porous, but crystalline solids. These results show that functional side groups have significant influence on the MOF forming process by coordination of the metal species, but also because of steric effects. On the one hand these studies clearly show the limitations of the presynthetic functionalization strategy, on the other hand they demonstrate the importance of developing new tools for the synthesis of functionalized microporous solids.

Postsynthetic modification is a versatile and promising strategy for the functionalization of MOFs enabling the introduction of functional groups, which usually cannot withstand the reaction conditions or prevent a successful MOF formation. Because of their stability, reproducibility and reliable characterization, the so-called pillared paddle wheel zinc MOFs were chosen as a test system for developing new postsynthetic reactions. 9,10-Triptycenedicarboxylic acid respectively 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene were applied as carboxylate ligands, while the postsynthetic reaction was conducted at the pillar linker. In order to covalently functionalize MOF-linkers, they have to be stable enough to survive the MOF synthesis. In addition to that, they have to provide reactive targets for postsynthetic transformations. Since the number of such structures is limited, a series of 4,4'-bipyridines with different substituents in 3-position were synthesized and evaluated regarding their applicability as MOF-linkers. While chloromethyl, carboxylic acid, trimethylsilylmethyl and trimethylstannylmethyl side chains decomposed during the MOF formation, the integration of the olefin-tagged bipyridine into the framework as a pillar ligand was quite reliable. Because of its versatile reactivity, the C=C-double bond functionalized MOF system was chosen for the development of new PSMs. In order to guarantee sufficient mass transport, small-sized particles as well as thorough activation of the MOFs was absolutely essential. By optimization of the microwave assisted synthesis and ultrasonic treatment during the solvent exchange nanocrystalline MOFs with narrow particle-size distribution and a BET surface area of 740 m²/g were obtained. These MOFs, having the chemical formula [Zn₂(TDC)₂(BiPy-olefin)], were synthesized from zinc nitrate, triptycenedicarboxylic acid and 3-(but-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridine in DMF.

Reactivity and accessibility of the C=C-double bond was successfully proved by the addition of bromine. Mild reaction conditions as well as the utilization of small-sized reagents were the most important selection criteria for designing PSMs. Taking these criteria into account, four new postsynthetic modifications were developed based on the transformation of olefin side groups. The yield of these PSMs was determined by NMR spectroscopy after the isolation of the bipyridine ligands from the framework. Elemental analysis, electron microscopy, X-ray powder diffraction and nitrogen adsorption were applied to prove the preservation of the MOF structure. Hydroboration with borane dimethylsulfide allowed the fixation of alkylborane side groups for the first time. While the borane readily reacts with the C=C-double bond, the addition of ethyl mercaptane *via* thiol-ene click reaction had to be initiated by UV-radiation. Both transformations were high yielding reactions, entirely maintaining the crystallinity and porosity of the MOFs. Apart

from the additions, oxidative conversions are important reactions in order to obtain functional groups from C=C-double bonds. Although it has limited thermal stability, dimethyldioxirane turned out to be a perfect reagent for postsynthetic epoxidations. Due to the small molecular size of DMDO quantitative yields and surprisingly high reaction rates were achieved, according to kinetic investigations. Epoxides themselves are versatile precursors for subsequent reactions, which was shown by nucleophile ring-opening with ethyl mercaptane. Because of their reactivity, epoxy groups could not be introduced into metal-organic frameworks so far. Therefore the postsynthetic epoxidation with DMDO is an important tool for the functionalization of microporous materials. Other functional groups that cannot be integrated within MOFs *via* presynthetic techniques are the vicinal diols. Inspired by numerous studies in the field of organic synthesis, it was possible to use the osmium tetroxide catalyzed dihydroxylation of the C=C-double bond to introduce diol groups in metal-organic frameworks for the first time. Utilizing 10 mol-% of OsO₄ together with *N*-methylmorpholin-*N*-oxide as cooxidant a conversion of 90 % was realized. Although [Zn₂(TDC)₂(BiPy-olefin)] and [Zn₂(TCPB)(BiPy-olefin)] have a comparable net topology, it was impossible to apply the new PSMs for the postsynthetic transformation of the tetracarboxylic acid based MOF system. These results clearly underline the remarkable stability of the zinc-triptycenedicarboxylat-bipyridine system compared to other zinc MOFs, caused by the efficient shielding of the paddle wheel unit through the sterically demanding triptycene moiety.

Within the context of this work it was possible to reveal the synthetic potential of the C=C-double bond for the postsynthetic introduction of functional groups into MOFs. The possibility for an efficient development of new PSMs was predominantly ensured by the excellent reproducibility of [Zn₂(TDC)₂(BiPy-olefin)] and its facile characterization. For the first time, reactive groups like boranes and epoxides were embedded in metal-organic frameworks. Because of the time consuming synthesis of the two ligands and the limited stability of the corresponding MOF system an alternative MOF system, which can be produced in higher amounts and shows higher stability, was necessary in order to utilize the remarkable reactivity of the epoxy groups for further postsynthetic transformations. For that reason, a synthesis for two new and literature unknown linkers, 2-allylterephthalic acid and 2,5-diallylterephthalic acid, was established. A solvothermal reaction was used to convert zirconium chloride and the allyl-tagged ligands into [Zr₆O₄(OH)₄(BDC-allyl)₆], which is an UiO-66 analogue framework. Optimization of the porosity by adding acetic acid as modulator was necessary to reach BET surface areas of 736 m²/g for [UiO-66-allyl] and 462 m²/g for [UiO-66-diallyl]. Within the [UiO-66-allyl] MOF it was possible to

postsynthetically convert the C=C-double bonds *via* addition of bromine, hydroboration, thiol-ene reaction and epoxidation with DMDO. The outstanding stability of zirconium based MOFs enabled experiments with ammonia for postsynthetic modifications. Preliminary attempts showed that the dibromide side chains quantitatively formed the corresponding diamine groups, while the epoxy groups were opened by ammonia forming ethanolamine substituents with at least 45 % conversion. Amino- respectively ethanolamino-tagged frameworks are promising candidates for the separation of carbon dioxide because of their high affinity to CO₂. However, further studies on the postsynthetic reactions with ammonia are necessary in order to maintain the porosity of the frameworks.

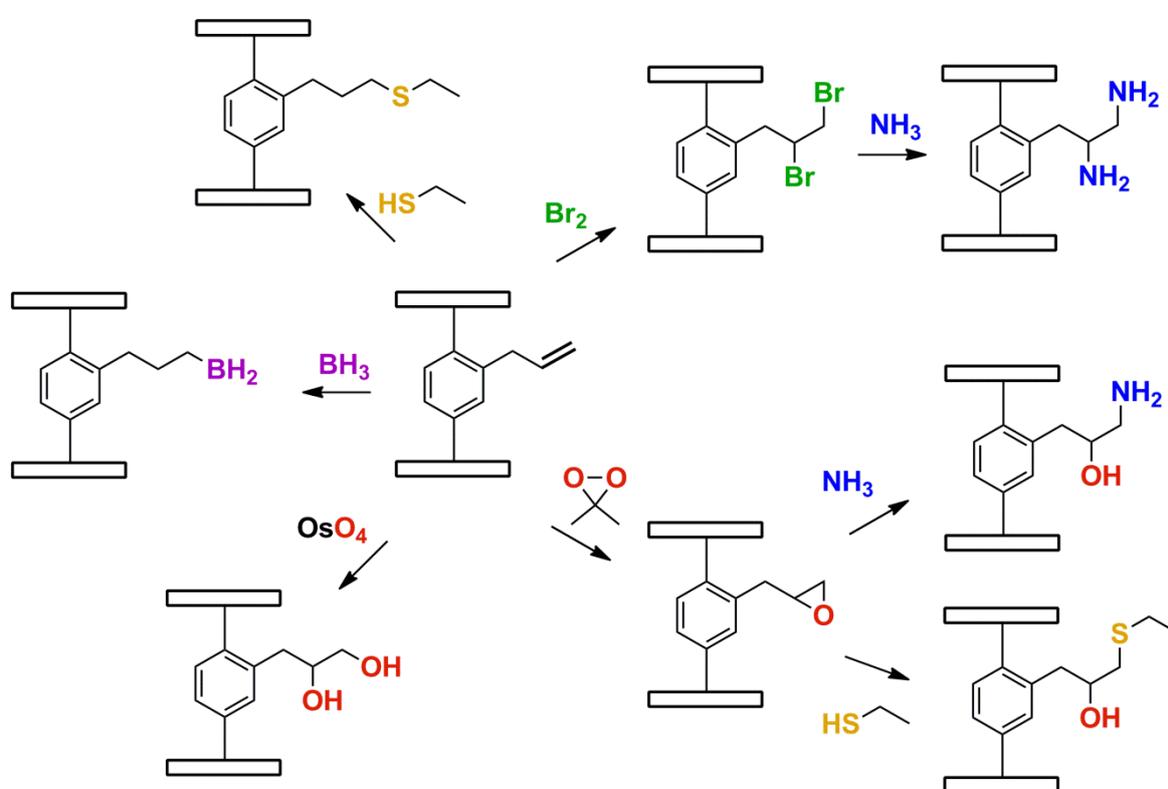


Figure 6.2: Overview of the postsynthetic reactions for the functionalization of metal-organic frameworks developed in context of the work.

The presented work on the functionalization of metal-organic frameworks on the one hand demonstrates the limitations of the presynthetic methods on the other hand delivers new, basic approaches for the introduction of functional groups. In this context a series of postsynthetic reactions was developed in order to covalently bind different substituents within metal-organic frameworks (Figure 6.2). Such functionalities are useful for tuning the interactions between the framework and guest-molecules, which is important for

applications like drug delivery, complexation of metal ions and separation of gas mixtures. Since C=C-double bonds are stable under harsh reaction conditions and do not interfere with the MOF building process, the postsynthetic transformation of olefin groups can be seen as an excellent and versatile strategy for the functionalization of a broad variety of microporous materials.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitsweise und verwendete Geräte

Chemikalien und Lösungsmittel

Die zur Synthese und Analytik verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *ABCR*, *Acros*, *TCI Europe* und *Sigma-Aldrich* bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Trockene Lösungsmittel wurden aus einer Reinstlösemittelanlage (Solvent-Purification-System) der Firma *MBraun* vom Typ SPS-800 bezogen und über Molekularsieb gelagert. 9,10-Triptycendicarbonsäure, 4,4'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure und Allyl(tri-*n*-butyl)zinn wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt.^[161, 162, 203]

Arbeitstechniken

Syntheseschritte mit sauerstoff- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden unter Verwendung von Standard Schlenktechnik unter Argonatmosphäre oder in einer Glovebox der Firma *MBraun* durchgeführt.

Mikrowellensynthese

Die Mikrowellensynthese von MOFs erfolgte in einer Synthesemikrowelle vom Typ Discover der Firma *CEM*. Die Synthesen wurden in Druckgefäßen mit Volumina von 10 mL bzw. 35 mL durchgeführt.

Solvothermalsynthese

Die solvothermale Synthese der MOF-Kristalle wurde in einem Trockenschrank der Firma *BINDER* durchgeführt. Die Umsetzung wurde dabei in druckresistenten Röhrchen mit einem Volumen von 20 mL oder druckresistenten Schraubdeckelflaschen der Firma *Fischer* mit 50, 250 und 500 mL Fassungsvermögen durchgeführt.

Säulenchromatographie

Für die Trennung organischer Produkte während der Linkersynthesen wurde eine IntelliFlash 310 der Firma *Varian* verwendet, welche eine automatisierte Produkttrennung

via Säulenchromatographie und anschließender UV-Detektion erlaubt. Die stationäre Phase bestand aus Kieselgelsäulen der Firma *Agilent*. Die mobile Phase setzte sich aus den organischen Lösungsmitteln DCM bzw. Hexan (unpolarer Anteil) und Methanol bzw. Ethylacetat (polarer Anteil) zusammen. Das Aufbringen der zu trennenden Stoffe erfolgte im dry-load-Verfahren, in welchem das Produktgemisch auf Kieselgel aufgebracht und anschließend über die DASI-Einheit des Geräts zugeführt wird.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden am Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien der Technischen Universität München an einem STOE STADI P System unter Verwendung eines IP-PSD Detektors bzw. mit einem Mythen-1K-Detektor der Firma *Dectris* aufgezeichnet. Die Messung erfolgte mittels Flachträgerproben und die Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme mit der Software Match! der Firma *CRYSTALIMPACT*. Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte bei einem Winkel 2θ von $2,02^\circ$ bis $59,61^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,015^\circ$.

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem TM-1000 der Firma *Hitachi*. Das Gerät bietet eine 20 bis 10.000-fache Vergrößerung. Die EDX-Messung wurden mit einer SwiftED-TM EDX Einheit der Firma *Oxford Instruments*, einer Zusatzkomponente zum TM-1000, durchgeführt.

Thermogravimetrische Untersuchung

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem Gerät TGA Q5000 der Firma *TA Instruments* in einem Temperaturbereich von 60°C bis 800°C bei einer Heizrate von 10 Kelvin pro Minute unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Gassorptionsmessungen

Die Oberflächenbestimmungen nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) wurde an einem Quantachrome Nova 4000e Messgerät am Lehrstuhl I für Technische Chemie der Technischen Universität München durchgeführt.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen erfolgte im Mikroanalytischen Laboratorium des Lehrstuhls für Anorganische Chemie I der Technischen Universität München. Die CHNS-Analyse wurde an einem Vario EL der Firma *Elementar* durchgeführt.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden an einem *Bruker* VERTEX 70 mit einer *Bruker* ATR Platinum-Einheit durchgeführt und die Daten mit der Software *Opus* ausgewertet.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Analysen wurden an einem *Bruker* ARX-300 Spektrometer oder einem *Bruker* AV-500C Spektrometer bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Spektren wurden auf das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels kalibriert. Als Lösemittel wurden Chloroform-d1 (^1H : $\delta = 7,26$ ppm, ^{13}C : $\delta = 77,16$ ppm), Deuteriumoxid (^1H : $\delta = 4,79$ ppm) und Dimethylsulfoxid-d6 (^1H : $\delta = 2,50$ ppm, ^{13}C : $\delta = 39,52$ ppm) verwendet. Die Protonenspektren wurden bei einer Frequenz von 300 bzw. 500 MHz, die Kohlenstoffspektren bei einer Frequenz von 75 bzw. 126 MHz gemessen.

Massenanalyse

Die Massenspektrometrie wurden in der Zentralanalytik der Technischen Universität, Departement Chemie an einem ESI-MS LCQ Classic der Firma *Finnigan* durchgeführt.

UV-VIS-Bestrahlung

Photochemische Reaktionen erfolgten durch die Bestrahlung mit einer MAX-302 300 Watt Xenon Lampe der Firma *ASAHI SPECTRA* unter Verwendung des gesamten Spektrums (Filter 7) in UV-Licht-durchlässigen Quarzglasreaktionsgefäßen.

7.2 Aufschlussreaktionen zur Analyse von MOFs

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung von MOFs müssen die entsprechenden Proben zunächst in Lösung gebracht werden. Hierfür wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Aufschlüsse angewandt.

Aufschluss mit deuterierter Salzsäure

20 mg der gründlich getrockneten MOF Probe werden mit 100 μL verdünnter DCI (23 μL einer 35% DCI in D_2O in 1,0 mL DMSO-d_6) versetzt und 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend werden 500 μL DMSO-d_6 zugegeben, um eine klare Lösung zu erhalten.

Aufschluss mit Flusssäure in DMSO-d_6

Zirkonium basierte MOFs können aufgrund ihrer Stabilität nicht mit deuterierter Salzsäure aufgeschlossen werden. Für den Aufschluss dieser Verbindungen werden 10 mg der MOF Probe mit 30 μL HF und 570 μL DMSO-d_6 versetzt und 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

Alkalischer Aufschluss mit anschließender Extraktion in Chloroform

25 mg der MOF Kristalle werden mit 1,0 mL einmolarer Natronlauge versetzt. Anschließend werden 4,0 mL Chloroform zugegeben, intensiv geschüttelt und die organische Phase mit einer Spitze abgetrennt. Nach dem trocknen im Vakuum wird der Rückstand mit 550 μL CDCl_3 aufgenommen und NMR spektroskopisch untersucht.

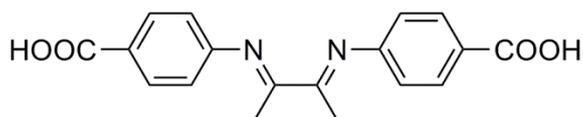
Alkalischer Aufschluss mit deuterierter Natronlauge

Zur Untersuchung von Zirkonium basierten MOFs mit säurelabilen Seitengruppen wird ein alkalischer Aufschluss angewandt. Hierfür werden 20 mg des MOFs mit 220 μL 40%-iger NaOD in D_2O versetzt und für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird 1,0 mL D_2O zugegeben und die entstandenen Zirkoniumsalze durch Zentrifugation abgetrennt.

7.3 Linkersynthesen

7.3.1 α -Diimin Linker

1,4-Bis(4-carboxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien

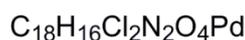
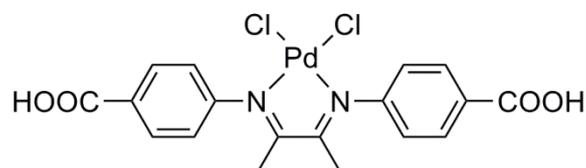


Zu einer Lösung aus 10,0 g (72,9 mmol, 2,1 Äq.) 4-Aminobenzoesäure in 35 mL trockenem Methanol werden nacheinander 13 Tropfen Ameisensäure (98%ig) und 3,0 mL (34,7 mmol, 1,0 Äq.) 2,3-Butadion getropft und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 3,42 g (10,5 mmol, 30%) 1,4-Bis(4-carboxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien als schwach gelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 2.07 (s, 6H, CH_3), 6.92 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz, H_{arom}), 7.97 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz, H_{arom}), 12.80 (s, 2H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 15.46, 118.59, 126.24, 130.67, 154.52, 167.07, 167.71.

1,4-Bis(4-carboxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadienpalladiumdichlorid



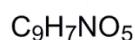
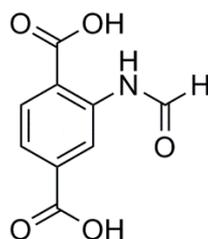
Unter Argon Atmosphäre werden 1,00 g (3,08 mmol, 1,07 Äq.) 1,4-Bis(4-carboxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien und 1,10 g (2,88 mmol, 1,0 Äq.) $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ in 250 mL THF gelöst und 48 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der gelb-orange Niederschlag durch Filtration abgetrennt, dreimal mit 10 mL THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1,09 g (2,19 mmol, 75%) 1,4-Bis(4-carboxyphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadienpalladiumdichlorid als orangen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMF- d_7) [ppm]: 2.33 (s, 6H, CH_3), 7.30 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, H_{arom}), 8.14 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, H_{arom}), 13.2 (s, 2H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMF- d_7) [ppm]: 21.1, 123.4, 130.1, 130.2, 149.5, 166.9, 182.0.

7.3.2 Terephthalsäurederivate mit stickstoffhaltigen Seitengruppen

7.3.2.1 2-Formamidoterephthalsäure



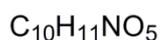
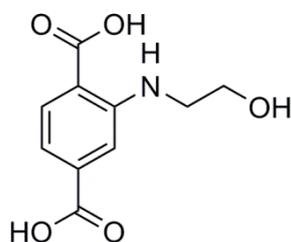
Eine Suspension aus 2,5 g (13,8 mmol, 1,0 Äq.) 2-Aminoterephthalsäure in 120 mL Ameisensäure wird mit 1,0 mL (12,4 mmol, 0,87 Äq.) Pyridin versetzt und für 4 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Nach der Trocknung im Vakuum erhält man 2,41 g (11,5 mmol, 83%) 2-Formamidoterephthalsäure (BDC-NHCHO) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 7,68 (dd, 1H, $J = 8.2$ Hz, 1.4 Hz, H_{arom}), 8.06 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, H_{arom}), 8.53 (s, 1H, H_{arom}), 9.11 (s, 1H, CHO), 11.09 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 120.56, 121.40, 123.54, 131.47, 135.25, 139.63, 161.25, 166.54, 168.50.

EA: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_5$: C: 51.68, H: 3.37, N: 6.70, O: 38.25 erhalten: C: 51.77, H: 3.41, N: 6.63.

7.3.2.2 2-(β -Hydroxyethylamino)terephthalsäure



M: 225,20 g/mol

2,50 g (13,8 mmol, 1,0 Äq.) 2-Aminoterephthalsäure und 1,50 g (37,5 mmol, 2,7 Äq.) Natriumhydroxid werden in 20 mL Wasser gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend werden 1,8 mL (26,8 mmol, 1,9 Äq.) 2-Chlorethanol und 2,35 g (28,0 mmol, 2,0 Äq.) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden noch einmal 1,8 mL (26,8 mmol, 1,9 Äq.) 2-Chlorethanol und 2,35 g (28,0 mmol, 2,0 Äq.) Natriumhydrogencarbonat zugegeben, eine weitere Stunde erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert und der Niederschlag durch Filtration abgetrennt. Das Rohprodukt wird in 75 mL heißem Ethanol gelöst und mit 200 mL heißem Wasser versetzt. In der Kälte bildet sich ein gelber Niederschlag der durch Filtration abgetrennt

und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 2,39 g (10,6 mmol, 77 %) 2-(β -Hydroxyethylamino)terephthalsäure (BDC-NHC₂H₄OH) als schwach gelben Feststoff.

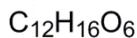
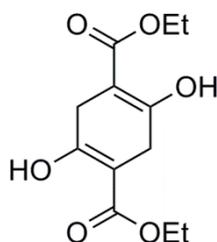
¹H-NMR: δ_{H} (300 MHz; DMSO-d₆) [ppm]: 3.26 (t, 2H, $J = 5.5$ Hz, NH-CH₂), 3.62 (m, 2H, CH₂OH), 7.08 (dd, 1H, $J = 8.3$ Hz, 1.4 Hz, H_{arom}), 7.26 (m, 1H, H_{arom}), 7.87 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz, H_{arom}).

¹³C-NMR: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl₃) [ppm]: 44.70, 59.28, 111.96, 113.22, 114.40, 132.08, 135.80, 150.66, 167.29, 169.43.

EA: berechnet für C₁₀H₁₁NO₅: C: 53.33, H: 4.92, N: 6.22, O: 35.52 erhalten: C: 53.20, H: 5.05, N: 6.41.

7.3.2.3 2,5-Diaminoterephthalsäure

2,5-Dihydroxycyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester



M: 256,25 g/mol

Zu einer Suspension aus 19,0 g (0,79 mmol, 2,3 Äq.) Natriumhydrid in 300 mL trockenem DMSO werden bei 0 °C unter intensivem Rühren 61,0 g (0,35 mmol, 1,0 Äq.) Bernsteinsäurediethylester innerhalb einer Stunde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur und weitere zwei Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wird die Suspension im Eisbad gekühlt und mit Salzsäure neutralisiert. Der Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird aus einem Gemisch aus Pentan und Dichlormethan (2:3)

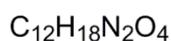
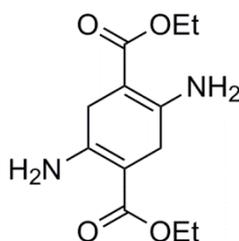
umkristallisiert, wodurch 37,1 g (0,145 mmol, 83 %) 2,5-Dihydroxycyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (1) als farblose, nadelförmige Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 1.31 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 3.17 (d, 4H, $J = 1.1$ Hz, CH_2), 4.23 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, COOCH_2), 12.20 (d, 2H, $J = 1.1$ Hz, $-\text{OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 14.35, 28.64, 60.86, 93.36, 168.54, 171.42.

EA: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$: C: 56.24, H: 6.29, O: 37.46 erhalten: C: 56.54, H: 6.12.

2,5-Diaminocyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester



M: 254,28 g/mol

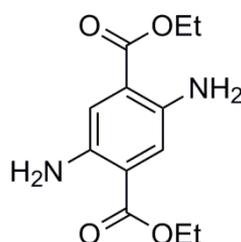
In einem 300 mL Autoklaven mit mechanischem Rührer werden 10,0 g (39,0 mmol, 1.0 Äq.) 2,5-Dihydroxycyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (1) in 100 mL Ethanol suspendiert. Unter intensivem Rühren wird aus einem Druckzylinder mehrmals gasförmiger Ammoniak aufgepresst bis sich im Autoklaven ein Druck von 8 bar einstellt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei 80 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und das Ethanol sowie überschüssiger Ammoniak im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform versetzt und der braune unlösliche Rückstand durch Filtration entfernt. Die klare Lösung wird eingeeengt, so dass das Produkt als gelbe Nadeln auskristallisiert. Man erhält 6,6 g (26,0 mmol, 67 %) 2,5-Diaminocyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (2).

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO-d_6) [ppm]: 1.19 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 3.03 (s, 4H, CH_2), 4.05 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, COOCH_2), 6.50 – 8.00 (d(br), 4H, $-\text{NH}_2$).

^{13}C -NMR: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 14.68, 29.40, 58.26, 83.26, 157.75, 167.88.

EA: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$: C: 56.68, H: 7.13, N: 11.02, O: 25.17 erhalten: C: 56.43, H: 6.98, N: 10.92.

2,5-Diaminoterephthalsäurediethylester



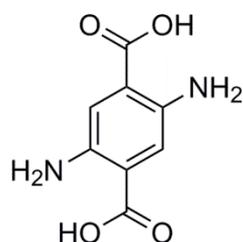
M: 252,27 g/mol

Zu einer Lösung aus 4,65 g (18,3 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Diaminocyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (2) in 90 mL Chloroform wird langsam eine Lösung aus 0,94 mL (18,3 mmol, 1,0 Äq.) Brom in 40 mL Chloroform getropft. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Feststoff wird dreimal mit je 30 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene 2,5-Diaminoterephthalsäurediethylester Dihydrobromid wird mit einer Natriumhydrogencarbonat Lösung versetzt und das Produkt mit Chloroform extrahiert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, wodurch 4,11 g (16,3 mmol, 89 %) 2,5-Diaminoterephthalsäurediethylester (3) erhalten werden.

^1H -NMR: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 1.39 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 4.33 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, COOCH_2), 5.06 (s(br), 4H, $-\text{NH}_2$), 7.29 (s, 2H, H_{arom}).

^{13}C -NMR: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 14.44, 60.98, 117.84, 118.97, 140.67, 167.35, 167.37.

EA: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$: C: 57.13, H: 6.39, N: 11.10, O: 25.37 erhalten: C: 56.97, H: 6.52, N: 11.21.

2,5-Diaminoterephthalsäure

M: 196,16 g/mol

2,00 g (7,93 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Diaminoterephthalsäurediethylester (3) werden in 15 mL 10 %iger Natronlauge erhitzt bis eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und der entstandene Niederschlag durch Filtration abgetrennt. Der Niederschlag wird mit kaltem Methanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre gelagert. Man erhält 1,12 g (5,71 mmol, 72 %) 2,5-Diaminoterephthalsäure (BDC-(NH₂)₂) als hellbraunen Feststoff.

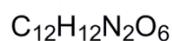
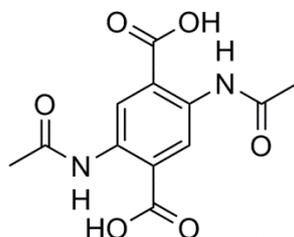
* Aufgrund der schlechten Löslichkeit der 2,5-Diaminoterephthalsäure ist das Signal-Rausch-Verhältnis auch unter Anwendung langer Messzeiten sehr gering.

¹H-NMR: δ_H (500 MHz; DMSO-d₆) [ppm]: 7.22 (s, 2H, H_{arom}), 8.00 – 9.00 (s(br), 4H, -NH₂).

¹³C-NMR: δ_C (125.8 MHz; DMSO-d₆) [ppm]: 117.02, 118.43, 140.34, 168.91.*

EA: berechnet für C₈H₈N₂O₄: C: 48.98, H: 4.11, N: 14.28, O: 32.63 erhalten: C: 49.25, H: 4.23, N: 14.03.

7.3.2.4 2,5-Diacetamidoterephthalsäure



M: 280,23 g/mol

1,00 g (5,10 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Diaminoterephthalsäure (BDC-(NH₂)₂) und 1,14 g (20,4 mmol, 4,0 Äq.) Kaliumhydroxid werden in 15 mL Wasser gelöst und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 15,00 mL Essigsäureanhydrid versetzt und 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man 1,07 g (3,83 mmol, 75 %) 2,5-Diacetamidoterephthalsäure (BDC-(NHAc)₂) als hellbraunen Feststoff.

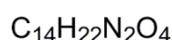
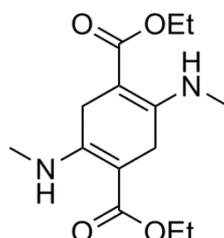
¹H-NMR: δ_H (300 MHz; DMSO-d₆) [ppm]: 2.11, (s, 6H, CH₃), 8.90 (s, 2H, H_{arom}), 10.70 (s, 2H, NH), 13.83 (s(br), 2H, COOH).

¹³C-NMR: δ_C (75.5 MHz; DMSO-d₆) [ppm]: 24.70, 120.53, 122.85, 134.70, 168.38, 169.17.

EA: berechnet für C₁₂H₁₂N₂O₆: C: 51.43, H: 4.32, N: 10.00, O: 34.26 erhalten: C: 51.22, H: 4.45, N: 9.87.

7.3.2.5 2,5-Bis(methylamino)terephthalsäure

2,5-Bis(methylamino)cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester



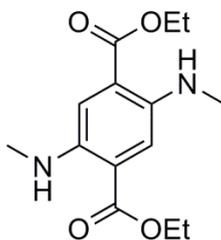
M: 282,34 g/mol

In einem Druckschlenkkolben werden 3,00 g (11,7 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Dihydroxycyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (1) in 15 mL Ethanol gelöst und mit 4,20 mL (46,8 mmol, 4,0 Äq.) einer 40 Gew.-%igen Lösung aus Methylamin in Wasser versetzt. Das Druckschlenkkolben wird verschlossen und die Reaktionslösung für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich violette Kristalle, die durch Filtration abgetrennt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen in Vakuum erhält man 2,28 g (8,08 mmol, 69 %) 2,5-Bis(methylamino)cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (4) als violette, nadelförmige Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 1.20 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 2.86 (d, 6H, $J = 5.2$ Hz, NHCH_3), 3.15 (s, 4H, CH_2), 4.33 (q, 4H, $J = 7.0$ Hz, COOCH_2), 8.76 (d, 2H, $-\text{NH}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 14.66, 26.09, 28.77, 58.25, 98.51, 158.51, 176.63.

EA: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$: C: 59.56, H: 7.85, N: 9.92, O: 22.67 erhalten: C: 59.08, H: 7.61, N: 9.71.

2,5-Bis(methylamino)terephthalsäurediethylester

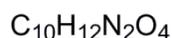
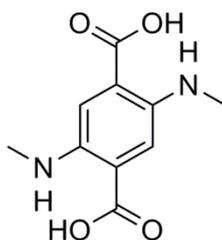
M: 280,32 g/mol

2,00 g (7,08 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Bis(methylamino)cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (4) werden in 40 mL Ethanol gelöst und mit 2,00 g (7,79 mmol, 1,1 Äq.) Iod versetzt. Die Reaktionslösung wird für 30 min unter Rückfluss erhitzt und ohne Abkühlen in eine Lösung aus 20 g Natriumacetat in 300 mL Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus 30 mL Ethanol umkristallisiert, um 1,40 g (5,00 mmol, 71 %) 2,5-Bis(methylamino)terephthalsäurediethylester in Form roter Nadeln zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 1.32 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.79 (s, 6H, NHCH_3), 4.23 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, COOCH_2), 6.66 (s, 2H, $-\text{NH}-$), 7.16 (s, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 14.13, 29.84, 60.59, 112.73, 116.31, 141.25, 167.05.

EA: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$: C: 59.56, H: 7.85, N: 9.92, O: 22.67 erhalten: C: 59.87, H: 8.01, N: 10.02.

2,5-Bis(methylamino)terephthalsäure

M: 224,21 g/mol

1,33 g (4,74 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Bis(methylamino)terephthalsäurediethylester werden mit 15,0 mL Ethanol und einer Lösung aus 0,75 g (13,4 mmol, 2,8 Äq.) Kaliumhydroxid in 3,0 mL Wasser versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur entstehen gelbe Kristalle, die über Filtration abgetrennt und mit kaltem Ethanol gewaschen werden. Die Kristalle werden in Wasser gelöst und mit Essigsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 820 mg (3,66 mmol, 77 %) 2,5-Bis(methylamino)terephthalsäure (BDC-(NHCH₃)₂) in Form eines gelben Pulvers.

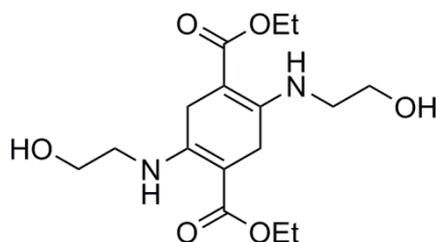
¹H-NMR: δ_H (300 MHz; DMSO-d₆) [ppm]: 2.78 (s, 6H, NHCH₃), 7.18 (s, 2H, H_{arom}), 9.99 (s, 2H, -NH-).

¹³C-NMR: δ_C (75.5 MHz; DMSO-d₆) [ppm]: 30.05, 113.62, 117.05, 141.44, 169.28.

EA: berechnet für C₁₀H₁₂N₂O₄: C: 53.57, H: 5.39, N: 12.49, O: 28.54 erhalten: C: 53.40, H: 5.47, N: 12.56.

7.3.2.6 2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)terephthalsäure

2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäure-diethylester



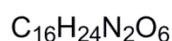
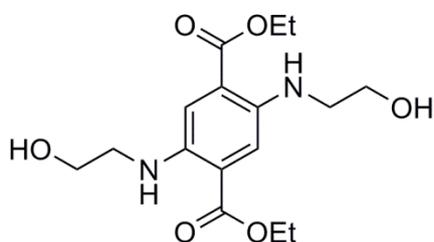
M: 342,39 g/mol

10,0 g (39,0 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Dihydroxy-cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäure-diethylester (1) und 7,50 mL (125 mmol, 3,2 Äq.) 2-Aminoethanol werden in 40 mL Ethanol gelöst und für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich violette Kristalle, die durch Filtration abgetrennt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen in Vakuum erhält man 11,02 g (32,2 mmol, 83 %) 2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäure-diethylester (5) als violette, nadelförmige Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 1.20 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_3$), 3.17 (s, 4H, $-\text{CH}_2$), 3.26 (m, 4H, $-\text{NH-CH}_2$), 3.51 (m, 4H, CH_2OH), 4.05 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, COOCH_2), 4.86 (t, 2H, $J = 4.9$ Hz, OH), 9.00 (t, 2H, $J = 5.5$ Hz, $-\text{NH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 14.71, 26.44, 44.35, 58.32, 60.28, 82.75, 157.67, 168.27.

EA: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$: C: 56.13, H: 7.65, N: 8.18, O: 28.04 erhalten: C: 56.67, H: 7.45, N: 7.94.

2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)terephthalsäurediethylester

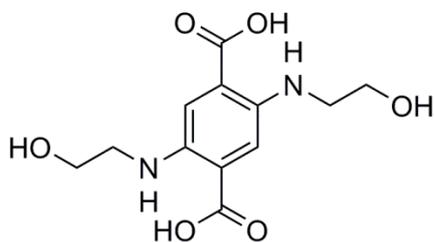
M: 340,37 g/mol

5,00 g (14,6 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonsäurediethylester (**5**) werden in 80 mL Ethanol gelöst und mit 4,30 g (16,9 mmol, 1,16 Äq.) Iod versetzt. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt und die noch warme Lösung in eine Lösung aus 20 g Natriumacetat in 500 mL Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus 70 mL Ethanol umkristallisiert, um 4,07 g (11,96 mmol, 82 %) 2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)terephthalsäurediethylester in Form roter Nadeln zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 1.32 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_3$), 3.13 (m, 4H, $-\text{NH}-\text{CH}_2$), 3.63 (m, 4H, CH_2OH), 4.29 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz, COOCH_2), 4.84 (t, 2H, $J = 4.9$ Hz, OH), 6.90 (t, 2H, $J = 5.2$ Hz, $-\text{NH}-$), 7.22 (s, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 14.14, 45.41, 59.39, 60.66, 113.53, 116.55, 140.58, 167.00.

EA: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$: C: 56.46, H: 7.11, N: 8.23, O: 28.20 erhalten: C: 56.89, H: 7,42, N: 8.02.

2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)terephthalsäure

M: 284,27 g/mol

3,00 g (8,81 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)terephthalsäurediethylester werden mit 35,0 mL Ethanol und einer Lösung aus 1,30 g (23,2 mmol, 2,6 Äq.) Kaliumhydroxid in 5,0 mL Wasser versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur entstehen gelbe Kristalle, die über Filtration abgetrennt und mit kaltem Ethanol gewaschen werden. Die Kristalle werden in Wasser gelöst und mit Essigsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2,25 g (7,92 mmol, 90 %) 2,5-Bis(β -hydroxyethylamino)terephthalsäure (BDC-(NHC₂H₄OH)₂) in Form eines gelben Pulvers.

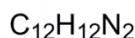
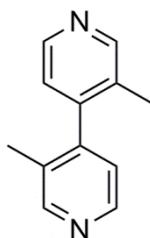
¹H-NMR: δ_{H} (300 MHz; DMSO-d₆) [ppm]: 3.13 (t, 4H, $J = 5.6$ Hz, NH-CH₂), 3.60 (t, 4H, $J = 5.6$ Hz, CH₂OH), 4.80 (s(br), 2H, OH), 7.22 (s, 2H, H_{arom}).

¹³C-NMR: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO-d₆) [ppm]: 45.66, 59.42, 114.27, 117.25, 140.64, 169.16.

EA: berechnet für C₁₂H₁₆N₂O₆: C: 50.70, H: 5.67, N: 9.85, O: 33.77 erhalten: C: 50.32, H: 5.87, N: 9.68.

7.3.3 4,4'-Bipyridin Linker

7.3.3.1 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin



M: 184,24 g/mol

In einem 1000 mL Zweihalschlenkkolben mit aufgesetztem Metallrückflusskühler werden 19,46 mL (200 mmol, 1,0 Äq) 3-Picolin in 200 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und mit 25,38 mL (200 mmol, 1,0 Äq) Trimethylsilylchlorid versetzt. Anschließend werden unter intensivem Rühren 13,23 g (230 mmol, 1,15 Äq) einer 40-prozentigen Natriumdispersion in Paraffinwachs portionsweise zugegeben, so dass das Lösungsmittel nicht siedet. Gegebenenfalls wird das Reaktionsgemisch im Wasserbad gekühlt. Nach der vollständigen Zugabe wird die Reaktionslösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 250 mL heißem Toluol aufgenommen. Die Dispersion wird filtriert (Vorsicht: nicht reagierte Natriumstückchen im Filterkuchen müssen sorgfältig zerstört werden), das Filtrat im Vakuum eingengt und mit einem Gemisch aus 400 mL Aceton und 100 mL Wasser versetzt. Unter Kühlung mittels einer Kältemischung (Eis/Kochsalz) wurden der Lösung 21,0 g Kaliumpermanganat (133 mmol, 0,67 Äq.) portionsweise unter Rühren zugegeben. Bei der langsamen Zugabe muss die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 30 °C gehalten werden, um eine Überoxidation zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde nach vollständiger Zugabe für weitere 30 Minuten gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 50 mL einer 2,5 molaren Natronlauge versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 100 mL Chloroform extrahiert, die organischen Phasen vereint und über Natriumsulfat getrocknet. Das überschüssige 3-Picolin wird im Hochvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand

aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 3,87 g (21,0 mmol, 21 %) 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin als gelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 2.06 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.00 (d, 2H, $J = 4.6$ Hz, H_{arom}), 8.50 (d, 2H, $J = 4.6$ Hz, H_{arom}), 8.55 (s, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 16.61, 122.97, 130.57, 146.51, 147.59, 151.40.

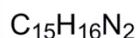
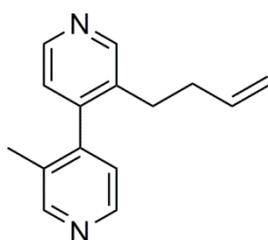
EA: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$: C: 78.23, H: 6.57, N: 15.21, erhalten: C: 77.79, H: 6.69, N: 14.81.

MS (ESI): $m/z = 185.2$ [$\text{M}+\text{H}^+$], berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2^+]$: $m/z = 185.1$

DC: $R_f = 0.16$ (Dichlormethan/Methanol = 95:5) [UV]

IR (ATR): ν [cm^{-1}]: 3030 (w), 2973 (w), 2923 (w), 1923 (w), 1783 (w), 1659 (s), 1583 (w), 1543 (w), 1501 (w), 1479 (m), 1448 (m), 1403 (s), 1379 (m), 1313 (w), 1301 (w), 1190 (m), 1058 (m), 1039 (m), 994 (w), 962 (w), 916 (w), 854 (s), 831 (s), 802 (m), 752 (w), 636 (s).

7.3.3.2 3-(But-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin



M: 224,30 g/mol

Unter Argonatmosphäre wird eine Lösung aus 2,40 mL (17,1 mmol, 1,05 Äq.) trockenem Diisopropylamin in 40 mL THF auf -40 °C gekühlt und langsam mit 6,80 mL (17,0 mmol, 1,04 Äq.) einer 2,5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Die Reaktion wird eine Stunde bei 0 °C gerührt, anschließend auf -78 °C gekühlt und langsam eine Lösung aus 3,00 g (16,3 mmol, 1,00 Äq.) 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin in 50 mL THF zu getropft. Das tiefblaue Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei -60 °C und anschließend eine Stunde bei -5 °C gerührt. Die Reaktion wird erneut auf -78 °C gekühlt, mit

2,10 mL (24,3 mmol, 1,50 Äq.) Allylbromid versetzt und innerhalb 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und viermal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie gereinigt (feste Phase: Silicagel, mobile Phase: 2 % Methanol in Dichlormethan). Man erhält 3,36 g (15,0 mmol, 92 %) 3-(But-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin als gelbe, viskose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 2.05 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.14 (q, 2H, $J = 7,6$ Hz, $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.39 (m, 1H, $\text{Ar-CHH}'$), 2.57 (m, 1H, $\text{Ar-CHH}'$), 4.87 (m, 2H, CH=CH_2), 5.62 (m, 1H, CH=CH_2), 7.01 (d, 2H, $J = 4.6$ Hz, H_{arom}), 8.51 (d, 2H, $J = 4.6$ Hz, H_{arom}), 8.55 (s, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 16.86, 29.92, 34.55, 116.03, 123.33, 123.38, 130.74, 134.23, 136.82, 146.41, 147.26, 147.46, 151.01, 151.27.

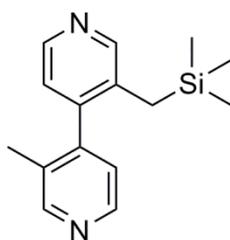
EA: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$: C: 80.32, H: 7.19, N: 12.94, erhalten: C: 80.85, H: 7.34, N: 12.45.

MS (ESI): $m/z = 225.3$ [$\text{M}+\text{H}^+$], berechnet für $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2]^+$: $m/z = 225.1$

DC: $R_f = 0.16$ (Dichlormethan/Methanol = 95:5) [UV]

IR (ATR): ν [cm^{-1}]: 3168 (w), 2975 (w), 2950 (w), 2925 (w), 2862 (w), 1640 (w), 1584 (m), 1552 (w), 1476 (w), 1450 (w), 1406 (m), 1384 (w), 1302 (w), 1188 (w), 1058 (w), 1038 (w), 994 (w), 913 (m), 832 (m), 751 (m), 662 (w), 634 (m).

7.3.3.3 3-Methyl-3'-(trimethylsilylmethyl)-4,4'-bipyridin



$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$

M: 256,42 g/mol

In einem ausgeheizten 250 mL Zweihalssschlenkkolben mit Überdruckventil werden 2,40 mL (17,1 mmol, 1,1 Äq.) Diisopropylamin und 40 mL THF vorgelegt. Nach Kühlen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 6,84 mL (17,1 mmol, 1,1 Äq.) einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für 1 h gerührt. Dem *in situ* erzeugten Lithiumdiisopropylamid wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung aus 3,00 g (16,3 mmol, 1,0 Äq.) 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin in 50 mL THF langsam unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend eine Stunde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 3,12 mL (24,4 mmol, 1,5 Äq.) Chlortrimethylsilan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird 30 Minuten gerührt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und viermal mit je 100 mL Wasser Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und mit Natriumsulfat getrocknet. Man erhält 4,01 g (15,6 mmol, 96 %) 3-Methyl-3'-(trimethylsilylmethyl)-4,4'-bipyridin als gelbe, viskose Flüssigkeit, die ohne weitere Reinigung eingesetzt werden kann.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (360 MHz; CDCl_3) [ppm]: -0.12 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.75 (d, 1H, $J = 13.8\text{ Hz}$, TMS- CHH'), 2.07 (d, 1H, $J = 13.8\text{ Hz}$, TMS- CHH'), 2.08 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 6.95 (d, 1H, $J = 4.9\text{ Hz}$, H_{arom}), 7.04 (d, 1H, $J = 4.9\text{ Hz}$, H_{arom}), 8.38 (d, 1H, $J = 4.9\text{ Hz}$, H_{arom}), 8.43 (s, 1H, H_{arom}), 8.50 (d, 1H, $J = 4.9\text{ Hz}$, H_{arom}), 8.54 (s, 1H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (90.6 MHz; CDCl_3) [ppm]: -1.16, 16.77, 20.77, 123.53, 123.94, 130.82, 133.94, 144.62, 145.75, 146.83, 147.45, 150.71, 151.45.

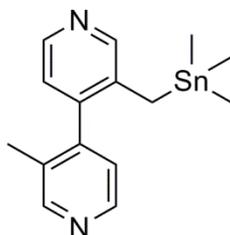
EA: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$: C: 70.26, H: 7.86, N: 10.92, Si: 10.95, erhalten: C: 69.45, H: 7.68, N: 10.74.

MS (ESI): $m/z = 257.4$ [$\text{M}+\text{H}^+$], berechnet für $[\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Si}]^+$: $m/z = 257.2$

DC: $R_f = 0.11$ (Dichlormethan/Methanol = 95:5) [UV]

IR (ATR): ν [cm^{-1}]: 3164 (w), 3028 (w), 2954 (w), 2895 (w), 1582 (m), 1553 (w), 1475 (w), 1449 (w), 1404 (m), 1384 (w), 1303 (w), 1248 (m), 1189 (m), 1157 (w), 1092 (w), 1059 (w), 1037 (w), 836 (s), 750 (m), 723 (w), 694 (m), 636 (m), 608 (m).

7.3.3.4 3-Methyl-3'-(trimethylstannylmethyl)-4,4'-bipyridin



Unter Argonatmosphäre werden 0.44 mL (3,12 mmol, 1,1 Äq.) Diisopropylamin und 20 mL THF vorgelegt. Nach Kühlen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 2,0 mL (3,2 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für 1 h gerührt. Dem *in situ* erzeugten Lithiumdiisopropylamid wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung aus 534 mg (2,90 mmol, 1,0 Äq.) 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin in 20 mL THF langsam unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend eine Stunde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 3,00 mL (3,00 mmol, 1,05 Äq.) Trimethylzinnchlorid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird 30 Minuten gerührt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und viermal mit je 100 mL Wasser Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und mit Natriumsulfat getrocknet. Man erhält 912 mg (2,63 mmol, 91 %) 3-Methyl-3'-(trimethylstannylmethyl)-4,4'-bipyridin als gelben Feststoff.

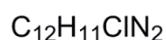
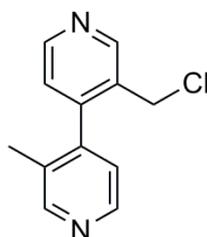
$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: -0.05 (s, 9H, $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 1.91 (d, 1H, $J = 11.9\text{ Hz}$, $-\text{CHH}'-$), 2.09 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.24 (d, 1H, $J = 11.9\text{ Hz}$, $-\text{CHH}'-$), 6.91 (m, 1H, H_{arom}), 6.99 (m, 1H, H_{arom}), 8.31 (m, 1H, H_{arom}), 8.39 (m, 1H, H_{arom}), 8.51 (m, 1H, H_{arom}), 8.55 (m, 1H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: -8.89, 14.92, 16.76, 123.15, 123.43, 130.85, 136.91, 143.15, 144.92, 146.84, 147.66, 149.96, 151.52.

EA: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Sn}$: C: 51.91, H: 5.81, N: 8.07, erhalten: C: 50.95, H: 5.15, N: 7.62.

MS (ESI): $m/z = 349.2$ [$\text{M}+\text{H}^+$], berechnet für $[\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Sn}^+]$: $m/z = 349.1$

7.3.3.5 3-Chloromethyl-3'-methyl-4,4'-bipyridin



M: 218,68 g/mol

In ein 100 mL Druckschlenkkolben werden 0,98 g (3,82 mmol, 1,0 Äq.) 3-Methyl-3'-(trimethylsilylmethyl)-4,4'-bipyridin in 40 mL trockenem Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Lösung mit 1,81 g (7,64 mmol, 2,0 Äq.) Hexachlorethan und 1,16 g (7,64 mmol, 2,0 Äq.) Caesiumfluorid versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zusammen mit 40 mL Ethylacetat und 40 mL Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert (3 x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 mL einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man 0,66 g (3,02 mmol, 79 %) 3-Chloromethyl-3'-methyl-4,4'-bipyridin als orange gefärbten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 2.12 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.28 (d, 1H, $J = 11.8$ Hz, $\text{CHH}'\text{Cl}$), 4.42 (d, 1H, $J = 11.8$ Hz, CHHCl), 7.10 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, H_{arom}), 7.17 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, H_{arom}), 8.56 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, H_{arom}), 8.62 (s, 1H, H_{arom}), 8.67 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, H_{arom}), 8.81 (s, 1H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 17.06, 40.72, 123.43, 123.58, 130.66, 131.30, 145.48, 146.43, 146.75, 150.01, 150.83, 151.89.

EA: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_2$: C: 65.91, H: 5.07, Cl: 16.21, N: 12.81, erhalten: C: 63.43, H: 5.26, Cl: 15.90, N: 11.88.

MS (ESI): $m/z = 219.3$ [$\text{M}+\text{H}^+$], berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClN}_2]^+$: $m/z = 219.1$

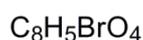
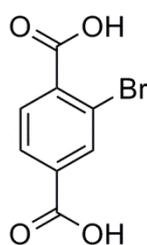
DC: $R_f = 0.20$ (Dichlormethan/Methanol = 95:5) [UV]

IR (ATR): ν [cm^{-1}]: 3030 (w), 3013 (w), 2970 (w), 2924 (w), 2880 (w), 1637 (w), 1586 (m), 1544 (w), 1478 (w), 1451 (w), 1406 (w), 1384 (w), 1273 (w), 1236 (w), 1192 (w), 1146 (w), 1062 (w), 1039 (w), 831 (w), 807 (w), 782 (w), 753 (w), 683 (w), 637 (w).

7.3.4 Allylterephthalsäure Linker

7.3.4.1 2-Allylterephthalsäure

2-Bromterephthalsäure

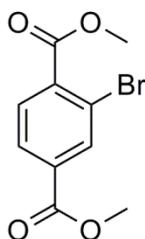


M: 245,03 g/mol

In einem 500 mL Dreihalskolben werden 10,4 mL (75,8 mmol, 1,0 Äq) 2-Brom-*para*-Xylol in einem Gemisch aus 100 mL Wasser und 110 mL Pyridin gelöst. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 °C erhitzt und unter intensivem Rühren innerhalb von zwei Stunden portionsweise 72,0 g (450 mmol; 6,0 Äq) Kaliumpermanganat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Braunstein durch Filtration abgetrennt und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 11,6 g (47,3 mmol, 62%) 2-Bromterephthalsäure als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 7.82 (m, 1H, H_{arom}), 7.98 (m, 1H), 8.17 – 8.10 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 119.69, 128.48, 130.60, 134.17, 137.17, 165.48, 167.11.

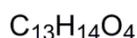
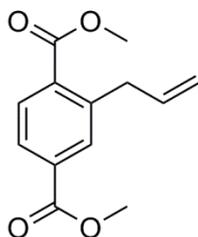
2-Bromterephthalsäuredimethylester

M: 273,08 g/mol

6,2 g (25,3 mmol; 1,0 Äq) 2-Bromterephthalsäure werden in 100 mL trockenem Methanol suspendiert. Nach langsamen Zutropfen von 7,3 mL (101 mmol; 4,0 Äq) Thionylchlorid wird 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 50 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Man erhält 6,26 g (22,9 mmol, 91%) 2-Bromterephthalsäuredimethylester als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 3.94 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.95 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 7.80 (m, 1H, H_{arom}), 8.01 (dd, 1H, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1.7 Hz , H_{arom}), 8.31 (d, 1H, $J = 1.7 \text{ Hz}$, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 52.81, 52.91, 121.57, 128.22, 131.14, 133.83, 135.32, 136.25, 165.12, 166.26.

2-Allylterephthalsäuredimethylester

M: 234,25 g/mol

In einem Druckschlenkkolben werden unter Argon Atmosphäre 12,0 g (43,9 mmol, 1,0 Äq.) 2-Bromterephthalsäuredimethylester und 1,0 g (0,88 mmol, 0,02 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) [Pd(PPh₃)₄] in 200 mL Toluol gelöst. Nach dreimaligem entgasen werden 15,0 mL (48,3 mmol, 1,1 Äq.) Allyltri(*n*-butyl)zinn zugegeben und die Reaktionslösung für 5 Tage bei 110 °C gerührt (Reaktionskontrolle mittels ¹H-NMR). Das Reaktionsgemisch wird mit 100 mL einer wässrigen, 4%igen Cäsiumfluoridlösung versetzt, 10 min intensiv gerührt und über Celite® filtriert. Das Filtrat wird mit Ethylacetat extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat = 95:5) gereinigt. Man erhält 9,07 g (38,7 mmol, 88%) 2-Allylterephthalsäuredimethylester als farbloses Öl.

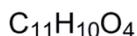
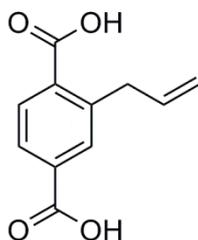
DC: $R_f = 0,16$ (Hexan/Ethylacetat = 95:5) [UV]

¹H-NMR: δ_H (300 MHz; CDCl₃) [ppm]: 3.77 (d, 1H, $J = 6.4$ Hz, -CH₂-), 3.90 (s, 3H, -OCH₃), 3.93 (s, 3H, -OCH₃'), 5.04 (m, 2H, -CH=CH₂), 5.99 (ddt, 1H, $J = 16.7$ Hz, 10.1 Hz, 6.4 Hz, -CH=CH₂), 7.92 (m, 3H, H_{arom}).

¹³C-NMR: δ_C (75.5 MHz; CDCl₃) [ppm]: 38.33, 52.39, 52.51, 116.35, 127.32, 130.64, 132.05, 133.05, 133.88, 136.77, 141.69, 166.44, 167.57.

EA: berechnet für C₁₃H₁₄O₄: C: 66.66, H: 6.02, O: 27.32, erhalten: C: 66.57, H: 6.09.

IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 3080-2840 (w, multiple weak maxima, Ar-H, C-H), 1718 (vs, C=O), 1638 (w, C=C str), 1571 (w), 1492 (w), 1434 (m), 1405 (w), 1257 (s, C-O), 1194 (m), 1111 (s), 1072 (m), 992 (m, CH=CH₂ twist), 963 (w), 915 (s, CH=CH₂ wag), 883 (w), 857 (w), 815 (m), 750 (s), 717 (m), 654 (w).

2-Allylterephthalsäure

M: 206,19 g/mol

6,28 g (26,8 mmol, 1,0 Äq.) 2-Allylterephthalsäuredimethylester werden in einem Gemisch aus 50 mL Tetrahydrofuran und 50 mL Methanol gelöst und mit 65 mL (65,0 mmol, 2,4 Äq.) einer 1M Natronlauge versetzt. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 5,30 g (25,7 mmol, 96%) 2-Allylterephthalsäure als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 3.74 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 5.03 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.95 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.85 (m, 3H, H_{arom}), 13.26 (s, 2H, $-\text{COOH}$).

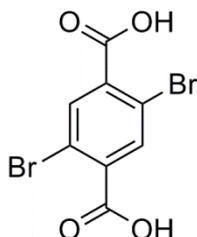
$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 37.39, 116.19, 127.10, 130.27, 131.35, 134.70, 137.18, 140.58, 166.67, 168.31.

EA: berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$: C: 64.07, H: 4.89, O: 31.04, erhalten: C: 63.93, H: 4.79.

IR (ATR): ν [cm^{-1}]: 3200-2500 (s, broad signal with multiple maxima, O-H, Ar-H, C-H), 1681 (s, C=O), 1634 (w, C=C str), 1568 (w), 1495 (w), 1414 (m), 1284 (s, C-O), 1206 (w), 1193 (w), 1134 (w), 1105 (w), 1070 (w), 993 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$ twist), 914 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$ wag), 860 (w), 784 (m), 748 (m), 706 (w), 678 (w), 654 (w).

7.3.4.2 2,5-Diallylterephthalsäure

2,5-Dibromterephthalsäure



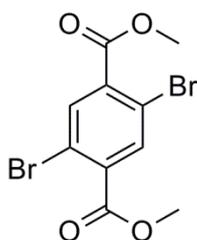
M: 323,92 g/mol

20,0 g (75,8 mmol, 1,0 Äq.) 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol werden in einer Mischung aus 40 mL Pyridin und 60 mL Wasser gelöst. Bei 100 °C werden unter intensivem Rühren portionsweise 72 g (450 mmol, 6,0 Äq.) Kaliumpermanganat zugegeben und anschließend 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Braunstein durch Filtration abgetrennt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zur weiteren Aufreinigung umkristallisiert (Aceton/Wasser). Man erhält 18,7 g (57,6 mmol, 76%) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 8.00 (s, 2H, H_{arom}), 13.88 (s, 2H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO- d_6) [ppm]: 118.78, 134.91, 137.11, 165.62.

2,5-Dibromterephthalsäuredimethylester



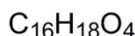
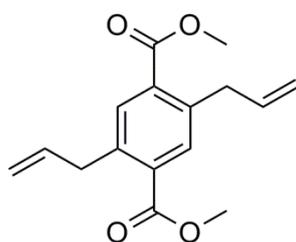
M: 351,98 g/mol

Zu einer Suspension aus 9,0 g (27,9 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Dibromterephthalsäure in 80 mL Methanol unter Schutzgas (Argon) werden langsam 8,0 mL (110 mmol, 4,0 Äq.) Thionylchlorid zugetropft und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit wässriger NaHCO_3 Lösung versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Man erhält 9,4 g (26,7 mmol, 96%) 2,5-Dibromterephthalsäuredimethylester als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 3.96 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 8.06 (s, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 53.15, 120.36, 135.52, 136.81, 164.72.

2,5-Diallylterephthalsäuredimethylester



M: 274,31 g/mol

In einem Druckschlenkkolben werden unter Argon Atmosphäre 9,0 g (25,6 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Dibromterephthalsäuredimethylester und 0,59 g (0,51 mmol, 0,02 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] in 200 mL Toluol gelöst. Nach dreimaligem entgasen werden 17,5 mL (56,3 mmol, 2,2 Äq.) Allyltri(*n*-butyl)zinn zugegeben und die Reaktionslösung für 5 Tage bei 110 °C gerührt (Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$). Das Reaktionsgemisch wird mit 100 mL einer wässrigen, 4%igen Cäsiumfluoridlösung versetzt, 10 min intensiv gerührt und über Celite[®] filtriert. Das Filtrat wird mit Ethylacetat extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat = 95:5) gereinigt. Man erhält 5,56 g (20,3 mmol, 79%) 2,5-Diallylterephthalsäuredimethylester als farblosen Feststoff.

DC: $R_f = 0,20$ (Hexan/Ethylacetat = 95:5) [UV]

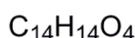
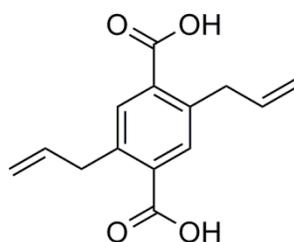
$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 3.72 (d, 2H, $J = 6.4$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 3.89 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 5.03 (m, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.98 (ddt, 2H, $J = 16.7$ Hz, 10.2 Hz, 6.4 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.74 (s, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 37.93, 52.33, 116.18, 132.87, 133.01, 136.94, 139.25, 167.53.

EA: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C: 70.06, H: 6.61, O: 23.33, erhalten: C: 70.11, H: 6.63.

IR (ATR): ν [cm^{-1}]: 3080-2840 (w, multiple weak maxima, Ar-H, C-H), 1713 (vs, C=O), 1634 (w, C=C str), 1494 (w), 1435 (m), 1265 (s, C-O), 1200 (m), 1101 (s), 996 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$ twist), 962 (m), 943 (w), 912 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$ wag), 838 (w), 805 (w), 772 (m), 639 (m).

2,5-Diallylterephthalsäure



M: 246,26 g/mol

1,59 g (5,79 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Diallylterephthalsäuredimethylester werden in einem Gemisch aus 12 mL Tetrahydrofuran und 12 mL Methanol gelöst und mit 15 mL (15,0 mmol, 2,6 Äq.) einer 1M NaOH Lösung versetzt. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingedunstet und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1,32 g (5,38 mmol, 93%) 2,5-Diallylterephthalsäure als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO-d_6) [ppm]: 3.74 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 5.03 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.95 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.85 (m, 3H, H_{arom}), 13.26 (s, 2H, $-\text{COOH}$).

^{13}C -NMR: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 37.09, 116.03, 132.31, 133.43, 137.36, 138.29, 168.23.

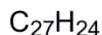
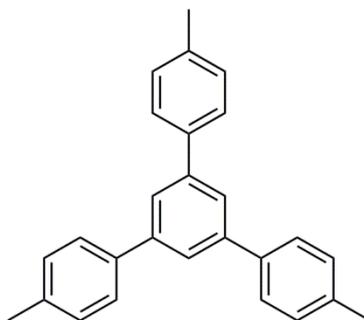
EA: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C: 68.28, H: 5.73, O: 25.99, erhalten: C: 67,75, H: 5.96.

IR (ATR): ν [cm^{-1}]: 3200-2500 (s, broad signal with multiple maxima, O-H, Ar-H, C-H), 1684 (s, C=O), 1635 (w, C=C str), 1550 (w), 1494 (w), 1452 (w), 1420 (m), 1276 (s, C-O), 1126 (m), 1086 (w), 995 (m, CH=CH₂ twist), 919 (s, CH=CH₂ wag), 827 (w), 792 (m), 767 (m), 754 (w), 686 (w), 638 (m).

7.3.5 Tri- und tetrafunktionale Carbonsäurelinker

7.3.5.1 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol (BTB)

1,3,5-Tris(*p*-tolyl)benzol



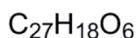
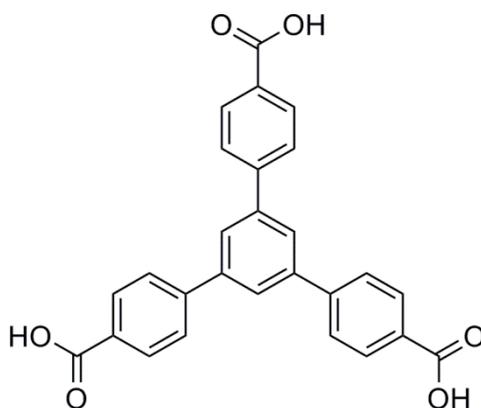
M: 348,48 g/mol

Unter Schlenk Bedingungen werden 76,0 g (0,57 mol) 4-Methylacetophenon in 170 mL absolutem Ethanol gelöst und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 73 mL (1,00 mol) Thionylchlorid versetzt. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch vorsichtig mit gesättigter Na_2CO_3 Lösung versetzt und der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Feststoff wird mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 33,8 g (97,0 mmol, 51%) 1,3,5-Tris(*p*-tolyl)benzol als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 2.43 (s, 9H, CH_3), 7.30 (d, 6H, $J = 8.0$ Hz, H_{arom}), 7.61 (d, 6H, $J = 8.0$ Hz, H_{arom}), 7.74 (s, 3H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 21.30, 124.71, 127.32, 129.68, 137.41, 138.52, 142.29.

1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol (BTB)



M: 438,43 g/mol

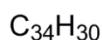
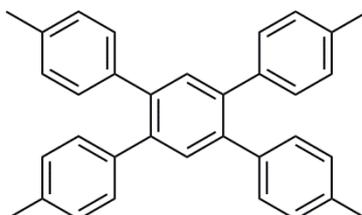
In einem druckstabilen Glasrohr wird 2,00 g (5,74 mmol) 1,3,5-Tris(*p*-tolyl)benzol mit 3 mL konzentrierter Salpetersäure und 12 mL Wasser versetzt und für 48 h bei 180 °C in einem Heizblock (Barkey) erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser und kaltem Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2,30 g (5,30 mmol, 92%) 4,4',4''-Benzol-1,3,5-trityl-tris(benzoesäure) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; DMSO-d_6) [ppm]: 8.06 (m, 15H, H_{arom}), 13.13 (s, 3H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; DMSO-d_6) [ppm]: 127.47, 129.50, 129.95, 130.04, 140.76, 143.88, 167.19.

7.3.5.2 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol (TCPB)

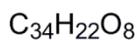
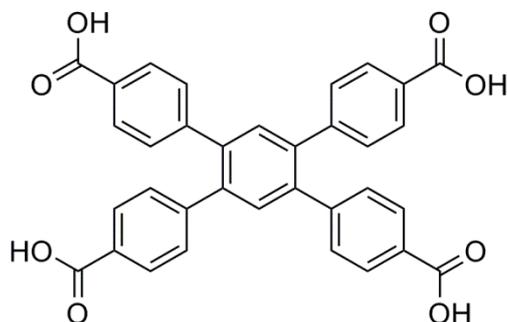
1,2,4,5-Tetrakis(*p*-tolyl)benzol



Aus 116,2 g (0,68 mol, 15,0 Äq.) 4-Bromtoluol und 16,5 g (0,68 mol, 15,0 Äq.) Magnesiumspänen wird unter Argon eine Grignard Lösung in 600 mL THF hergestellt und diese langsam zu 25 g (45,3 mmol, 1,0 Äq.) Hexabrombenzol gegeben. Die graue Dispersion wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, auf Eis gegossen und mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Man erhält 12,5 g (28,5 mmol, 63%) 1,2,4,5-Tetrakis(*p*-tolyl)benzol als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 2.34 (s, 12H, CH_3), 7.07 (d, 8H, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H_{arom}), 7.14 (d, 8H, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H_{arom}), 7.50 (s, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 21.30, 128.83, 129.85, 133.21, 136.26, 138.32, 139.37.

1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol (TCPB)

M: 558,53 g/mol

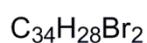
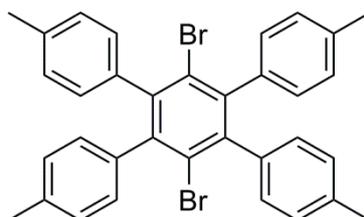
In einem druckstabilen Glasrohr wird 1,00 g (2,28 mmol) 1,2,4,5-Tetrakis(*p*-tolyl)benzol mit 3 mL konzentrierter Salpetersäure und 12 mL Wasser versetzt und 48 h bei 180 °C in einem Heizblock (Barkey) erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,88 g (1,57 mmol, 69%) 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; CDCl_3) [ppm]: 7.40 (d, 8H, $J = 8.1\text{Hz}$, H_{arom}), 7.60 (s, 2H, H_{arom}), 7.80 (d, 8H, $J = 8.1\text{Hz}$, H_{arom}), 10.00 (s, 4H, COOH)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl_3) [ppm]: 129.9, 130.7, 133.1, 135.4, 139.9, 146.3, 192.0.

7.3.5.3 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol (TCPBBr₂)

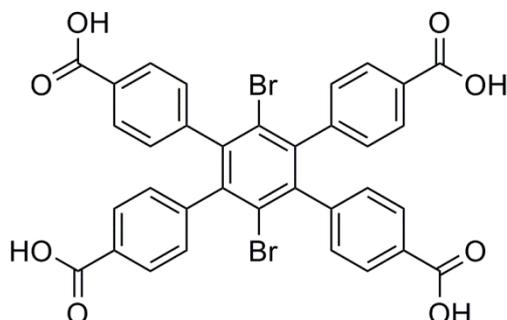
1,4-Dibrom-2,3,5,6-Tetrakis(p-tolyl)benzol



Aus 116,2 g (0,68 mol, 15,0 Äq.) 4-Bromtoluol und 16,5 g (0,68 mol, 15,0 Äq.) Magnesiumspänen wird unter Argon eine Grignard Lösung in 600 mL THF hergestellt und diese langsam zu 25 g (45,3 mmol, 1,0 Äq.) Hexabrombenzol gegeben. Die graue Dispersion wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit einer Lösung aus 37,1 mL (72,5 mmol, 16,0 Äq.) Brom in 150 mL Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 3 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Der Feststoff wird durch Filtration abgetrennt, nacheinander mit Natriumthiosulfatlösung, Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Man erhält 12,4 g (20,8 mmol, 46%) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-Tetrakis(p-tolyl)benzol als farblosen Feststoff.

¹H-NMR: δ_{H} (300 MHz; CDCl₃) [ppm]: 2.26 (s, 12H, CH₃), 6.97 (m, 16H, H_{arom}).

¹³C-NMR: δ_{C} (75.5 MHz; CDCl₃) [ppm]: 21.44, 125.96, 128.43, 129.87, 136.48, 138.53, 143.31.

1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol (TCPBBr₂)

M: 716,33 g/mol

In einem druckstabilen Glasrohr wird 1,00 g (1,68 mmol) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(*p*-tolyl)benzol mit 3 mL konzentrierter Salpetersäure und 12 mL Wasser versetzt und 48 h bei 180 °C in einem Heizblock (Barkey) erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,87 g (1,21 mmol, 72%) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol als farblosen Feststoff.

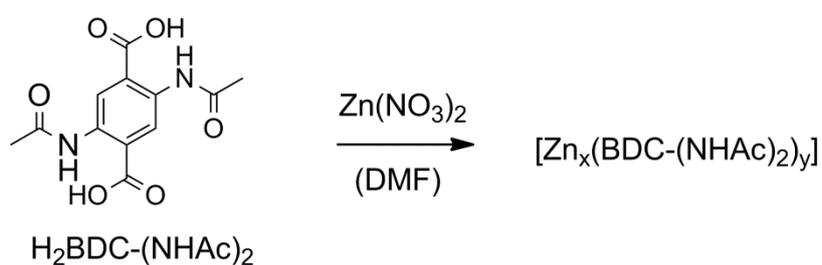
¹H-NMR: δ_H (300 MHz; CDCl₃) [ppm]: 7.24 (d, 8H, *J* = 8.1 Hz, *H*_{arom}), 7.68 (d, 8H, *J* = 8.1 Hz, *H*_{arom}).

¹³C-NMR: δ_C (75.5 MHz; CDCl₃) [ppm]: 125.01, 129.83, 130.83, 130.92, 143.33, 145.51, 167.88.

7.4 MOF Synthesen

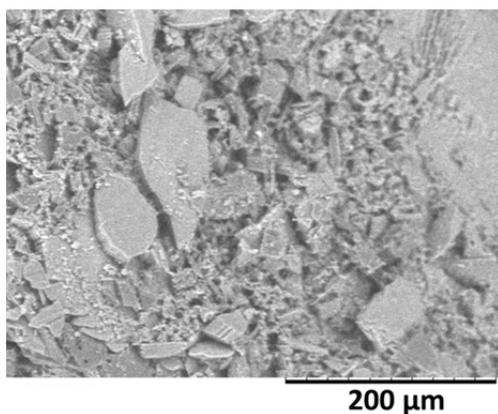
7.4.1 MOFs mit Amino-/Amido-funktionalisierten Terephthalsäuren

7.4.1.1 Zink-2,5-Diacetamidoterephthalat-MOF ohne DABCO Zugabe



102 mg (0,36 mmol) 2,5-Diacetamidoterephthalsäure und 318 mg (1,10 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 10 mL DMF gelöst und sieben Tage bei 120 °C gelagert. Anschließend wird das DMF abgegossen und der Feststoff mehrmals mit frischem DMF gewaschen, um einen schwach braunen Feststoff zu erhalten.

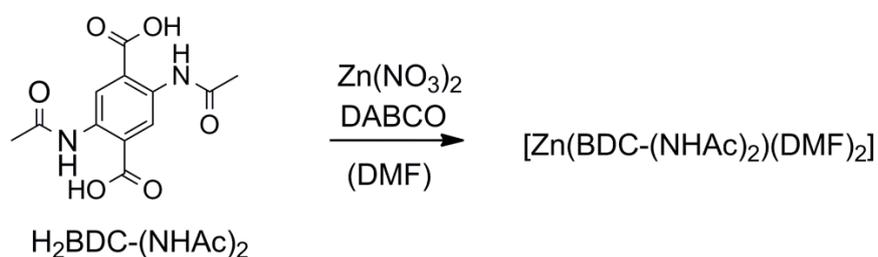
REM:



EA: erhalten (%): C 41.35, H 5.13, N 11.25.

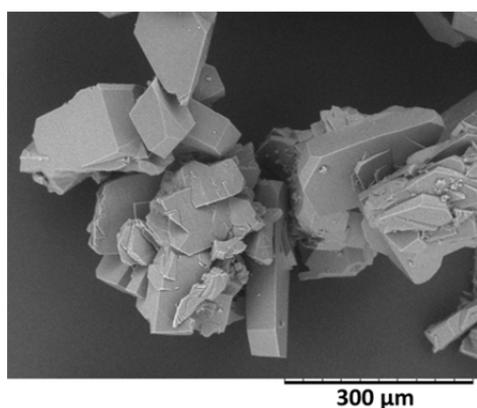
PXRD: ($2\theta/^\circ$): 5.02, 5.67, 8.33, 8.64, 8.94, 9.50, 9.88, 10.20, 23.39.

7.4.1.2 Zink-2,5-Diacetamidoterephthalat-MOF mit DABCO Zugabe



90 mg (0,32 mmol) 2,5-Diacetamidoterephthalsäure, 119 mg (1,10 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 22,4 mg (DABCO) werden in 12 mL DMF gelöst und sieben Tage bei 60 °C gelagert. Anschließend wird das DMF abgegossen und der Feststoff mehrmals mit frischem DMF gewaschen, um einen orangen, kristallinen Feststoff zu erhalten.

REM:



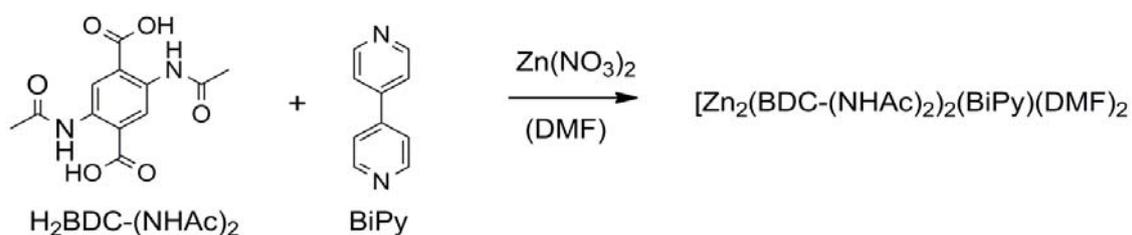
M: berechnet für $[\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]$: 489.79 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]$: C 44.14, H 4.94, N 11.44, O 26.13, Zn 13.35; erhalten (%): C 44.24, H 5.02, N 11.51. PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.95, 9.89, 10.13, 14.78, 18.38, 20.28, 23.60, 23.85, 24.56, 25.03, 25.15, 26.63, 29.13, 31.88, 35.62, 36.00, 37.13.

Kristalldaten:

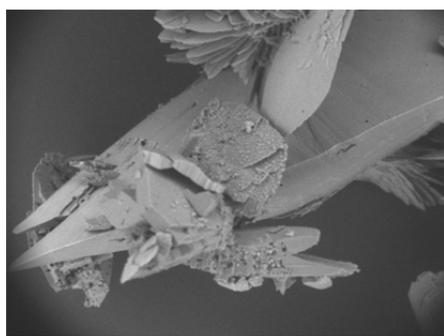
Formula:	$\text{C}_{18} \text{H}_{24} \text{N}_4 \text{O}_8 \text{Zn}$
Space Group:	P -1
Cell Lengths:	a: 4.6085(5), b: 9.7832(11), c: 12.0190(13)
Cell Angles:	α : 111.6460(10), β : 91.623(2), γ : 100.443(2)
Cell Volume:	492.64 Å ³
R-Factor (%):	3.33

7.4.1.3 Zink-2,5-Diacetamidoterephthalat-Bipyridin-MOF



90 mg (0,32 mmol) 2,5-Diacetamidoterephthalsäure und 119 mg (0,40 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 10 mL DMF gelöst und sieben Tage bei 60 °C gelagert. Anschließend wird das DMF abgegossen und der Feststoff mehrmals mit frischem DMF gewaschen, um gelbbraune Kristalle zu erhalten.

REM:



500 μm

M: berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]$: 989.57 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zn}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]$: C 48.55, H 4.28, N 11.32, O 22.64, Zn 13.21; erhalten (%): C 48.24, H 4.33, N 11.60.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.36, 10.14, 10.69, 14.18, 14.45, 14.72, 15.59, 16.14, 16.81, 17.54, 18.39, 19.01, 19.51, 20.33, 21.07, 21.44, 22.11, 22.94, 23.85, 24.41, 24.63, 25.59, 25.92, 27.24, 28.02, 28.33, 28.52, 29.11, 30.68, 31.55, 33.11, 40.05, 42.39.

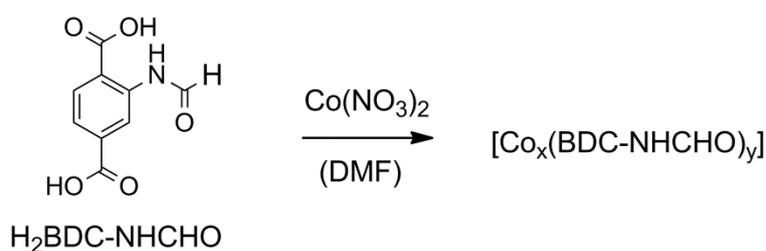
Kristalldaten:

Formula:	$\text{C}_{20} \text{H}_{21} \text{N}_4 \text{O}_7 \text{Zn}$
Space Group:	P -1
Cell Lengths:	a: 7.2767(8), b: 11.9678(12), c: 12.1154(13)
Cell Angles:	α : 92.936(2), β : 101.946(2), γ : 91.091(2)

Cell Volume: 1030.4 Å³

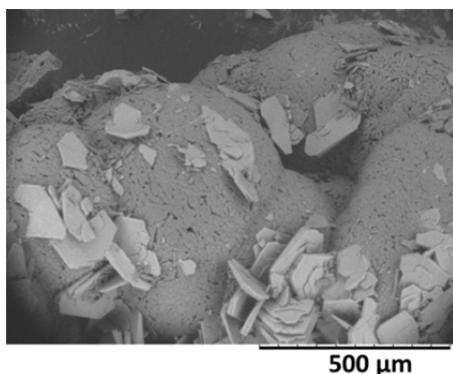
R-Factor (%): 4.1

7.4.1.4 Cobalt-2-Formamidoterephthalat-MOF



209 mg (1,00 mmol) 2-Formamidoterephthalsäure und 873 mg (3,00 mmol) $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 25 mL DMF gelöst und fünf Tage bei 90 °C gelagert. Anschließend wird das DMF abgegossen und der Feststoff mehrmals mit frischem DMF gewaschen, um einen violetten Feststoff zu erhalten.

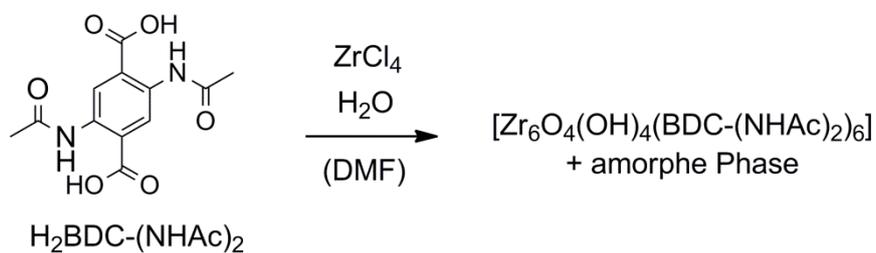
REM:



EA: erhalten (%): C 26.20, H 2.91, N 4.48.

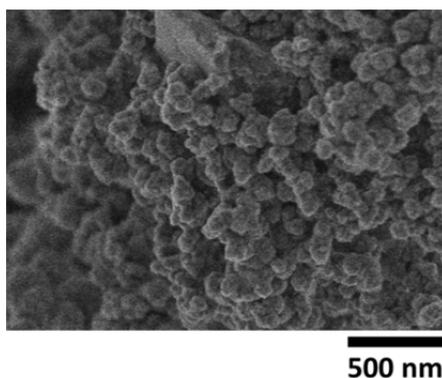
PXRD: ($2\theta/^\circ$): 6.00, 6.20, 6.38, 9.68, 9.95, 10.65, 11.54, 17.69, 19.14, 20.46.

7.4.1.5 Zirkonium-2,5-Diacetamidoterephthalat-MOF



54,5 mg (0,195 mmol) 2,5-Diacetamidoterephthalsäure und 45,3 mg (0,195 mmol) ZrCl_4 werden in 9,0 g DMF gelöst und mit 20 mg Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird drei Tage auf 120 °C erhitzt. Anschließend wird der Feststoff durch Filtration abgetrennt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, um ein farbloses Pulver zu erhalten.

REM:

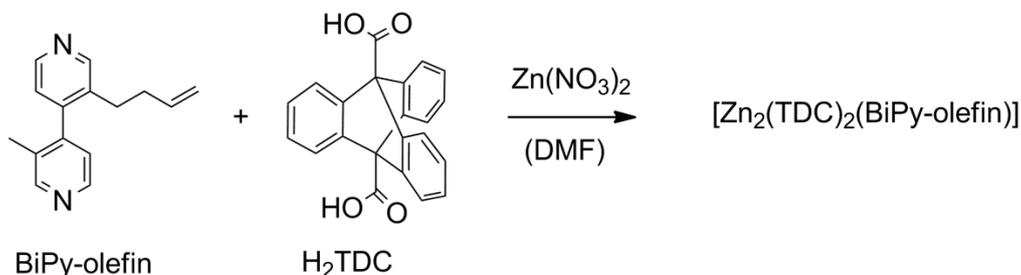


M: berechnet für $[\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6)_6]$: 2348.68 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6)_6]$: C 36.82, H 2.75, N 7.16, O 29.97, Zr 23.30; erhalten (%): C 31.53, H 2.51, N 6.28.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.4, 8.5, 25.6. (sehr breite Signale)

7.4.2 Triptycendicarbonsäure basierte MOFs

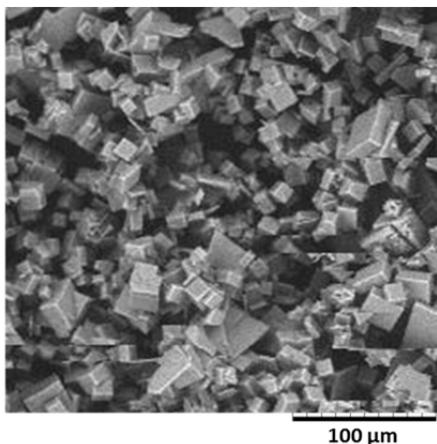


Mikrowellensynthese:

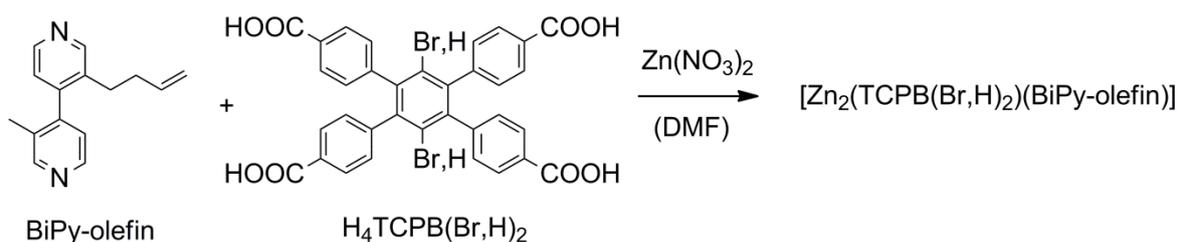
178 mg (0,60 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 205 mg (0,60 mmol) 9,10-Triptycendicarbonsäure (H_2TDC) und 67 mg (0,30 mmol) 3-(But-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin (BiPy-olefin) werden in 30 mL DMF gelöst und das Reaktionsgemisch in einer Synthesemikrowelle umgesetzt (80 °C, 15 min, aktive Kühlung, 300 W Maximalleistung). Unmittelbar nach Beendigung der Mikrowellenreaktion werden die MOF Kristalle noch heiß abfiltriert und mit frischem DMF versetzt. Das Lösemittel wird mehrmals ausgetauscht. Die MOFs nacheinander in Chloroform und Dichlormethan gelagert, einmal für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt und schließlich bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält MOFs der Zusammensetzung $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ als farbloses, kristallines Pulver in einer Ausbeute von 70 %.

Charakterisierung des MOFs [Zn₂(TDC)₂(BiPy-olefin)]:

REM:

M: berechnet für [(C₂₂H₁₂O₄)₂(C₁₅H₁₆N₂)Zn₂]: 1035.72 g/molEA: berechnet (%) für [(C₂₂H₁₂O₄)₂(C₁₅H₁₆N₂)Zn₂]: C 68.42, H 3.89, N 2.70; erhalten (%): C 67.71, H 4.12, N 2.86.

PXRD: (2θ/°): 6.42, 8.25, 10.43, 12.77, 15.18, 16.17, 16.47, 17.69, 18.41, 20.61, 22.45, 23.12, 26.10, 41.79, 42.31, 42.67, 43.16.

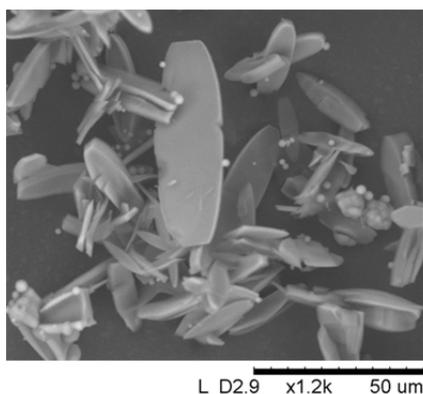
TGA (N₂): Massenverlust bei: 200 °C (- 2.92%), 400 °C (- 4.42%), 535 °C (- 34.71%), 700 °C (- 66.56%).¹H-NMR, ¹³C-NMR und ESI-MS des extrahierten Bipyridinlinkers stimmen mit dem synthetisierten Bipyridinlinker (BiPy-olefin) überein.**7.4.3 Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol basierte MOFs**

Allgemeine Synthesevorschrift:

Zinknitrat Hexahydrat (0,60 mmol), 3-(But-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin (BiPy-olefin) (0,30 mmol) und 0,30 mmol des entsprechenden Tetracarbonsäurelinkers werden in 30 mL DMF gelöst und mit zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in druckfeste Schraubflaschen überführt und bei 80 °C in einem Trockenschrank gelagert. Die Kristalle werden durch Dekantieren abgetrennt, mehrmals mit frischem DMF und anschließend mit Chloroform und Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

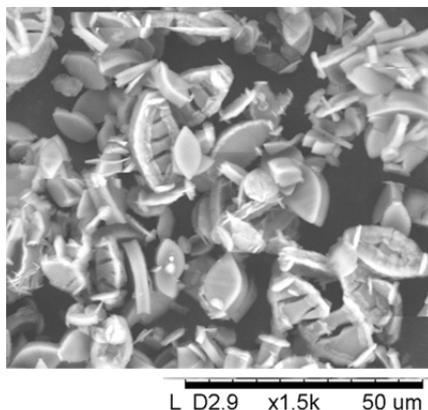
Charakterisierung des MOFs [Zn₂(TCPB)(BiPy-olefin)]:

REM:

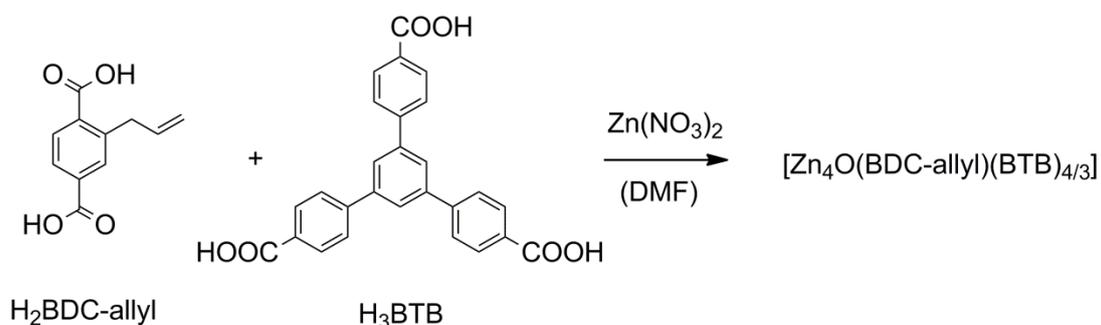
M: berechnet für [(C₃₄H₁₈O₈)(C₁₅H₁₆N₂)Zn₂]: 909.56 g/molEA: berechnet (%) für [(C₃₄H₁₈O₈)(C₁₅H₁₆N₂)Zn₂ · 0.5 (DMF)]: C 64.11, H 4.00, N 3.70, O 14.37, Zn 13.82; erhalten (%): C 63.60, H 4.12, N 3.69.PXRD: (2 θ /°): 5.73, 6.37, 7.70, 8.53, 9.57, 9.97, 11.16, 11.45, 12.69, 13.74, 15.08, 15.16, 15.34, 15.87, 16.36, 17.05, 18.68, 19.10, 20.14, 20.50, 21.31, 22.69, 23.00, 23.83, 28.83, 29.53, 42.35, 42.55.TGA (N₂): Massenverlust bei: 100 °C (- 1.28%), 300 °C (- 6.39%), 500 °C (- 48.74%), 700 °C (- 61.83%).¹H-NMR, ¹³C-NMR und ESI-MS des extrahierten Bipyridinlinkers stimmen mit dem synthetisierten Bipyridinlinker (BiPy-olefin) überein.

Charakterisierung des MOFs $[\text{Zn}_2(\text{TCPBBr}_2)(\text{BiPy-olefin})]$:

REM:

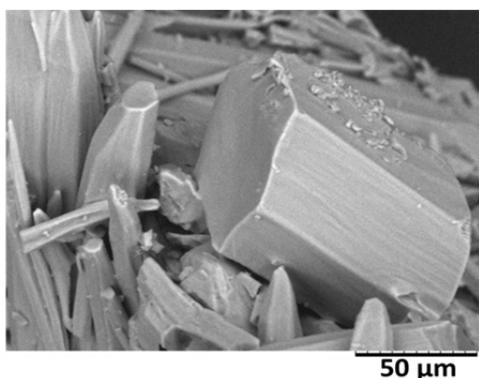
M: berechnet für $[(\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_8)(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Zn}_2]$: 1067.35 g/molEA: berechnet (%) für $[(\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_8)(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Zn}_2 \cdot \text{DMF}]$: C 54.76, H 3.45, N 3.68;
erhalten (%): C 54.51, H 3.65, N 3.54.PXRD: ($2\theta^\circ$): 5.54, 6.32, 7.12, 8.00, 9.71, 11.07, 11.60, 12.62, 13.66, 14.74, 14.99, 15.89, 16.76, 16.94, 18.10, 18.52, 18.95, 19.46, 19.77, 20.39, 20.89, 23.10, 23.96, 24.95, 26.37, 27.56, 29.27, 30.13, 32.32, 42.28, 43.28.TGA (N_2): Massenverlust bei: 130 °C (- 0.88%), 300 °C (- 14.1%), 500 °C (- 51.80%), 700 °C (- 74.24%). $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und ESI-MS des extrahierten Bipyridinlinkers stimmen mit dem synthetisierten Bipyridinlinker (BiPy-olefin) überein.

7.4.4 Allyl-funktionalisierter UMCM-1 MOF



321 mg (1,08 mmol) $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 56 mg (0,27 mmol) 2-Allylterephthalsäure und 44 mg (0,1 mmol) Tris(4-carboxyphenyl)benzol werden in 10 mL DMF gelöst und fünf Tage bei 85 °C gelagert. Anschließend wird das DMF abgegossen und der Feststoff mehrmals mit frischem DMF gewaschen, um einen schwach gelben Feststoff zu erhalten.

REM:



M: berechnet für $[\text{Zn}_4\text{O(C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_6)_{4/3}]$: 1062.24 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zn}_4\text{O(C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_6)_{4/3}]$: C 53.14, H 2.66, O 19.58, Zn 24.62;
erhalten (%): C 52.05, H 2.60, N 0.10.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 2.17, 2.54, 4.24, 4.34, 5.00, 5.72, 6.32, 6.44, 6.56, 7.46, 8.31, 8.64, 8.99, 9.93, 10.84, 11.15, 12.87, 13.16, 14.14, 15.11, 16.26, 16.33, 19.43.

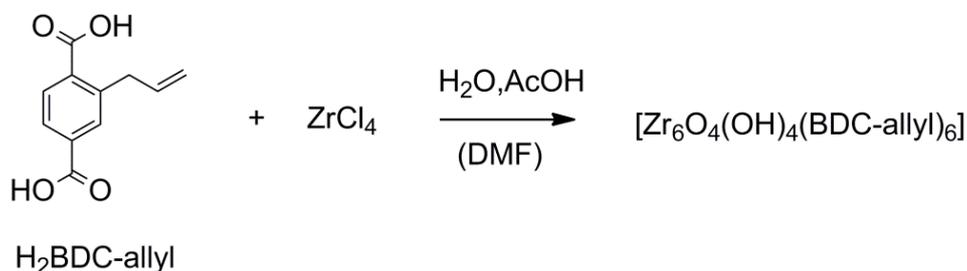
TGA (N_2): Massenverlust bei: 350 °C (- 1.82), 500 °C (- 46.84%), 700 °C (- 50.80%).

7.4.5 Allyl-funktionalisierte UiO-66 MOFs

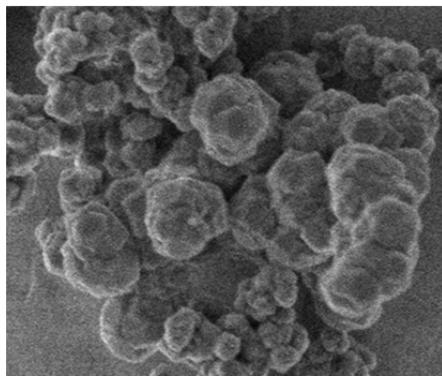
Allgemeine Synthesevorschrift für UiO-66 MOFs:

In einer 250 mL Schraubflasche werden 5,00 mmol (1,0 Äq.) Zirkonium(IV)chlorid und 5,25 mmol (1,05 Äq.) der entsprechenden Terephthalsäure in einem Gemisch aus 225 mL DMF und 25 mL Essigsäure gelöst. Anschließend werden 0,36 mL (4,0 Äq.) Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 130 °C in einem Trockenschrank gelagert. Nach 24 h wird der entstandene Feststoff über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Der Feststoff wird in Methanol suspendiert, 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt und der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Der Feststoff wird schließlich in 250 mL frischem Methanol suspendiert und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff erneut durch Zentrifugieren abgetrennt und im Vakuum bei 130 °C getrocknet.

Charakterisierung von UiO-66-allyl [$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC-allyl})_6$]:



REM:



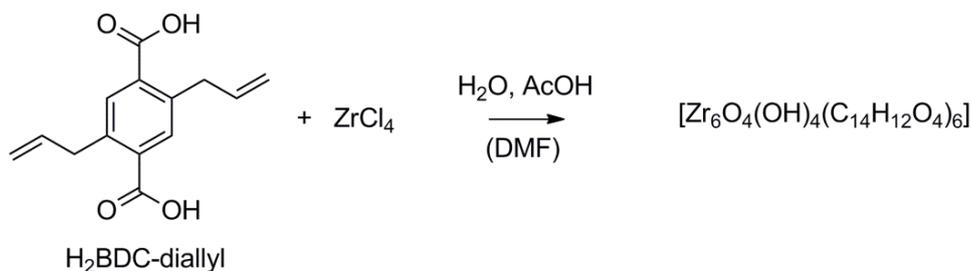
M: berechnet für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4)_6]$: 1904.45 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4)_6 \cdot 2(\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$: C 35.66, H 2.72, O 28.79, Zr 32.83; erhalten (%): C 34.52, H 3.18.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.35, 8.50, 12.01, 14.09, 14.71, 17.05, 18.58, 19.09, 22.19, 24.17, 25.30, 25.67, 28.12, 30.65, 32.16, 32.99, 34.39, 35.54, 37.38, 40.62, 43.19.

TGA (N_2): Massenverlust bei: 200 °C (- 5.80), 450 °C (- 14.20%), 650 °C (- 43.00%).

Charakterisierung von UiO-66-diallyl $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC-diallyl})_6]$:



M: berechnet für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4)_6]$: 2144.83 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4)_6 \cdot 2(\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$: C 40.96, H 3.44, O 25.98, Zr 29.63; erhalten (%): C 39.80, H 3.47.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.34, 8.49, 12.03, 14.09, 14.70, 17.04, 18.53, 19.08, 20.87, 22.14, 24.09, 25.27, 25.65, 28.09, 29.69, 30.62, 32.13, 33.03, 34.43, 35.54, 37.38, 39.38, 40.58, 43.23, 43.39, 44.30, 44.97, 45.09, 50.12, 51.71, 54.84, 56.51, 57.87, 58.77.

TGA (N_2): Massenverlust bei: 100 °C (- 2.92%), 200 °C (- 3.53%), 350 °C (- 6.24%), 650 °C (- 37.31%).

7.5 Modifikationen an $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$

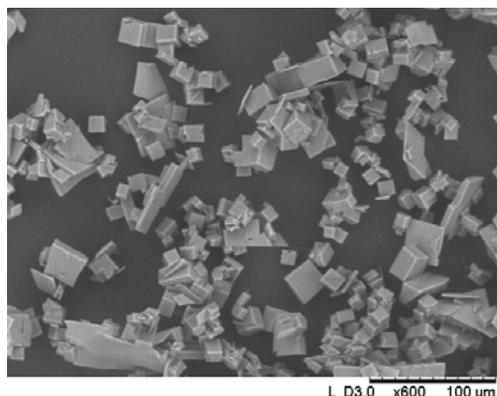
7.5.1 Addition von Brom

Versuchsvorschrift:

300 mg des aktivierten MOFs werden mit einer Lösung aus 100 mg Brom in 2 mL Chloroform versetzt und unter Lichtausschluss für 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wird die Flüssigkeit entfernt und die MOF Kristalle mehrmals mit Chloroform gewaschen. Nach einem Lösemittelaustausch mit Dichlormethan wird der modifizierte MOF im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung des MOFs $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-dibromid})]$:

REM:



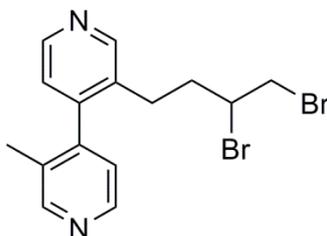
M: berechnet für $[(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2)\text{Zn}_2]$: 1195.53 g/mol

EA: berechnet (%) für $[(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2)\text{Zn}_2]$: C 59.27, H 3.37, N 2.34, Br 13.37;
erhalten (%): C 56.23, H 3.33, N 2.52, Br 15.20.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 6.37, 8.20, 10.37, 12.69, 16.40, 18.35, 19.41, 22.38, 26.04, 34.14, 41.69, 42.22, 42.57, 43.07.

TGA (N₂): Massenverlust bei: 200 °C (- 4.25%), 400 °C (- 15.42%), 529 °C (- 39.90%), 700 °C (- 64.85%).

Charakterisierung des extrahierten Bipyridinlinkers 3-(3,4-Dibromobutyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin:



M: 384,11 g/mol

¹H-NMR: δ_H (300 MHz; CDCl₃) [ppm]: 2.09 (s, 3H, -CH₃), 2.45 (m, 1H, Ar-CHH'), 2.64 (m, 2H, Ar-CH₂-CH₂-), 2.80 (m, 1H, Ar-CHH'), 3.47 (m, 1H, -CHHBr), 3.76 (m, 1H, -CHHBr), 3.93 (m, 1H, -CHBr-), 7.02 (m, 2H, H_{arom}), 8.56 (s, 4H, H_{arom}).

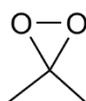
¹³C-NMR: δ_C (125.8 MHz; CDCl₃) [ppm]: 16.88, 16.99, 27.61, 27.77, 35.36, 36.72, 50.93, 51.00, 123.24, 123.31, 130.56, 130.65, 133.06, 133.16, 147.49, 147.50, 147.52, 148.13, 148.23, 151.07, 151.09, 151.47.

Da die Verbindung mehrere Stereozentren aufweist, treten im ¹³C-NMR zusätzliche Signale auf.

MS (ESI): *m/z* = 385.1 [M+H⁺], berechnet für [C₁₅H₁₇Br₂N₂⁺]: *m/z* = 385.0

7.5.2 Epoxidierung mit Dimethyldioxiran

Herstellung der Dimethyldioxiran Lösung:



M: 74,08 g/mol

In einem 1000 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Überdruckventil und aufgesetzter Destillationsbrücke werden 60,0 g (714 mmol; 3,5 Äq) Natriumhydrogencarbonat in einem Gemisch aus 40 mL Aceton und 40 mL Wasser vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. In einen über einen Zweihalsaufsatz an die Destillationsbrücke angebrachten 250 mL Schlenkkolben werden 5,0 g Natriumsulfat gegeben. Der Auffangkolben wird in einem Dewar auf -78 °C gekühlt. Ein über den Zweihalsaufsatz angebrachter Kühlfinger, welcher ebenfalls auf -78°C gekühlt ist, unterstützt die Kondensation des Produkts. Unter starkem Rühren werden 125 g (203 mmol; 1,0 Äq) Oxone[®] über einen Zeitraum von 30 Minuten portionsweise unter Normaldruck zugegeben. Zwischen den Zugaben wird der Druck auf 220 mbar erniedrigt. Während der Zugabe der letzten 60,0 g Kaliummonopersulfat wird eine Lösung aus 30,0 mL Aceton in 40 mL Wasser über den aufgesetzten Tropftrichter langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das schäumende Reaktionsgemisch bei einem Druck von 120 mbar bis zum Abklingen der Reaktion weitergerührt. Die erhaltene leicht gelbliche Lösung von Dimethyldioxiran in Aceton wird ohne weitere Aufarbeitung im Gefrierfach gelagert. Die Konzentration der DMDO Lösung wurde durch Oxidation einer abgewogenen Menge an 4,4'-Bipyridin bestimmt, wobei ein Wert von 0,05 mol/L erhalten wurde.

Postsynthetische Epoxidierung:

500 mg des entsprechenden MOFs werden mit 30 mL einer 0,05 molaren DMDO Lösung in Aceton versetzt und bei 4 °C für 16 h stehen gelassen. Die überschüssige DMDO Lösung wird anschließend mit einer Spritze abgezogen und die MOF Kristalle mit frischem Aceton gewaschen. Für besonders feine Pulver hat sich zur Abtrennung des Acetons

Zentrifugieren und Abdekantieren bewährt. Der kristalline Feststoff wird schließlich im Vakuum getrocknet.

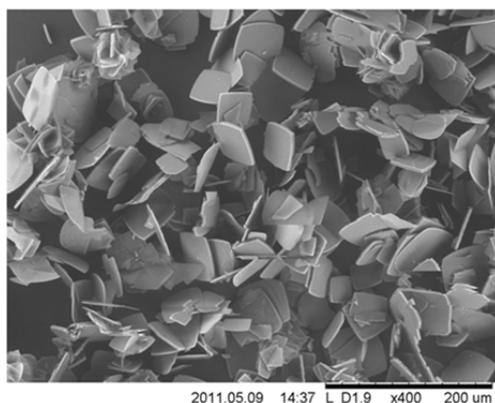
Durchführung der kinetischen Untersuchungen:

Für die kinetische Untersuchung werden für jeden Messpunkt je 20 mg des $[\text{Zn}_2\text{TDC}_2(\text{BiPy-olefin})]$ MOFs mit 3 mL einer 0,05 M Lösung von DMDO in Aceton (ca. 8 Äq.) versetzt und bei 4 °C gelagert. Zum Abbruch der Reaktion wird die Reaktionslösung mit einer Spritze entfernt und die MOF Kristalle unmittelbar im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der MOF mit kalter Natronlauge aufgeschlossen, mit Chloroform extrahiert und der Umsatz mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt.

Für die kinetische Untersuchung der homogenen Epoxidierung werden 40 mg (0,178 mmol) 3-(But-3-enyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin in 35 mL einer 0,05 M DMDO Lösung (ca. 10 Äq.) gelöst und bei 4 °C aufbewahrt. Zu den entsprechenden Zeitpunkten werden 3 mL der Reaktionslösung entnommen und unmittelbar im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute wird mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt.

Charakterisierung des MOFs $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-epoxid})]$:

REM:



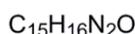
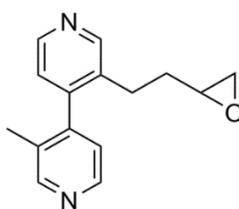
M: berechnet für $[(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O})\text{Zn}_2]$: 1051.72 g/mol

EA: berechnet (%) für $[(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O})\text{Zn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$: C 66.24, H 3.96, N 2.62;
erhalten (%): C 65.65, H 4.05, N 2.94.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 6.34, 8.17, 10.31, 12.65, 14.39, 16.31, 17.40, 18.25, 22.99, 25.89, 41.50, 42.13, 42.37, 42.81.

TGA (N_2): Massenverlust bei: 200 °C (- 2.27%), 350 °C (- 6.95%), 527 °C (- 31.46%), 700 °C (- 58.26%).

Charakterisierung des extrahierten 3-Methyl-3'-(oxiran-2-ylethyl)-4,4'-bipyridin:



M: 240,30 g/mol

1H -NMR: δ_H (500 MHz; $CDCl_3$) [ppm]: 1.62 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 2.31 (m, 1H), 2.47 (m, 1H), 2.66 (m, 2H), 2.76 (m, 1H), 7.01 (d, 1H, $J = 4.9$ Hz), 7.03 (d, 1H, $J = 4.9$ Hz), 8.54 (m, 4H).

^{13}C -NMR: δ_C (125.8 MHz; $CDCl_3$) [ppm]: 16.83, 29.94, 33.30, 33.53, 47.08, 47.12, 51.40, 51.42, 122.97, 123.15, 123.40, 123.43, 130.60, 133.68, 133.72, 146.08, 146.25, 147.52, 147.93, 150.94, 151.00, 151.38, 151.50, 151.52.

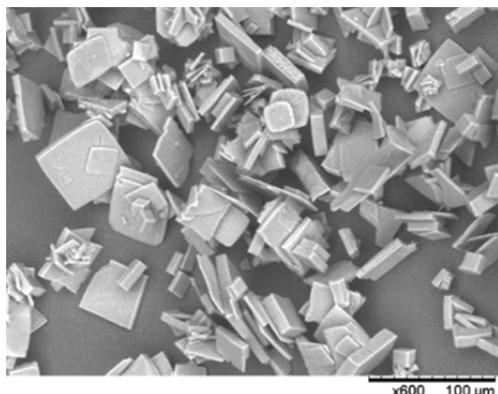
MS (EI): $m/z = 240.1249$ $[M]^+$, berechnet für $[C_{15}H_{16}N_2O]^+$: $m/z = 240.1257$.

7.5.3 Umsetzung von $[Zn_2(TDC)_2(BiPy\text{-epoxid})]$ mit Ethylmercaptan

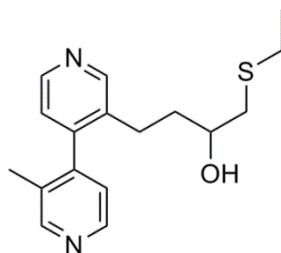
100 mg des $[Zn_2(TDC)_2(BiPy\text{-olefin})]$ MOFs werden mit 1 mL Ethylmercaptan und 1 mL Ethanol überschichtet und eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 5 h bei 140 °C (6 bar, 200 W) in einer Synthesemikrowelle erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Kristalle mehrmals mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung des MOFs [Zn₂(TDC)₂(BiPy-hydroxythioether)]:

REM:

M: berechnet für [(C₂₂H₁₂O₄)₂(C₁₅H₁₆N₂O)_{0.5}(C₁₇H₂₂N₂OS)_{0.5}Zn₂]: 1082.79 g/molEA: berechnet (%) für [(C₂₂H₁₂O₄)₂(C₁₅H₁₆N₂O)_{0.5}(C₁₇H₂₂N₂OS)_{0.5}Zn₂ · H₂O]: C 66.00, H 4.06, N 2.57, S 1.47; erhalten (%): C 65.12, H 4.17, N 2.58, S 1.40.

PXRD: (2θ/°): 6.33, 8.18, 10.33, 12.63, 16.32, 18.26, 19.33, 20.63, 21.76, 22.20, 22.53, 25.89, 26.46, 32.86, 33.93, 34.55, 41.45, 41.96, 42.35, 42.82.

TGA (N₂): Massenverlust bei: 200 °C (- 0.64%), 400 °C (- 67.49%), 529 °C (- 28.17%), 700 °C (- 56.74%).**Charakterisierung des extrahierten 3-Methyl-3'-((3-hydroxy-4-ethylthio)butyl)-4,4'-bipyridin:**C₁₇H₂₂N₂OS

M: 302,43 g/mol

¹H-NMR: δ_H (500 MHz; CDCl₃) [ppm]: 1.62 (t, 3H, J = 7.4 Hz), 1.59 (m, 2H, 2.07 (s, 3H), 2.35 – 2.75 (m, 2H), 2.35 (dd, 1H, J = 8.8 Hz, 13.6 Hz), 2.47 (q, 2H, J = 7.4 Hz), 2.59 (dd, 1H, J = 3.6 Hz, 13.6 Hz), 3.47 (m, 1H), 7.04 (m, 2H), 8.56 (m, 4H).

^{13}C -NMR: δ_{C} (125.8 MHz; CDCl_3) [ppm]: 14.99, 16.85, 26.27, 26.73, 26.77, 36.84, 36.96, 39.72, 68.11, 68.18, 123.03, 123.20, 123.29, 123.43, 130.69, 133.79, 134.55, 150.85, 150.91, 151.21, 151.24, 151.40.

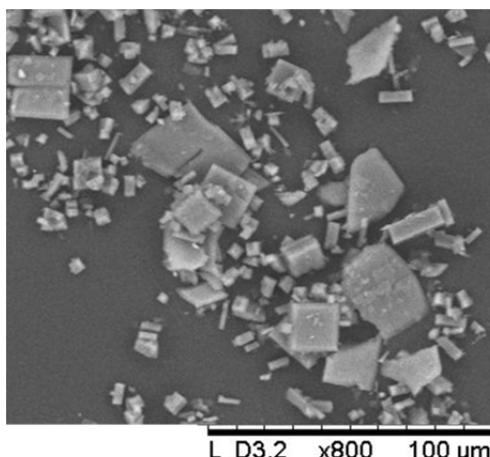
MS (ESI): $m/z = 303.3$ $[\text{M}+\text{H}^+]$, berechnet für $[\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OS}^+]$: $m/z = 303.2$

7.5.4 Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid

117 mg (0,29 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid werden in einer Mischung aus 4 mL Aceton und 0,4 mL Wasser gelöst und mit 150 mg (0,0145 mmol) einer 2,5 gew.-% Lösung von Osmiumtetroxid in Isopropanol versetzt. $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ (150 mg, 0,145 mmol) für die postsynthetische Dihydroxylierung müssen vor der Reaktion gründlich durch Lösemittelaustausch und Erhitzen im Vakuum aktiviert werden. Nach der Zugabe der Reaktionslösung zu der MOF Probe wird die Reaktion für 5 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wird die überstehende Reaktionslösung mit einer Spritze entfernt und der Feststoff mehrmals mit frischem Aceton versetzt und jeweils für 24 h gelagert. Anschließend werden die MOFs im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung des MOFs $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-dihydroxid})]$:

REM:



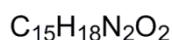
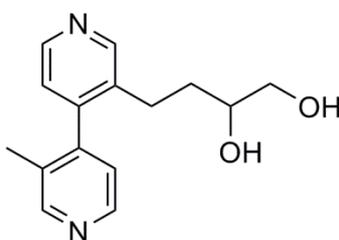
M: berechnet für $[(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Zn}_2]$: 1069.73 g/mol

EA: berechnet (%) für $[(C_{22}H_{12}O_4)_2(C_{15}H_{18}N_2O_2)Zn_2 \cdot 0.1 OsO_2]$: C 64.90, H 3.88, N 2.57; erhalten (%): C 64.20, H 3.80, N 2.79.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 6.32, 8.17, 10.38, 11.63, 12.69, 16.38, 18.40, 19.47, 20.62, 22.40, 23.12, 24.67, 26.11, 33.15, 34.26, 34.87, 41.82, 42.34, 42.68, 43.20.

TGA (N_2): Massenverlust bei: 200 °C (- 1.54%), 350 °C (- 3.75%), 529 °C (- 27.24%), 700 °C (- 55.66%).

Charakterisierung des extrahierten Bipyridinlinkers 3-Methyl-3'-(1,2-dihydroxybut-4-yl)-4,4'-bipyridin:



M: 258,32 g/mol

1H -NMR: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$) [ppm]: 1.53 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 2.42 (m, 1H), 2.57 (m, 1H), 3.34 (m, 1H), 3.52 (m, 2H), 7.02-7.17 (m, 2H), 8.50-8.68 (m, 4H).

^{13}C -NMR: δ_C (75 MHz; $CDCl_3$) [ppm]: 16.59, 26.55, 33.94, 33.99, 66.43, 66.49, 70.99, 71.08, 122.97, 123.37, 130.59, 130.74, 134.70, 134.74, 146.37, 146.53, 147.21, 147.42, 150.93, 151.18, 151.22.

Aufgrund der Existenz von Isomeren (chiraler + axiale Chiralität) werden im ^{13}C -NMR Spektrum zusätzliche Signale detektiert.

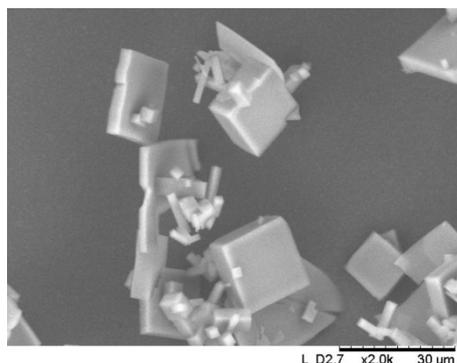
MS (ESI): $m/z = 259.3$ [$M+H^+$], berechnet für $[C_{15}H_{19}N_2O_2^+]$: $m/z = 259.1$

7.5.5 Hydroborierung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$

In einem Schlenkrohr werden 250 mg (0,24 mmol) $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})]$ gründlich aktiviert und mit trockenem Dichlormethan gewaschen. Anschließend werden die MOFs auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit 2 mL (1,0 mmol) einer frisch präparierten 0,5 molaren Lösung des Borandimethylsulfid Komplexes in Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Anschließend wird die überstehende Reaktionslösung mit einer Spritze entfernt, der Feststoff mehrmals mit frischem Dichlormethan (3 x 6 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung des MOFs $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-boran})]$:

REM:

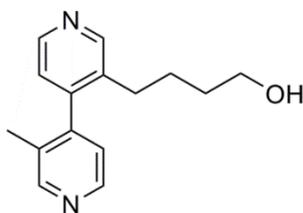


M: berechnet für $[(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BN}_2)\text{Zn}_2]$: 1049.55 g/mol

EA: berechnet (%) für $[(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BN}_2)\text{Zn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$: C 66.38, H 4.25, N 2.62;
erhalten (%): C 64.60, H 4.24, N 2.57.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 6.34, 8.18, 10.33, 12.64, 16.36, 18.30, 20.48, 22.30, 24.63, 25.98, 33.01, 34.08, 34.68, 41.61, 42.12, 42.48, 42.98.

TGA (N_2): Massenverlust bei: $200\text{ }^\circ\text{C}$ (- 4.30%), $400\text{ }^\circ\text{C}$ (- 8.63%), $536\text{ }^\circ\text{C}$ (- 34.17%), $700\text{ }^\circ\text{C}$ (- 64.47%).

Charakterisierung des extrahierten Bipyridinlinkers 3-Methyl-3'-(1-hydroxybut-4-yl)-4,4'-bipyridin:

M: 242,32 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (500 MHz; CDCl_3) [ppm]: 1.40-1.58 (m, 4H), 2.06 (s, 3H), 2.36 (m, 1H), 2.54 (m, 1H), 3.55 (t, 3H, $J = 6.2$ Hz), 6.95-7.10 (m, 2H), 8.48-8.65 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (125.8 MHz; CDCl_3) [ppm]: 16.86, 26.97, 30.17, 32.27, 62.35, 123.29, 123.35, 130.75, 134.80, 146.19, 146.42, 147.36, 147.52, 151.01, 151.33.

MS (ESI): $m/z = 243.3$ [$\text{M}+\text{H}^+$], berechnet für [$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}^+$]: $m/z = 243.2$

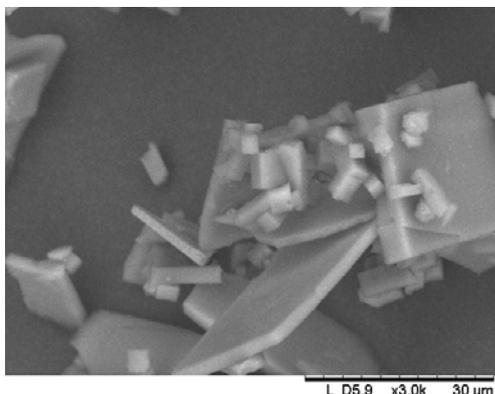
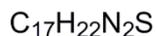
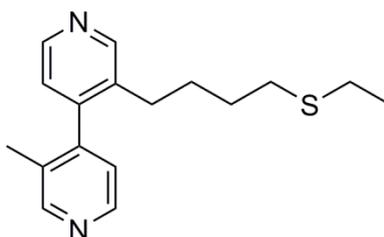
7.5.6 Thiol-en Click-Reaktion mit Ethylmercaptan

Versuchsvorschrift:

In einem UV-Licht durchlässigen Quarzglasschlenkrohr werden 250 mg (0,24 mmol; 1,0 Äq) [$\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy-olefin})$] mit 3,5 mL Ethylmercaptan (47,3 mmol) überschichtet und nach zweistündiger Imprägnierung für 7 h bestrahlt. Anschließend wird das überschüssige Ethylmercaptan mit einer Spritze entfernt und der Feststoff mehrmals mit frischem THF (3 x 6 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung des MOFs [Zn₂(TDC)₂(BiPy-ethylsulfid)]:

REM:

M: berechnet für [(C₂₂H₁₂O₄)₂(C₁₇H₂₂N₂S)Zn₂]: 1097.85 g/molEA: berechnet (%) für [(C₂₂H₁₂O₄)₂(C₁₇H₂₂N₂S)Zn₂]: C 66.74, H 4.22, N 2.55, S 2.92;
erhalten (%): C 65.41, H 4.01, N 2.57, S 2.43.PXRD: (2θ/°): 6.33, 8.18, 10.33, 12.63, 16.32, 18.26, 21.76, 22.20, 22.94, 25.89, 26.62,
32.86, 33.93, 34.55, 41.45, 41.96, 42.35, 42.82.TGA (N₂): Massenverlust bei: 200 °C (- 0.99%), 400 °C (- 2.09%), 565 °C (- 34.25%),
700 °C (- 64.58%).**Charakterisierung des extrahierten Bipyridinlinkers 3-(4-Ethylthio)butyl)-3'-methyl-4,4'-bipyridin:**

M: 286,43 g/mol

¹H-NMR: δ_H (500 MHz; CDCl₃) [ppm]: 1.19 (t, 3H, J = 7.4 Hz), 1.47 (m, 4H), 2.06 (s, 3H),
2.31 (m, 1H), 2.38 (t, 2H, 7.0 Hz), 2.44 (q, 2H, 7.4 Hz), 2.49 (m, 1H), 6.95-7.05 (m, 2H),
8.48-8.53 (m, 2H), 8.55-8.59 (m, 2H).

^{13}C -NMR: δ_{C} (125.8 MHz; CDCl_3) [ppm]: 14.89, 16.86, 26.03, 29.10, 29.84, 30.03, 31.27, 122.98, 123.27, 123.34, 130.58, 130.69, 134.67, 147.44, 147.62, 151.09, 151.42.

MS (ESI): $m/z = 287.3$ [$\text{M}+\text{H}^+$], berechnet für $[\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S}^+]$: $m/z = 287.2$

7.6 Postsynthetische Reaktionen an [UiO-66-allyl]

7.6.1 Hydroborierung

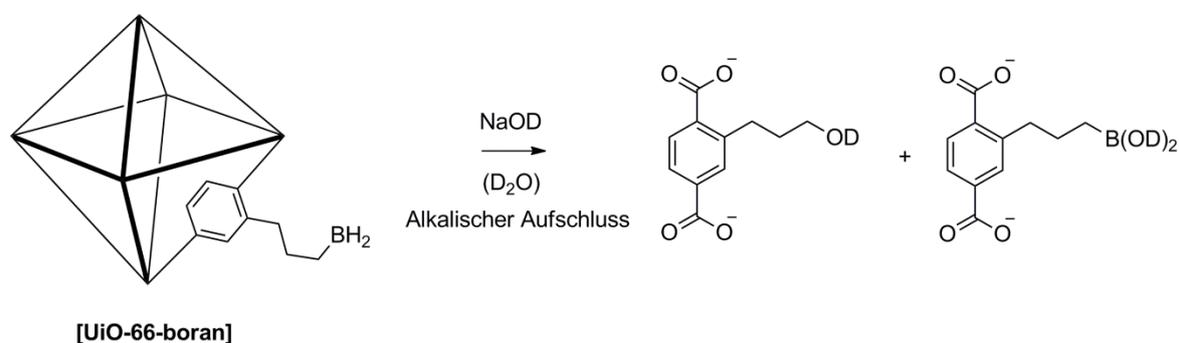
Unter Argonatmosphäre werden 250 mg (0,79 mmol an C=C-Doppelb.; 1,0 Äq) [UiO-66-allyl] in einem Schlenkrohr vorgelegt, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 4 mL einer ebenfalls auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten, einmolaren Lösung aus $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ in DCM (4,0 mmol; 5,0 Äq) überschichtet. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, anschließend mit kaltem Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die NMR spektroskopische Analyse zeigt einen Umsatz von 90%.

Charakterisierung des MOFs [UiO-66-boran]:

M: berechnet für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BO}_4)_6]$: 1987.45 g/mol

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.39, 8.53, 12.07, 14.15, 14.79, 17.08, 19.12, 22.24, 24.21, 25.32, 25.54, 28.13, 29.78, 30.70, 32.21, 33.09, 34.51, 35.58, 37.42, 39.48, 40.70, 43.28, 43.49, 44.38, 50.17, 51.80, 56.61.

TGA (N_2): Massenverlust bei: $200\text{ }^\circ\text{C}$ (- 6.23%), $400\text{ }^\circ\text{C}$ (- 11.68%), $600\text{ }^\circ\text{C}$ (- 44.97%).

Charakterisierung des Linkers nach dem alkalischen Aufschluss:

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (500 MHz; NaOD in D_2O) [ppm]: 0.55 (t, 0.70H, $J = 7.4$ Hz, $-\text{CH}_2\text{B}(\text{OH})_2$), 1.10-1.30 (m, 0.70H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{B}(\text{OH})_2$), 1.40-1.60 (m, 1.30H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.30-2.60 (m, 2H, $\text{Ar}-\text{CH}_2-$), 3.24 (t, 1.30H, $J = 6.7$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 6.95-7.45 (m, 3H, H_{arom}).

7.6.2 Thiol-en Click-Reaktion

250 mg (0,79 mmol an C=C-Doppelb.; 1,0 Äq) [UiO-66-allyl] werden in einem Quarzglasschlenkrohr über Nacht bei 150 °C im Hochvakuum aktiviert. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff in 3,5 mL Ethanthiol suspendiert durch Bestrahlung mit UV/VIS unter intensivem Rühren umgesetzt. Nach siebenstündiger Bestrahlung wird der Feststoff dreimal mit 5 mL THF gewaschen und bei 120 °C am Hochvakuum getrocknet. Die NMR spektroskopische Analyse zeigt einen Umsatz von 80%.

Charakterisierung des MOFs [UiO-66-ethylsulfid]:

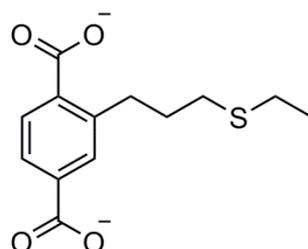
M: berechnet für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S})_6]$: 2277.25 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S})_6 \cdot 2(\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$: C 36.09, H 3.73, O 24.65, S 7.41, Zr 28.12; erhalten (%): C 37.13, H 3.68, S 5.65.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.39, 8.54, 12.05, 14.14, 14.79, 17.08, 19.10, 22.22, 25.35, 25.71, 30.71, 33.08, 35.59, 37.43, 40.70, 43.27, 43.48, 44.39, 50.16, 56.63.

TGA (N₂): Massenverlust bei: 100 °C (- 0.60%), 200 °C (- 3.38%), 300 °C (- 6.92%), 450 °C (- 18.88%), 650 °C (- 44.65%).

Charakterisierung des Linkers nach dem alkalischen Aufschluss:



¹H-NMR: δ_H (500 MHz; NaOD in D₂O) [ppm]: 0.88 (t, 3H, *J* = 7.4 Hz, -CH₃), 1.57 (m, 2H, -CH₂-), 2.25 (m, 4H, -CH₂-S-CH₂-), 2.56 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz, Ar-CH₂-), 7.02 - 7.12 (m, 1H, *H*_{arom}), 7.36 - 7.46 (m, 2H, *H*_{arom}).

7.6.3 Addition von Brom

300 mg (0,95 mmol an C=C-Doppelb.; 1,0 Äq) [UiO-66-allyl] werden in 5 mL Chloroform suspendiert und bei 0 °C mit 0,2 mL (4,12 mmol; 4,3 Äq) Brom versetzt. Das Reaktionsgemisch wird fünf Tage unter Lichtausschluss gelagert. Anschließend wird der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt, mehrmals mit frischem Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die NMR spektroskopische Analyse zeigt einen quantitativen Umsatz der Doppelbindung.

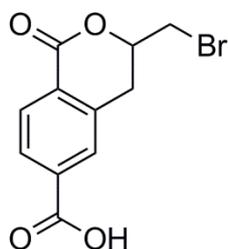
Charakterisierung des MOFs [UiO-66-dibromid]:

M: berechnet für [Zr₆O₄(OH)₄(C₁₁H₈Br₂O₄)₆]: 2863.29 g/mol

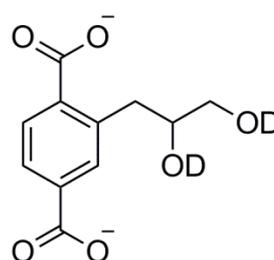
EA: berechnet (%) für [Zr₆O₄(OH)₄(C₁₁H₈Br₂O₄)₆ · 2(ZrO₂ · 2H₂O)]: C 24.91, H 1.90, Br 30.14, O 20.11, Zr 22.94; erhalten (%): C 23.25, H 2.51.

PXRD: (2θ/°): 7.33, 8.43, 11.96, 13.99, 22.21, 25.36, 25.54, 25.69.

TGA (N₂): Massenverlust bei: 150 °C (- 8.80%), 400 °C (- 38.44%), 650 °C (- 72.86%).

Charakterisierung des Linkers nach dem Aufschluss des MOFs:

Aufschluss mit Flusssäure



Alkalischer Aufschluss mit NaOD

Alkalischer Aufschluss:

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; NaOD in D_2O) [ppm]: 2.32 (dd, 1H, $J = 13.7$ Hz, 7.8 Hz, Ar-CHH⁻), 2.49 (dd, 1H, $J = 13.7$ Hz, 5.4 Hz, Ar-CHH⁻), 2.85 – 3.05 (m, 2H, -CH₂OD), 3.31 (m, 1H, -CHOD-), 6.85 – 6.95 (m, 1H, H_{arom}), 7.05 - 7.28 (m, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.0 MHz; NaOD in $\text{D}_2\text{O}/\text{MeOD}$) [ppm]: 38.72, 67.10, 74.66, 128.00, 132.31, 136.26, 137.27, 143.54, 176.31, 179.33.

Aufschluss mit Flusssäure:

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; HF in $\text{DMSO-d}_6/\text{H}_2\text{O}$) [ppm]: 3.10 – 3.25 (m, 2H, Ar-CH₂-), 3.75 - 3.90 (m, 2H, -CH₂Br), 4.89 (m, 1H, -COOCH), 7.90 – 8.10 (m, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.0 MHz; HF in $\text{DMSO-d}_6/\text{H}_2\text{O}$) [ppm]: 31.07, 35.08, 77.04, 128.07, 128.58, 129.22, 130.18, 135.73, 139.55, 163.99, 166.89.

7.6.4 Epoxidierung

300 mg (0,95 mmol an C=C-Doppelb.; 1,0 Äq) [UiO-66-allyl] werden mit 40 mL einer 0,05 molaren Lösung von Dimethyldioxiran (DMDO) in Aceton versetzt und drei Tage bei 4 °C gelagert. Anschließend wird der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt und im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie zeigt einen Umsatz der Doppelbindung von über 95%.

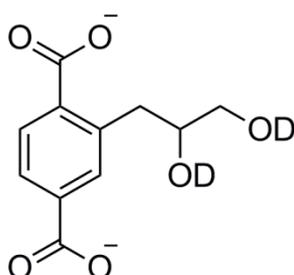
Charakterisierung des MOFs [UiO-66-epoxid]:

M: berechnet für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4)_6]$: 2000.44 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5)_6 \cdot 2(\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$: C 34.18, H 2.61, O 31.74, Zr 31.47; erhalten (%): C 30.71

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.39, 8.53, 12.06, 14.14, 14.78, 17.06, 19.11, 20.94, 22.23, 25.34, 25.71, 28.16, 29.77, 30.70, 32.22, 33.09, 34.50, 35.60, 37.46, 39.46, 40.70, 43.29, 43.51, 44.42, 45.10, 50.21, 51.79, 54.96, 56.66.

TGA (N_2): Massenverlust bei: 100 °C (- 8.39%), 200 °C (- 10.26%), 400 °C (- 21.62%), 650 °C (- 51.19%).

Charakterisierung des Linkers nach dem alkalischen Aufschluss:

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; NaOD in D_2O) [ppm]: 2.32 (dd, 1H, $J = 13.7$ Hz, 7.8 Hz, Ar-CHH⁻), 2.49 (dd, 1H, $J = 13.7$ Hz, 5.4 Hz, Ar-CHH⁻), 2.85 – 3.05 (m, 2H, -CH₂OD), 3.31 (m, 1H, -CHOD-), 6.85 – 6.95 (m, 1H, H_{arom}), 7.05 - 7.28 (m, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.0 MHz; NaOD in $\text{D}_2\text{O}/\text{MeOD}$) [ppm]: 38.72, 67.10, 74.66, 128.00, 132.31, 136.26, 137.27, 143.54, 176.31, 179.33.

7.6.5 Nukleophile Ringöffnung von [UiO-66-epoxid] mit NH_3

300 mg (0,90 mmol an Epoxidgruppen, 1,0 Äq.) des epoxid-funktionalisierten MOFs [UiO-66-epoxid] werden in einem 25 mL Stahllautoklaven mit Ammoniak versetzt (8 bar) und anschließend für drei Tage bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Ammoniak abgelassen und der MOF im Vakuum auf 60 °C erhitzt.

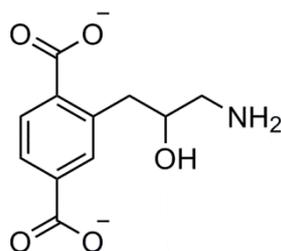
Charakterisierung des MOFs [UiO-66-ethanolamin]:

M: berechnet für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5)_6]$: 2102.62 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5)_6 \cdot 2(\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$: C 32.74, H 3.25, N 3.47, O 30.40, Zr 30.14; erhalten (%): C 31.82, H 3.73, 3.33.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.34, 8.48, 11.99, 14.09, 17.00, 18.86, 25.57, 27.92, 29.61, 30.42, 30.97, 35.44, 43.04, 50.15.

TGA (N_2): Massenverlust bei: 100 °C (- 7.25%), 200 °C (- 10.93%), 400 °C (- 21.59%), 650 °C (- 53.15%).

Charakterisierung des Linkers nach dem alkalischen Aufschluss:

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (300 MHz; NaOD in D_2O) [ppm]: 1.85-2.10 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.25-2.55 (m, 2H, Ar-CH_2), 3.22 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{OH})-$), 6.85 – 6.95 (m, 1H, H_{arom}), 7.10 - 7.25 (m, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (75.0 MHz; NaOD in $\text{D}_2\text{O}/\text{MeOD}$) [ppm]: 39.95, 47.59, 74.63, 127.93, 127.99, 132.33, 136.22, 137.21, 143.55, 176.28, 179.31.

7.6.6 Nukleophile Substitution an [UiO-66-dibromid] mit NH_3

300 mg (0,63 mmol an BDC-dibromid, 1,0 Äq.) [UiO-66-dibromid] werden in einem 25 mL Stahlautoklaven mit Ammoniak versetzt (8 bar) und anschließend für 24 h bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Ammoniak abgelassen und der MOF im Vakuum auf

60 °C erhitzt. Der MOF wird mehrmals mit einem Gemisch aus Methanol und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung des MOFs [UiO-66-diamin]:

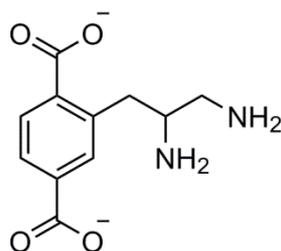
M: berechnet für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)_6]$: 2096.71 g/mol

EA: berechnet (%) für $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{HBr})_6 \cdot 2 (\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$: C 23.41, H 2.86, Br 28.32, N 4.96, O 18.90, Zr 21.55; erhalten (%): C 28.23, H 3.15, N 2.71.

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.41, 8.51, 21.93, 25.70, 31.21, 38.38, 40.68, 44.68, 50.32, 55.50.

TGA (N_2): Massenverlust bei: 100 °C (- 8.02%), 200 °C (- 12.21%), 400 °C (- 17.66%), 650 °C (- 39.77%).

Charakterisierung des Linkers nach dem alkalischen Aufschluss:



$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (500 MHz; NaOD in D_2O) [ppm]: 2.23 (dd, 1H, $J = 13.5$ Hz, 7.4 Hz, $\text{CHH}'\text{NH}_2$), 2.33 (dd, 1H, $J = 13.5$ Hz, 3.9 Hz, $\text{CHH}'\text{NH}_2$), 2.59 (dd, 1H, $J = 14.0$ Hz, 8.0 Hz, Ar- CHH' -), 2.68 (dd, 1H, $J = 14.0$ Hz, 5.8 Hz, Ar- CHH' -), 3.48 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{NH}_2)-$), 7.12 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz, H_{arom}), 7.35 - 7.45 (m, 2H, H_{arom}).

8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Jose-Yacamán, L. Rendon, J. Arenas, M. C. S. Puche, *Science (Washington, D. C.)* **1996**, *273*, 223-225.
- [2] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem.--Eur. J.* **2011**, *17*, 6643-6651.
- [3] C. Falaise, C. Volkringer, J.-F. Vigier, N. Henry, A. Beaurain, T. Loiseau, *Chem.--Eur. J.* **2013**, *19*, 5324-5331.
- [4] H. Berke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 15-30.
- [5] E. Robens, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. Volume 87* (Ed.: F. R. R. J. Rouquerol, K. S. W. Sing, K. K. Unger), Elsevier, **1994**, pp. 109-118.
- [6] V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis, *Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects*, Elsevier Science, **2008**.
- [7] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [8] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature (London)* **1992**, *359*, 710-712.
- [9] P. Jutzi, U. Schubert, *Silicon Chemistry*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [10] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216-3251.
- [11] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2011**.
- [12] L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 117-127.
- [13] L. B. McCusker, C. Baerlocher, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. Volume 168* (Eds.: H. v. B. A. C. Jiří Čejka, S. Ferdi), Elsevier, **2007**, pp. 13-37.
- [14] Database of Zeolite Structures, International Zeolite Association, www.iza-online.org (18.10.2012).
- [15] M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *112*, 675-702.
- [16] D. Farrusseng, *Metal-Organic Frameworks*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [17] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
- [18] M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, v-vi.
- [19] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.
- [20] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.

- [21] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature (London, U. K.)* **2003**, *423*, 705-714.
- [22] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, M. Yaghi, *Nature (London)* **1999**, *402*, 276-279.
- [23] L. MacGillivray, *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*, John Wiley & Sons, **2010**.
- [24] K. A. Hofmann, F. Küspert, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1897**, *15*, 204-207.
- [25] H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature (London, U. K.)* **1949**, *163*, 566-567.
- [26] J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1952**, 319-328.
- [27] J. F. Keggin, F. D. Miles, *Nature (London, U. K.)* **1936**, *137*, 577-578.
- [28] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962-5964.
- [29] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature (London)* **1995**, *378*, 703-706.
- [30] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571-8572.
- [31] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725-1727.
- [32] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science (Washington, D. C., 1883-)* **1993**, *259*, 1558-1564.
- [33] O. M. Yaghi, M. O. O'Keeffe, Editors, *Special Issue on the Design of Solids from Molecular Building Blocks: Golden Opportunities for Solid State Chemistry. [In: J. Solid State Chem., 2000; 152(1)]*, Academic, **2000**.
- [34] M. O'Keeffe, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1215-1217.
- [35] J. Maddox, *Nature* **1988**, *335*, 201.
- [36] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- [37] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gandara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *336*, 1018-1023.
- [38] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 428-431.
- [39] J. S. Miller, T. E. Vos, W. W. Shum, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2005**, *17*, 2251-2254.
- [40] A. F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley-Interscience, New York, **1977**.
- [41] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3-20.
- [42] Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR), Center for Reticular Chemistry, <http://rcsr.anu.edu.au/>
- [43] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
- [44] S. H. Jung, J.-H. Lee, J.-S. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 880-881.

- [45] S. H. Jung, J.-H. Lee, P. M. Forster, G. Férey, A. K. Cheetham, J.-S. Chang, *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12*, 7899-7905.
- [46] U. Mueller, BASF Aktiengesellschaft, *Metal-organic framework material for the reversible storage of gases*, WO2005049484A1, **2005**.
- [47] U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse, H. Wessel, BASF Aktiengesellschaft, *Electrochemical synthesis of crystalline porous metal-organic frameworks*, WO2005049892A1, **2005**.
- [48] J. A. Martinez, J. Juan-Alcaniz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, J. Gascon, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3489-3498.
- [49] D. Zacher, O. Shekhah, C. Woll, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418-1429.
- [50] A. Bétard, R. A. Fischer, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *112*, 1055-1083.
- [51] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, **1999**, pp. 1-26.
- [52] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221-2295.
- [53] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848-1906.
- [54] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361-1403.
- [55] P. H. Emmett, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 35-41.
- [56] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [57] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723-1732.
- [58] P. W. Atkins, J. De Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2006**.
- [59] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley, **1997**.
- [60] P. W. Atkins, J. De Paula, A. Höpfner, M. Bär, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, **2006**.
- [61] R. Haul, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, *86*, 303.
- [62] K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552-8556.
- [63] S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 249-267.
- [64] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydın, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016-15021.
- [65] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *112*, 782-835.
- [66] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2003**, *300*, 1127-1130.
- [67] Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems, U.S. Department of Energy, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf (04.03.2013).

- [68] O. K. Farha, Y. A. Oezguer, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S.-B. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944-948.
- [69] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *329*, 424-428.
- [70] H. Frost, R. Q. Snurr, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 18794-18803.
- [71] Y. He, W. Zhou, R. Krishna, B. Chen, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48*, 11813-11831.
- [72] K. Konstas, T. Osl, Y. Yang, M. Batten, N. Burke, A. J. Hill, M. R. Hill, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16698-16708.
- [73] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Mueller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131-136.
- [74] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
- [75] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *112*, 869-932.
- [76] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *335*, 1606-1610.
- [77] J. Hagen, in *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**, pp. 1-14.
- [78] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48*, 11275-11288.
- [79] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [80] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 8530-8536.
- [81] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12*, 7353-7363.
- [82] L. Ma, W. Lin, in *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis, Vol. 293* (Ed.: M. Schröder), Springer Berlin Heidelberg, **2010**, pp. 175-205.
- [83] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940-8941.
- [84] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5262-5284.
- [85] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *112*, 1232-1268.
- [86] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *112*, 1105-1125.
- [87] C. Wang, T. Zhang, W. Lin, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *112*, 1084-1104.
- [88] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498-519.
- [89] H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *327*, 846-850.

- [90] S. M. Cohen, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *112*, 970-1000.
- [91] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368-12369.
- [92] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315-1329.
- [93] G. Smets, *Pure Appl. Chem.* **1966**, *12*, 211-226.
- [94] D. Bruehwiler, *Nanoscale* **2010**, *2*, 887-892.
- [95] G. Walsh, R. Jefferis, *Nat Biotech* **2006**, *24*, 1241-1252.
- [96] S. Banerjee, M. G. C. Kahn, S. S. Wong, *Chem.--Eur. J.* **2003**, *9*, 1898-1908.
- [97] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2006**, *106*, 1105-1136.
- [98] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. a. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. r. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774-6780.
- [99] M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H. J. Choi, M. H. Hyun, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7524-7525.
- [100] E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14382-14384.
- [101] K. M. L. Taylor-Pashow, R. J. Della, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14261-14263.
- [102] M. J. Ingleson, J. Perez Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, *0*, 2680-2682.
- [103] D. Britt, C. Lee, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6387-6389.
- [104] Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *48*, 296-306.
- [105] J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1551-1554.
- [106] C. Volkringer, S. M. Cohen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4644-4648.
- [107] E. Dugan, Z. Wang, M. Okamura, A. Medina, S. M. Cohen, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, 3366-3368.
- [108] T. Gadzikwa, G. Lu, C. L. Stern, S. R. Wilson, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, *0*, 5493-5495.
- [109] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14354-14355.
- [110] T. Gadzikwa, O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13613-13615.
- [111] M. Savonnet, E. Kockrick, A. Camarata, D. Bazer-Bachi, N. Bats, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1892-1897.
- [112] C. Liu, T. Li, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18886-18888.
- [113] W. Zhu, C. He, P. Wu, X. Wu, C. Duan, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3072-3077.
- [114] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626-12627.

- [115] A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon, C. Richardson, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2009**, 4218-4220.
- [116] S. C. Jones, C. A. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12516-12517.
- [117] M. Kim, S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *50*, 729-731.
- [118] R. K. Deshpande, J. L. Minnaar, S. G. Telfer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4598-4602.
- [119] K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9730-9733.
- [120] S. Bernt, V. Guillerme, C. Serre, N. Stock, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 2838-2840.
- [121] G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2005**, *309*, 2040-2042.
- [122] Z. Wang, S. M. Cohen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4699-4702.
- [123] S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2006**, 2563-2565.
- [124] J. M. Falkowski, C. Wang, S. Liu, W.-B. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8674-8678.
- [125] P. W. Roesky, A. Bhunia, Y. Lan, A. K. Powell, S. Kureti, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 2035-2037.
- [126] A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. B. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13252-13255.
- [127] F. Song, C. Wang, W. Lin, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 8256-8258.
- [128] F.-J. Song, C. Wang, J. M. Falkowski, L.-Q. Ma, W.-B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15390-15398.
- [129] T. Zhang, F. Song, W. Lin, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48*, 8766-8768.
- [130] C. Zhu, G. Yuan, X. Chen, Z. Yang, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8058-8061.
- [131] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2321-2330.
- [132] B. P. Buffin, A. Kundu, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 680-684.
- [133] G. J. Karabatsos, S. S. Lande, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3907-3922.
- [134] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1953-1956.
- [135] M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley, **2010**.
- [136] G. T. Rochelle, *Science* **2009**, *325*, 1652-1654.
- [137] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *112*, 724-781.
- [138] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058-6082.

- [139] B. Arstad, H. Fjellvåg, K. Kongshaug, O. Swang, R. Blom, *Adsorption* **2008**, *14*, 755-762.
- [140] T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2022-2028.
- [141] E. B. Skibo, J. H. Gilchrist, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4209-4218.
- [142] E. Uhlig, D. Linke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *331*, 112-120.
- [143] R. Babarao, J. Jiang, *Langmuir* **2008**, *24*, 6270-6278.
- [144] S. S. Han, D. Kim, D. H. Jung, S. Cho, S.-H. Choi, Y. Jung, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20254-20261.
- [145] J. A. Moore, *Org. Prep. Proced. Int.* **1972**, *4*, 31-34.
- [146] J. Sinnreich, *Synthesis* **1980**, 578-580.
- [147] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2002**, *295*, 469-472.
- [148] X.-F. Wang, Y.-B. Zhang, W. Xue, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1626-1631.
- [149] M. Sanchez-Andujar, S. Yanez-Vilar, B. Pato-Doldan, C. Gomez-Aguirre, S. Castro-Garcia, M. A. Senaris-Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13026-13032.
- [150] S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, *46*, 7700-7702.
- [151] T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6312-6313.
- [152] M. Kim, S. M. Cohen, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4096-4104.
- [153] M. Edgar, R. Mitchell, A. M. Z. Slawin, P. Lightfoot, P. A. Wright, *Chem.--Eur. J.* **2001**, *7*, 5168-5175.
- [154] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504-1518.
- [155] S. Henke, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2064-2067.
- [156] M. E. Braun, C. D. Steffek, J. Kim, P. G. Rasmussen, O. M. Yaghi, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2001**, *0*, 2532-2533.
- [157] S. I. Vagin, A. K. Ott, S. D. Hoffmann, D. Lanzinger, B. Rieger, *Chem.--Eur. J.* **2009**, *15*, 5845-5853.
- [158] S. Vagin, A. Ott, H.-C. Weiss, A. Karbach, D. Volkmer, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2601-2609.
- [159] P. V. Dau, M. Kim, S. J. Garibay, F. H. L. Münch, C. E. Moore, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5671-5676.
- [160] O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 950-952.
- [161] B. H. Klanderman, J. W. H. Faber, Eastman Kodak Co. . *Polyester preparation from 9,10-substituted anthracenes*, FR1520625, **1968**.
- [162] J. Rebek, T. Costello, R. Wattlely, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7487-7493.
- [163] S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10048-10051.

- [164] Y. Cai, Y. Zhang, Y. Huang, S. R. Marder, K. S. Walton, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3709-3713.
- [165] S. Henke, A. Schneemann, A. Wütscher, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9464-9474.
- [166] S. Hauptmann, *Organische Chemie*, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, **1991**.
- [167] A. K. Yudin, *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*, 1 ed., Wiley-VCH Verlag, **2006**.
- [168] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2847-2853.
- [169] R. W. Murray, M. Singh, *Org. Synth.* **1997**, *74*, 91.
- [170] R. Curci, A. Dinoi, M. F. Rubino, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 811-822.
- [171] L. B. Nielsen, D. Wege, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 868-876.
- [172] D. e. Pavlović, S. Mutak, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 5868-5880.
- [173] R. Schobert, S. Siegfried, J. Weingartner, M. Nieuwenhuyzen, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2001**, 2009-2011.
- [174] A. C. Dimian, *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*, 1 ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2003**.
- [175] R. D. Mussell, D. G. Nocera, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 6919-6924.
- [176] J. E. Bäckvall, *Modern Oxidation Methods*, Wiley, **2011**.
- [177] B. Krebs, K. D. Hasse, *Acta Crystallographica Section B* **1976**, *32*, 1334-1337.
- [178] M. K. Tse, K. Schröder, M. Beller, in *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, pp. 1-36.
- [179] K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3866-3868.
- [180] R. B. Getman, J. H. Miller, K. Wang, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2066-2075.
- [181] E. Klontzas, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21253-21257.
- [182] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organic Chemistry: Structure and Function - With Unique International Edition Problem Sets*, Palgrave Macmillan Limited, **2010**.
- [183] B. M. Trost, I. Fleming, *Reduction*, Elsevier Science Limited, **1991**.
- [184] J. J. Li, E. J. Corey, *Name Reactions of Functional Group Transformations*, Wiley, **2007**.
- [185] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [186] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540-1573.
- [187] K. Griesbaum, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 273-287.
- [188] X.-P. Zhou, Z. Xu, M. Zeller, A. D. Hunter, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7459-7461.
- [189] X.-P. Zhou, Z. Xu, M. Zeller, A. D. Hunter, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2009**, 5439-5441.

- [190] R. Criegee, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 745-752.
- [191] W. Carruthers, I. Coldham, *Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, **2004**.
- [192] T. Veysoglu, L. A. Mitscher, J. K. Swayze, *Synthesis* **1980**, *1980*, 807-810.
- [193] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 677-680.
- [194] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
- [195] M. Kim, S. M. Cohen, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4096-4104.
- [196] L. Valenzano, B. Civaleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700-1718.
- [197] P. S. Bárcia, D. Guimarães, P. A. P. Mendes, J. A. C. Silva, V. Guillerm, H. Chevreau, C. Serre, A. E. Rodrigues, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *139*, 67-73.
- [198] A.-M. Fuller, D. L. Hughes, S. J. Lancaster, C. M. White, *Organometallics* **2010**, *29*, 2194-2197.
- [199] R. Smoum, A. Rubinstein, M. Srebnik, *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 1015-1020.
- [200] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 458-460.
- [201] H. J. Park, D.-W. Lim, W. S. Yang, T.-R. Oh, M. P. Suh, *Chem.--Eur. J.* **2011**, *17*, 7251-7260.
- [202] S. T. Meek, J. J. Perry, S. L. Teich-McGoldrick, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4309-4312.
- [203] S. Samaritani, G. Signore, C. Malanga, R. Menicagli, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4475-4483.