

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Department Chemie
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Novel Linkerdesign und neuartige Metal-Organic Frameworks Eigenschaften und Anwendungen

Diplom-Chemikerin Anna Katharina Ott

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

Die Dissertation wurde am 26.08.2008 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 30.10.2008
angenommen.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich herzlich bedanken für die Unterstützung, die ich während der Erstellung der vorliegenden Dissertation erfahren habe.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Bernhard Rieger für die Anregung zu dieser Arbeit, seine kritische Begleitung und Förderung, die mir immer hinreichend Freiräume bei der Gestaltung meiner Forschungstätigkeit ließ. Herrn Professor Dr. Klaus Köhler danke ich für sein Interesse und die freundliche Übernahme des weiteren Gutachtens.

Die Kolleginnen und Kollegen sowie Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Abteilung Anorganische Chemie II der Universität Ulm und des WACKER-Lehrstuhls für makromolekulare Chemie der TU München haben durch ein sehr gutes, kollegiales und freundschaftliches Betriebsklima zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen. Herrn Dr. Sergei Vagin, Herrn Dipl.-Chem. Marcus Wegner und Herrn Dipl.-Chem. Uwe Seemann möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit und interessanten Diskussionen und die persönliche Unterstützung an dieser Stelle ganz besonders danken. Frau Elvira Kaltenecker und Herrn Dr. Peter Reuter danke ich für die Durchführung von TGA-, IR- und REM-Untersuchungen.

Für studentische Hilfe bedanke ich mich bei Caroline Wagner, Nelli Maurer, Matthias Maier und Dominik Lanzinger.

Herrn Dr. Gerhard Langstein, Herrn Dr. Stefan Bahnmüller und Frau Dr. Julia Hitzbleck der Bayer MaterialScience AG danke ich für die gute Zusammenarbeit und interessanten Diskussionen sowie für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Karbach und Herrn Dr. Weiss (Bayer TechnologyServices) für die Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen.

Herrn Dr. Nieger aus der Abteilung Inorganic Chemistry der Universität Helsinki danke ich ebenfalls für röntgenkristallographische Untersuchungen einiger MOFs.

Schließlich gilt mein besonderer Dank auch meinen Eltern, meiner Familie und meinem Ehemann Andreas Ott, die mich stets begleitet und verständnisvoll unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit	6
2. Theorieteil	10
2.1 Poröse Materialien	10
2.1.1 Zeolithe	11
2.1.2 Periodisch mesoporöse Silicate (PMS)	13
2.2 Metal-organic Frameworks	15
2.2.1 Definition und Charakterisierung	16
2.2.2 Anwendungen	25
2.2.3 Inverted Metal-organic Frameworks	52
2.2.4 Interpenetrierende Netzwerkstrukturen	55
2.2.5 2D-Schicht-MOFs und das Prinzip der Pillar-Linker	57
3. Vom Linker zum Netzwerk	62
3.1 Generelle und verwendete Synthesestrategien	62
3.1.1 Raumtemperatur-Synthesen	64
3.1.2 Solvothermalsynthese/Hydrothermalsynthese (Heizblock und Autoklav)	66
3.1.3 Mikrowellensynthese	67
3.1.4 Elektrochemische MOF-Synthese	68
4. Neue Linker, segmentierte Netzwerke und Pillared-2D-MOFs	74
4.1 MOF-5 und interpenetrierender MOF-5 (Poresegmentierung Phase I)	74
4.2 Cyclophan-MOF (Poresegmentierung Phase II)	86
4.3 Triptycendicarbonsäure-MOFs (Poresegmentierung Phase III)	91
4.3.1 Zink-TDC-MOFs	93
4.3.2 Pillared Zink-TDC-MOFs	115
4.3.3 Cobalt-TDC-MOFs und Co-TDC-Pillar-MOFs	136
4.3.4 Mixed-Metal-MOFs	144
4.3.5 TDC-MOFs mit weiteren Metallen	158

4.4 Komplexliganden als Linker und Metallo-Linker	164
4.4.1 Kupfer-Acetylacetonat-Linker	165
4.4.2 Salophenlinker	167
4.4.3 Diiminlinker	175
5. Anwendungsuntersuchungen	182
5.1 Oberflächen- und Porositätsmessungen	182
5.2 Sorptionsversuche	189
5.3 Katalyse	192
5.4 Lumineszenz und Sensorik	200
6. Zusammenfassung	209
6.1 Summary – english version	215
7. Experimenteller Teil	221
7.1 Allgemeine Hinweise zur Arbeitsweise und Synthese- und Analysegeräten	221
7.2 Linkersynthesen	226
7.2.1 Cyclophanlinker	226
7.2.1.1 2,5-Dimethylterephthalsäure	226
7.2.1.2 2,5-Dimethylterephthalsäurediethylester	227
7.2.1.3 2,5-Bisbrommethylterephthalsäurediethylester	228
7.2.1.4 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol	228
7.2.1.5 5,8-Bis(ethoxycarbonyl)-2,11-dithia[3.3]paracyclophan	229
7.2.1.6 3,7-Bis(ethoxycarbonyl)[2.2]paracyclophan	230
7.2.1.7 [2.2]Paracyclophan-4,7-dicarbonsäure	231
7.2.1.8 2,5-Dicyanoparaxylole	232
7.2.1.9 1,4-Bis-brommethyl-2,5-dicyano-benzol	233
7.2.2 Triptycendicarbonsäure	233
7.2.2.1 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen	233
7.2.2.2 9,10-Anthracendimethanoldiacetat	234
7.2.2.3 9,10-Triptycendimethanoldiacetat	235
7.2.2.4 9,10-Bis(hydroxymethyl)triptycen	236

7.2.2.5 Triptycendicarbonsäure	237
7.2.2.6 1,4-Diiodo-9,10-triptycendimethanoldiacetat	238
7.2.2.7 2,3-Dimethoxy-9,10-triptycendimethanoldiacetat	238
7.2.3 Diiminlinker	239
7.2.3.1 1,4-Bis(4-aminobenzyl)-1,4-diazabutadien	239
7.2.3.2 1,4-Bis(4-aminobenzyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien	240
7.2.3.3 1,4-Bis(4-pyridyl)-1,4-diazabutadien	241
7.2.3.4 1,4-Bis(4-pyridyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien	242
7.2.3.5 Amino-Diimin-Nickel(II)(acac)komplexe	242
7.2.3.5.1 L1-Nickel(II)(acac)komplex mit $C(Ph)_3^+B(C_6F_5)_4^-$	243
7.2.3.5.2 L1-Nickel(II)(acac)komplex mit $C_8H_{12}N^+B(C_6F_5)_4^-$	243
7.2.3.5.3 L2-Nickel(II)(acac)komplex mit $C(Ph)_3^+B(C_6F_5)_4^-$	244
7.2.4 1,1'-Ferrocendicarbonsäure	244
7.2.5 Salophendicarbonsäure	245
7.2.5.1 Methyl-3-formyl-4-hydroxybenzoat	245
7.2.5.2 3-Formyl-4-hydroxybenzoesäure	246
7.2.5.3 3,3'-(1E,E)-(1,2-phenylenbis(aza-1-yl-1-yliden))bis(methan-1-yl-1-yliden)bishydroxybenzoesäure)	247
7.3 Spacerlinker	248
7.3.1 Tetrazin-Linker	248
7.3.1.1 Bipyridyltetrazin (Di-3,6-(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin	248
7.3.1.2 1,4-Tetrazindicarbonsäure	248
7.3.2 2,5-Dimethoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol	250
7.3.2.1 1,4-Dimethoxybenzol (Hydrochinondimethylether)	250
7.3.2.2 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dimethoxybenzol	250
7.3.2.3 2,5-Bis(diethoxyphosphorylmethylen)-1,4-dimethoxybenzol	251
7.3.2.4 2,5-Dimethoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol	252

7.3.3 2,5-Diethoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol	253
7.3.3.1 1,4-Diethoxybenzol (Hydrochinondiethylether)	253
7.3.3.2 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-diethoxybenzol	254
7.3.3.3 3 2,5-Bis(diethoxyphosphorylmethylen)-1,4-diethoxybenzol	255
7.3.3.4 2,5-Diethoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol	255
7.4 MOF-Synthesen	256
7.4.1 MOFs mit aliphatischen Linkern	256
7.4.1.1 Malonsäure-MOFs	256
7.4.1.2 Weinsäure-MOFs	257
7.4.1.3 Äpfelsäure-MOFs	258
7.4.1.4 Glutarsäure-MOFs	259
7.4.1.5 Phenylmalonsäure-Zink/Cobalt/Kupfer/Nickel-MOFs	260
7.4.2 Terephthalsäure-MOFs und Terephthalsäurederivat-MOFs	262
7.4.2.1 MOF-5	262
7.4.2.2 Interpenetriertes MOF-5	264
7.4.2.3 Terephthalsäure-Cobalt/Cadmium/Eisen-MOFs	265
7.4.2.4 2,5-Dimethylterephthalsäure-Zink-MOFs	267
7.4.2.5 2-Aminoterephthalsäure-Zink/Cobalt/Kupfer-MOFs	269
7.4.2.6 2,5-Dihydroxyterephthalsäure-zink/Cobalt/Cadmium/Nickel/Kupfer-MOFs	271
7.4.2.7 2-Bromterephthalsäure-Zink/Cobalt/Cadmium/Nickel/Kupfer-MOFs	273
7.4.2.8 Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (BPDC)-Zink/Cobalt/Kupfer/Nickel-MOFs	273
7.4.2.9 5-Hydroxyisophthalsäure-Zink-MOFs	276
7.4.2.10 Hydrochinon-O,O'-diessigsäure	277
7.4.3 Dithioterephthalsäure-MOF	278
7.4.3.1 BDC/Dithio-BDC-Mixed-MOF	279
7.4.4 1,4-Benzoldiboronsäure-MOF	281

7.4.5 Heteroaromatische-Linker-MOFs	282
7.4.5.1 Thiophen-2,5-dicarbonsäure-Zink/Cobalt/Kupfer-MOFs	282
7.4.5.2 1,1'-Ferrocendicarbonsäure-MOF	284
7.4.6 Cyclophan-MOF	285
7.4.7 Triptycendicarbonsäure-Metall/Spacer-MOFs	286
7.4.7.1 Triptycendicarbonsäure-Zink-MOFs (TDC-MOF-1, 1a, 2)	286
7.4.7.2 Triptycendicarbonsäure-Cobalt-MOF (TDC-MOF-8)	291
7.4.7.3 Triptycendicarbonsäure-Cadmium-MOF	293
7.4.7.4 Triptycendicarbonsäure-Kupfer-MOF (TDC-MOF-12)	294
7.4.7.5 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Zink-MOF (TDC-MOF-4)	295
7.4.7.6 Triptycendicarbonsäure-BiPyTz-Zink-MOF (TDC-MOF-5)	299
7.4.7.7 Triptycendicarbonsäure-PyPV-Zink-MOF (TDC-MOF7)	300
7.4.7.8 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Cobalt-MOF (TDC-MOF-6)	301
7.4.7.9 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Cadmium-MOF (TDC-MOF-10)	304
7.4.7.10 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Kupfer-MOF (TDC-MOF-11)	306
7.4.7.11 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Zink/Cobalt-MOF	308
7.4.8 MOFs mit erhöhtem Metallanteil	312
7.4.8.1 MOF-5@M(CO) _x	312
8. Literaturverzeichnis	316
9. Anhang	336
9.1 Publikationen	345
9.2 Lebenslauf	345

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
ABDC	2-Aminoterephthalsäure
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BBDC	2-Bromterephthalsäure
BDC	Benzoldicarbonsäure (Terephthalsäure)
BDT	1,4-Benzolditetrazolat
BIPY	4,4'-Bipyridin oder 2,2'-Bipyridin
BPE	<i>trans</i> -1,2-Bis(4-pyridyl)ethen
BPYDC	2,2'-Bipyridyl-5,5'-dicarbonsäure
BTC	1,3,5-Benzoltricarbonsäure
BTB	1,3,5-Bezoltribenzoat
BTT	1,3,5-Benzenetristetrazolat
BPDC	4,4'-Diphenylcarbonsäure
BPTC	Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarbonsäure
BU	building unit
BuLi	Butyllithium
CBBDC	1,2-Cyclobutan-3,6-benzoldicarbonsäure
C-MOF	Cyclophan-MOF
CUM	coordinatively unsaturated metal
CUTE	clean urban transport for europe
CYCLAM	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
d	Dublett (¹ H-NMR)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBF	Dibutylformamid
DDS	drug-delivery system
DEF	Diethylformamid
DHBDC	2,5-Dihydroxyterephthalsäure
DHTP	2,5-Dihydroxyterephthalsäure
DME	Dimethoxyethan
DMF	Diethylformamid

DOE	Department of Energy
DPA	Dipicolinsäure
3D	dreidimensional
EDX	Energiedisperse Röntgenanalyse
EI	Elektronen Ionisierung
el	electronic grade
EMIm-Br	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid
h	Stunde
fcc	face centered cubic
FCC	fluid catalytic cracking
HB	Heizblock
HFIPBB	4,4'-Hexafluoroisopropyliden-bisbenzoesäure
HKUST	Hong Kong University of Technology and Science
HPDC	4,5,9,10-Tetrahydropyren-2,7-dicarbonsäure
HT	high throughput methods
HTSL	Hochtemperatur Supraleiter
H ₂ TpyP	Tetra-4-pyridylporphyrin
IBU	Ibuprofen
IMOF	inverted metal-organic framework
intMOF	interpenetrierender MOF
IR	Infrarotspektroskopie
IRMOF	isorecticular metal-organic framework
K	Kelvin
LM	Lösungsmittel
NDC	2,6-Naphthalindicarbonsäure
NTC	Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure
m	Multipllett (¹ H-NMR)
m	mittel (IR-Spekroskopie)
MCM	Mobil Catalytic Material
mg	metallurgical grade
MMOF	multifunctional metal-organic framework
mmMOF	mixed-metal MOF
MOF	metal-organic framework, Metallorganisches Netzwerk

MOCN	metal-organic coordination network
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MIM	Methylimidazol
MPF	metal peptide framework
MS	Massenspektrometrie
ν	Wellenzahl [cm^{-1}]
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance
NMOF	nanoskaliger-MOF
OLED	organic light emitting diode
Pa	Pascal
PA	Polyamide
PC	Polycarbonat
PCM	phase change material
PD	1,2-Propandiol
PDA	1,4-Phenylenediacrylat
PDC	Pyridin-3,5-dicarbonensäure
PIC	3-Picolin
PIM	Phenylimidazol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMS	Periodisch mesoporöse Silicate
POST	Pohang University of Science and Technology
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
PTFE	Poytetrafluoroethylen (Teflon)
PUR	Polyurethane
PVC	Polyvinylchlorid
PXRD	Pulver Röntgenstrukturanalyse
PYDC	Pyren-2,7-dicarbonensäure
PYMO	2-Pyrimidinolat
QPTC	Quarterphenyl-3,3''',5,5'''-tetracarbonensäure
REM	Rasterelektronenmikroskopie

RT	Raumtemperatur
s	stark (IR-Spektroskopie)
s	Singulett (¹ H-NMR)
SBU	secondary building unit
sg	solar grade
SIP	5-Sulfoisophthalsäure
SSA	specific surface area
t	Triplett (¹ H-NMR)
TATB	Triazin-4,4',4''-s-triazin-2,4,6-triyltibenzoat
TBBDC	5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-Benzoldicarbonsäure
TCE	Tetrachlorethan
TDA/TDC	Triptycendicarbonsäure
TDC	Thiophen-2,5-dicarbonsäure
TFBDC	2,3,5,6-Tetrafluorterephthalsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMBDC	2,3,5,6-Tetramethylterephthalsäure
TON	turnover number
TPCD	Tetrakis-(4-pyridyl)cyclobutan
TTDC	Thieno[3,2b]thiophen-2,5-dicarbonsäure
w	weak (IR-Spektroskopie)
XRD	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1. Einleitung

In der Geschichte der menschlichen Zivilisation haben Werkstoffe seit alters her eine herausragende Bedeutung. Evident wird dies vor allem dadurch, dass ganze Epochen nach Materialien und im Besonderen nach den für die Zeit neuen Materialklassen, benannt worden sind. In diesem Zusammenhang wird auch von Materialzeitaltern gesprochen. Weiterhin können Aussagen über die damaligen Technologien, Methoden und den Fortschritt bei der Betrachtung von Steinzeit, Kupfer-, Bronze- und Eisenzeit getroffen werden. In der Jungsteinzeit, dem Neolithikum (9500 – 5500 v. Chr.), wurden erste keramische Produkte erzeugt. Die Weiterentwicklung dieser Techniken führt über das Porzellan und den Zement bis hin zu modernen Verbundwerkstoffen, ohne die z.B. Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) gar nicht denkbar wären. Ebenso verhält es sich bei den nachfolgenden Epochen. In der Kupferzeit (Chalkolithikum, 5500 – 3000 v. Chr.) wurden erste Verarbeitungsprozesse von „reinen“ Metallen (Gold, Kupfer) entdeckt. Im Laufe der Jahrhunderte kamen immer neue Metalle und Verarbeitungstechniken hinzu. So ist die Herstellung von Aluminium erst seit den 20er Jahren des 19. Jahrhunderts durch die Forschungen von Ørsted und Wöhler realisiert worden. Mit Beginn der Bronzezeit (3000 – 1000 v. Chr.) tritt ein entscheidender Wandel in der Geschichte der Materialentwicklung ein. Erstmals war es nun möglich, metallische Mehrkomponentensysteme wie Legierungen zu erzeugen und dadurch neue Materialien mit verbesserten Eigenschaften herzustellen. Heute existieren auf diesem Gebiet eine Vielzahl von spezialisierten Hochleistungsmaterialien wie die Memory-Legierungen mit Formgedächtnis (shape memory alloy), die auch als Memory-Metalle bezeichnet werden, Phasenwechselmaterialien zur Energiespeicherung (PCMs), neue Legierungen mit biologischer Kompatibilität für den medizinischen Einsatz und Nano-Legierungen, um einige Beispiele zu nennen. Die letzte große Epoche, die nach einem Metall benannt wurde, ist die Eisenzeit (1000 – 400 v. Chr.). Roheisen wird durch Reduktion oxidischer

Eisenerze wie FeO mit Koks im Hochofenprozess erhalten. Erste noch primitive Hochöfen existierten bereits 200 v. Chr. in China, während die ersten historisch belegbaren Anlagen in Europa erst im 13. Jahrhundert anzutreffen sind. Über die Jahrhunderte haben sich auch viele Verarbeitungs- und Veredelungsmethoden in der Eisentechnologie entwickelt (z.B. Damaszieren). Die weitaus wichtigste Veredelung des Roheisens (3.5 – 4.5% Kohlenstoffgehalt) ist die Stahlherstellung. Hier erfolgt die Optimierung von Materialeigenschaften von spröde und spontan schmelzend zu verformbar durch Herabsetzung des Kohlenstoffgehaltes auf 0.002 bis maximal 2.1%.

Aus dieser Zusammensetzungs-Eigenschafts-Beziehung resultiert eine bessere Verarbeitbarkeit und somit eine Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten dieses Materials. Heute gibt es eine Unmenge von verschiedenen Stahlarten, die sich alle in ihrer Zusammensetzung und Additivanzahlen und somit auch in ihren Eigenschaftsprofilen unterscheiden. Das Material ist maßgeschneidert auf die jeweiligen Anforderungen der Einsatzbereiche. Stahl ist heute aber nicht mehr das einzige eisenbasierte Material. Die magnetischen Eigenschaften des Eisens und seiner Verbindungen haben zu vielen bahnbrechenden Produkten geführt. Permanentmagnete, Magnetgummis, Magnetfolien, Magnetbänder und Hochfrequenztransformatoren basieren alle auf unterschiedlichen Ferriten.

Obwohl natürliche Polymere, wie Cellulose, Schaf- und Baumwolle sowie Gummi und deren Verarbeitung schon Jahrtausende bekannt sind, wird erst das 20. Jahrhundert als das Polymerzeitalter bezeichnet. Im 19. Jahrhundert beherrschten noch polymere, aus der Natur gewonnene, Werkstoffe die technischen Anwendungen. Die bekanntesten Vertreter dieser auf Naturstoffen basierenden Polymere sind Kautschuk (1851 Goodyear), Celluloid (1869 Gebr. Hyatt), Kunsthorn (1897 Sitteler und Kische) und Schellack. Bei dem ersten vollständig synthetisch hergestellten Material handelt es sich um Polyvinylchlorid (PVC). Dieses wurde zwar schon 1838 von Regnault eher zufällig durch Belichten von Vinylchlorid hergestellt. Der große Durchbruch dieser neuen Materialklasse der Kunststoffe gelang aber erst gut 70 Jahre später, zum einen durch die Arbeiten von Bakeland, der

den ersten industriell herstellbaren Polymertyp namens Bakelit (Phenolharze aus Phenol und Aldehyden) einführte und kommerziell erhältlich machte. Zum anderen führten die Theorien Staudingers über die Chemie der Polymere und Makromoleküle zu der raschen Entwicklung einer Vielzahl neuer Kunststoffe (1930: PS, Polyester; 1933: PMMA; 1935: PA; 1938: PVC; 1939: LDPE; 1940: Silicon; 1941: PUR; 1945: PTFE; 1946: EP-Harze; 1953: PC, HDPE; 1957: PP). Ein Grund für diese rasante Entwicklung ist der gleichzeitige Fortschritt auf dem Gebiet der Katalysatortechnologie, denn ohne diese sind einige der genannten Polymere gar nicht herstellbar.

In der jüngsten Vergangenheit erfolgten die Entwicklungen neuer Materialien und deren Anwendungen so rasant, dass es kaum mehr möglich ist, von Zeitaltern zu sprechen. So entwickelte sich parallel zu den polymeren Werkstoffen der Bereich der siliziumbasierten Materialien. Mitte der 40er Jahre des letzten Jahrhunderts gelang es erstmalig, Silizium solcher Reinheit herzustellen, dass es für Anwendungen in der Metallurgie (Ferrosilizium), der Photovoltaik (Solarzellen) und der Mikroelektronik (Halbleiter, Transistoren und Computerchips) einsetzbar wurde. Je nach Verwendungszweck wird elementares Silizium anhand der Reinheitsgrade klassifiziert (Si_{mg} : 98-99%; Si_{sg} : 99.99%; Si_{el} : Verunreinigungen < 1 ppm). Mit den gleichzeitig entwickelten Computern und ersten elektronischen Speichermedien begann ein neuer Trend in Wissenschaft und Forschung. Ziel bei den Datenspeichern und Computerchips ist es, immer größere Speicherkapazitäten und Arbeitsleistungen auf immer kleinerem Raum zu realisieren. Dieser Trend der Miniaturisierung hat sich zu einem neuen Bereich entwickelt: der Nanotechnologie. Diese ist nicht mehr auf den elektronischen Bereich beschränkt, sondern schließt alle naturwissenschaftlichen Bereiche ein, die sich mit Strukturen im Nanometerbereich ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) beschäftigen.^[1,2,3]

In der heutigen Zeit kommt es vielmehr zu einer immer stärkeren Vernetzung der einzelnen Bereiche und Materialklassen. Neue Materialien entstehen entweder durch die Kombination bereits bestehender Strukturen oder durch die Verbesserung der technischen Methoden und der neuen Herstellungsverfahren. Durch Materialkombination ist man imstande, die

positiven Eigenschaften einzelner Substanzen und Substanzklassen zu vereinen und so Synergieeffekte in Bezug auf die Eigenschaftsprofile zu erzielen. Bestehende Materialien werden nicht mehr nur als Produkte, sondern in verstärktem Maße auch als Edukte für weitere Veredelungs- und Funktionalisierungsschritte angesehen.

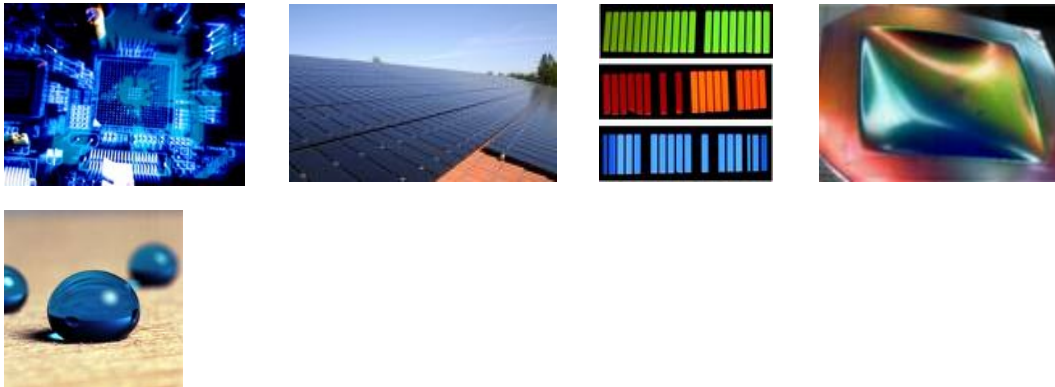


Abbildung 1.1: Beispiele für neue Technologien und Materialien (von links oben): Computerchip, Solarzellen, OLEDs, opalisierender Polymerfilm, Lotuseffekt durch Beschichtung mit nanostrukturierten Filmen

Hier sei zum Beispiel auf funktionalisierte Polymere und Oberflächen (selbstheilende und selbstreinigende OF), organische Leuchtdioden (OLEDs), neuartige Energiespeicher, Metallmatrix-Nanokomposite und neue biologische Werkstoffe (Abbildung 1.1) verwiesen. Die Anforderungen, die an die Materialien der Zukunft gestellt werden, sehen wie folgt aus: Sie sollen hochleistungsfähige maßgeschneiderte Lösungen für ganz spezielle und individuell verschiedene Anwendungsproblemstellungen sein. Um bei dem Design neuer Materialien möglichst effizient vorgehen zu können, ist die Vorhersagbarkeit der Eigenschaftsprofile (mechanische, thermische, chemische, elektrische Eigenschaften) neuer komplexer Materialien, also das Werkstoffengineering, ein wichtiger Teilbereich der Materialwissenschaften. Der Fortschritt der menschlichen Zivilisation kann aber nur gesichert werden, wenn genügend Rohstoffe und Energie zu Verfügung stehen und das Prinzip der nachhaltigen Wirtschaftlichkeit befolgt wird. Die Hauptaufgabe für die nahe Zukunft ist die Lösung der Energieproblematik durch neue

Technologien (z.B. Wasserstofftechnologie^[4-8]) und neue Materialien. Die am intensivsten diskutierten Materialklassen, welche im Zusammenhang mit der Frage nach der Speicherung von Energie stehen, sind die sogenannten Metallhydride^[9-25], Clathrate^[26-45] und Materialien auf Kohlenstoffbasis. Bei letzteren sei vor allem auf Fullerene^[46-49] und Carbon Nanotubes (CNT)^[50-63] verwiesen. Die Materialklasse der metal-organic frameworks ist zwar noch relativ jung, dennoch zeichnete sich innerhalb der letzten Jahre immer deutlicher ihr großes Potenzial auf dem Gebiet der Speicherung von Gasen ab. Das Erreichen der angestrebten Wasserstoff-Speicherkapazität von 7-8 wt.% scheint durch die Anwendung von MOFs in greifbare Nähe zu rücken. Der große Vorteil gegenüber den übrigen erwähnten Materialien ist deren vielseitige Einsetzbarkeit in völlig unterschiedlichen Bereichen (Speicherung, Sensorik, Katalyse, etc.) aufgrund ihrer flexiblen Modifizier- und Funktionalisierbarkeit.

1.1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Im Zusammenhang mit der Suche nach neuen Materialien und der Optimierung der Eigenschaften bereits bestehender zur Lösung verschiedenster Problematiken (Speicherung von Gasen und anderen Molekülen, Katalysierung von Prozessen) sind in den letzten Jahrzehnten die so genannten Koordinationspolymere in den Fokus der Forschung gerückt. Koordinationspolymere sind aus Metall-Ionen und kovalent gebundenen Brücken-Liganden aufgebaute Verbindungen, die sich unendlich in ein, zwei oder drei Dimensionen erstrecken. Weitere Bezeichnungen für diese Verbindungsklasse sind „metal-organic coordination network“ (MOCN) oder „metal-organic framework“ (MOF). Das klassische dreidimensionale MOF-Gitter, wie es zum Beispiel bei MOF-5 vorliegt, eignet sich aufgrund der Porosität und der hohen inneren Oberfläche gut als Speichermedium. Es enthält aber keinerlei zusätzliche aktive Zentren oder sonstige funktionelle Gruppen, die es mit weiteren besonderen Eigenschaften ausstatten würden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Methoden untersucht, diesen vielversprechenden Materialien zum einen weitere Funktionalitäten zu geben und zum anderen aber auch die bestehenden Funktionalitäten (definierte Porengröße) zu optimieren. Das Hauptziel ist hierbei, den Poren definierte Geometrien zu geben (Porensegmentierung Phase I-III), die die Speicherkapazitäten der MOFs durch verstärkte Wechselwirkungseffekte mit den Gastspezies erhöhen. Dieses Prinzip der Porensegmentierung kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Unter Segmentierung wird hier die Bildung genau definierter Kavitäten und Segmente durch gezielte Syntheseplanung verstanden. Es werden hier zwei Ansätze verfolgt. Ein Ansatz greift direkt in die MOF-Synthese ein, indem neue Linker verwendet werden, die sich vor allem durch erhöhte aromatische Anteile (Cyclophan- und Triptycendicarbonsäure-Linker) auszeichnen.

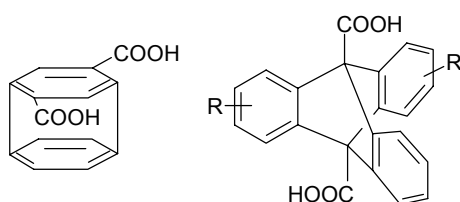


Abbildung 1.2: Cyclophandicarbonsäure- und Triptycendicarbonsäuresystem

Bei dem anderen handelt es sich um einen post-synthetischen Ansatz durch nachträgliche Funktionalisierung des MOF-Gitters mit einer weiteren aktiven Komponente (Metallcarbonyle). Zusätzlich werden der Einfluss und die Bedeutung interpenetrierender Netzwerke auf die Eigenschaftsprofile diskutiert. Neben der Segmentierung der Poren durch die eben beschriebenen Methoden kann auch eine Erhöhung der metallischen Anteile in der Struktur diesen Effekt erzielen, durch Verwendung von Metallkomplexen als Linker. Hier wurden modellartig das Diiminsystem, Salophenderivate und Acetylacetonatmetallkomplexe untersucht. Durch die Verwendung dieser Metallkomplexlinker werden gleichzeitig potentiell aktive Metallzentren generiert, die katalytische Funktionen übernehmen könnten. Die hier untersuchten, sonst in homogener Phase verwendeten Katalysatortypen, werden durch den Einbau in das MOF-Gerüst immobilisiert und somit heterogenisiert.

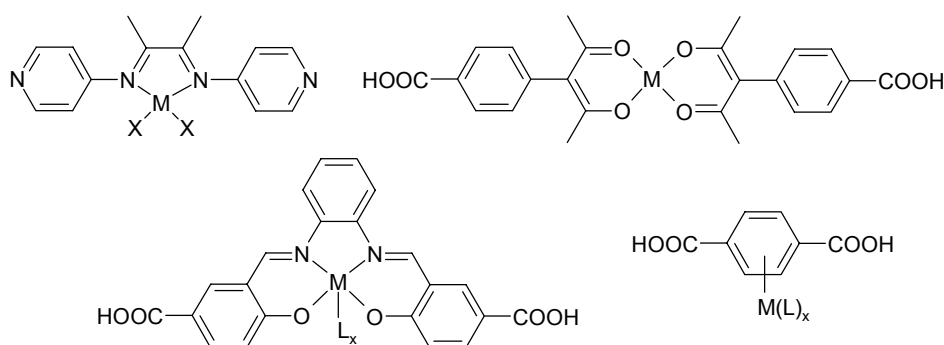


Abbildung 1.3: Metallo-Linker

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob die dreidimensionale Struktur wirklich für alle potentiellen Anwendungen die geeignetste ist. Die 3D-Gerüste sind starr und unflexibel, sowohl bei der Funktionalisierung an sich als auch bei der Anpassung an neue

Problemstellungen. Zweidimensionale Schichtstrukturen haben demgegenüber den immensen Vorteil, dass sie flexibel sind. Der Abstand der einzelnen Schichten zueinander ist je nach Anforderung durch den Einsatz so genannter Pillar- oder Spacerlinker variabel einstellbar. Außerdem besteht die Möglichkeit, die 2D-MOFs mit neuen Funktionen zu versehen, indem ein Pillar mit den gewünschten Eigenschaften in die Schichten eingebaut wird. Es wird so viel einfacher, MOFs für neue Anwendungen herzustellen. Der andere Ansatzpunkt neben der Linkerspezies ist der Konnektor, also das verwendete Metall, welches in Form anorganischer Metallsauerstoff-Cluster die Ecken der Netzwerke bildet. Als Standardmetall wird üblicherweise Zink eingesetzt. Es sind aber mittlerweile auch MOFs mit fast allen anderen Metallen bekannt. Hingegen sind Strukturen, die zwei oder mehrere unterschiedliche Metalle enthalten eine Rarität. Hier kann erstmals der gezielte Einbau von zwei Metallen in ein und dasselbe MOF-Gitter gezeigt werden.

Zusammenfassend gesprochen ist es das Ziel dieser Arbeit, neue flexiblere funktionalisierte metal-organic frameworks herzustellen (durch Porensegmentierung und 2D-Pillarsysteme) und diese auf ihre potentiellen Anwendungen hin zu untersuchen. In Kapitel 2 wird der theoretische Hintergrund dieser Arbeit beleuchtet. Aufgrund der Problematik der Energiespeicherung werden in diesem Zusammenhang die Vor- und Nachteile der MOFs und anderer poröser Materialien als Speichermaterialien diskutiert. Weiterhin wird die Materialklasse der MOFs vorgestellt: Definitionen, Historie, Anwendungen und einige besonders für diese Arbeit wichtige Aspekte wie Interpenetration von Netzwerken und das Prinzip der Pillaring-Linker. Das Kapitel 3 mit dem Titel „Vom Linker zum segmentierten Netzwerk“ beschäftigt sich mit den Synthesemethoden, die für MOFs existieren. Von den vier vorgestellten Synthesemethoden Solvothermalsynthese, Raumtemperatursynthese, mikrowellenunterstützte Synthese und der Synthese auf elektrochemischem Wege wurden die Vorzüge und Nachteile der drei Erstgenannten untersucht. Die Vorteile konnten teilweise noch weiter optimiert werden. Kapitel 4 bildet den

eigentlichen Kern der Arbeit. Hier wird die Entwicklung der neuen segmentierten Netzwerke ausgehend von MOF-5 über das Cyclophansystem (Porensegmentierung Phase II) bis hin zu den Triptycendicarbonsäure-MOFs (Porensegmentierung Phase III) beschrieben. Nach Verständnis und Charakterisierung des grundlegenden Zn-TDC-Systems wird ausgehend von diesem eine Vielzahl neuer MOF-Strukturen erhalten. Durch die Anwendung des Pillar-Prinzips können funktionalisierte TDC-MOFs dargestellt und deren Eigenschaften näher untersucht werden. Weiterhin werden durch die Variation der Konnektorspezies TDC-MOFs mit neuen Metallkomponenten vorgestellt und die mixed-metal-MOFs eingeführt. Die Arbeiten zu Metallo-Linker enthaltende MOFs sind ebenfalls in diesem Kapitel zu finden. Das anschließende Kapitel 5 diskutiert die Anwendungsmöglichkeiten der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen neuen MOFs.

Die Zusammenfassung aller Ergebnisse befindet sich in Kapitel 6, sowie die experimentellen Daten in Kapitel 7 enthalten sind.

2. Theorieteil

2.1 Poröse Materialien

Mittlerweile existiert eine Vielzahl verschiedener Klassen poröser Materialien. Hier sind vor allem die Zeolithe, die Polyoxometallate (POMs), periodisch mesoporösen Silicate (PMS), die metal-organic frameworks (MOFs), Allumophate und Gallophosphate zu erwähnen. Neben den metallhaltenden Typen, also den rein anorganischen porösen Festkörpern, gibt es aber auch rein kohlenstoffbasierte poröse Materialien. Zu den hier altbekannten Aktivkohlen haben sich in den letzten Jahrzehnten Verbindungsklassen wie die Fullerene und Carbon Nanotubes gesellt. In jüngster Zeit kam eine neue Klasse hinzu: Die organisch-anorganischen Hybridmaterialien, zu denen auch die MOFs zu zählen sind. Alle diese Substanzen können aufgrund ihrer Gerüsttopologie in vier Typen eingeteilt werden. Es gibt nulldimensionale (isolierte Käfige), zu denen unter anderem die porösen metallorganischen Polyeder (MOP) zählen. Weiterhin existieren eindimensionale (Kanäle), zweidimensionale (Schichten/Kanäle) und dreidimensionale (untereinander verknüpfte Kanäle oder Käfige) Strukturen oder besser gesagt Porensysteme in diesen Materialien. Die zweite wichtige Charakterisierung ist die Einteilung der Porengröße. Zunächst einmal ist eine Pore als eine kleine Öffnung definiert, durch welche Gase oder auch Flüssigkeiten passieren können. Es wird zwischen Makroporen, Mesoporen und Mikroporen unterschieden.

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

Im Allgemeinen finden diese Substanzklassen aufgrund ihrer Größen- und Formselektivität Anwendung in Trennverfahren und der Katalyse. Daneben

gibt es aber auch viele Spezialanwendungen. Um die Substanzen für eine spezielle Anwendung zu aktivieren, kann man die Funktionalisierung in situ durchführen oder aber auch ein bereits existierendes Material nachträglich, also post-synthetisch, funktionalisieren.

Im Folgenden werden exemplarisch zwei Substanzklassen der porösen Materialien zum Vergleich mit den MOFs vorgestellt. Hierbei scheinen zum einen die Zeolithe als wichtigste Vertreter und zum anderen die PMS, aufgrund ihrer Aktualität in der Forschung, als besonders geeignet. Weiterhin weisen die MOFs in vielen spezifischen Eigenschaften große Ähnlichkeit zu den Zeolithen und PMS auf (Dichte, Porengröße, Porenvolumen und spezifische Oberfläche). In den entscheidenden Größen der Dichte und der inneren Oberfläche könnte man die MOFs sogar als Optimierung der Zeolithe ansehen (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Vergleich der Charakteristika verschiedener poröser Materialien

	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Dichte [g/cm ³]	Porengröße [nm]	Porenvolumen [cm ³ /g]
MOF ^[64-69]	20 - 6000	0,21 - 1,3	0,4 - 2,8	0,6 - 1,6
Zeolithe ^[70,71]	400 - 800	1,6 - 2,4	0,4 - 1,4	0,1 - 0,3
PMS ^[72,73]	400 - 1200	0,7 - 1,0	2,0 - 5,0	0,6 - 1,6

Unter allen porösen Materialien haben die MOFs die geringste Dichte aber gleichzeitig die größten spezifischen Oberflächen, wodurch sie besonders attraktiv für die Speicherung von Gasen – wie Wasserstoff – aber auch anderen Molekülen sind. Im Folgenden soll auf die einzelnen Materialtypen näher eingegangen werden.

2.1.1 Zeolithe

Die Zeolithe [von zeo (griech.: sieden) und lithos (griech.: der Stein)] erhielten ihren Namen aufgrund ihres Verhaltens beim Erhitzen. In der Struktur adsorbiertes Wasser verdampft beim Erhitzen und tritt sprudelnd aus dem

Material hervor. Es scheint, als siede der Stein. Bis jetzt sind synthetisch mehr als 150 verschiedene Typen zugänglich, von denen 48 Modifikationen auch natürlich vorkommen. Es handelt sich bei den Zeolithen um kristalline Alumosilicate mit der allgemeinen Summenformel $M_{x/y}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^*mH_2O$. Das dreidimensionale Gerüst basiert auf TO_4 -Tetraedern ($T = Al^{3+}, Si^{4+}$). Durch die Ladung der Zentralatome T und der Sauerstoffanionen erhält das Gerüst insgesamt eine negative Ladung. Diese wird durch Kationen, die meist der Alkali- oder Erdalkaligruppe entstammen, aber auch H^+ oder NH_4^+ , kompensiert. Die Gegenionen befinden sich an ganz bestimmten Positionen in der Struktur und bilden dadurch das so genannte extra-framework. Das Gerüst ist aus AlO_4^- und SiO_4 -Tetraedern (a) aufgebaut. Diese sind über Sauerstoffatome kantenverknüpft und bilden so Ringe (b) unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung aus. Die Ringe wiederum lagern sich zu größeren Einheiten zusammen (c), aus denen schließlich die dreidimensionale Struktur (d) aufgebaut wird.

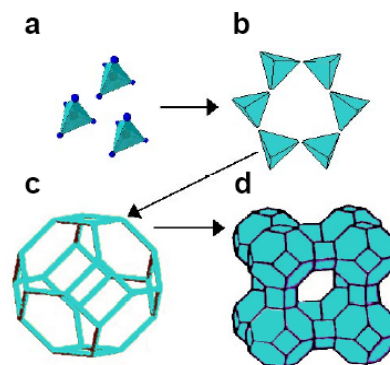


Abbildung 2.1: Elementare Struktureinheiten der Zeolithe (Beispiel: Zeolith A)

In der Literatur wird im Zusammenhang mit den Gerüstkomponenten der Zeolithe auch von den Tetraedern (a), den Ringen (b), der Sekundärstruktur (c) und der Tertiärstruktur (d) gesprochen.

Die markantesten Eigenschaften dieser Substanzklasse sind die Porosität und somit die großen inneren Oberflächen (bis zu $800 \text{ m}^2/\text{g}$), die hohe Temperaturstabilität und die Fähigkeit zum Ionenaustausch, sowie generell die Fähigkeit der Speicherung von Gastmolekülen in der Struktur. Aufgrund dieser Eigenschaften sind die typischen Anwendungen der Zeolithe auch im Bereich der Trenn- und Reinigungsverfahren anzusiedeln, zum Beispiel als

Molekularsiebe, Trockenmittel oder Ionenaustauscher. Weiterhin werden letztere großtechnisch als Waschmittelzusatz zur Wasserenthärtung eingesetzt. Durch Funktionalisierung und Aktivierung können Zeolithe auch in der Katalyse eingesetzt werden. Die katalysierten Reaktionen finden - wie auch die Adsorptionsvorgänge - in den Poren statt. Hierbei wirkt der Zeolith entweder selbst als saurer Katalysator oder aber es fungieren kleine Metallpartikel als Katalysatoren, die zuvor in einem Modifizierungsschritt in das System eingebracht worden sind. Die Selektivität dieser wird im Besonderen durch die Porengröße und Geometrie bedingt (Abbildung 2.2). Ein Beispiel für den industriellen Einsatz von Zeolithen als heterogene Katalysatoren ist der katalytische Crack- und FCC-Prozess (fluid catalytic cracking).^[74,75] Synthetisch werden Zeolithe meist durch hydrothermale Kristallisation aus Alumosilicatgelen erhalten.

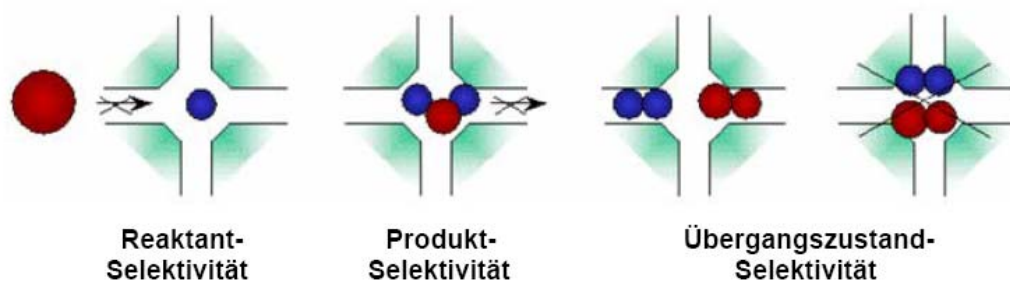


Abbildung 2.2: Porengröße als Selektivitätsmerkmal bei Zeolith-Katalysatoren

2.1.2 Periodisch Mesoporöse Silicate (PMS)

Eine weitere wichtige Substanzklasse, die zu den porösen Materialien zu zählen ist, sind die so genannten periodisch mesoporösen Silicat-Komposite und deren Weiterentwicklung, die periodisch mesoporösen Organosilicate (PMO). Obwohl es die ersten Synthesestrategien bereits Ende der 60er Jahre gab, gelang der Durchbruch dieser Substanzen erst in den 90er Jahren mit Entdeckung des MCM-41 durch Forscher der Mobil Research and Development Corporation. Es gab zwar Bestrebungen, eine einheitliche

Nomenklatur einzuführen, jedoch vermochte sich die IUPAC-Nomenklatur nicht durchzusetzen. So heißen die bekanntesten Vertreter dieser Materialklasse MCM-41, MCM-48, SBA-15, FSM-16, FDU-5 oder zum Beispiel KIT-16. Die Charakteristika, die allen Vertretern gemein sind, sind ihre hohe spezifische Oberfläche ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), die klar definierte Porenform, die enge Porenradienverteilung, die variierbare Porengröße sowie ihre hohe thermische, chemische und mechanische Stabilität. Die Synthese soll hier exemplarisch am Beispiel vom MCM-41 erläutert werden (Abbildung 2.3). Die Synthese besteht generell aus drei Komponenten, nämlich einer Silicatquelle, einer Templatspezies (surfactant) und einem Lösungsmittel (üblicherweise Wasser). Als surfactant (surface active agent) wird ein bifunktionales Molekül mit einem ionischen Kopf (z.B. ein quartäres Ammoniumion) und einer organischen Kohlenstoffkette als unpolarem Teil eingesetzt.

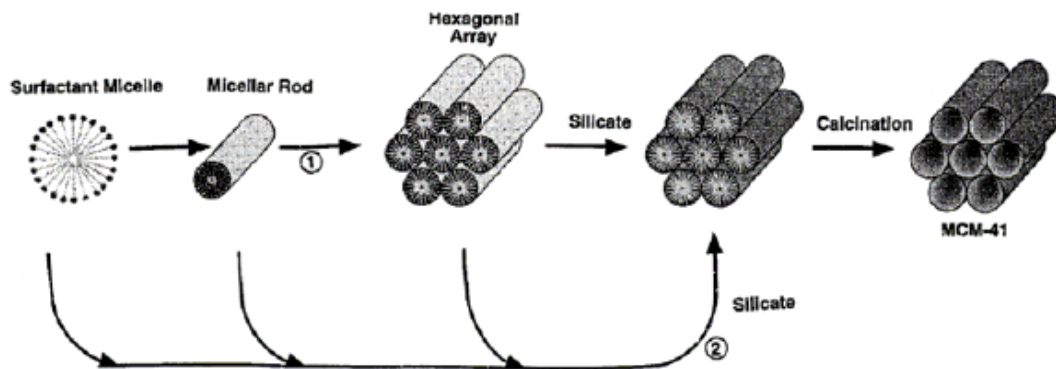


Abbildung 2.3: Templat assistierte Synthese von PMS am Beispiel von MCM-41^[76]

Diese sind in Abhängigkeit der Konzentration dazu befähigt, durch van-der-Waals-Wechselwirkungen, elektrostatische Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen, hexagonale, stäbchenförmige, kubische, lamellare oder auch sphärische Micellen auszubilden. An diese Micellenüberstrukturen lagern sich nun anionische Silicationen an, die zuvor durch eine Base hydrolysiert worden sind (Abbildung 2.3, Schritt 2). Es folgt die Isolierung des Rohproduktes und die Entfernung der Templatmoleküle mittels thermischem Calcinieren. MCM-41 bildet ein neutrales Netzwerk, bestehend aus amorphem SiO_2 . Ein großer Anwendungsbereich dieser Materialklasse ist die Katalyse. Die direkte katalytische Wirkung ist aber aufgrund der zuvor

beschriebenen Eigenschaften eher begrenzt. Durch den Einbau von Brönstedt-aciden Ionen (B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) kann das Material für die saure Katalyse aktiviert werden. Neben den pH-abhängigen Prozessen kann aber auch Redoxkatalyse durchgeführt werden, wenn entweder kleine Metallpartikel in das poröse Silicat eingebracht werden oder aber der Austausch von Siliciumzentren durch redoxaktive Metallatome (Ti, V, Zr, Sn) stattfindet. Je nach aktiver Komponente ist es möglich, eine große Bandbreite an Reaktionen zu katalysieren. Hier ist vor allem an selektive Oxidation von organischen Molekülen zu denken, genauso wie an Hydrierungen, Hydrosulfonierungen und Crackprozesse.

2.2 Metal-organic Frameworks

Die Klasse der metal-organic frameworks, auch kurz als MOFs bezeichnet, wird erstmals 1995 in der Literatur von Prof. Yaghi^[77-79] erwähnt. Es werden bereits erste Beispiele für Zink- und Cu-MOFs vorgestellt sowie unterschiedliche Linkertypen. Die 1,3,5-Benzoltricarbonsäure bzw. das entsprechende Carboxylat wird als Vertreter der neutralen Linker und das 4,4'-Bipyridin als ein neutraler Linker eingeführt. Seit dieser Zeit ist die Anzahl der jährlichen Publikationen förmlich explodiert. Im Jahre 2007 waren es bis Ende November 393, womit sich eine Gesamtanzahl von 1128 ergibt.

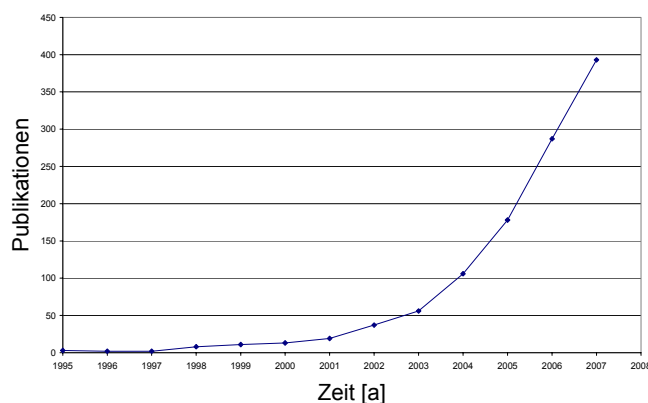


Abbildung 2.4: Entwicklung der Publikationsanzahlen auf dem Gebiet der MOFs

Da sich diese Zahlen ausschließlich auf den Suchbegriff metal-organic framework beziehen, ist es möglich, dass unter anderen Synonymen wie zum Beispiel unter Koordinationspolymer, Hybridmaterial, open metal-organic Framework oder einfach nur framework noch weitere Arbeiten zu dem speziellen Thema MOF zu finden sind.

2.2.1 Definition und Charakterisierung

Die metal-organic frameworks sind nach einem einfachen System aufgebaut, das schon aus dem Bereich der Koordinationspolymere oder auch der organisch anorganischen Hybridmaterialien bekannt ist. Nach dem Baukastenprinzip ist es möglich, kontinuierliche Strukturen aus zwei oder mehr Komponenten aufzubauen. Die potentiell möglichen Koordinationsgeometrien der Bausteine sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

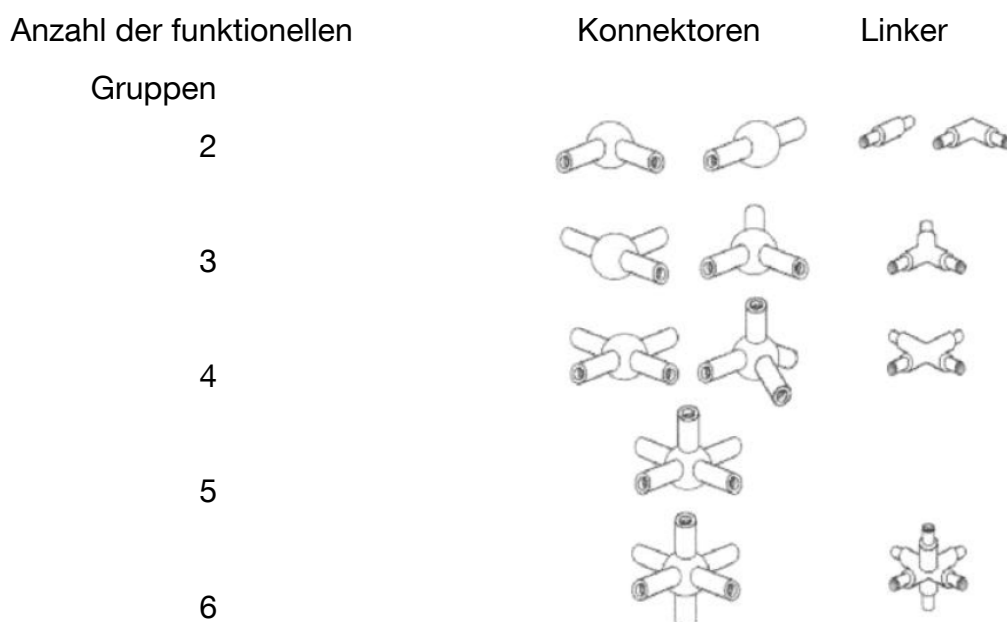
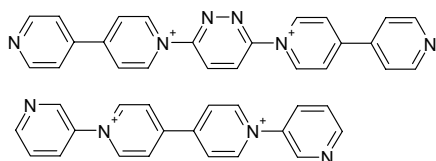


Abbildung 2.5: Mögliche Koordinationsgeometrien der Bausteine

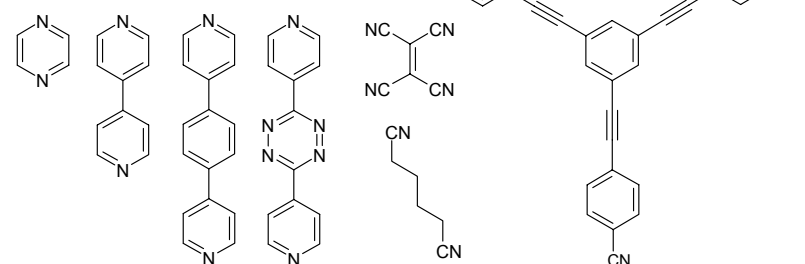
In Abhängigkeit der Anzahl funktioneller Bindungsstellen der Linker (Brückenliganden) sowie der Konnektor-Spezies ergeben sich

unterschiedliche Geometrien in den resultierenden Koordinationspolymeren. Als Brückenliganden können prinzipiell alle mindestens bifunktionalen organischen Moleküle eingesetzt werden. Am häufigsten wird der Einsatz neutraler oder anionischer Linker beschrieben. Es gibt aber auch einige Beispiele für kationische Brückenliganden. Hier ist die Affinität der Linker zum Metallkation als Konnektor aber eher gering.

kationische Linker



neutrale Linker



anionische Linker

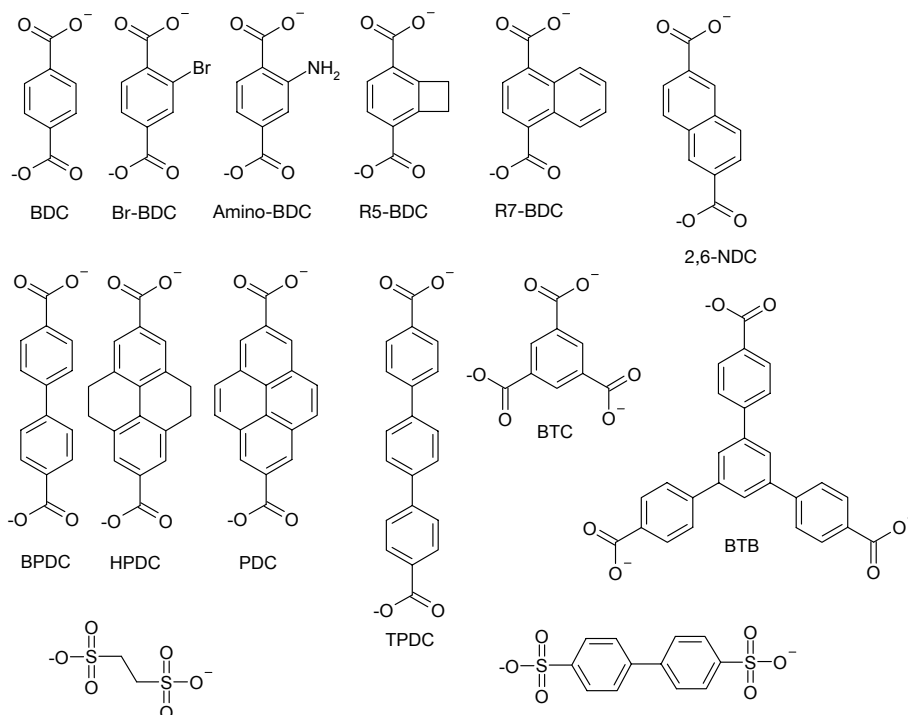


Abbildung 2.6: Beispiele für unterschiedliche Linkertypen^[80-82]

Bei den kationischen Spezies handelt es sich meist um stickstoffhaltige Heteroaromaten.^[82] Ebenso verhält es sich bei den neutralen Linkern, deren Vertreter meist den Pyridinen oder Nitrilen zuzuordnen sind. Die anionischen Linker werden hauptsächlich aus multifunktionellen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren sowie aus Sulfonsäuren erzeugt (Abbildung 2.6). Dies ist aber bei weitem keine vollständige Aufzählung, da immer mehr Substanzklassen als Linker hinzukommen (z.B. Boronsäuren^[83]). Nach der Einführung der Komponenten, aus denen MOFs aufgebaut sind, wird nun näher auf die Strategien zur Erzeugung mehrdimensionaler Gerüststrukturen eingegangen. Hierbei wird wieder eine Art Baukastenmodell verwendet, bei dem Begriffe wie building unit BU (Baueinheit) und secondary building unit SBU (Sekundärbaueinheit) zur Beschreibung der Gerüststrukturen verwendet werden. Unter einer building unit wird die kleinstmögliche Anzahl an Atomen, Ionen oder Molekülen verstanden, die zum Aufbau der Festkörperstruktur dringend erforderlich ist. Sie ist daher über die Koordination der Metallkationen oder Metallcluster mit den jeweiligen Linkern definiert. Zu Beginn wurde der Begriff BU im Wesentlichen dafür verwandt, bestehende Festkörper, vor allem Zeolithe, im Nachhinein charakterisieren zu können.^[84,85] Dabei sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die building unit nicht mit der Elementarzelle, welche über die Kristallsymmetrie definiert wird, gleichgesetzt werden kann. Weitere Beispiele zur Definition der building unit sind bei G. Férey^[86] nachzulesen. Die Erweiterung des Konzeptes ist ihre Übertragung auf a priori Synthesep lanungen. Es werden hier nicht mehr nur bereits bestehende Systeme anhand dieser Methoden untersucht, sondern es wird a priori eine Zielverbindung ausgewählt, die dann durch den Einsatz von genau definierten starren building units aufgebaut wird. Es ist dabei durchaus üblich, dass die BUs in situ hergestellt werden. Diese neue Synthesestrategie zur Erzeugung von Festkörperstrukturen wird als reticular synthesis bezeichnet.^[81,87,88] Bei dem Design eines neuen im Falle der MOFs porösen Netzwerkmaterials sollten mindestens zwei Aspekte im Voraus geklärt werden. Zum einen stellt sich die Frage, ob und wenn ja, wie viele unterschiedliche Gerüsttopologien mit der eingesetzten BU möglich sind.

Eng hiermit verknüpft erscheint die Problematik, unter welchen Bedingungen welche dieser Gerüsttopologien bevorzugt gebildet wird. Der zweite Aspekt bezieht sich auf die Stabilität des zu generierenden Materials. Es ist bekannt, dass es zum Beispiel beim Entfernen der Gast- und Lösungsmittelmoleküle zum Kollabieren der Gitter kommen kann. Werden einzelne Metallionen als Eckpunkte im Gitter angenommen, so kann deren Koordinationsstellenanzahl in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen, Lösungsmittel und verwendeten Linker stark variieren, woraus unterschiedliche Topologien der Netzwerke resultieren können. Um diese Unsicherheit in der Vorhersagbarkeit der Gerüsttopologien zu vermeiden, werden neue Knotenpunkte, die so genannten secondary building units SBU eingeführt. Hierunter ist der anorganische Metallcluster unter Einbeziehung der Bindungen zum organischen Linker des metallorganischen Netzwerkes zu verstehen.

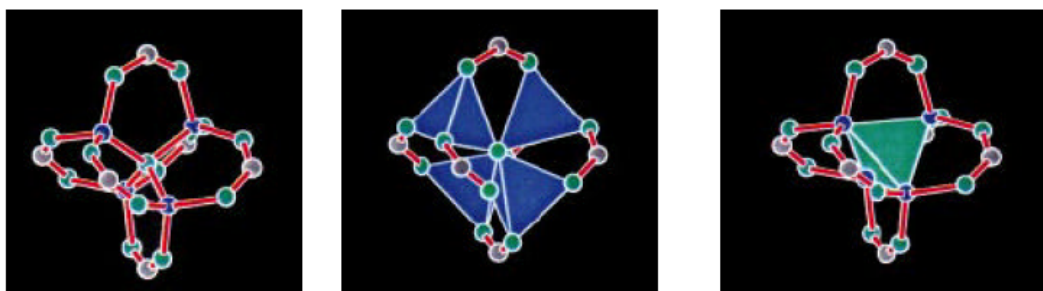


Abbildung 2.7: Darstellung der SBU am Beispiel von MOF-5 (ZnO_4 -Tetraeder (blau), Zn_4O -Tetraeder (grün))

In Abbildung 2.7 ist die secondary building unit von MOF-5, dem wohl berühmtesten Vertreter dieser Substanzklasse dargestellt. MOF-5 besteht aus tetraedrischen Zn_4O^{6+} -Clustern, welche über die 6 Kanten mit den Terephthalsäureeinheiten zu einer oktaedrischen $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ SBU verknüpft sind. Je zwei dieser Einheiten werden über eines der Terephthalate miteinander zu einem dreidimensionalen kubisch primitiven Gitter verknüpft. In Abbildung 2.8 ist noch einmal der Unterschied zwischen SBU und Elementarzelle deutlich sichtbar.

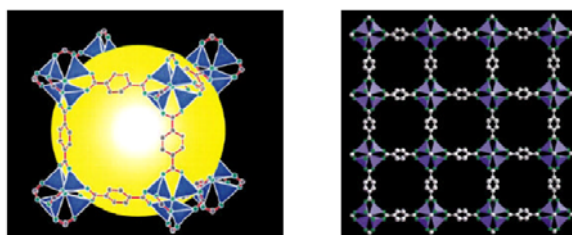


Abbildung 2.8: MOF-5 Elementarzelle (links) und kubisch primitives MOF-5 Gitter (rechts)

Ausgehend von der Terephthalsäure (BDC) als Ursprungslinker wurden weitere Derivate und substituierte BDCs eingesetzt, woraus sich die Theorie der isorecticular synthesis, also der Synthese, basierend auf derselben Gerüsttopologie entwickelt hat. Durch dieses Prinzip ist es nun möglich, die Art des Gerüsts vorhersagen zu können und, wichtiger noch, die Porengeometrie und Funktionalitäten in den Poren gezielt zu gestalten. Dies wurde systematisch in der Arbeitsgruppe von Prof. O. M. Yaghi Anfang dieses Jahrtausends durchgeführt^[64,81,88,89], wobei die in Abbildung 2.9 dargestellten isorecticular metal-organic frameworks (IRMOFs) entstanden. Das Ziel bei dieser IRMOF-Reihe war die Funktionalisierung der Poren. Es wurden unter anderem Halogen- (IRMOF-2), Aminogruppen (IRMOF-3), Alkoxygruppen (IRMOF-4,5) oder auch cyclische Substituenten (IRMOF-6,7) eingeführt.

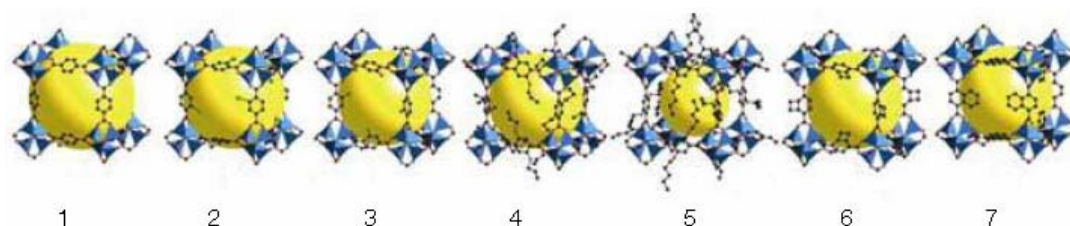


Abbildung 2.9: Substituierte IRMOFs ausgehend von MOF-5 bzw. IRMOF-1

Neben der soeben beschriebenen Funktionalisierung der genau definierten Poren im MOF-5 ist es möglich, die Größe dieser durch einfache Verlängerung der aromatischen Kette zwischen den beiden Carbonsäureeinheiten zu variieren. Dies ist im Fall des IRMOF-10, bei welchem Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als Linker eingesetzt worden ist und

des IRMOF-16, bei welchem Triphenyl-4,4'-dicarbonsäure verwendet worden ist, geschehen. Ebenso ist es möglich, annullierte oder kondensierte aromatische Einheiten einzusetzen (IRMOF-8, 12, 14). Dabei ist zu beachten, dass es bei Verlängerung der Linkerspezies zur Ausbildung von sich durchdringenden Netzwerkstrukturen, so genannten interpenetrierenden MOFs, kommen kann (IRMOF-9, 11, 13, 15).

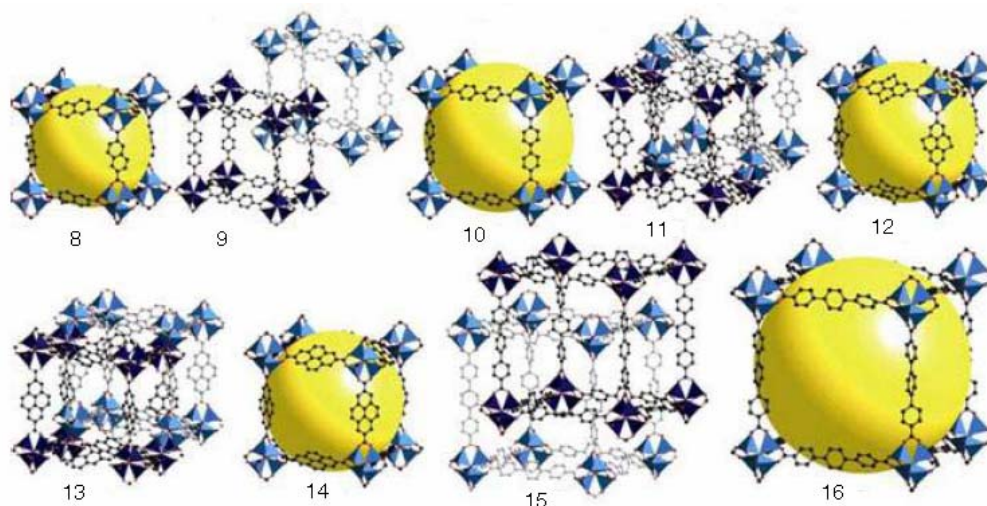


Abbildung 2.10: IRMOF-8 bis IRMOF-16

Neben dem hier vorgestellten Konzept der secondary building units (SBUs) als Klassifizierungsmethode und Prinzip der Vorhersagbarkeit der MOF-Strukturen existiert noch ein weiteres Konzept zur Entwicklung topologischer Regeln bei der Bildung poröser Feststoffe. Der Hauptgedanke liegt in der allgemeinen Beschreibung fester Strukturen mit der Terminologie von Netzen.^[91,92] O'Keeffe^[93] definiert hierzu geometrische Designregeln für Netzwerke ausgedehnter Feststoffe basierend auf dem Konzept der augmented nets. Jeder Feststoff wird als geometrische Figur (Netz) angesehen, welches durch Verknüpfung der einzelnen Unterstrukturen entsteht. Ein $[n,m]$ verknüpftes Netz besteht also aus Ecken, die mit n Nachbarn verbunden sind und solchen, die mit m Nachbareinheiten in Kontakt stehen. O'Keeffe substituiert in seinem Ansatz nun eine Ecke durch eine Gruppe von Ecken. Jede Ecke eines n -verknüpften Netzes wird also durch eine Gruppe von n Ecken ersetzt. Diese Substitution beeinträchtigt jedoch nicht das übergeordnete Gesamtnetz. So entsteht eine

dreidimensionale Struktur, die aus Ebenen quadratischer Einheiten aufgebaut ist. Dieses Konzept soll nun am Beispiel des Platinoxides Pt_3O_4 verdeutlicht werden. Die Struktur setzt sich aus Pt-Ionen zusammen, die quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen koordiniert werden. Letztere wiederum sind mit je drei Platinatomen verknüpft, woraus ein (3,4)-Netz resultiert. Nun werden die Platinatome durch Quadrate und analog dazu die Sauerstoffatome durch Dreiecke ersetzt. Die Quadrate und Dreiecke können auch als topologische SBU angesehen werden. Dieser konkrete Fall kann also zu einer Spezies verallgemeinert werden, die eine Konnektivität von vier im Bezug auf die Quadrate und eine Konnektivität von drei im Fall der Dreiecke aufweist, unabhängig der chemischen Natur der Bestandteile. Die schematische Linie zwischen den Polygonen (hier Quadrate und Dreiecke) kann systemabhängig eine Bindung oder eine Bindungssequenz darstellen.^[93] Die Beschreibung komplexer mehrdimensionaler und mehrkomponentiger fester Netzwerke wird von Feréy^[94] auch als „die Einfachheit der Komplexität“ bezeichnet. Ein MOF, der sich als ausgedehntes Pt_3O_4 -Netz beschreiben lässt, ist z.B. MOF-14. In der $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$ -Struktur bilden die Kupfercarboxylat-paddle-wheel-Einheiten die quadratische SBU und die 1-, 3- und 5-Positionen in den Benzolringen die trigonale SBU.^[95]

Neben den von Yaghi und O’Keeffe beschriebenen Konzepten zur Klassifizierung der MOF-Netzwerktopologien gibt es noch weitere Modelle. Eines davon ist das schon angesprochene scale chemistry concept von Feréy.^[86] Hier wird die Struktur nicht durch die Verknüpfung einzelner Polyeder, sondern unter Zuhilfenahme größerer SBUs, auch als bricks bezeichnet, beschrieben. Auch hier bleibt die SBU als Werkzeug zur Darstellung der komplexen Strukturen erhalten, unabhängig davon, welche Natur und Größe dieser brick besitzt. Es ist demnach irrelevant, ob es sich um ein Atom, einen Quader von Atomen oder gar ein Fullerenmolekül handelt. Die übergeordnete Struktur ist in allen Fällen kubisch flächenzentriert (fcc). Die Topologie der resultierenden Struktur verhält sich also invariant gegenüber der SBU. In Termen der Porosität gesprochen bedeutet dies: je

größer der brick, desto größer die Poren. Mit diesem Konzept sollte es nun möglich sein, Materialien mit sehr großen Poren zu erhalten. Mittels in situ Untersuchungen konnte die Existenz von SBU in der Reaktionslösung bestätigt werden.^[96-101] Weiterhin wurde klar, dass mit zunehmender Größe des anorganischen Teils auch der Anteil an oligomeren kondensierten anorganischen Spezies in der Lösung vorliegt. Die Gültigkeit von Feréys Konzept konnte durch die Synthese des MIL-74^[102] bewiesen werden.

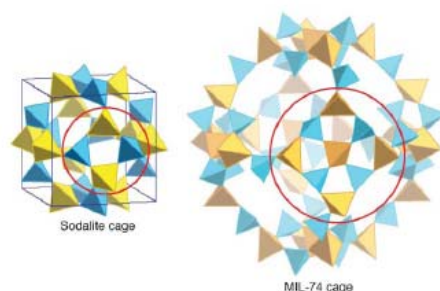


Abbildung 2.11: Sodalitkägig (links) verglichen mit der MIL-74 Struktur (rechts)

Im MIL-74 liegt eine Supersodalithstruktur vor. Die aus vier Tetraedern aufgebaute quadratische Einheit des Sodalithes wird hier durch ein Quadrat aus neun Tetraedern gebildet (Abbildung 2.11).

Sowohl die Methode von O’Keeffe als auch die von Feréy eignet sich gut zur Beschreibung neuer kristalliner Materialien. Sie gehen jedoch komplementär an die Problemstellung heran. Durch unerwartete, aber zu berücksichtigende Ergebnisse werden die Methoden in Zukunft immer weiter verfeinert werden. Auf den ersten Blick scheint der Ansatz über die kleinen SBUs im Fall der MOFs der geeignetere zu sein, allein schon durch die isoretikuläre Synthese (IRMOFs), deren Gültigkeit bestätigt werden konnte. Die Methode eignet sich also, wenn eine bestehende anorganische Konnektoreinheit beibehalten wird und nur in der organischen Linkerkomponente Variationen vorgenommen werden sollen. In dem Ansatz von Feréy wird zusätzlich noch die Varietät der anorganischen Komponente, also des gesamten bricks, in Betracht gezogen. Allerdings vernachlässigen beide Theorien neben den betrachteten geometrischen Aspekten die Thermodynamik. Es darf nicht vergessen werden, dass die Struktur eines MOFs schlussendlich durch die thermodynamischen Gegebenheiten bestimmt wird. Manche Autoren sprechen deshalb auch davon, dass es eher möglich sei, wahrscheinliche

Anordnungen von SBUs zu erdenken, diese jedoch nicht mit Sicherheit voraussagen. Es zwingt sich dadurch die entscheidende Frage auf, ob Design auf atomarer Ebene möglich ist (in der klassischen organischen Synthese kleiner Moleküle hat sich das Prinzip bekanntermaßen bewiesen) und inwieweit nun eine Vorhersagbarkeit der MOF-Strukturen gewährleistet werden kann. Schoen und Jansen haben sich auf theoretischer Ebene mit diesem Problem auseinandergesetzt. Durch Simulationen^[103] konnten sie zeigen, dass die Anzahl an Energieminima enorm ist. Die energetischen Differenzen zwischen den einzelnen Minima, denen je eine mögliche Struktur zugeordnet werden kann, sind so gering, dass eine Vorhersagbarkeit oder ein Design der gewünschten MOFs kaum möglich ist. So kommt auch Feréy^[104] zu dem Schluss, dass die Idee des Strukturdesigns bezogen auf diese Materialklasse möglicherweise eine Illusion sei, auch wenn er diesen Begriff in früheren Publikationen selbst verwendet hat. Ein Beispiel für diese Vielfältigkeit liegt im Fall des Vanadium(III)-Terephthalates $V(OH)[OOC-C_6H_4-COO]$ vor. Von diesem MOF existieren mindestens zwei unterschiedliche Formen, nämlich MIL-149^[105] und MIL-68^[106], die beide aus derselben SBU aufgebaut sind. Es ist nicht möglich, diese Art von Polymorphismus mit den beschriebenen einfachen Designregeln vorhersagen zu können. Abschließend sind beide Konzepte mehr als gute Richtlinien zu verstehen, die zwar beide auf dem Prinzip der Invarianz der Bindung zwischen den Bausteinen beruhen, aber große Variationsmöglichkeiten sowohl in dem anorganischen Konnektor als auch in der organischen Linkerspezies erlauben. Feréy^[104] beschreibt es mit den Worten: „*MOFs represent the microscope version of Legoland™.*“

2.2.2 Anwendungen

Aufgrund der vielfältigen und designbaren Eigenschaftsprofile der MOFs sind die schon realisierten Anwendungen, aber auch die potentiellen Anwendungsfelder für diese neue Materialklasse sehr breit gefächert (Sensorik, Gasspeicherung, Gasreinigung, Katalyse, drug delivery...).[107] Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen maßgeschneiderter Struktur der MOFs, vor allem der Porengröße und Oberfläche, und den korrespondierenden Anwendungen. Im Wesentlichen gibt es aber zwei große Tendenzen: den Bereich der Katalyse und den Einsatz der MOFs als Speichermedien. Hier sind vor allem die Wasserstoffspeicherung und die Speicherung von pharmazeutischen Wirkstoffen neben der Gasreinigung und der Gastrennung von besonderem Interesse. Um MOFs in der Katalyse einsetzen zu können, müssen in der Struktur katalytisch aktive Zentren generiert werden. Dies kann entweder durch die Erzeugung von Fehlstellen an den Metallzentren, durch nachträgliche Beladung mit katalytisch aktiven Partikeln oder durch Funktionalisierung der Linker respektive Poren erreicht werden.[108,109] Es gibt generell gesprochen zwei Klassen von MOF-Katalysatoren: Solche, die durch einen post-synthetischen Schritt, also durch nachträgliche Beladung eines bereits existierenden Netzwerke erhalten werden und solche, in denen die katalytische Funktion direkt in der eigentlichen Synthese eingeführt wird. MOFs eignen sich allerdings bei weitem nicht als Universal-Katalysatoren für alle Problemstellungen. Grenzen der Einsetzbarkeit werden zum Beispiel bei Hochtemperaturprozessen, wie dem katalytischen Cracken unter Zuhilfenahme von Zeolithen, deutlich.[110] Sie eignen sich vielmehr als maßgeschneiderte Lösungen für Spezialanwendungen. Bei dem Einsatz von metal-organic frameworks als Katalysatoren existieren bis jetzt fünf unterschiedliche Katalysatorsysteme bzw. aktive Zentren, die genutzt werden können: (a) homochirale MOFs, (b) Metallionen oder Liganden in dem MOF, (c) ungesättigte Metallzentren (CUM), (d) Metallkomplexe in supramolekularen Netzwerken, (e) mit hochdispersen Metall- oder Metallnanopartikeln beladene MOFs.

Der Einsatz homochiraler poröser MOFs (a) in der heterogenen asymmetrischen Synthese ist ein Beispiel für solche Spezialanwendungen^[111,112], wobei zu beachten ist, dass es bis jetzt keine Anwendung enantiomerenreiner Zeolithe in stereoselektiven Prozessen gibt. Generell gibt es drei Synthesestrategien zum Erhalt homochiraler MOF-Gitter. Durch spezielle Kristallisationstechniken ist es möglich, chirale MOFs aus achiralen Edukten aufzubauen, wie es zum Beispiel von Lin, Gao und Aoyama beschrieben ist.^[113,114] Der zweite Ansatz geht von dem Einsatz eines zusätzlichen enantiomerenreinen Liganden (co-Ligand) aus, der die direkte homochirale Kristallisation eines achiralen Metall-Konnektors und eines Liganden bewirkt.^[115] Die dritte und eleganteste Methode ist die der Verwendung von multifunktionalen chiralen Liganden, da die Chiralität des resultierenden MOFs von vornherein sichergestellt ist. Der erste Einsatz eines chiralen MOFs in der asymmetrischen Katalyse wurde von Kim et. al. beschrieben.^[116] Es handelt sich hierbei um einen Liganden, der sowohl eine Carboxy- als auch eine Pyridin-Funktionalität enthält. Aus diesem wird der Zink-MOF $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{L}_2\text{-H})_6]2\text{H}_3\text{O}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, auch als D-POST-1 bezeichnet, erhalten (Abbildung 2.12).

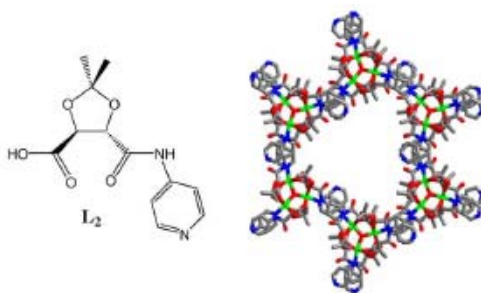


Abbildung 2.12: L₂ und hexagonales Netzwerk des chiralen $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{L}_2\text{-H})_6]2\text{H}_3\text{O}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ^[116]

Dieser MOF weist katalytische Aktivität in Umesterungsreaktionen auf. Wird zum Beispiel Essigsäure-2,4-dinitrophenylester mit Ethanol und POST-1 versetzt, so erhält man 77% Ethylacetat. Bei der Verwendung von racemischem 1-Phenyl-2-propanol anstelle von Ethanol wird der korrespondierende Ester in einem Enantiomerenüberschuss von ca. 8% ee zugunsten des S-Enantiomeres erhalten. Die Verbesserung von Enantiomerenüberschüssen konnte unter anderem von Lin et. al.^[109,117] bei

der Addition von Diethylzink an aromatische Aldehyde erhalten werden. Durch die Verwendung eines Binaphthylderivates ((R)-6,6'-Dichloro-2,2-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-bipyridin) als Linker und Cadmium als Konnektorspezies wird ein homochirales metal-organic framework mit der Zusammensetzung $[\text{Cd}_3\text{L}_4(\text{NO}_3)_6] \cdot 7\text{MeOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) erhalten. Dieser wird anschließend mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in die aktive Katalysatorform überführt (Abbildung 2.13).

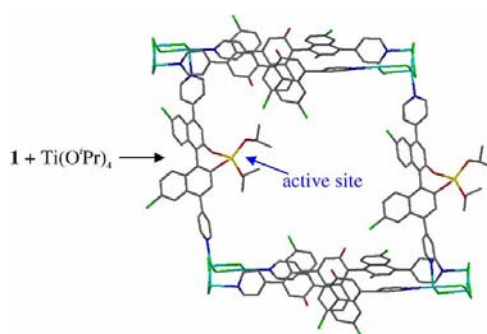


Abbildung 2.13: Aktiviertes katalytisches Zentrum (BINOLate) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$

Mit diesem Katalysator wurden nun verschiedene aromatische Aldehyde mit Diethylzink umgesetzt, um die chiralen sekundären Alkohole zu erhalten. Die Umsätze lagen dabei immer über 99%. Für 1-Naphthylaldehyd konnten sogar Enantiomerenüberschüsse von 90% ee beobachtet werden.

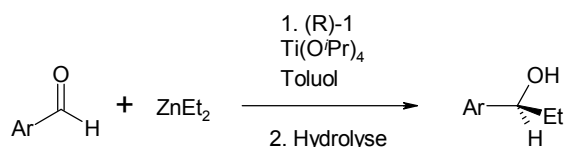


Abbildung 2.14: Addition von Diethylzink an aromatische Aldehyde

Im Fall des BINOL-Linkers wird ein weiteres Metallzentrum, hier Titan, eingeführt, an welchem die katalytische Reaktion abläuft. Aber auch ohne weitere Funktionalisierung des Binaphthylliganden kann katalytische Aktivität beobachtet werden, wie im Fall des $[\text{Cu}_2(5,5'\text{-BDA})_2]$.^[118] Je nachdem welches Enantiomer verwendet worden ist, erhält man den (S)- oder (R)-MOF (Abbildung 2.15).

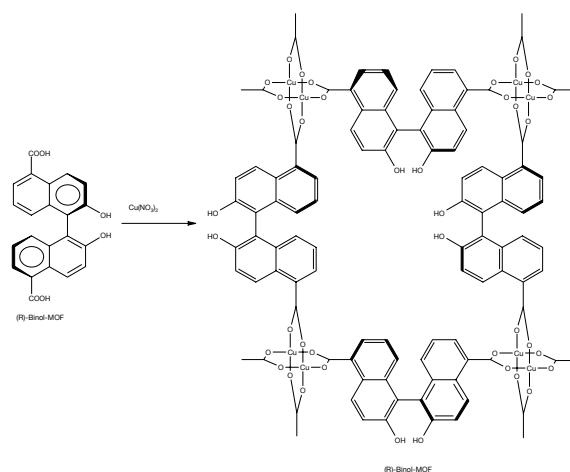


Abbildung 2.15: (R)-BINOL-Cu-MOF, analog der (S)-BINOL-Cu-MOF

Die MOFs beider Enantiomeren weisen katalytische Aktivität bei der asymmetrischen Ringöffnung von Epoxiden mit Aminen auf. Der Enantiomerenüberschuss der erhaltenen β -Aminoalkohole variiert je nach verwendetem Epoxid und Amin zwischen 2 und 50% ee. Wird die Reaktion unter lösungsmittelfreien Bedingungen durchgeführt, so können die Aktivitäten und Selektivitäten weiter erhöht werden. Es existieren auch MOFs, bei denen direkt das Konnektormetallatom das katalytische Zentrum bildet. Ein solcher Fall liegt bei dem von Kaskel et. al. beschriebenen MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ vor.^[119] Die Cu-Cluster sind von Carboxylateinheiten des Linkers so koordiniert, dass eine Schaufelrad(paddle-wheel)-Geometrie gebildet wird. Die axialen Positionen der Cu^{2+} -Ionen werden durch Lösungsmittelmoleküle, wie z.B. H_2O abgesättigt. Durch Dehydratisierung entsteht eine ungesättigte Kupferspezies, wobei die freigewordenen Koordinationsstellen nun mit Substratmolekülen besetzt werden können. Als Modellreaktion wurde die Cyanosilylierung von Aldehyden und Ketonen untersucht.

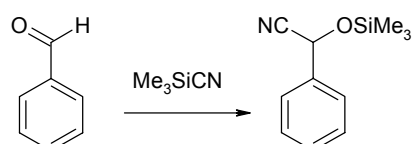


Abbildung 2.16: Cyanosilylierung von Benzaldehyd

Je nach Lösungsmittel wurden Ausbeuten von bis zu 50% erhalten. Weiterhin wird hier die Problematik von oxidischen Verunreinigungen diskutiert. Um sicherstellen zu können, dass die Reaktion durch den MOF und nicht durch eventuell vorhandene Metalloxidverunreinigungen katalysiert wird, werden sowohl Blindversuche durchgeführt als auch genauestens auf die Reinheit der verwendeten Verbindungen geachtet. De Vos et. al. untersuchen ähnliche MOF-Systeme $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ auf ihre katalytische Aktivität hin und zwar bei der Isomerisierung von α -Pinenoxid und der Cyclisierung von Citronellal.^[120]

Eine völlig neue MOF-Klasse mit vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten sind die sogenannten bioinspirierten-MOFs, die erstmals von Manton et. al. Anfang 2008 vorgestellt worden sind.^[121] Hier wird ein modifiziertes Peptidfragment mit Cu^{2+} - oder Ca^{2+} -Spezies zu einem MOF umgesetzt. Dieser neue MOF wird als metal peptide framework, kurz MPF bezeichnet.

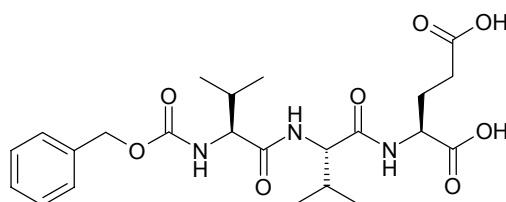


Abbildung 2.17: Z-L-Val-L-Val-L-Glu(OH)OH, Peptidfragment für den MPF

Der Kupfer-MOF (MPF-2: $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{CaN}_3\text{O}_{12}$) wird durch Raumtemperatursynthese erhalten und bildet sich sofort beim Vereinigen der beiden Komponenten. Der analoge Calcium-MOF (MPF-9: $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{CuN}_5\text{O}_{10}$) wird durch Solvothermalsynthese dargestellt.

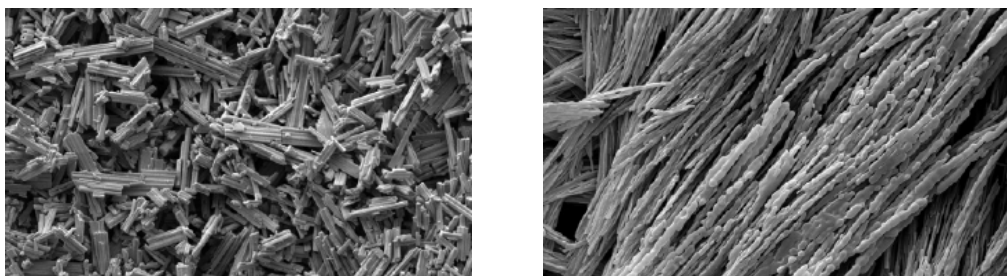


Abbildung 2.18: REM-Bilder links: MPF-2, rechts: MPF-9^[121]

Die Carboxylateinheiten bilden mit einem Cu^{2+} -Ion einen Chelatkomplex, in dem die beiden verbleibenden Koordinationsstellen am Zentralatom durch Ammoniak abgesättigt werden. Als übergeordnete Struktur entsteht ein 2D-Schichtsystem, welches über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft ist.

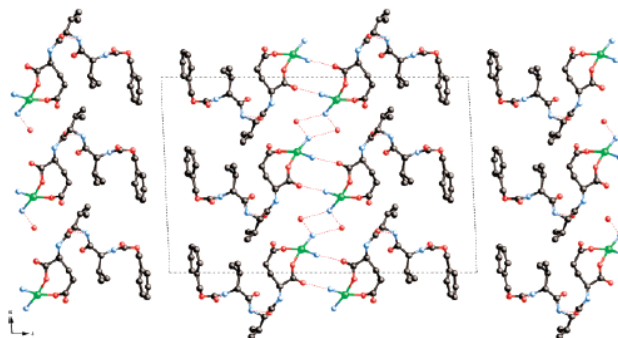


Abbildung 2.19: Simuliertes Packungsmuster des Kupfer-MPF-9 mit H-Brücken-Bindungen^[121]

Bis jetzt war es jedoch nicht möglich, Einkristalle für röntgenographische Untersuchungen zu züchten. Es wird dennoch die besondere Stellung dieser neuen MOFs deutlich. Die Möglichkeit, biomimetische katalytisch aktive Substanzen zu generieren, eröffnet den MOFs völlig neue Anwendungsfelder. Die Vorarbeiten, die zu den bioinspierten MOFs geführt haben, beschäftigen sich mit dem Einsatz einfacher Aminosäuren als Linkerspezies anstelle der hier verwendeten komplexeren Peptidfragmente. Allerdings bestätigen diese, dass prinzipiell die Möglichkeit besteht, Aminosäuren als Linker einzusetzen, und dadurch die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, auch MOFs mit Peptidfragmentlinkern darstellen zu können. Chen et. al.^[122] gelang es 2006, einen MOF herzustellen, in dem Histidin als Brückenligand fungiert. Durch hydrothermale Selbstorganisation von zwitterionigen Histidinmolekülen und der ringförmigen anorganischen SBU $(\text{Zn-O-P-O})_2$ konnte ein MOF der Form $\text{Zn}(\text{HPO}_3)(\text{DL-C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1/2}$ erhalten werden. Auch mit anderen AS wie Asparagin, Asparaginsäure und Glutarsäure existieren bereits Hybrid- und anorganisch-organische Netzwerkmaterialien.^[123-127] Hier eröffnet sich eine Vielfalt an Koordinationschemie zwischen Metallen und Aminosäuren. Diese neuen Materialien könnten wichtige Modellsysteme bei der Untersuchung von biologischen Koordinationsverbindungen, wie z.B. Metalloproteinen

werden. Weiterhin vereinen sie in sich eine interessante Kombination von Eigenschaften: thermische Stabilität der anorganischen Oxide mit den biologischen Funktionalitäten der Biomoleküle, woraus völlig neue Anwendungen resultieren könnten.

Wie bereits zuvor erwähnt bilden die nachträglich modifizierten MOFs die andere Klasse der MOF-Katalysatoren, neben den chiralen und in situ dargestellten Varianten. Es existieren bereits einige Arbeiten, die sich mit der Beladung von MOF-5 mit Palladium oder anderen katalytisch aktiven Partikeln beschäftigen.^[128-131] Hier wird beispielsweise MOF-5 mittels CVD Verfahren oder MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) Methoden mit Metallen wie Platin, Palladium, Gold, Kupfer, Zink oder Zinn beladen. Sowohl für die Palladium- (Pd@MOF-5) als auch die Kupfervarianten (Cu@MOF-5) können moderate Aktivitäten bei der Hydrierung von Cycloocten beobachtet werden. Au@MOF-5 weist hingegen keinerlei katalytische Aktivitäten auf. Eine weitere Synthesemethode für Metall@MOF-5 besteht aus drei Stufen und wird als incipient wetness method bezeichnet. Man versucht hier die Verwendung von hochaktiven und sehr empfindlichen Precursorsubstanzen zu vermeiden, um die Handhabung zu vereinfachen. MOF-5 wird mit einer Lösung aus Pd(acac)₂ in Chloroform versetzt und nach Aufarbeitung und Trocknung einem H₂-Strom ausgesetzt um die Pd²⁺-Ionen zu elementarem Palladium zu reduzieren. Dieser Pd@MOF-5 ist nun in der Lage, Styrol zu Ethylbenzol zu reduzieren. Außerdem weist diese Spezies eine verbesserte Speicherkapazität für Wasserstoff auf, verglichen mit reinem MOF-5 (1.32 wt% H₂ bei 1 bar und 77 K).^[132] Bei einem Palladiumgehalt von 1 wt% kann der Wasserstoffgehalt auf 1.86 wt% bei 1 bar und 77 K gesteigert werden. Neben der Intercalation reiner Metalle ist es auch möglich, Metallcarbonylverbindungen wie Cr(CO)₆^[133] oder Sandwichkomplexe wie Ferrocen^[134] in MOFs einzubauen, wobei dies bis dato nur für MOF-5 beschrieben ist. Je nach Porengröße liegen sechs bis acht Ferrocenmoleküle vor, die laut Röntgenstrukturanalyse in der Nähe der Konnektorecken des MOF-Gerüsts anzusiedeln sind. Die Gastmoleküle sind in den Poren wohl geordnet und es sind starke π - π Wechselwirkungen

sowohl zwischen den Gastmolekülen und dem Gitter als auch zwischen den Gastmolekülen untereinander anzunehmen, die das beladene Netzwerk stabilisieren. Abgesehen von Substitutionen im Ferrocenmolekül (z.B. Ferrocenalddehyd) sind noch keine weiteren Untersuchungen zu katalytischer Aktivität oder anderen Anwendungen bekannt. Neben Ferrocen ist es auch gelungen, andere Metallkomplexe wie $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ^[135] in einem supramolekularen Netzwerk durch H-Brückenbindungen und π - π Wechselwirkungen zu verkapseln. Dieses Material zeigt größen- und formselektive katalytische Aktivität bei der Oxidation von Phenolen mit Wasserstoffperoxid zu Dihydroxybenzolen.

Eine weitere Klasse katalytisch aktiver MOFs basiert auf der Variation der Konnektorkomponente. Hier werden Vertreter der Seltenerdelemente verwendet, da viele Seltenerd-katalysatoren aus anderen Bereichen die katalytische Macht dieser Elementfamilie verdeutlicht haben. Beispielsweise ist die katalytische Oxidation von Sulfiden, im speziellen Phenylsulfiden, mittels Seltenerd-MOFs wie $[\text{Sc}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3]$ bereits gut beschrieben.^[136]

Mittlerweile gibt es eine ganze Reihe von Reaktionen, die durch MOFs katalysierbar sind, wie z.B. Cyanosilylierungen, Oxidation von Thioethern, Diels-Alder-Reaktionen^[137], Hydrierungen^[138], Veresterungen und die Oxidation von CO^[139]. Diese zählen alle zu den genannten fünf Methoden, durch die katalytische Aktivität in MOFs erzeugt werden kann. Die Funktionalisierung der Oberfläche nicht nur eines MOF-Kristallites an sich, sondern auch der Porenoberfläche ist noch weitgehend unerforscht und bietet Spielraum für viele weitere potentielle katalytische Anwendungen.

Neben den Anwendungen in der Katalyse werden MOFs als Speichermedium für Gase (z.B. H₂, CO₂, CH₄, CO, O₂, NO_x, und C₂H₂), kleine Moleküle und pharmazeutische Wirkstoffe, vor allem aber für Wasserstoff, diskutiert. CO₂ und CH₄ sind zwei strategisch wichtige Gase im Bezug auf die Energie- und Umweltproblematik. Beide sind im Gegensatz zu Wasserstoff schon bei RT in MOFs speicherbar, aber das Absorptions-Desorptionsverhalten dieser Gase^[140,141] ist weit weniger gut untersucht als das des Wasserstoffes. Deshalb soll im Folgenden das Thema „Speichermedium MOF“ anhand von

H₂ beschrieben werden. Es sei nur soviel gesagt: Generell wird viel weniger Methan absorbiert als Kohlendioxid, was wahrscheinlich mit auf das große Quadrupolmoment von letzterem zurückzuführen ist. Es existieren unter anderem Arbeiten zum Absorptionsverhalten von CO₂ und CH₄ in MOF-177, MIL-101^[104,142] und MIL-53^[142] und experimentelle Untersuchungen bezüglich der Speicherart und des Speicherortes von Gastmolekülen in diesen Materialien.^[143,144] Es stellt sich die Frage, welche Eigenschaften die MOFs so interessant als potentielle Speichermedien erscheinen lassen. Hierbei sind zwei Kriterien besonderes in den Fokus der Forschung geraten: Die Größe der spezifischen Oberfläche und die Porengröße der MOFs. Hier sei kurz die problematische Diskussion über die Bedeutung großer und kleiner Poren erwähnt. Mittlerweile hat sich in der Fachwelt weitgehend die Meinung durchgesetzt, dass nicht allgemeingültig bestimmt werden kann, ob große oder kleine Poren die bessere Lösung darstellen. Vielmehr muss die Porengröße genau auf die Anforderungen jedes einzelnen Falles abgestimmt werden. Sowohl durch Monte Carlo Simulationen^[145] als auch in der Praxis konnte gezeigt werden, dass mit abnehmender Porengröße und steigender innerer Oberfläche die Speicherkapazität der MOFs zunimmt^[146-148] und dass der Wasserstoff in den MOF-Poren physisorbiert wird. Bei niedriger Speichertemperatur gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen H₂-Aufnahme und der Adsorptionswärme. Anders verhält es sich bei hohen Drücken, bei welchen keine Korrelation mit der Adsorptionsenthalpie zu beobachten ist, dafür besteht aber eine Abhängigkeit der Speicherkapazität mit der Größe der Oberfläche des Materials.^[149] Die beiden Anforderungen, die an die MOFs gestellt werden, scheinen sich jedoch zu widersprechen, da bekannt ist, dass Materialien mit kleinen Poren sich oftmals durch geringere Oberflächen auszeichnen als vergleichbare Substanzen mit größeren Poren. Es muss also ein MOF gefunden werden, der sich durch hohe Porosität mit der passenden Porengröße auszeichnet. Die ersten Versuche zur Speicherung von Gasen in MOFs wurden 1997 von Kitagawa durchgeführt. Er konnte in einem Koordinationspolymer größere Mengen Methan speichern.^[150] Die ersten veröffentlichten Daten über Wasserstoffspeicherung

in MOFs stammen aus dem Jahr 2003. Es handelt sich um Untersuchungen an MOF-5 (IRMOF-1)^[151] IRMOF-8 und MIL-53^[152]. Für MOF-5 wurden anfänglich Werte von 1.0 wt.% Wasserstoff bei RT und 4.5 wt.% bei 77 K und 0.8 bar postuliert^[153], die aber später auf 1.6 wt.%^[154] und 1.3 wt.%^[155] korrigiert werden mussten. Bei 50 bar und 77 K können 4.5 bis 5.2 wt.% in MOF-5 gespeichert werden, was mehr als das Doppelte verglichen mit Zeolithen ist. Die drei MOFs mit den besten H₂-Speicherkapazitäten bei 77 K sind MOF-5 (5.1 wt.% bei Sättigung, SSA_{BET}: 2296 m²/g, SSA_{Langmuir}: 3840 m²/g), HKUST-1 (3.6 wt.% bei Sättigung, SSA_{BET}: 1154 m²/g, SSA_{Langmuir}: 1958 m²/g) und MIL-53(Al) (3.8 wt.% bei 15 bar und 4.5 wt.% bei Sättigung, SSA_{BET}: 1100 m²/g, SSA_{Langmuir}: 1540 m²/g)^[104].

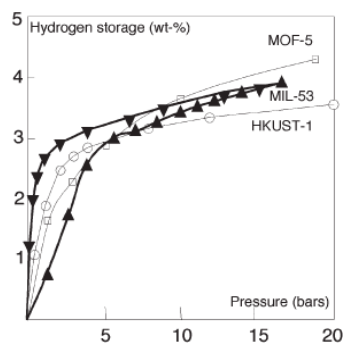


Abbildung 2.20: Adsorptionsisothermen von MOF-5 (□), HKUST-1 (○) und MIL-53 (▲) bei 77 K (σ Adsorption, τ Desorption)^[104]

Der IRMOF-8 ist deswegen interessant, weil es hier möglich ist, unter milderer Bedingungen (293 K, 10 bar) schon 2.0 wt.% H₂ zu speichern. Die mit Abstand höchsten Werte liegen um 7.0 wt.% und wurden bei MOFs mit extrem großen Oberflächen in der Größenordnung von 3000 – 4700 m²/g erzielt.^[156,157] Eine Aufstellung von Speicherkapazitäten ausgewählter poröser Materialien befindet sich im Anhang (siehe Tabelle).^[158] Es stehen zur Optimierung der Porengröße und der Oberfläche noch weitere generelle Methoden zu Verfügung, mit denen somit die Speicherkapazität verbessert werden kann.^[159] Hier werden die Prinzipien wie Catenierung und Imprägnierung, aber auch die Konnektorspezies (also die Metallzentren) sowie die Funktionalisierung der Linker erläutert. Bei der Imprägnierung handelt es sich bei genauerer Betrachtung um eine Möglichkeit der

nachträglichen Porengrößen-Optimierung. Durch Beladung einer großen Pore mit einer nichtflüchtigen Gastspezies wird die potentielle Adsorbatoberfläche vergrößert und die Pore selbst verkleinert. Beispiele für solche Imprägnierungsreagenzien sind C_{60} und der Reichardt-Farbstoff, mit denen MOF-177 modifiziert werden kann.^[66]

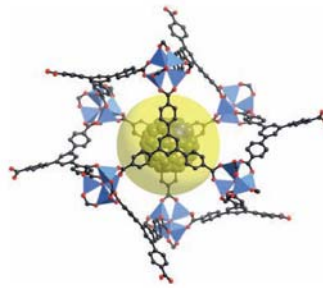


Abbildung 2.21: MOF-177 mit einem Porendurchmesser von 11.8 Å beladen mit C_{60}

Für MOF-177 werden sogar Kapazitäten von 7.5 wt.% bei 70 bar berichtet.^[156] Aber auch diese Werte sind kritisch zu hinterfragen und nachzuprüfen. Die Technik der Porengrößenoptimierung wird durch theoretische Berechnungen mit dem ab initio Ansatz unterstützt. So konnten z.B. Hamel et. al. zeigen, dass ein MOF-5@ C_{60} -System stabil ist.^[160]

Unter Catenierung wird allgemein das Verwachsen zweier oder mehrerer Netzwerke verstanden. Es kann zwischen zwei Formen unterschieden werden: der Durchdringung und der Verflechtung. Beide Typen unterscheiden sich in der Anzahl der Verknüpfungspunkte, die bei ersterer maximal und bei letzterer minimal ist.^[161,162] So zeigt zum Beispiel ein verschachteltes Material aus IRMOF-11 eine der größten gemessenen Speicherkapazitäten bei 77 K^[152] und es konnte zudem beobachtet werden, dass auch die Kapazität bei RT mit zunehmender Catenierung der Materialien ansteigt.^[163] Es sind 1 wt.% bei RT und 48 bar realisiert worden. Verflochtene Systeme zeichnen sich durch eine erhöhte Starrheit und Stabilität aus. Nachteilig ist allerdings, dass die Anzahl der Adsorptionsstellen sinkt, da es sich hier eigentlich um eine Verdickung der Gerüstwände handelt. Die Vorteile der Durchdringung sind in der Verminderung der Porengröße und im Erhalt aller adsorptiven Zentren zu

sehen, wobei hier Probleme bei der Evakuierung des Systems auftreten können.

Ein anderer Ansatz zur Speicherkapazitätsoptimierung beschäftigt sich mit koordinativ ungesättigten Metallzentren, den so genannten open-metal-sites. Diese treten besonders häufig in Schicht-MOFs auf, die eine Schaufelradgeometrie um die Zentralatome aufweisen. Die axialen Positionen an den Metallatomen werden durch leicht austausch- bzw. entfernbare Lösungsmittelmoleküle besetzt. Deshalb kommen in der Praxis hier oft axiale Liganden zum Einsatz, die an Metalle mit Jahn-Teller-Verzerrung (Cu^{2+}) koordiniert werden. In diesen Komplexen sind die Bindungen dieser axialen Liganden durch Ligandenfeldeffekte hinreichend schwach, so dass ein Austausch möglich wird. Das bekannteste Beispiel für solche Systeme ist der HKUST-1, auch CuBTC genannt. Dieser MOF ist aus $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$ -paddle-wheel-Einheiten aufgebaut, die über Trimesinsäureanionen zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Zwei Cu^{2+} -Ionen sind quadratisch von vier 1,3,5-Benzoltricarboxylaten umgeben, wobei jedes einzelne Kupferatom eine pseudooktaedrische Koordinationssphäre aufweist. In diesem System ist es gelungen, das Zentralatom auch durch z.B. Mangan, Molybdän oder Rhodium zu ersetzen.^[164]

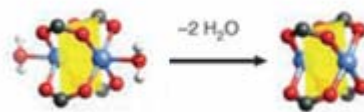


Abbildung 2.22: Paddle-wheel-Einheit von HKUST-1 vor und nach Dehydratisierung der axialen H_2O -Liganden (BET-Oberfläche: $692 \text{ m}^2/\text{g}$)

Bei dem Vergleich der Wasserstoffspeicherkapazitäten von MOF-5 und Cu-BTC wird deutlich, dass Cu-BTC bei niedrigeren Drücken weit mehr H_2 aufnehmen kann als MOF-5, dieser jedoch bei höheren Drücken bessere Werte aufweist. Das ist durch die geringere Adsorptionwärme des HKUST-1 zu erklären, in welcher der schnelle Anstieg bei niedrigen Drücken begründet ist.

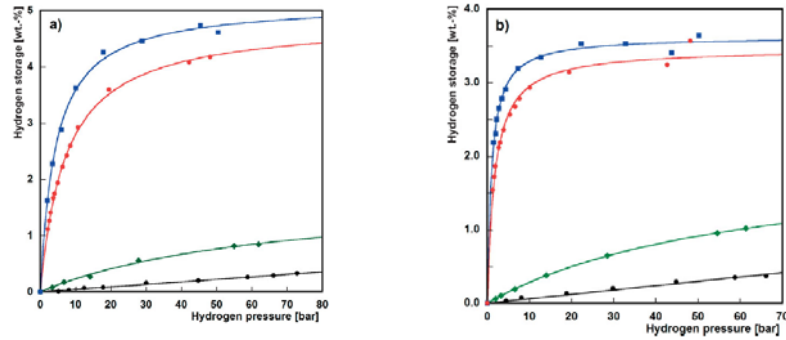


Abbildung 2.23: H₂-Aufnahme von a) MOF-5, b) HKUST-1, bei 298 K (schwarz), 200 K (grün), 87 K (rot) und 77 K (blau)^[165]

Als weitere Besonderheit von HKUST-1 sei hier noch erwähnt, dass sich dieses Material auch zur Gasreinigung einsetzen lässt. Es zeigt zum Beispiel eine bis zu zehnmal höhere Aufnahmekapazität von Tetrahydrothiophen als herkömmliche Aktivkohlen. Auch der Einsatz als Molekularsieb zur Trennung von Edelgasen scheint vielversprechend.

Der dritte Ansatz zur Steigerung der Gasspeicherkapazität zielt auf die Verringerung der Gerüstdichte ab, damit die gravimetrische Wasserstoffkapazität gesteigert wird. Dementsprechend wird hier vor allem der Einsatz von Leichtmetallkationen wie Li⁺, Na⁺, Mg²⁺ und Al³⁺ fokussiert. Die hier vorgestellten mehrwertigen Kationen sind für ihre Oxophilie und bevorzugte oktaedrische Koordinationsgeometrie bekannt. Aufgrund ihres hohen Polarisationsvermögens sollten sich dennoch relativ stabile Koordinationspolyeder bilden. Es ist aber zu beachten, dass die Bildung von oxidischen Phasen häufig auftritt und noch Synthesewege optimiert werden müssen. Einer der wenigen bislang bekannten Vertreter dieser Klasse ist der MIL-53, ein Aluminiumhydroxidterephthalat, das bei 77 K und 16 bar bis zu 3.8 wt.% Wasserstoff speichern kann.^[151] Bei den auf Magnesium basierenden MOFs wie Mg₃(NCD)₃ besteht derzeit noch das Problem, dass nur geringe Speicherkapazitäten - in diesem Fall von 0.46 wt.% (77 K, 880 Torr) - erreicht werden.^[166] Schließlich gibt es die Möglichkeit, die organische Linkerkomponente zu modifizieren, um eine Optimierung der gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Ziel ist es, MOFs mit verengten oder definiert segmentierten Poren zu generieren, weil hohe Adsorptionswärmen des Wasserstoffes in den Wirtsmaterialien wünschenswert sind. Da die der

Physisorption zugrunde liegenden van-der-Waals Kräfte relativ schwach sind, ergeben sich auch nur geringe Speicherkapazitäten für großporige Materialien bei Raumtemperatur. Um nennenswerte Mengen speichern zu können, wird eine Wechselwirkungsenergie von 20 kJ/mol für poröse Materialien als geeignet postuliert. Es existieren umfangreiche theoretische und praktische Studien über die Abschätzung der Wechselwirkungsenergie von Wasserstoff mit nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien. Aus Berechnungen über die Gasphasenwechselwirkung von Wasserstoff mit substituierten und expandierten aromatischen Verbindungen ergibt sich ein Wert von ca. 5 kJ/mol.^[164] Nicht so sehr das Substitutionsmuster, sondern vielmehr die Anzahl an aromatischen Anteilen beeinflusst die Speicherkapazität. Durch ausgedehnte kondensierte Aromaten wie Phenylen, Naphthalin, Bipyridin und Biphenylen im Festkörper wird die Nanostruktur von Aktivkohle und Carbon Nanotubes imitiert. Ab-initio-Berechnungen zeigen, dass durch die Einführung von Elektronendonator-Substituenten die Wechselwirkungsenergie leicht angehoben werden kann.^[167] Auch die Auswirkungen von heteroaromatischen Systemen stehen zur Untersuchung an. Die einzige technisch-industrielle Anwendung von MOFs als Gasspeicher ist der so genannte BASOCUBE der BASF-SE.

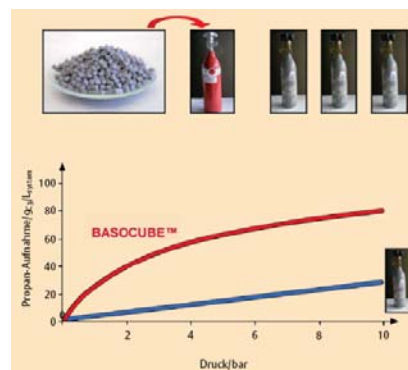


Abbildung 2.24: Vergleich der Speicherkapazität von Propan in Gasflaschen mit Basocube (rot) und ohne (blau)

Bei Basocube handelt es sich um MOF-5 Pellets. Eine mit Basocube gefüllte Druckgasflasche hat bei gleichem Druck eine größere Speicherkapazität als eine äquivalente Flasche ohne die MOF-Befüllung. Bei 10 bar ist das Fassungsvermögen sogar dreimal so groß. Analoge Untersuchungen führten

Müller et. al. auch mit Wasserstoff durch. Das Fassungsvermögen eines leeren Druckbehälters wurde mit dem eines mit MOFs beladenen Druckbehälters bei unterschiedlichen Drücken verglichen. Es wurden MOF-5, IRMOF-8 und Cu-BTC-MOF (elektrochemisch hergestelltes HKUST-1) untersucht. Verglichen mit dem leeren Tank konnte bei allen eine verbesserte Aufnahme detektiert werden. Auch die Druck-Volumen-Temperatur (PVT)-Aufnahmekurve steigt unterhalb von 10 bar viel stärker an als bei dem leeren Tank. Bei 40 bar sind in einem leeren Druckspeichergefäß nach der PVT-Beziehung 12.8 g H₂ pro Liter Tank speicherbar.^[168-170] Dieser Wert konnte bei der Verwendung des Cu-BTC-MOF um 44% auf 18.5 g H₂ pro Liter verbessert werden.

Zusammengefasst sind MOFs ähnlich gute Wasserstoffspeicher wie Carbon Nanotubes und weit bessere als Zeolithe (vgl. 1.8 wt.% in Zeolith A, X, Y, RHO)^[171]. Die Untersuchung und das Verständnis der Adsorptions- und Desorptionsmechanismen sowie der Adsorptionsorte werden dazu beitragen, die Speicherfähigkeiten der MOFs weiter steigern zu können. Es gibt bereits viele theoretische Betrachtungen und Berechnungen, die diese Fragestellungen thematisieren.^[172-179] Je nachdem, welches Modell und welche konkreten Annahmen den einzelnen Berechnungen zugrunde liegen, ergeben sich unterschiedliche Ergebnisse bezüglich Ort und Anzahl der Adsorptionsstellen in den betrachteten MOFs. Allgemein gültig sind jedoch mittlerweile folgende Aussagen: Die Wasserstoffmoleküle werden zunächst in den „Ecken“ der Gitter, also an den anorganischen Clustern, physisorbiert. Bei höheren H₂-Konzentrationen kommt es dann zu Wechselwirkungen zwischen den organischen Linkern (vornehmlich den aromatischen Bereichen) und den H₂-Gastmolekülen, bis schließlich auch das Poreninnere mit Wasserstoff angefüllt wird.^[172]

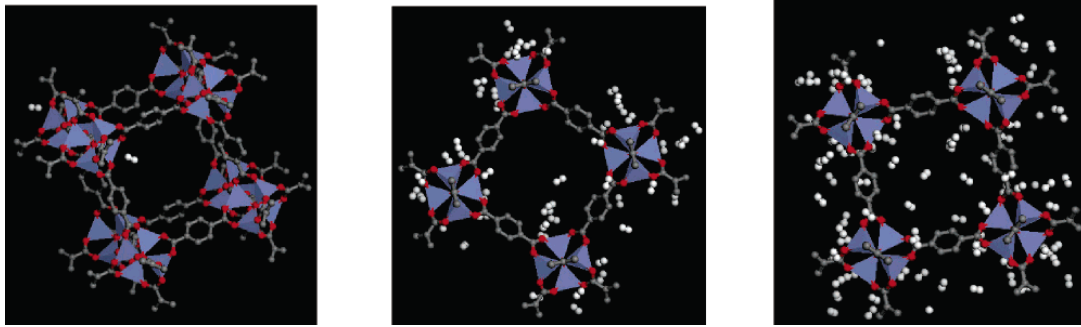


Abbildung 2.25: Wahrscheinliche Aufenthaltsorte von H_2 -Molekülen (weiß) im MOF-5 Wirtsgitter bei unterschiedlichen Drücken (nach rechts zunehmend).^[172]

Da die generelle Güte der drei unterschiedlichen Adsorptionsplätze geklärt zu sein scheint, ist es nun notwendig, sich en détail mit den einzelnen Bereichen auseinanderzusetzen. Da sich alle Studien auf MOF-5, IRMOF-8, IRMOF-18, MIL-47 und MIL-53 beschränken, kann die Interaktion von Wasserstoff und Linker zunächst auf einen modellhaften $\text{H}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ -Komplex reduziert werden.^[175-177] Es sind so Absorptionsenergien und Molekülabstände modellierbar. Weiterhin kann die Energetik unterschiedlicher Orientierungen des H_2 -Moleküls zum aromatischen Ring des Linkers berechnet und damit eine Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, mit der sich die Wasserstoffmoleküle in dem Wirtsgitter anordnen. Ferner wird auch das Verhalten der Gastmoleküle untereinander bei verschiedenen Beladungen simuliert. Trotzdem wird schnell deutlich, dass mit diesem einfachen System nicht die Komplexität eines MOF-Gitters wiedergegeben werden kann. So ist es auch nicht verwunderlich, dass von den experimentellen Daten abweichende Speicherkapazitäten erhalten werden.^[180] Ebenso interessant und vielfältig sind die Ergebnisse zu den Adsorptionsplätzen, die um den anorganischen Cluster der MOF-Gitter zu finden sind. Ceder et al.^[177] postulieren für MOF-5 fünf symmetrisch gleiche Adsorptionsplätze. Insgesamt existieren 20 um jeden Zn_4O -Cluster, die in drei unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden können. Nach der Besetzung von 16 sinkt die Wechselwirkungsenergie für die verbleibenden vier sehr stark ab. Auch hier wird die Wechselwirkung zwischen H_2 und Linker als schwächer im Vergleich

zum Cluster beschrieben. Die Netzwerktopologie beeinflusst den Linker und damit die Stärke der Interaktion zum Gastmolekül aufgrund von Veränderungen in seiner elektronischen und physikalischen Struktur. Die Carboxylatgruppen vermindern durch elektronenziehende Effekte die Gesamtelektronendichte des aromatischen Ringes und verringern so die Stärke der Wechselwirkung zwischen Linker und Wasserstoffmolekül. Dieser Effekt zeigt Möglichkeiten zur Verbesserung der Speicherfähigkeit, indem längere Linker eingesetzt werden, die die elektronenziehenden Eigenschaften der Carboxylatgruppen abmindern. Ebenso könnte der Austausch dieser Gruppen durch Stickstoff- oder Aminofunktionen hilfreich sein. Zum ersten Mal wird im Jahre 2005 von Yildirim und Hartman die direkte Beobachtung von Adsorptionsplätzen und „Nanocage-Formation“^[173] in MOFs berichtet. Durch Differenz-Fourier-Analyse von Neutronen-Pulver-Diffraktogrammen zusammen mit weiteren Berechnungen können die H₂-Adsorptionsplätze in MOF-5 bestimmt werden. Zunächst wurde ein deuteriertes MOF-5 Gitter untersucht, um Referenzwerte zu erhalten. Im zweiten Schritt wurde das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff als Funktion der D₂-Konzentration pro Formeleinheit untersucht. Die Proben wurden zur Untersuchung mit unterschiedlichen n D₂-Mengen beladen (n = 4, 8, 14, 26, 34 und 46). Ein Molekül Wasserstoff pro Zn₄O-Cluster (also pro 4 Zn) entspricht rechnerisch einer Aufnahme von 0.26 wt.% H₂. Es ergeben sich vier verschiedene Adsorptionsplätze.

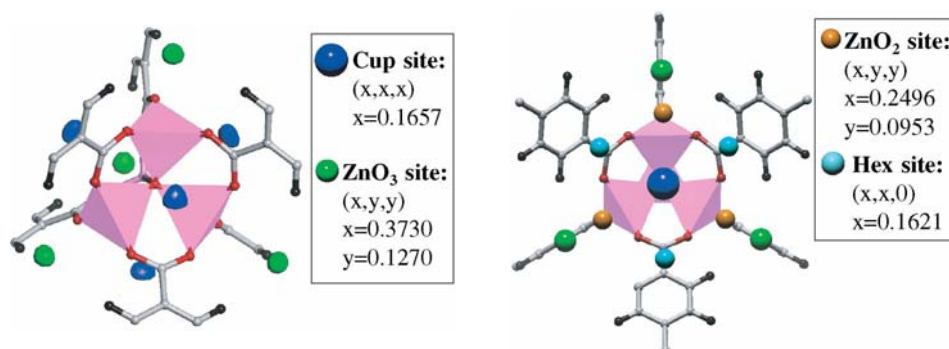


Abbildung 2.26: Wasserstoffadsorptionsplätze durch Differenz-Fourier-Analyse erhalten (blau, grün, braun und türkis: die vier unterschiedlichen Plätze).^[173]

Es existieren vier dieser ersten Plätze (blau), auch „cup-sites“ genannt, die sich jeweils in der Mitte über der Ebene befinden, die durch drei ZnO_3 -Einheiten gebildet wird. Anschließend wurde das Strukturmodell unter Berücksichtigung der besetzten cup-sites verfeinert und dadurch die zweiten Plätze (grün) bestimmt. Sie befinden sich direkt oberhalb der ZnO_3 -Dreiecksebene und werden deshalb auch ZnO_3 -Plätze genannt. Sie bilden ein Tetraeder um den Metalloxidcluster. Bei Beladungen von 4 D_2 sind die cup-sites vollständig und bereits einige der zweiten Plätze belegt. Ab Beladungen von 14 und 26 D_2 pro Zelle werden zwei weitere Arten von Adsorptionsplätzen nach und nach aufgefüllt, die sogenannten ZnO_2 und hex-sites. Erstere befinden sich mittig über zwei Sauerstoffatomen und letztere über den hexagonalen Linkermolekülen. Es konnten stabilisierende Wechselwirkungen zwischen H_2 -Molekülen festgestellt werden, die sich in diesen Positionen befinden. Weitere Erhöhung des Wasserstoffgehaltes führt zu destabilisierenden Effekten in dem kubischen MOF-Gitter. Ebenso führt die Konzentrationserhöhung zur Besetzung weiterer Adsorptionsplätze und zur Ausbildung von verbrückten Wasserstoff-Nanokäfigen.^[173] Neben den beiden vorgestellten Ansätzen zur Aufklärung der Mechanismen der Wasserstoffspeicherung in MOFs - dem theoretischen und dem ersten semi-experimentellen - gibt es noch eine weitere Methode, um Daten über das Verhalten von Wasserstoff in MOFs zu gewinnen. Anfang 2008 untersuchten Panella et. al.^[181] die Desorption des Wasserstoffs von MOFs (Cu-BTC, MOF-5, IRMOF-8 und MIL-53) mithilfe neuer thermischer Desorptionsspektroskopie. Mittels der neuen Technik gelingt es, bei Temperaturen bis 20 K messen zu können und so verschiedene Adsorptionsplätze zu bestimmen. Den Spektren aller untersuchten Materialien ist ein Peak gemein, nämlich bei 25 K. Da dieser Peak also nicht substanzspezifisch ist und nahe der kritischen Temperatur des Wasserstoffes auftritt, wird er schwach gebundenem flüssigem Wasserstoff zugeordnet. Die eigentliche Wasserstoffdesorption tritt in allen untersuchten Fällen zwischen 27 K und 80 K auf. Anhand der Peakanzahl lässt sich einiges über die Struktur und Anzahl an potentiellen Adsorptionsplätzen aussagen.

So liegen bei Cu-BTC zwei Peaks (bei 35 K und 50 K), also auch zwei Desorptionsphasen, vor. Dies ist durch die Existenz zweier unterschiedlich großer Porentypen zu erklären. Der Wasserstoff in den größeren Poren ist schwächer gebunden und wird daher auch bei einer niedrigeren Temperatur desorbiert als der stärker gebundene in den kleineren Poren. Bei MIL-53 tritt ein breites Desorptionsmaximum auf, was auf die Existenz nur einer Art von Adsorptionsstellen hindeutet. Tatsächlich besteht die MIL-53 Struktur auch nur aus einer Art von Kanälen, so dass die experimentellen Ergebnisse gestützt werden. Auch bei MOF-5 liegen zwei Peaks und zwei unterschiedliche Porentypen vor. Auffallend ist bei MOF-5, dass schon bei 50 K nahezu der gesamte gespeicherte Wasserstoff wieder desorbiert ist. Bei isoretikulären MOFs wie IRMOF-8 sind beide auftretenden Peaks zu leicht höheren Temperaturen verschoben (40 K und 60 K). Im Fall des IRMOF-8 liegt ein verschachteltes Netzwerk vor (interpenetrating MOFs). Dies führt zur Bildung neuer Poren mit veränderten Größen, die das Desorptionsverhalten positiv beeinflussen können. Durch die dargestellten Untersuchungen konnte also der Metall-Sauerstoff-Cluster als wichtigster Adsorptionsort in dem MOF-Gerüst festgestellt werden. Um diesen existieren Plätze unterschiedlicher Güte, die durch die Stärke der Wechselwirkungen zwischen H_2 und MOF bestimmt werden. Weiterhin konnte auch der Einfluss der Geometrie und der Größe der Poren/Kanäle dargelegt werden. Es eröffnet sich nun die Möglichkeit, mit Hilfe dieses Wissens die Adsorptionseigenschaften der MOFs zu verbessern, denn sowohl die Zusammensetzung (Art der Metalle und Linker) als auch die Porengröße ist bei den MOFs variabel einstellbar. Diese Charakteristika machen sie, wie schon gesagt, zu vielversprechenden Materialien nicht nur in der Wasserstofftechnik.

Neben der Speicherung von Gasen ist es ebenso möglich, Flüssigkeiten und andere Moleküle in den MOFs zu verkapseln, sowie Gasmischungen mittels MOFs aufzutrennen. So beschreiben Li et. al.^[182] ein Koordinationspolymer, welches selektiv Methan, Ethan und Propan, jedoch aufgrund der Porengröße nicht mehr Butan aufnehmen kann. Dies macht die MOFs für die

Petroindustrie sehr interessant, weil dort ein wichtiger Prozessschritt die Abtrennung von Alkanen und deren Isomeren ist. Auch der Einsatz von MOFs in der gaschromatographischen Trennung ist möglich und z.B. für die Auftrennung von linearen und verzweigten Alkanen dokumentiert.^[183] 2007 konnten erstmals Isomerengemische mit MOFs getrennt werden. MIL-47 zeigt gute Eigenschaften bei der Trennung von Xylolisomeren (o-, m-, p-, und Ethyl-Xylol)^[184] in flüssiger Phase. Die Fähigkeiten der MOFs weiten sich immer mehr auf den Bereich der Speicherung von Flüssigkeiten aus. Aceton, Thiophen und Anilin^[185] sind nur einige Beispiele dafür. Die Anilinmoleküle sind im MIL-47 Gitter in der Nähe der aromatischen Bereiche der Terephthalsäurelinker anzutreffen. Es kommt zu beträchtlichen π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten von Linker und Gastmolekül. Zusätzlich sind noch schwächere C-H- π und N-H- π nachweisbar. Auch im Fall des Thiophens scheinen die C-H- π -Wechselwirkungen die entscheidende Rolle bei der Orientierung der Moleküle im MIL-Gitter zu spielen. Die Packungsdichte dieser beiden Gastspezies ist im porösen Wirtsgitter ca. 21% geringer als die Dichte der reinen Lösungen. Bei Aceton stimmt die Packungsdichte im MOF mit 122.2 Å³ pro Molekül ziemlich gut mit der des reinen flüssigen Acetons überein. Bei diesen Überlegungen muss allerdings berücksichtigt werden, dass es nach Jacobsen et. al. schon bei diesen geringen Kräften, die zwischen Gitter und Gast auftreten, zu nennenswerten Deformationen im Wirtsgitter kommen kann. Der nächste Meilenstein in der Speichertechnik mit MOFs ist die Beladung der Poren mit größeren organischen Molekülen, wie medizinischen Wirkstoffen oder aber auch Polyionen. Hier kommt es nun wesentlich auf die Porengröße an und weniger auf die Kräfte, die kleine Moleküle in großen Poren „festhalten“, wie es in den zuvor beschriebenen Fällen deutlich wurde. Wie schon erwähnt, eignet sich vor allem MOF-177^[66] besonders gut zur Einlagerung größerer Moleküle wie Brombenzol, 1-Bromnaphthalin, 2-Bromnaphthalin, 9-Bromantracen, C₆₀, von Farbstoffen wie Astrazon Orange R (16 Farbstoffmoleküle pro Zelle), Nilrot (ein Farbstoffmoleküle pro Zelle) und Reichhardts Farbstoff (ein Farbstoffmoleküle pro Zelle).

Abgesehen von den Vorteilen, die die Intercalation für die Gasspeicherung aufweist, gibt es sonst noch keine nennenswerten Anwendungen für diese Materialien. Es zeigt allerdings bereits das große Potential, das in der gröbenselektiven Beladung größenvariabler Poren liegt und welches den klassischen mikroporösen Materialien fehlt. Echte Funktionalisierung konnte durch Intercalation medizinischer Wirkstoffe, deren zeitabhängigen Freisetzung und deren Einsatz als „controlled drug-delivery systems“ (DDSs) erreicht werden. Es existieren zwei gängige Methoden zur Speicherung und Freisetzung von Wirkstoffen aus Matrixsystemen: Die organische und die anorganische Methode. Bei ersterer kommen biokompatible dendritische Makromoleküle oder Polymere^[186,187] zum Einsatz, während im zweiten Fall anorganische poröse Materialien wie Zeolithe^[188,189] oder mesoporöse Silicaderivate^[190] verwendet werden. Mit dem organischen Ansatz ist es zwar sehr gut möglich, viele unterschiedliche Wirkstoffe zu verkapseln, jedoch gestaltet sich die kontrollierte und die kontrollierbare Abgabe aufgrund fehlender Porosität des Matrixmaterials als äußerst schwierig. Im zweiten Fall wird die kontrollierte Abgabe über organische Propfmoleküle auf der Oberfläche der Kanäle geleistet, jedoch vermindern diese die Speicherkapazität.^[191,192] Der neue Ansatz wird von Horcajada et. al.^[193] als die Hybrid-Methode bezeichnet. Hier können vielleicht beide Zielsetzungen, nämlich große Speicherkapazitäten mit kontrollierter Abgabe kombiniert werden. Es wurden zwei poröse kubische zeolithische Materialien MIL-100 und MIL-101 im Vergleich zu einem gängigen anorganischen Trägermaterial MCM-41^[191] untersucht, welches ähnliche Eigenschaften (z.B.: Porendurchmesser von 36 Å) wie die beiden Testsubstanzen aufweist. Die MILs sind aus Trimeren von Metalloctaedern und aromatischen Di- bzw. Tricarbonsäuren aufgebaut. Sie folgen der allgemeinen Summenformel $M_3OXL_n(H_2O)_{2,p}(H_2O)$ (mit $M = Cr^{3+}$, $X = F, OH$, $L = BTC$, $n = 2$ (MIL-100), $L = BDC$, $n = 3$ (MIL-101)). Das Ibuprofen wird auf die getrockneten dehydratisierten Materialien absorbiert.

Tabelle 2.2: Eigenschaften von MIL-100 und MIL-101

	MIL-100		MIL-101	
	klein	groß	klein	groß
Porendurchmesser [Å]	25	29	29	34
Porenvolumen [Å ³]	8200	12700	12700	20600
Ibuprofen-Speicherkapazität [g IBU/g MIL]	0.35		~ 1.4	
Kinetische Konstante	22.9 ± 2 [IBU] = Kt		13.0 ± 1 [IBU] = Kt ^{1/2}	

Während MIL-100 ähnliche Aufnahmekapazität und Desorptionskinetiken wie die Vergleichssubstanz MCM-41 zeigt, kann bei MIL-101 eine viermal höhere Speicherkapazität festgestellt werden. Weiterhin ist eine 100%ige Abgabe erst nach sechs und nicht schon nach zwei Tagen erfolgt. Dies ist ein besonders vorteilhaftes Verhalten gerade auch für größere pharmakologische Substanzen. Nachteilig an diesem Modellsystem ist selbstverständlich der Einsatz von Chrom als Konnektorspezies, aufgrund der bekannten stark toxischen Wirkung vieler Chromverbindungen. Derzeit werden deshalb homologe unbedenkliche Eisencarboxylat-MOFs^[194-196] als DDSs ausgetestet (orale Dosis_{Ratte}: LD₅₀(Fe) = 30 g/kg, LD₅₀(BTC) = 8.4 g/kg und LD₅₀(BDC) = 5 g/kg).^[197] Auf dem Gebiet der Wirkstoffspeicherung mittels MOFs konnte demnach der „proof of principle“ erbracht werden. Es verbleiben aber noch viele zu lösende Probleme, bis das erste Medikament mit MOF-Matrix auf dem Markt erscheinen wird.

Neben den Hauptanwendungsfeldern der Katalyse und der Gastechnik, bei denen die eingesetzten MOFs ganz verschiedene Charakteristika aufweisen können (Chiralität, freie Koordinationsstellen, funktionalisierte Linker), gibt es eine weitere Klasse der metal-organic frameworks, die sich durch die besondere Eigenschaft der Lumineszenz auszeichnet. Hier ist es essentiell, das Verhalten von Chromophoren in der festen Phase zu verstehen. Durch Methoden des crystal engineering können nicht centrosymmetrische Kristalle für Anwendungen in der nichtlinearen Optik erhalten werden. Die Lumineszenz der MOFs kann durch mehrere Faktoren bedingt sein. Zum einen kann Lumineszenz durch die verwendeten Linker in die MOF-Struktur

eingeführt werden. Andererseits ist der Metallkonnektor möglicher Ort für die beschriebenen Phänomene. Schließlich kann so genannte „Metalllumineszenz“ durch Inkorporation von Lanthanidelementen^[198,199] in ein bestehendes Netzwerk erzeugt werden. Ein eindrucksvolles Beispiel für die Generierung von Lumineszenz durch Linkerdesign ist das Stilbensystem.^[200] Stilbene haben durch cis-trans-Isomerisierung die Möglichkeit, strahlungslos Energie abzugeben, so dass die Quantenausbeute minimiert und folglich die Lumineszenz unterdrückt wird. Es gibt bereits in früheren Arbeiten Versuche, Stilben zu fixieren (Einbau in Zeolithe^[201], Einlagerung in viskose Medien^[202], Bindung an Antikörper^[203], Ringschlussreaktionen^[204]). Durch den Einbau von trans-4,4'-Stilbendicarboxylat als Linker in einen Zink-MOF wird das Molekül in die trans-Konfiguration gezwungen. Mit diesem Stilbenlinker existieren zwei Zn-MOF-Typen, eine dichte 2D-Schichtstruktur und eine offenere 3D Variante. In dieser ist sogar die Wechselwirkung der Chromophoreinheiten mit Gastmolekülen möglich, die die Lumineszenzeigenschaften des Materials beeinflussen. Es ist Inhalt weiterer Untersuchungen, inwieweit sich dieser neue MOF als Sensormaterial verwenden lässt. Ebenso als Sensor lassen sich MOFs mit „open-metal-sites“ und kombinierter Lumineszenz einsetzen. Der Eu(BTC)-MOF vereint eben diese beiden Eigenschaften^[205] der Fluoreszenz und der freien Koordinationsstellen am Eu^{3+} . Es handelt sich um eine 3D-rod-packing-Struktur^[206], die von 1D-Kanälen ($6.6 \times 6.6 \text{ \AA}$ entlang der c-Achse) durchzogen ist. Die einzelnen Eu^{3+} -Ionen sind von sechs Sauerstoffatomen der BTC und einem Wassermolekül koordiniert. Dieses kann durch Temperieren des MOF entfernt und so eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom generiert werden. Bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 285 nm ergeben sich Emissionen bei 590, 616 und 698 nm. Es liegt nahe, dass Energietransfer vom Liganden zum Eu^{3+} -Ion die Lumineszenz des f-f-Überganges intensiviert.^[207] Die Fluoreszenzeigenschaften dieses MOFs variieren sehr stark in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Je nach Art der kleinen Moleküle, die die freien Koordinationsstellen besetzen, verstärkt oder vermindert sich die Intensität der Strahlung. Somit konnte eindrucksvoll gezeigt werden, wie ein solcher

MOF als Sensor eingesetzt werden kann. Das Tb-Analogon eignet sich aufgrund veränderter Porengröße als Trennmateriale für nichtkoordinierende Lösungsmittel wie Dichlormethan, Benzol und Cyclohexan.^[208]

Eine weitere Funktionalisierung von MOFs und damit die Erschließung neuer Anwendungsfelder liefert die Oberflächenmodifikation von MOFs und die anschließende Funktionalisierung dieser neuen Oberflächenstrukturen. So konnten in Anlehnung an die core-shell-Nanokomposite neue MOF-Typen erhalten werden. Es ist möglich, nanoskalige MOFs (NMOFs) mit einer Silica-Hülle zu überziehen und so einen MOF-Core-Silica-Shell-Nanokomposit zu erhalten.^[208] Als erstes literaturbekanntes Beispielsystem wird $[\text{Ln}(\text{BDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2]$ MOFs (mit $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) verwendet. Diese neuen Materialien $\text{NMOF}@ \text{SiO}_2$ können sowohl von dem NMOF durch spezielle Methoden (pH-Kontrolle) wieder befreit werden, so dass hohle Silica-Shells entstehen, als auch auf der Silica-Oberfläche weiter funktionalisiert werden.

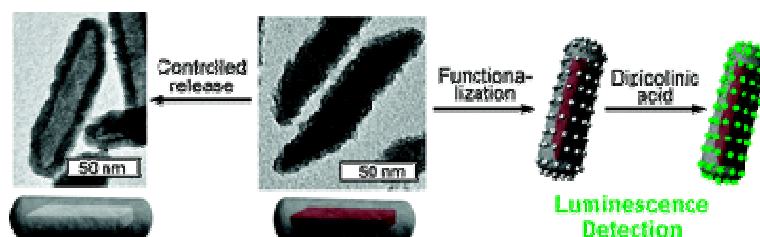


Abbildung 2.27: $\text{NMOF}@ \text{SiO}_2$: Entladung und Oberflächenfunktionalisierung^[208]

So wird beispielsweise ein Eu-dotierter $[\text{Gd}(\text{BDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2]@ \text{SiO}_2$ -MOF durch Beschichten der Oberfläche mit einem silylierten Tb-EDTA-Monoamid-Derivat zu einem Sensor für Anthrax- und andere Bakteriensporen durch Komplexierung von Dipicolinsäure (DPA). Bei einer Anregungswellenlänge von 278 nm gibt nur das Europium eine Lumineszenzemission ab, nicht jedoch der Tb-EDTA-Komplex auf der Oberfläche. Wird dem System DPA zugefügt, so kommt es zur Lumineszenz des Terbiums durch Bildung eines Tb-EDTM-DPA-Komplexes. Die Emission des Europiums wirkt dabei als nicht störende interne Kalibrierung, womit die Bedeutung des MOF-Kerns evident wird. An diesem Beispiel wird erneut das große Potential dieser Substanzklasse deutlich. Durch vielfältige maßgeschneiderte Systeme

können selbst für spezielle Problemstellungen erfolgreich Lösungsansätze gefunden werden. Dadurch wird das Prinzip des crystal engineering deutlich. Von vornherein werden Eigenschaften erdacht, die ein neues Material besitzen soll, um bestimmte Anforderungen erfüllen zu können. Dies erfolgt bei den MOFs zum einen über das Linkerdesign, aber vor allem auch über die SBUs. Weiterhin ist es möglich, unterschiedliche Merkmale miteinander zu kombinieren und verbesserte MOFs der zweiten Generation zu erhalten, die multifunctional metal-organic frameworks (MMOFs). Ein Beispiel für die Maßschneidung ist die Generierung von magnetischem Verhalten auch in Kombination mit anderen Eigenschaften wie Chiralität und Lumineszenz mit dem Ziel der Multifunktionalität.

Corma et. al.^[209] beschreiben die Synthese eines MOFs, der in der Sensorik aufgrund von Lumineszenz eingesetzt werden kann, weiterhin aber auch magnetisches Verhalten zeigt. Die Anforderungen der Hydrophobie, starker Wechselwirkung mit dem Metall, der Geometrie und der Existenz eines Antenneneffektes erfüllt der aromatische fluoridierte HFIPBB-Linker.

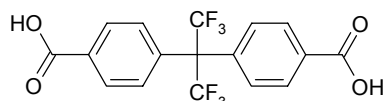


Abbildung 2.28: 4,4'-Hexafluorisopropyliden-bisbenzoesäure (HFIPBB)

Mit diesem können die Seltenerd-MOFs ITQMOF-1 mit der Zusammensetzung $[\text{Ln}_2(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_4)_3]$ und ITQMOF-2 als zweite Phase erhalten werden. Wenn der ITQMOF-1 5 mol% Eu und 95 mol% Gd enthält, zeigt er eine der höchsten für solid-state Eu^{3+} gemessenen Quantenausbeuten ($q = 0.83$). Die Photolumineszenz wird durch die Abwesenheit von Wasser nicht beeinflusst, jedoch durch die von Ethanol. Daher ist die Substanz als Sensormaterial geeignet. Je nach verwendetem Ln^{3+} -Ion werden unterschiedliche Emissionen (Farben) und magnetische Eigenschaften erhalten. Es ist auch möglich, magnetisches mit katalytischem Verhalten zu kombinieren. Dies ist Gao et. al.^[210] im Falle des $[\text{Mn}_2(\text{HCOO})_3(4,4'\text{-BPE})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)]$ gelungen. Die Struktur setzt sich aus Fischgrätschichten zusammen, die über den 4,4'-BPE Pillar verbrückt

werden. Das Manganion ist dabei oktaedrisch koordiniert. Äquatorial ist es von vier Sauerstoffatomen dreier Formate und eines Wassermoleküls umgeben. Die axialen Positionen werden von Stickstoffatomen der Pillar-Spezies abgesättigt. Das resultierende Gitter enthält zwei unterschiedliche Pseudokavitäten. Die eine kann mit Anionen von variabler Größe beladen werden (ClO_4^- , Br^- , I^- , BF_4^-). Die Anionen müssen schon während der Synthese in die Struktur eingebracht werden, ein nachträglicher Eintrag oder Austausch ist nicht möglich. Durch die Anwesenheit dieser Ionen werden die magnetischen Eigenschaften des Materials beeinflusst und gesteuert. Je größer das Ion ist, desto kleiner ist das resultierende Magnetfeld H_c . Der MOF zeigt einen deutlichen Antiferromagnetismus und definierte spin-flop-Übergänge. Der andere Käfigtyp fungiert als „Einmolekülcontainer“ in dem die photokatalytische Dimerisierung vom 4,4-BPE zu TPCD abläuft. Ein freier Pillar besetzt diese Zelle und ist von vier Gitter-BPE umgeben. Da die C=C-Doppelbindungen des freien Moleküls quasi parallel zu einer Doppelbindung im Gitter angeordnet sind, kann eine photoinduzierte [2+2] Cycloaddition (CA) ablaufen. Interessant ist hierbei, dass es sich quasi um eine solid-state CA handelt, da ein Reaktionsteilnehmer in das MOF-Gitter eingebaut ist. Der analytische Nachweis der Reaktion gelang durch NMR-Untersuchungen (Peak bei 4.64 ppm für CH-CH). Die Ausbeuten lagen jedoch nur unter 60%. Bisher wurde die Reaktion lediglich mit dem 4,4'-BPE untersucht. Es wäre interessant herauszufinden, ob diese Reaktion auch mit anderen Molekülen ablaufen kann. Hierzu müssten die 4,4'-BPE, die diese Poren besetzen, in einem ersten Trocknungsschritt entfernt werden, um sie anschließend mit einem neuen Olefin zu beladen. Dies würde eine weitere vielversprechende Möglichkeit bieten, die Poren, je nach verwendetem Olefin, postsynthetisch zu funktionalisieren.

Magnetische Eigenschaften als solche werden in den MOFs durch die Wahl der Konnektorspezies bedingt, aber auch durch die Linkerspezies, die die Wechselwirkungen der Metallatome untereinander stark beeinflusst und somit auch den Magnetismus. So zeigen einige Eisen-, Cobalt- und Nickel-MOFs magnetische Eigenschaften. Zhang et. al.^[211] berichten von schwach

antiferromagnetischem Verhalten bei Fe- und Co-MOFs mit Thiophen-2,5-dicarbonsäure (TDC) als Linker. Weiterhin konnten feldinduzierte magnetische Übergänge bei [Co(TDC)(BiPy)] beobachtet werden. Ein letztes Beispiel für magnetische MOFs soll noch angefügt werden. Dabei wird der Magnetismus sowohl mit Chiralität durch den Linker als auch mit dem Begriff der solid solution^[212] verknüpft und wieder einmal das Potential des crystal engineering unter Beweis gestellt. Bei dem System $[M_xM_{2-x}(ca)_2(1,4\text{-dimb})]^{[213]}$ handelt es sich um das erste Beispiel chiraler molekular-magnetischer MOFs. Als organische Komponente wird die chirale Säure D-(+)-Camphersäure und als Pillar 1,4-Di(1-imodazolyl-methyl)benzol verwendet. Weiterhin ist dies einer der wenigen MOFs, der in einer SBU zwei unterschiedliche Metalle enthält. Substanzen, die in einem Einkristall zwei unterschiedliche Übergangsmetalle enthalten, werden als solid solutions bezeichnet. In diesem Fall handelt es sich um Cobalt und Nickel. Diese erzeugen eine magnetische multinukleare SBU, deren magnetische Eigenschaften durch das Verhältnis der beiden Metalle zueinander eingestellt werden kann. Offen bleibt bis jetzt die Frage, welche Anwendungsfelder für die magnetischen MOFs existieren könnten. Bei allen übrigen beschriebenen Eigenschaften, die diese neuen Materialien innehaben können, werden immer auch Anwendungsbeispiele angeführt. Ob die magnetic-MOFs Zukunft in der Mikroelektronik als schaltbare molekulare Magneten haben oder in der Halbleitertechnik Verwendung finden, bleibt abzuwarten.

Die nächste interessante Eigenschaft, die in MOFs generiert werden könnte und sich direkt an das Thema des Magnetismus anknüpfen lässt, ist die Leitfähigkeit. Hierzu existieren jedoch derzeit noch keinerlei Untersuchungen. In Rahmen dieser Arbeit werden erste Versuche vorgestellt, leitfähige MOFs durch gezieltes Linkerdesign zu erzeugen.

2.2.3 Inverted Metal-Organic Frameworks

Nach Auffassung von MacGillivray haben die klassischen und mittlerweile etablierten Beschreibungsmethoden der MOF-Topologien über SBUs dazu geführt, dass die MOFs als eigentlich vielversprechende Materialien hinter die Zeolithe zurückfallen könnten, aufgrund von nicht berücksichtigten Faktoren wie interpenetrierender Strukturen, von Netzwerkinstabilitäten und dem Kollaps einiger Netzwerke bei Entfernen stabilisierend wirkender Gastmoleküle. So wird nach dieser Theorie zum Beispiel gerade durch die Verwendung der Metallcarboxylat-SBUs die Wahrscheinlichkeit interpenetrierender Strukturen herabgesetzt, da deren Größe das Füllen der Hohlräume mit größeren Gebilden als einfachen Lösungsmittelmolekülen erschwert. Es wird zwar eingeräumt, dass mit dem SBU-Ansatz auch stabile MOFs erhalten werden können, aber gleichzeitig aufgezeigt, dass die Funktionalisierung des Poreninneren sehr viel schwieriger ist verglichen mit anderen MCMs. Um diese Probleme zu beheben, wäre es eine Möglichkeit, die strukturellen Rollen, die SBU und Linker einnehmen, zu vertauschen, so dass die SBU die Funktion der linearen Brücke bekleidet und der organische Linker die Konnektorposition (node) übernimmt.^[214]

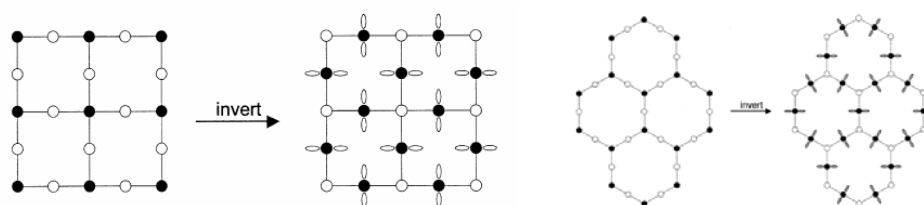


Abbildung 2.29: Konversion vom MOF zum IMOF (links: kubisch, rechts Honigwabenstruktur)

Durch dieses neue Designprinzip würde die Bindungsanzahl, die zum Aufbau des Netzwerkes benötigt wird, auf z.B. zwei minimiert. Die übrigen Koordinationsplätze am Metallzentrum der SBU könnten nun mit Funktionen in Form organischer Moleküle besetzt werden. Ein IMOF solcher Struktur ist in der Lage, eine zweite Sphäre an SBUs zu binden und interpenetrierende oder gänzlich neue Strukturen auszubilden. Dies sind die ersten theoretischen Überlegungen zum Thema inverted metal-organic frameworks

(IMOF). Die Tragfähigkeit dieser Überlegungen sollen an praktischen Beispielen verifiziert werden. Als neuer Knotenpunkt (node) wird Tetrakis(4-pyridyl)cyclobutan (4,4'-tpcb) verwendet, welches durch templatgesteuerte Festphasen-[2+2]-Cycloaddition erhalten wurde. Als neue Linkerspezies bieten sich unter anderem Kupfer-paddle-wheel-Komplexe der Form $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$ an (Abbildung 2.30).

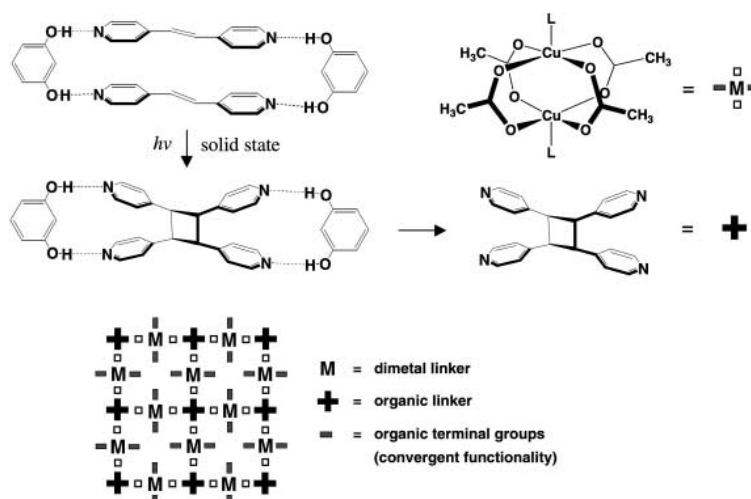


Abbildung 2.30: Konstruktion eines inverted metal-organic framework

Durch Raumtemperatursynthese in Methanol und Überschichten mit Benzol wird bei einem Linker-zu-Konnektor-Verhältnis von 1:4 nach drei Wochen ein IMOF der Zusammensetzung $[\{\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}_2(4,4'\text{tpcb})]$ in Form grüner Kristalle erhalten.

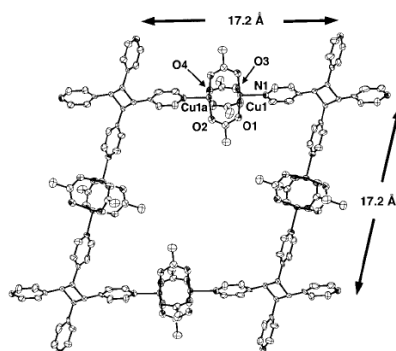


Abbildung 2.31: Kristallstruktur des IMOF $[\{\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}_2(4,4'\text{tpcb})]$ ^[215]

Es entsteht ein 2D-Netzwerk, indem jeder 4,4'-tpcb-Knotenpunkt gleichmäßig von vier Cu-paddle-wheel-Einheiten koordiniert ist. Die beiden axial zueinander orientierten Pyridylgruppen eines Knotens sind propellerartig um

etwa 140° gegen die beiden anderen verdreht. Die Struktur enthält rhombische Käfige mit den Abmessungen $17.2 \text{ \AA} \cdot 17.2 \text{ \AA} \cdot 5.0 \text{ \AA}$. Diese sind größer als die entsprechenden Rhomboeder, die in 4,4'-BiPy-MOFs mit rhombisch quadratisch-planaren Netzwerken zu finden sind ($12.0 \text{ \AA} \cdot 12.0 \text{ \AA}$). Die vier Substituenten R, im beschriebenen Fall handelt es sich um Methylgruppen, sind in das Käfiginnere orientiert und unterteilen diesen so in drei Unterkompartimente. Das größere rechteckige wird von Lösungsmittelmolekülen besetzt, befindet sich mitten in der Pore und bildet über das Netzwerk transzendiert einen Kanal. Die beiden kleineren nahezu quadratischen Bereiche werden durch je zwei Methylgruppen und der Ecke des Knotens gebildet. Das hier beschriebene Netzwerk zeigt, dass der Ansatz der so genannten inverted MOFs funktioniert und praktikabel ist. Die Möglichkeit, sowohl in situ als auch post-synthetisch Funktionalisierung der Porenwände durch Koordinationschemie am Metallzentrum des Linkers zu erlangen, bietet eine weitere Möglichkeit, den MOFs Funktionen und somit Anwendungen zu geben. Allerdings muss dieser Ansatz auch kritisch bewertet werden. Die von MacGillivray bemängelte Stabilität der auf herkömmliche Weise erhaltenen Netzwerke kann zumindest mit dem hier vorgestellten IMOF nicht verbessert werden, denn dieser ist nur bis ca. 180°C stabil (vgl. MOF-5 bis ca. 350°C). Weiterhin werden auch keine genauen Angaben zur Stabilität des lösungsmittelfreien Gerüsts gemacht.

Der Ansatz der IMOFs sollte daher nicht in Konkurrenz zu den bestehenden Verfahren der SBUs gesehen werden, sondern als eine Erweiterung der vielfältigen Chemie der metal-organic frameworks. Die Überlegungen bezüglich der Generierung freier Koordinationsstellen sowie der gezielten Synthese interpenetrierender und verschachtelter Netzwerke bieten durchaus Potential bei dem Design neuer optimierter MOFs.

2.2.4 Interpenetrierende Netzwerkstrukturen

MOFs zeichnen sich durch Kristallinität und vor allem stabile starre Netzwerkstrukturen aus. Diese grundlegende, in der Literatur häufig vertretene Aussage sollte einer kritischen Prüfung unterzogen werden.

Schon seit Beginn der MOF-Forschung ist das Phänomen der interpenetrierenden und ineinander verschachtelten Netzwerke bekannt. Diese wurden oftmals als Rückschlag für die gewünschte Porosität angesehen, die für die Speicherung von Molekülen aller Art essentiell ist. Die Verschachtelungen treten vor allem bei kubischen Netzwerken mit zunehmender Linkerlänge auf. Die großen Poren eines Gitters werden also durch Anteile/Segmente eines zweiten Gitters teilweise blockiert. Die Natur folgt hierbei dem Prinzip der Vermeidung großer „leerer“ Räume. Einige dieser anfänglich unerwünschten intMOFs haben erstaunliche Eigenschaften und eignen sich in einigen Fällen sogar besser als Speicher als ihre nicht verschachtelten Analoga. Es ist mittlerweile sogar möglich, interpenetrierte MOFs mit hoher Porosität und guten Speicherkapazitäten zu designen. Ein beeindruckendes Beispiel für die Eigenschaften solcher intMOFs ist das von Maji et. al.^[216] vorgestellte $[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{C}(\text{CN})_2)]$ -System. Es basiert auf der Verwendung zweier unterschiedlicher Linkertypen: Einem langen flexiblen Linker (hier bpe) und einem starren kurzen Linker (hier $\text{N}(\text{CN})_2^-$). Dieses System ist dazu befähigt, die Porengröße selektiv an das zu adsorbierende Gas anzupassen. Die Abstände der beiden Netzwerke variieren dabei und die Größen der Poren passen sich an. Weiterhin zeigt der MOF ein besonderes Verhalten bei der Speicherung von ionischen Spezies. Das Gitter besteht aus quadratischen Schichten, die die Nickelionen mit den 1,2-Bis(4-pyridyl)-ethanlinkern bilden. Diese werden durch die starren Dicyanoamidmoleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Die Poren dieses Netzes sind so groß, dass ein zweites Netz verschachtelt in das erste eingelagert wird, wodurch die zwei Porentypen resultieren (hexagonale und quadratische). Zum Einbau eines dritten Netzwerkes kommt es aus Platzgründen nicht mehr. Das Material weist einige für feste 3D-Strukturen ungewöhnliche

Eigenschaften auf. Wenn beispielsweise das Wasser aus den quadratischen Typen entfernt wird, zeigen sie daraufhin eine hohe Affinität gegenüber CO_2 -Molekülen. Dies ist erstaunlich, da die Porengröße auch die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff zulässt, Kohlenstoffdioxid aber bevorzugt wird. Es wird angenommen, dass diese Selektivität mit dem starken Dipolmoment des CO_2 zusammenhängt, und es zu starken Wechselwirkungen zwischen bpe und diesem kommt. Dies bedeutet, dass einige intMOFs ihre Gastmoleküle nicht nur gröbenselektiv, sondern auch aufgrund geeigneter elektronischer Struktur (elektronische Passform) bestimmen. Das zweite Phänomen hängt mit der Porengröße an sich zusammen. Diese Strukturen sind dazu befähigt, die Porengröße zu variieren und an den jeweiligen Gast anzupassen. Es handelt sich um einen dynamischen Vorgang, bei dem die Netzwerke gegeneinander bewegt und verschoben werden: Der intMOF atmet quasi. Wird das gewinkelte Dicyanamid durch lineare Azidionen (N_3^-) ersetzt, so reagiert der MOF darauf unter Erweiterung der hexagonalen und Verengung der kubischen Poren. Dies kann durch die Erhöhung der CO_2 -Speicherkapazität um 25% untermauert werden, da die CO_2 -Gastmoleküle nachweislich diese Poren besetzen.^[217,218]

Die irrtümliche Annahme, dass MOFs als starre Gebilde definiert sind, muss also aufgrund der exemplarisch gezeigten Eigenschaftsprofile korrigiert werden. Das Potential, das die Materialklasse der metal-organic frameworks birgt, baut sich immer weiter durch Erschließung neuer Eigenschaften und Fähigkeiten dieser einzigartigen Strukturen aus. Neben den starren stabilen Gerüsten existieren auch atmende flexible Varianten, die sich den vorliegenden Anforderungen dynamisch anpassen können. Die Vorstellung von flexiblen, aber dennoch stabilen kristallinen Feststoffen wird durch diese MOFs ein weiteres Stückchen realisiert.

2.2.5 2D-Schicht-MOFs und das Prinzip der „Pillar-Linker“

In der chemischen Syntheseplanung und der supramolekularen Chemie existieren verschiedene Verfahren höhermolekulare ausgedehnte Assemblies herzustellen. Bei der Selbstorganisation einzelner Moleküle zu mehrdimensionalen komplexen Strukturen können drei Arten von Wechselwirkungen beobachtet werden. Neben den π - π -Wechselwirkungen, die auch von graphitischen Materialien bekannt sind, können sich ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen und koordinative Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen ausbilden. Mittels dieser drei Prinzipien, in Abhängigkeit der Funktionalitäten der einzelnen Bestandteile, können 1D-, 2D- und 3D-Gerüststrukturen gezielt designed werden (crystal engineering). Eine Linkerspezies, die potentiell alle Merkmale zur Ausbildung höherer geordneter Strukturen aufweist, ist N-(4-Pyridyl)benzamid (NPBA). Der Benzolring ist zu π - π -Stacking befähigt, das Stickstoffatom des Pyridylringes bildet koordinative Bindungen zu Metallzentren aus und die Cadoamideinheit kann sowohl über das Sauerstoffatom als auch über die NH-Gruppe Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Je nach Beschaffenheit der Reaktionspartner werden mit diesem NPBA-Linker eindimensionale (z.B. $[\text{Ag}(\text{NPBA})_2](\text{NO}_3)$), zweidimensionale (z.B. $[\text{Co}(\text{NPBA})_2(\text{OAc})_2](\text{H}_2\text{O})_2$) oder dreidimensionale (z.B. $[\text{Zn}(\text{NPBA})_2(\text{OAc})_2]$) MOFs erhalten.^[219]

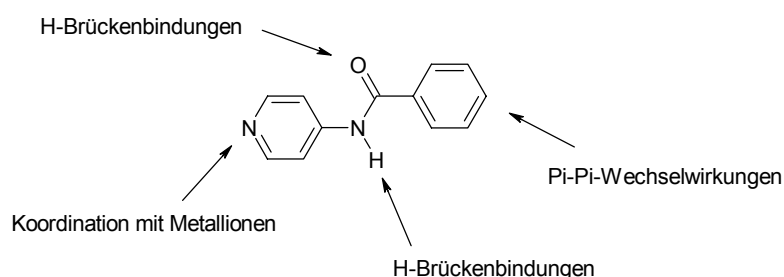


Abbildung 2.32: NPBA-Linker mit reaktiven Zentren zur Ausbildung von MOFs

Das Pillared-Layer-Prinzip ist eine weitere Strategie des crystal engineering, um ganz bestimmte Formen von Koordinationsnetzwerken und supramolekularen Architekturen zu erhalten. Die Grundidee des Prinzips an

sich ist nicht neu und wurde schon in angelehnter Form bei der Selbstorganisation einiger Koordinationskomplexe^[220] beobachtet. Die Übertragung des Vorgehens auf metal-organic frameworks bietet allerdings einige vielversprechende Erweiterungen. Generell werden zweidimensionale Schicht-MOFs hierbei durch spezielle Pillar- oder Spacer-Linker zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft.^[219-233] Das besondere Potential der Pillar-Strategie besteht darin, dass mit diesem nicht nur die Poren-Kanalgrößen der Gitter variabel einstellbar sind, sondern auch über den Pillar chemische Funktionalitäten gezielt maßgeschneidert an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden können. Der Einbau der Pillarspezies kann in einer Eintopfreaktion, also direkt während der eigentlichen MOF-Bildung oder in zwei separaten Schritten (postsynthetische Modifikation des MOFs) erfolgen. Der Pillar ist mindestens bifunktional und verbindet üblicherweise immer zwei MOF-Schichten durch die Koordination an die axialen Positionen zweier Metallkonnektoren. Es handelt sich also im Allgemeinen um starke koordinative Bindungen zwischen Metall und Pillar, was zu stabilen dreidimensionalen Gittern führt (Abbildung 2.35). Natürlich gibt es aber wie immer einige Ausnahmen von dieser Regel. Es sind einige spezielle Fälle bekannt, bei denen der Pillar nur durch van-der-Waals Kräfte, nicht jedoch durch stärkere Bindungen mit den Ebenen in Kontakt tritt und den Abstand dieser aufweitet. Ein solcher Fall liegt bei dem System $C_{60} \cdot H_2TpyP \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 1.5TCE$ vor.^[227] Die zweidimensionale Ebene wird durch Pb^{2+} -Ionen, die quadratisch planar von je vier Porphyrineinheiten umgeben werden, aufgespannt. Die axialen Koordinationsstellen am Blei werden durch zwei Nitrationen abgesättigt. Es ist möglich, große neutrale Moleküle wie Fullerene (C_{60} , C_{70}) zwischen die Schichten einzutragen. Ein Fullerenmolekül wird von zwei Porphyrineinheiten sandwichartig eingeklemmt und minimiert so den leeren Raum zwischen den Schichten (Fullerene pillared sheets). Die Stärke und Art der Wechselwirkung kann durch die Verwendung von Metalloporphyrinen anstelle von den metallfreien Linkern erzielt werden. Der Nachteil solcher rein auf schwachen Wechselwirkungen basierenden Systeme ist der häufig auftretende Kollaps des Gerüsts bei vollständiger

Entfernung aller Lösungsmittelmoleküle. Dieses Problem tritt bei den koordinativ gebundenen Pillarsystemen nicht auf. Die typischen Pillar sind der Klasse der Bipyridine zuzuordnen, vor allem, wenn der eigentliche Linker Carboxylatgruppen trägt. Umgekehrt können Carbonsäuren^[226] bei stickstoffverbrückten Schichten als Pillar fungieren. Der Pillar trägt also generell eine andere Funktionalität als der Linker, um Konkurrenz zwischen den beiden Spezies um dieselben Plätze am Metallkonnektor während der MOF-Synthese zu vermeiden.

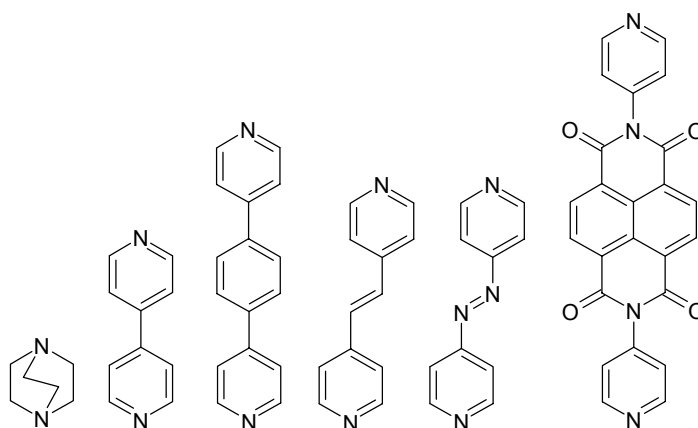


Abbildung 2.33: Familie der Distickstoff-Pillar (von links): Triethylendiamin (DABCO), 4,4'-Bipyridin (BiPy), 1,4-Bis(4-pyridyl)benzol, trans-Bis(4-pyridyl)ethylen (Bpe), trans-Bis(4-pyridyl)diazon (azpy)

Durch die Länge der einzelnen Pillar kann - wie schon erwähnt - der Schichtabstand variabel eingestellt werden. Die in Abbildung 2.33 dargestellten Pillar nehmen von links nach rechts in ihrer Funktionalität zu. An den ungesättigten Ethylenbrücken können Reaktionen wie z.B. Diels-Alder-Cycloadditionen oder Koordination weiterer Metalle stattfinden. Der jeweilige MOF erhält durch den Pillar also weitere Funktionalitäten für neue Anwendungen.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung neuartiger Pillarsysteme. Hier lag besonderes Augenmerk auf der Verwendung farbiger und fluoreszierender Pillar, sowie Spezies mit ausgedehnten aromatischen Anteilen (siehe Kapitel 4.2 und 4.3). Diese Systeme können im Bereich der Sensorik eingesetzt werden. Mit der

Ausdehnung des delokalisierten Elektronensystems soll ein erster Schritt in Richtung elektrisch leitfähiger MOFs getan werden, die bis zum heutigen Zeitpunkt noch nicht realisiert werden konnten.

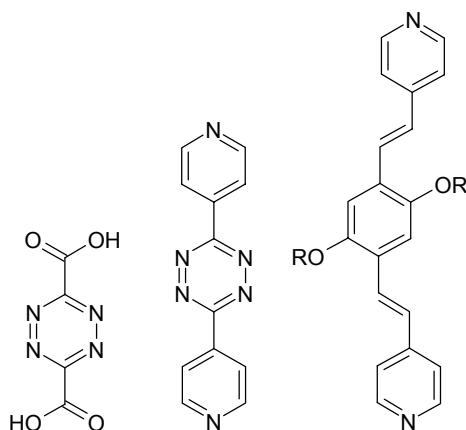


Abbildung 2.34: Neue Pillarsysteme: Tetrazindicarbonsäure, Bis(4-pyridyl)tetrazin und 2,5-Dialkoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol

Neben den beiden beschriebenen Pillar-Bindungsklassen (koordinative und van-der-Waals WW) existiert seit 2005 noch ein weiterer Bindungstypus. Ding et. al. konnten erstmals ein Netzwerk herstellen, das durch komplexe Kationen gepillared wird. Der Einsatz einfacher anorganischer Ionen als Abstandshalter der einzelnen Lagen ist schon seit längerem bekannt, komplexere Strukturen führten allerdings immer zu instabilen Gittern. Hier bestehen die 2D-Schichten aus polymeren $[M(\text{Hbiim})(\text{BTC})]^{2-}$ -Ionen, die durch die Kationspezies $[M(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ zu einem dreidimensionalen stabilen Gerüst mit eindimensionalen Kanälen verknüpft werden. Die unkoordinierten Sauerstoffatome der Carboxylatlinker in der Schicht bilden mit den 2,2'-Bisimidazoleinheiten des Kations starke heteromere Wasserstoffbrückenbindungen aus. Das Vorhandensein delokalierter negativ geladener Bereiche in den Schichten kann zu neuartigen Eigenschaften wie Magnetismus, Leitfähigkeit entlang bestimmter Vorzugsrichtungen oder Ionenaustausch führen.

Das Pillar-Konzept stellt eine einfache Variante dar, bestehende MOFs weiter zu modifizieren und die Systeme zu flexibilisieren, weg von den einfachen

starren, dreidimensionalen Gerüsten, wie sie zum Beispiel bei MOF-5 anzutreffen sind.

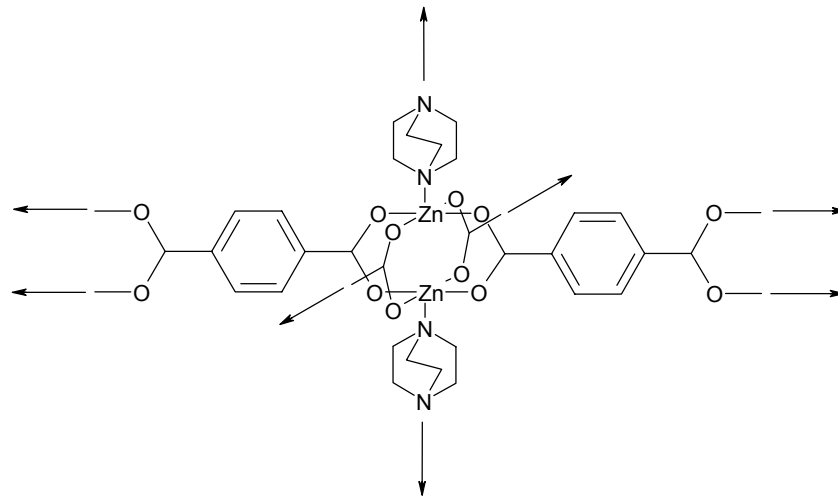


Abbildung 2.35: 2D-Ebene aus Zink-paddle-wheel-Einheiten mit Dicarbonsäurelinkern, die mit den nächsten Ebenen über DABCO-Pillar in den axialen Positionen der Zinkatome verbunden wird

Nachdem vorstehend der aktuelle Stand der Forschung in Bezug auf Definitionen, Prinzipien, Beispiele und Anwendungsmöglichkeiten auf dem relativ neuen Gebiet der metal-organic frameworks diskutiert worden ist, soll im folgenden Kapitel auf die vier generellen Synthesemethoden eingegangen werden.

3. Vom Linker zum Netzwerk

3.1 Generelle und verwendete Synthesestrategien

Normalerweise werden MOFs bei moderaten Temperaturen ($< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) hergestellt. Bei der MOF-Synthese handelt es sich um eine zwei- bis mehrkomponentige Eintopfreaktion. Die Linker- und Konnektorenspezies werden bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur (bis ca. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) jeweils in einem geeigneten Lösungsmittel (Alkohole, Dialkylformamide, Pyridine) vorgelöst. Hierbei ist es von entscheidender Bedeutung, dass alle verwendeten Reaktanden vollständig gelöst sind. Anschließend werden diese in einem je nach Synthesetyp geeigneten Gefäß vereint. Ebenfalls vom Synthesetyp abhängig werden nun noch verschiedene weitere Additive zugesetzt und die Reaktion gestartet. Generell wird zwischen vier unterschiedlichen Syntheserouten zur Generierung von MOFs unterschieden. Auf der einen Seite sind die Reaktionen bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck. Dem gegenüber stehen die Synthesen bei erhöhter Temperatur und erhöhten Drücken. Hier ist vor allem die Synthese unter Solvothermalbedingungen zu nennen. Neben der Verwendung nur eines Lösungsmittels gibt es aber auch einige Beispiele für den Einsatz von Zweiphasengemischen aus z.B. höheren Alkoholen und Wasser. Hier bilden sich die MOF-Kristallite an der Phasengrenze. Diese Methode eignet sich besonders gut zur Herstellung von Einkristallen.^[234] Zu diesen Methoden sind in den letzten Jahren zwei weitere hinzugekommen: Die Synthese auf elektrochemischem Wege^[235-237] und die Mikrowellensynthese^[238-243]. Die entscheidende Verbesserung bei dieser Synthesemethode ist die verkürzte Reaktionszeit. Während die RT- und Solvothermalreaktionen 10 Stunden bis hin zu einigen Wochen in Anspruch nehmen, liegen die Reaktionszeiten bei der Mikrowellensynthese im Bereich von einigen Sekunden bis Minuten.

Die Wahl der Reaktionsbedingungen hängt bei den MOFs im Wesentlichen von den Eigenschaften der Linkerspezies ab. Da es sich hierbei um

organische Komponenten handelt, ist ihre Verwendbarkeit auf einen bestimmten Bereich limitiert. Hierbei ist unter anderem an die thermische Stabilität sowie an die eventuelle Empfindlichkeit gegenüber Säuren/Basen und Oxidantien zu denken. Die Konnektorspezies, also die Metallkomponente, ist bei der Wahl der Synthesemethode meist nicht der ausschlaggebende Faktor. Im Folgenden werden nun die einzelnen Synthesetypen im Detail vorgestellt. Die entscheidenden Parameter, die die MOF-Synthese beeinflussen, sind die Temperatur, Konzentration (die über einen weiten Bereich variieren können), der pH-Wert und der Zusatz von Additiven und Precursoren. Der Einfluss der Temperatur wird eindrucksvoll am Beispiel des Cobalt(II)succinates^[100,104,244-247] beschrieben. Dieses System wurde in einem Temperaturbereich von RT bis 250 °C untersucht. Mit jeweils derselben Startlösung können insgesamt - je nach Temperatur - sieben verschiedene frameworks erhalten werden. Es wird beobachtet, dass die Anzahl an koordinierten H₂O-Molekülen pro Cobaltatom mit steigender Temperatur abnimmt, gleichzeitig aber die Koordinationszahlen pro Carboxylatgruppe zunehmen, ebenso wie die Anzahl der eckenverknüpften Co²⁺-Oktaeder. Es ergeben sich natürlich auch Veränderungen in der räumlichen Anordnung (1D, 2D, 3D) des anorganischen Untergerüsts.

Der Precursoreinfluss wird bei der Verwendung unterschiedlicher Metallsalze in Form der Anionen wie NO₃⁻, CH₃CO₂⁻, O²⁻, Cl⁻ und SO₄²⁻ deutlich. Werden diese bei der MOF-5 Synthese eingesetzt, so werden bei den ersten drei MOF-5 Kristalltypen erhalten, bei Cl⁻ entstehen keine Feststoffe und bei Sulfat wird eine neue feste Phase erhalten. Weiterhin kann der Zusatz von Additiven wie weiteren Linkern oder aber auch Säuren zu Strukturen mit veränderter Zusammensetzung führen. Dies ist bei MOF-5 bei Salpetersäurezugabe der Fall, und der neue Terephthalsäure-Zink-MOF hat die Zusammensetzung (H₂Net₂)[Zn₃(BDC)₄]*3DEF.^[248] Die Gegenionen der Metallsalze haben ihre eigenen Säure/Base-Eigenschaften und ihr eigenes Redoxverhalten, wodurch die MOF-Synthese beeinflusst wird.

Neben diesen „normalen“ Laborsynthesen können nicht nur MOF-Synthesen, sondern allgemein die Methoden der High-Throughput-Verfahren (HT)

angewendet werden. Es existieren bereits seit einigen Jahren HT-Methoden zur Herstellung von Zeolithen, anorganischen Netzwerken und Polymeren für Anwendungen in der Katalyse.^[249-251] Die HT-Methoden lassen sich in folgende Stufen unterteilen: Die Erstellung des Experimentes, die Synthese und die Sammlung, Auswertung und Evaluation der generierten Daten. Dieses muss innerhalb eines Arbeitsablaufes stattfinden, damit die größtmögliche Produktivität und Innovation gewährleistet werden kann. Der wichtigste Teilschritt ist das Experimentdesign, mit dem Ziel, die nötige Anzahl an Experimenten zu minimieren und diese unter moderaten Bedingungen durchzuführen. In der Literatur ist dennoch bis jetzt nur wenig zu HT-MOF-Synthesen publiziert worden^[252-256], obwohl auf diese Weise ein schnelles und effektives Screenen der Eigenschaftsprofile schon bekannter MOFs und die optimierte Synthese neuer Linker, respektive Pillar und MOFs, selbst möglich werden würde.

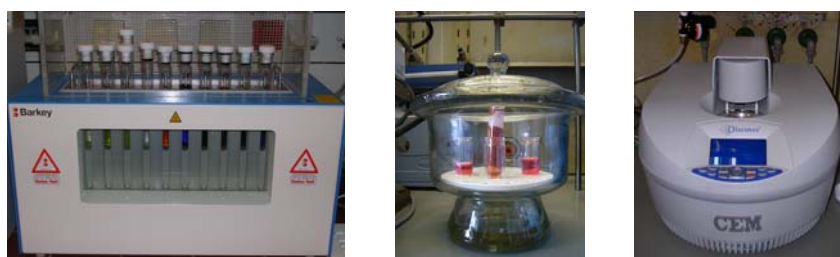


Abbildung 3.1: Parallel-Heizblock, RT-Diffusion, Synthesemikrowelle (von links)

3.1.1 Raumtemperatur-Synthesen

Die Synthese bei Raumtemperatur findet vor allem bei fragilen organischen Verbindungen Verwendung, die sich schon bei Temperaturen um 50 °C zersetzen. Bei dieser Synthese werden die Reaktanden separat vorgelöst, um sie dann zusammen zur Reaktion zu bringen. Abhängig von der Beschaffenheit der Linkerspezies wird nun unterschiedlich verfahren. Handelt es sich bei dem Linker um ein neutrales Molekül, wie z.B. Bipyridin oder

andere Stickstoff als aktive Zentren enthaltende Linker, so ist es ausreichend, die Komponenten zu vereinen und das Reaktionsgefäß zu verschließen. Nach ca. einer Woche bilden sich MOF-Kristalle. Finden hingegen Carbonsäuren als Linker Verwendung, so wird die Synthese etwas modifiziert. Wie oben erläutert ist die Anwesenheit einer Base notwendig, um die eingesetzten aciden Linker zu deprotonieren und somit für die eigentliche MOF-Bildung zu aktivieren. Es kann hierbei zum Beispiel ein Lösungsmittel verwendet werden, bei dessen Zersetzung basische Stoffe freiwerden. Man denke hier an DMF oder DEF, bei deren Dekomposition Amine gebildet werden. Die andere Möglichkeit ist der direkte Zusatz einer leichten Base wie Diethylamin oder anderen Aminen. Das Problem des direkten Basenzusatzes liegt in der Geschwindigkeit der Kristallisation der MOFs begründet. So setzt die MOF-Bildung sofort mit dem ersten Tropfen Base ein und ist auch lokal auf die Eintropfstelle begrenzt. Dieser Konzentrationsgradient kann durch Rühren der Reaktion vermieden werden, nicht jedoch die Tatsache, dass unerwünschte Phänomene bei der Kristallbildung auftreten (Mitfällungen, Einschlüsse, Fehlorderungen, etc.). Die Qualität der so erhaltenen MOF-Kristallite ist somit nicht sehr gut. Deshalb wird diese Reaktionsmethode auch eher als Schnelltest verwendet, um abschätzen zu können, ob eine neue Linkerspezies überhaupt in der Lage ist, ein metall-organisches Netzwerk ausbilden zu können. Es gibt aber Möglichkeiten, bei denen der direkte Basenzusatz vermieden werden kann. Es handelt sich hierbei um die Technik der diffusionskontrollierten MOF-Synthesen bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch aus gelöstem Linker und Konnektor wird einer mit Base angereicherten Atmosphäre ausgesetzt, so dass die Base langsam in die Lösung eindiffundiert, wodurch die Kristallisation merklich verlangsamt wird. Es bietet sich an, als Reaktions-Setup einen Exsikkator zu verwenden. Als letztes sei noch angemerkt, dass es auch möglich ist, die beiden Komponenten in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst zu überschichten. Dies ist besonders für sehr reaktive MOF-Systeme günstig, bei denen es schon zur Bildung des MOFs bei Vereinigung der beiden gelösten Reaktionspartner kommen würde. Durch die Methode der Überschichtung ist

eine langsame Reaktion durch kontrollierte Diffusion gewährleistet. Das Reaktions-Setup kann auch durch ein U-Rohr mit eingebauter Fritte ersetzt werden, so dass nun auch die Verwendung ausschließlich eines Lösungsmittels möglich wird.

3.1.2 Solvothermalsynthese/Hydrothermalsynthese (Heizblock und Autoklav)

Ganz allgemein kann die Solvothermalsynthese als Synthese unter erhöhtem Druck und hohen Temperaturen (100 - 180 °C) in einem geschlossenen Reaktionsraum angesehen werden. Sie findet häufige Anwendung in der anorganischen Synthese, wie zum Beispiel bei der Synthese von anorganischen Nanopartikeln, Wolfram- und Molybdänoxiden.

Der entscheidende Aspekt bei dieser Methode ist, dass durch die hohen Temperaturen die Viskosität der Lösungsmittel soweit erniedrigt ist, dass eine gute Diffusion der Reaktanden gewährleistet werden kann. Auf der anderen Seite ist die Temperatur aber auch noch so niedrig, dass ein-, zwei- und dreidimensionale Netzwerkstrukturen ausgebildet werden können.

Es gibt Meinungen dazu, dass bei dieser Synthesemethode die Reaktanden nicht zwingend vorgelöst sein müssen und sie sich deshalb gerade für schwerlösliche Komponenten eignet. Dies mag im Einzelfall zwar richtig sein, jedoch konnte im Rahmen dieser Arbeit eindeutig gezeigt werden, dass in Abhängigkeit des Lösungsgrades der Komponenten wesentlich bessere Ergebnisse und manchmal sogar voneinander abweichende Ergebnisse erzielt werden konnten. Weiterhin sind bei dieser Synthesemethode die Heizrate und die Abkühlphase von entscheidender Bedeutung. In Abhängigkeit des Linkers führen generell langsame Aufheizraten von 0.6 bis 1.6 °C/min zu besseren MOF-Kristallen. Bei den Abkühlprozessen muss etwas differenzierter vorgegangen werden. Haben sich während der Reaktionszeit noch keine Kristalle gebildet, so ist es sinnvoll, die Reaktionslösung langsam abzukühlen (mit ca. 1 °C/min), um eine weitere Kristallbildung zu forcieren. Haben sich allerdings innerhalb von 10 bis 20 h

schon merklich Kristalle gebildet, so ist es sinnvoller, die Reaktion sofort zu beenden und die Kristalle noch im heißen Zustand zu filtrieren und mit frischem Lösungsmittel gründlich zu waschen. Dies hat den Zweck, Nachfällungen oder Ablagerungen von Nebenprodukten (z.B. Metalloxide) auf den MOF-Kristallen zu vermeiden. Hierzu siehe auch Kapitel 4.1 (MOF-5 Zersetzung).

3.1.3 Mikrowellensynthese

In den letzten Jahren hat sich die Mikrowellensynthese bereits in den Bereichen der anorganischen porösen Materialien und der dense solids etabliert. Vor allem erregt die neue Methode Interesse bei der Herstellung nanoporöser Materialien, die bis dahin mühsam über mehrere Tage in hydrothermalen Kristallisationen erhalten werden mussten. Dies macht sie auch sehr vielversprechend für die Materialklasse der MOFs. Im Jahre 2005 wurde erstmals in der Literatur die Synthese von metallorganischen Netzwerkstrukturen am Beispiel von MIL-100 und MIL-101 vorgestellt.^[257,258] Die Reaktionsbedingungen konnten hier im Vergleich mit der herkömmlichen Methode von 96 h auf unter 1 h bei 220 °C optimiert werden. MIL-101 kann innerhalb von einer Minute Reaktionszeit in Form quasi-monodisperser Nanopartikel erhalten werden. Durch diese Erfolge werden die MOFs auch interessant für Anwendungen auf dem Gebiet der Nanotechnologie. Auch die Stabilität, immer ein viel diskutiertes Thema bei MOFs, kann bei einigen Systemen durch diese Syntheseroute verbessert werden. Im Fall von kubischem Nickelglutarat wird in der Mikrowellensynthese das stabilere tetragonale $[\text{Ni}_{22}\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_{20}(\text{H}_2\text{O})_8\}]40\text{H}_2\text{O}$ an Stelle des herkömmlichen kubischen $[\text{Ni}_{20}\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_{20}(\text{H}_2\text{O})_8\}]38\text{H}_2\text{O}$ erhalten.^[258] Es konnte festgestellt werden, dass sich die kubische Variante bevorzugt bei niedrigen pH-Werten und Temperaturen und klassischem elektrischen Heizen bildet, wohingegen die tetragonale Form hohe pH-Werte, hohe Temperaturen und vor allem Mikrowellenstrahlung präferiert. Morris et. al.^[259] berichten von

isostrukturellen porösen Koordinationspolymeren, genauer gesagt anionischen MOFs, die mittels Mikrowelle hergestellt werden, bei denen eine ionische Flüssigkeit (1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid (EMIm-Br)) als Lösungsmittel und Templat eingesetzt wird. Die Bedingungen, bei denen sich $(\text{EMIm})_2[\text{Ni}_2(\text{TMA})_2(\text{OAc})_2]$ bildet, liegen bei der Mikrowellensynthese bei 50 min und 200°C verglichen mit den unter Solvothermalbedingungen benötigten 180 °C und drei Tagen. Weiterhin wird die Darstellung von IRMOF-1, IRMOF-2 und des IRMOFs-3 mittels Einsatz von Mikrowellen beschrieben. Generell kann Folgendes auch durch die Ergebnisse dieser Arbeit festgestellt bzw. bestätigt werden: Es ist möglich, MOFs mittels Mikrowellenstrahlung herzustellen. Hierbei ist auffällig, dass die erhaltenen Kristalle viel kleiner sind als solche MOF-Kristalle, die mittels diffusionskontrollierter Raumtemperatursynthese oder entsprechender Solvothermalsynthese erhalten werden (nanokristalliner Ansatz). Liegen die Kristallitgrößen sonst zwischen 50 µm und 5 mm, so werden hier MOFs mit Kristallgrößen im Nanometerbereich erhalten. Die Reaktionszeit beträgt einige Sekunden bis 20 min, je nach verwendetem Reaktionssystem und Mikrowellenleistung zwischen 100 und 800 W. Allerdings muss beachtet werden, dass der Anteil an unerwünschten Verwachsungen der Kristalle bei der Mikrowellensynthese unter Umständen stark ansteigen kann. Dies ist zum Beispiel bei mikroporösen Alumophosphaten der Fall. Vorteilhaft wiederum ist die enge Partikelgrößenverteilung, so dass die erhaltenen Substanzen viel einheitlicher sind, und die phasenselektive Synthese möglich wird.^[257,260-261]

3.1.4 Elektrochemische MOF-Synthese

Neben den drei bisher beschriebenen Methoden der MOF-Herstellung, gibt es noch eine weitere Variante, die elektrochemische Synthese. Zu diesem Verfahren existieren allerdings keine Zeitschriftenartikel, sondern lediglich

zwei Patente der BASF-SE (WO 2005/049484 A1 und WO 2005/049892 A1)^[262,263].

Im Rahmen dieses Verfahrens wird mindestens ein Reaktionsprodukt durch die Wanderung von elektrischer Ladung oder durch das Auftreten eines Potentials bzw. einer Potentialdifferenz erzeugt. Durch anodische Oxidation eines Metalls zu den entsprechend geladenen positiven Metallkationen wird die benötigte Konnektorspezies generiert, wobei prinzipiell sehr viele unterschiedliche Metalle eingesetzt werden können, Kupfer (Cu^{2+} , Cu^+), Eisen (Fe^{2+} , Fe^{3+}) und Zink (Zn^{2+}) jedoch bevorzugt Verwendung finden. Das Reaktionssetup ist von seinem Aufbau her relativ variabel gestaltbar. So können generell alle üblichen elektrochemischen Zelltypen verwendet werden. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass es sich bei der Anode um eine so genannte Opferanode handelt, die über den Reaktionszeitraum verbraucht wird. Der gewählte Zelltyp muss also für die Verwendung einer solchen Anode ausgelegt sein. Die Form der Anode ist nicht entscheidend, es eignen sich aber ganz besonders Schüttelektroden oder Elektroden, die aus einem Trägernetz bestehen, welches mit dem pulverigen Anodenmaterial befüllt ist. Der Vorteil besteht darin, dass das verbrauchte Material an der Anode bei Bedarf nachgefüllt werden kann, und so eine kontinuierliche Fahrweise der Reaktion neben der diskontinuierlichen möglich wird. Daneben sind aber auch die klassischen Vollmetallelektroden oder Trägermetallelektroden denkbar. Bei Letzteren ist das Anodenmaterial auf einem anderen Metall, welches nicht an der Reaktion teilnimmt (Bronze, Graphit, Stähle, Messing etc.), aufgebracht. Die Katode muss so gewählt werden, dass keine störenden Nebenreaktionen auftreten und die anodische Oxidation des gewünschten Metalls von den Potentialen her möglich ist. Als besonders geeignete Materialien für die Katode werden Graphit, Mangan, verschiedene Edelmetalle (Au, Ag, Pt) und Kupfer, aber auch Legierungen wie Bronzen, Messing und Stähle genannt.

Wie schon erwähnt, sind prinzipiell alle Zelltypen geeignet, die Opferanoden zulassen. Bei Zweikammersystemen werden die beiden Zellhälften durch Diaphragmen, Ionentauschmembranen, Glasfritten oder poröse Keramiken

miteinander verbunden. Bei dem Versuchsaufbau mit ungeteilten Zellen müssen einige Details berücksichtigt werden, damit ein möglichst optimaler Reaktionsumsatz erzielt wird. Es ist essentiell, dass Anode und Katode so zueinander orientiert sind, dass die einander zugewandten Seiten einen gemeinsamen Spalt homogener Breite (0.5 – 30 mm) ausbilden. In diesem Zusammenhang wird auch der Begriff der Spaltzelle geprägt. Eine solche Zelle wird bipolar geschaltet eingesetzt. Weiterhin ist ähnlich den Brennstoffzell-Stags auch hier ein Stapel mehrerer zusammenschalteter Elektroden einsetzbar, die zu seriell bipolar geschalteten Plattenzellen führen. Als der am besten geeignete Zellaufbau wird die Anordnung dieser Stapelzellen in Form so genannter Pencil-Sharpener-Zellen^[264] mit nachfüllbaren Elektroden in Form von Metallnetzen angesehen. Auch die Möglichkeit der Zellumpolung wird in den Patenten beschrieben. Es kann also erst durch die normale anodische Oxidation ein metal-organic framework aus dem Metall A aufgebaut und anschließend nach einer beliebigen Reaktionszeit die Umpolung der Zelle vorgenommen werden. Nach dieser kommt es zum Aufbau eines weiteren porösen Gerüstmaterials mit einem anderen Metall B. Die bei den elektrochemischen Syntheseverfahren verwendeten Spannungen hängen nicht nur von den Potentialen der verwendeten Metalle, sondern auch in großem Maße von den Beschaffenheiten der organischen Linkerspezies ab. Die Spannungen liegen generell im Bereich von 0.5 bis 100 V, meistens werden jedoch nicht mehr als 4 bis 20 V angelegt. In Bezug auf die Spannungen sind zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsfahrweisen möglich, nämlich die mit konstanter Spannung über den gesamten Zeitraum und die mit zeitabhängig variabler Spannungsänderung. Die Reaktionsbedingungen und Parameter sind, wie für Patentschriften üblich, eher allgemein gehalten. So werden Stromdichten von 0.05 – 1000 mA/cm², Reaktionstemperaturen von RT bis zum Siedepunkt der verwendeten Lösungsmittel und Drücke von 0.5 – 50 bar angegeben, von denen jeweils nur ein kleiner Bereich als besonders geeignet genannt wird. Die für die MOF-Bildung günstigsten Parameter sind aber sehr ähnlich mit denen der anderen Synthesemethoden. So werden die meisten

elektrochemischen MOF-Synthesen bei RT, Normaldruck, mit den üblichen LM (DEF, DMF, Methanol und Ethanol) und zwischen 1 h und 10 h durchgeführt. Der Struktur des verwendeten Linkers sind - wie bei den anderen Methoden auch - kaum Grenzen gesetzt und die für die elektrochemische Synthese geeigneten Methoden können in WO 2005/049484 auf den Seiten 19-22 nachgelesen werden.

Eine Besonderheit dieses Verfahrens liegt in der möglichen Verwendung eines Leitsalzes. Hier können eine Vielzahl unterschiedlicher Salze verwendet werden, hauptsächlich kommen aber die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Phosphoniumsalze von Mineralsäuren, Sulfonsäuren, Boronsäuren und Carbonsäuren zum Einsatz. Als ganz besonders geeignet scheint sich Methansulfonat erwiesen zu haben. Das Leitsalz kann neben den für die Elektrolysevorgänge bekannten Aufgaben in der elektrochemischen MOF-Synthese zusätzlich sowohl in passiver als auch in aktiver Form als Additiv auf die Gerüstbildung Einfluss nehmen. Das heißt konkret gesprochen, entweder beeinflusst es die Topologie des gebildeten Netzwerkes allein durch seine Anwesenheit, oder aber es wird aktiv in das Gerüst mit eingebaut und ändert dadurch dessen Struktur. Durch den Einsatz von Leitsalzen ist es möglich, ein oder mehrere zusätzliche Metallionen durch das Kation des oder der Leitsalze in das Reaktionsmedium einzubringen, die je nach Beschaffenheit Einfluss auf die anodische Oxidation nehmen können. Es ist von essentieller Bedeutung, die Wechselwirkungen zwischen Leitsalz und den übrigen Reaktionsteilnehmern genau zu kennen. Ein weiteres Problem bei dem elektrochemischen Verfahren ist die mögliche Wiederabscheidung der durch anodische Oxidation erhaltenen Metallkationen an der Katode. Unter diesen Umständen würde die gewünschte Netzwerkbildung in Abhängigkeit der Stärke der unerwünschten Wiederabscheidung vermindert oder sogar ganz unterbunden. Die Wiederabscheidung kann durch drei Prinzipien vermieden oder vermindert werden: a) den Einsatz von Katoden(material) mit geeigneter Wasserstoffüberspannung, b) den Einsatz eines Elektrolyten, der die Wasserstoffbildung an der Katode begünstigt (z.B. protische LM wie

Alkohole), c) den Zusatz von Verbindungen, die zur katodischen Depolarisation führen (z. B. Hydrodimerisierung von Maleinsäurediestern).

Neben dem Reaktionssetup als solchem ist die verfahrenstechnische Seite für Synthesemethoden gerade im industriellen Bereich von besonderer Bedeutung. Im Falle der elektrochemischen MOF-Synthese sind sowohl ein Batch- als auch ein Semibatch-Verfahren denkbar. Bei kontinuierlicher Fahrweise wird ein Teilstrom des Reaktionsgemisches nach einer bestimmten Zeit abgeführt, das Produkt von der Mutterlauge abgetrennt und diese in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Durch dieses Verfahren werden im Allgemeinen höhere Ausbeuten erzielt. Das dargestellte poröse metallorganische Netzwerk wird anschließend noch verschiedenen Aufarbeitungsschritten unterworfen. Üblicherweise entsprechen diese denen der anderen Synthesemethoden. Zunächst wird auch hier der MOF mit frischem Lösungsmittel gewaschen. Es bietet sich dazu jenes Lösungsmittel an, welches auch in der Synthese verwendet worden ist. Durch den Waschvorgang können so Verunreinigungen oder andere in dem Reaktionsmedium enthaltene Templatmoleküle entfernt werden. Die Dauer und Temperatur des Trocknungsprozesses hängt von dem jeweiligen MOF ab und variiert zwischen 1 h und 15 Stunden, sowie 20 °C bis 120 °C. Schließlich wird ein feinkristallines Pulver mit einer Kristallitgrößenverteilung von 0.1 bis 100 µm als Produkt erhalten.

Die Methode der elektrochemischen Synthese von metal-organic frameworks eignet sich besonders gut zur Automatisierung und zum Upskalen. Diese Eigenschaften machen das Verfahren für industrielle Anwendungen sehr interessant und dies dürfte auch ein Grund dafür sein, dass bis dato nur Industriepatente zu diesem Thema existieren. Für Schnelltests, die klären sollen, ob ein neuer Linker oder allgemein ein neues Reaktionssystem zur MOF-Bildung befähigt ist, erscheint eine der anderen drei beschriebenen Methoden besser geeignet zu sein.

Jede Syntheseroute hat ihre ganz eigenen Vor- und Nachteile. Es gibt keine universell beste Methode. Die Wahl, welche Methode zum Einsatz kommt,

hängt ausschließlich von den Anforderungen und Zielvorstellungen ab, die der Forscher an ein Experiment stellt.^[262,263]

4. Neue Linker, segmentierte Netzwerke und Pillared-2D-MOFs

4.1 MOF-5 und interpenetrierender MOF-5 (Porensegmentierung Phase I)

Bei MOF-5, auch bekannt als IRMOF-1, handelt es sich um eine kubische dreidimensionale metallorganische Netzwerkstruktur, die aus Terephthalsäure als organischem Linkerfragment und einem Zink-Sauerstoffcluster als Konnektor aufgebaut ist. Das Material zeichnet sich durch eine große innere Oberfläche von bis 3000 m²/g, hohe Temperaturstabilität bis 350 °C, einen Porendiameter von 13 Å und ein Porenvolumen von 1,04 cm³/g aus.

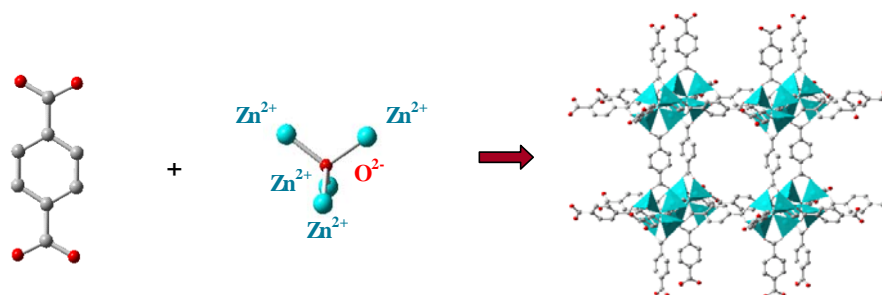


Abbildung 4.1: Schematische Synthese von MOF-5

MOF-5 kann mittels aller bekannten MOF-Synthesemethoden erhalten werden. Nach Aufarbeitung und Trocknung hat MOF-5 die Zusammensetzung Zn₄O(CO₂)₆. Die secondary building unit (SBU) besteht aus tetraedrischen Zn₄O⁶⁺- Clustern. Über die Kanten werden diese Zn₄O-Cluster nun mit dem Terephthalat zu einem kubischen Netzwerk verknüpft. Hierbei verbrückt ein Linkermolekül immer zwei der Cluster, so dass sich oktaedrische Baueinheiten ergeben.

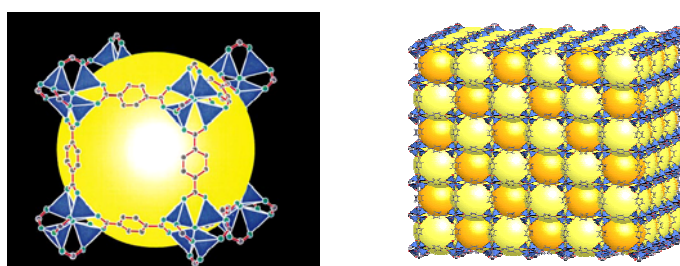


Abbildung 4.2: Darstellung der Porosität von MOF-5

Sowohl die Porosität einer Einheit als auch deren Translation im MOF-Gitter ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Es gibt verschiedene Theorien darüber, wo und wie genau die Gastmoleküle mit dem MOF in Wechselwirkung treten. Fest steht aber, wie viel Gas bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck in MOF-5 reversibel speicherbar ist. Bei 78 K kann MOF-5 vier Gewichtsprozent Wasserstoff speichern. Dies entspricht 17.2 Molekülen H_2 . Bei Raumtemperatur und 20 bar ist die Speicherkapazität jedoch auf ein Gewichtsprozent verringert.

Zu Beginn dieser Forschungsvorhaben wurden einige Experimente mit MOF-5 durchgeführt, um zum einen ein Gefühl für die Synthesemethoden zu erhalten und zum anderen mit dem Material selbst vertraut zu werden. Hierbei konnten einige neue Erkenntnisse gewonnen werden. Es ist literaturbekannt, dass nach Beenden der Reaktion die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt werden kann, ohne dass die Kristalle dabei beschädigt werden. Es war uns reproduzierbar möglich, den Zerfall bzw. die Ablagerung von Nebenprodukten (Zinkoxide) auf den kubischen farblosen Kristallen zu beobachten.



Abbildung 4.3: Zerfall von MOF-5-Kristallen

Wird sofort nach Beenden der Reaktion das Lösungsmittel entfernt und der MOF mit frischem Lösungsmittel gewaschen, so bleiben die Kristalle erhalten.

Lässt man diese jedoch in der Mutterlauge abkühlen, so bildet sich innerhalb weniger Stunden ein weißlich-bräunlicher Niederschlag auf den Kristallen aus. Es sieht im Folgenden sogar so aus, als würde der MOF-Kristallit von der Ablagerung aufgelöst oder umgelagert. Dies ist auch in der REM-Aufnahme (Abbildung 4.4) zu sehen. Mittels EDX konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei der weißen Substanz tatsächlich um Zinkoxid handelt. Aus welchen Gründen der MOF gegenüber diesem nicht stabil ist, kann nur vermutet werden, zumal gerade MOF-5 im Allgemeinen große Stabilität zugesprochen wird.

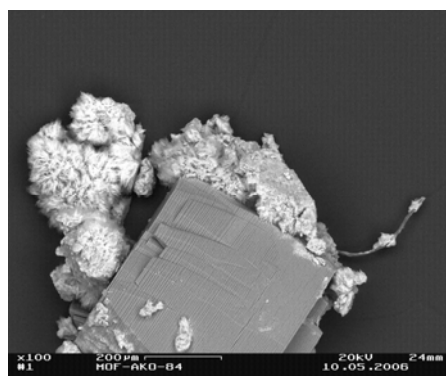


Abbildung 4.4: Ablagerungen auf MOF-5

Erwiesen ist jedoch, dass es generell besser ist, Produkte heiß dem Reaktionsmedium zu entnehmen, da es oft bei Abkühlung zur unerwünschten Nachfällung von Nebenprodukten kommen kann. Aufgrund der an MOF-5 gewonnenen Erfahrungen wurden alle folgenden MOFs immer im heißen Zustand filtriert und mit geeigneten Lösungsmitteln gereinigt. Die in diesem Zusammenhang diskutierte Stabilität von MOFs und MOF-5 im Besonderen, wird nicht nur negativ durch die Ablagerungen von Reaktionsnebenprodukten wie Metalloxiden, sondern auch maßgeblich durch den pH-Wert des umgebenden Mediums sowie der Anwesenheit von H_2O beeinflusst. So konnte die Zerstörung der MOF-Kristallite sowohl durch konzentrierte als auch verdünnte Salzsäure innerhalb weniger Minuten beobachtet werden. Die Exposition von Aminen wie Triethylamin, Trimethylamin und Ammoniak führen zur Zerstörung des MOF-Gitters. In wieweit größere Mengen Wasserdampf oder gar die Lagerung im feuchten Milieu Auswirkungen auf die Langzeitstabilität dieser Materialien haben, ist

im Detail immer noch strittig. Es empfiehlt sich auf jeden Fall, die Lagerung aller MOF-Proben unter Schutzgas und unter weitgehendem Ausschluss von Feuchtigkeit vorzunehmen, um die Vergleichbarkeit aller Proben gewährleisten zu können.

Das zweite Phänomen, welches bei MOF-5 im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden konnte, hängt mit der Kristallstruktur zusammen. Schon Yaghi hat 1999 das Prinzip der interpenetrierenden oder ineinander verschachtelten Netzwerke am Beispiel metallorganischer Netzwerke beschrieben. Es sind aber bis einschließlich 2006 keine solcher Strukturtypen für MOF-5 bekannt, sondern erst bei längeren Linkereinheiten. Die kürzeste Linkereinheit, bei der bis dahin ineinander verschachtelte Gerüste bekannt waren, ist die Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure. Der daraus generierte Zink-MOF ist als IRMOF-9 bekannt.

Unter den „Standardbedingungen“ für MOF-5 konnten wir auch interpenetrierende Strukturen nachweisen.

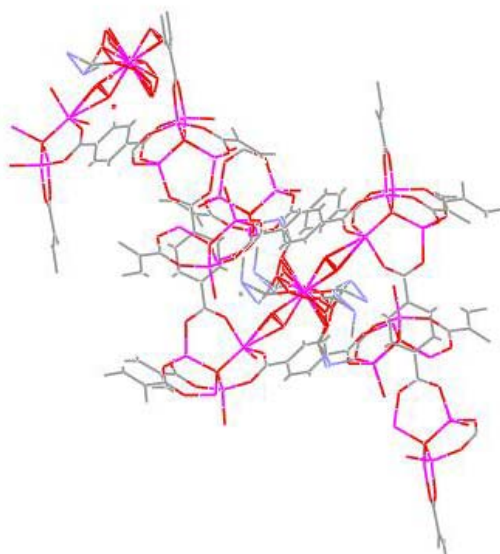


Abbildung 4.5: Kristallstruktur des int-MOF-5

Die genaue Ermittlung, unter welchen exakten Reaktionsbedingungen sich ausschließlich der klassische MOF-5 bildet, konnte nicht abschließend geklärt werden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass im Fall des MOF-5 - ebenso wie es für viele andere MOF-Systeme beschrieben ist - die Koexistenz zweier oder gar noch weiterer Kristallstrukturen vorliegt.

Experimentell gesichert ist die Tatsache, dass mit steigender Konzentration der Komponenten (Linker wie Konnektor) bei sonst konstant gehaltenen MOF-5-Reaktionsbedingungen (vgl. Kapitel 7.4.2.1 und 7.4.2.2) die Existenz verschachtelter Netzwerke immer wahrscheinlicher wird. Bei Konzentrationen von 0.1 bis 0.2 mol/L Linker und 0.4 -0.5 mol/L Konnektor ist nur die Bildung des klassischen MOF-5-Gitters zu beobachten, während bei einer Konzentrationserhöhung auf 0.4 mol/L Linker und 1.2 mol/L Konnektor die interpenetrierende Spezies nachgewiesen werden kann. Das äußere Erscheinungsbild beider MOF-5-Typen ist makroskopisch wie mikroskopisch nahezu identisch (Abbildung 4.5.1).

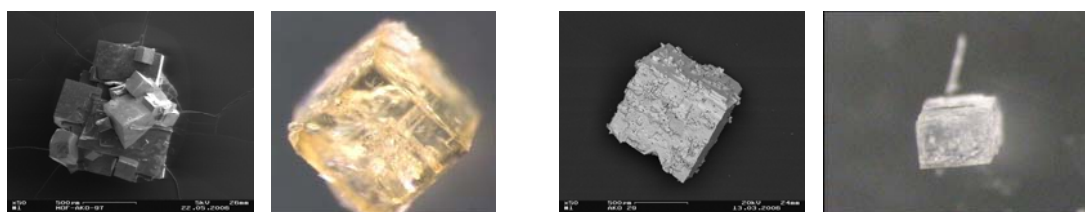


Abbildung 4.5.1: MOF-5 (links), intMOF-5 (rechts)

In beiden Fällen liegen gleichmäßige bis verwachsene Kuben vor. Die Kristallitgrößen variieren je nach Reaktionsbedingungen etwas und liegen in der Größenordnung von 100 μm bis einigen Millimetern. Ebenso sind keinerlei Unterschiede in den TGA- und IR-Daten erkennbar. Einzig die Röntgenstrukturanalyse und die BET-Messungen liefern merkliche Abweichungen. Für den klassischen MOF-5 konnten im Rahmen dieser Arbeit experimentell Werte zwischen 2000 und 2900 m^2/g ermittelt werden. Der interpenetrierende MOF-5 weist dagegen aufgrund der Verschachtelung mehrerer Netzwerke lediglich innere Oberflächen in der Größenordnung einiger hundert m^2/g (400 - 500 m^2/g) auf. Durch die Verschachtelung wird also der freie Raum einer Pore vermindert. Es kommt dadurch zur Bildung vieler kleinerer Bereiche. Die vormals große Pore wird dadurch segmentiert und erhält gleichsam eine definierte Unterteilung. Die entscheidende Frage ist nun, ob und wenn ja, welche Auswirkung diese Art der Segmentierung der Poren auf das Absorptionsverhalten von Gastmolekülen hat. Da die Kontrolle darüber, welche der beiden Spezies

vornehmlich gebildet wird, ein äußerst komplexes und diffiziles Unterfangen darstellt, wurden alternative Ansätze zur Porensegmentierung entwickelt.

MOF-5 in seiner reinen Form bot die Grundlage und den Ausgangspunkt der ersten Porensegmentierungsphase. Die Überlegung hierbei war, einem bereits bestehenden unspezifischen MOF-Gerüst durch nachträgliche Modifikation Strukturelemente zu verleihen. Aus metallorganischer Sicht bieten die Benzolringe der Terephthalsäure ideale Ansatzpunkte für eine solche postsynthetische Porenstrukturierung durch Bildung von Sandwich-Metallkomplexen^[133]. Diese stellen neben dem Segmentierungseffekt auch potentielle katalytisch aktive Zentren in dem MOF-Gitter dar.

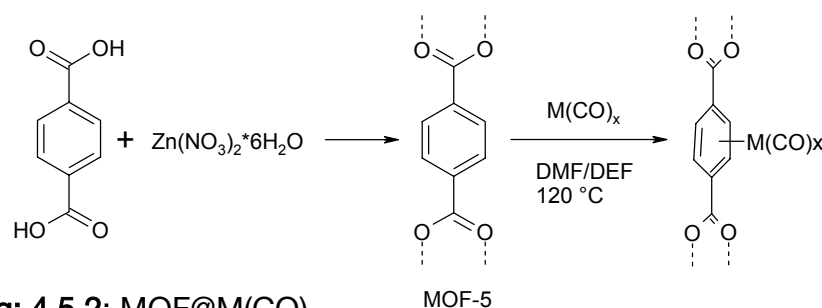


Abbildung: 4.5.2: MOF@M(CO)_x

Auf dem klassischen Wege dargestellte MOF-5-Proben wurden durch Reaktion mit Metallcarbonylen unter inerten Solvothermalbedingungen zu den gewünschten MOF-5@M(CO)_x umgesetzt. Die Anwesenheit der Metallcarbonylspezies konnte mittels verschiedener Analysemethoden bestätigt werden. Zunächst ist eindeutig die charakteristische Carbonylschwingung in den IR-Spektren zu erkennen. In diesen sind zwei Peaks um 1990 cm⁻¹ und 1929 cm⁻¹ sichtbar. Weiterhin ist die Anwesenheit der Metallkomponente sowohl makroskopisch durch die Farbänderung als auch durch EDX-Messungen zu detektieren. So sind etwa die MOF-5@Co(CO)₄-Proben rosa bis intensiv violett gefärbt, während die eisenfunktionalisierten Proben einen Gelb- bis Orangestich aufweisen und die des Chroms rötlich sind. Die MOF-5@M(CO)_x von Molybdän weisen hingegen keine merkliche Farbänderung zu MOF-5 auf.

Es konnte in diesem ersten Schritt die Möglichkeit der nachträglichen MOF-Funktionalisierung bewiesen werden. Long et. al. haben die

Chrommodifikation erfolgreich mit Stickstoff und molekularem Wasserstoff umsetzen können. Dies bestätigt die Option, die CO-Liganden analog zu molekularen Carbonyl-Metall-Komplexen substituieren zu können. Im Fall der MOF-5@M(CO)_x könnte also eine Art Synergieeffekt zwischen Porensegmentierung einerseits und Ligandenaustausch andererseits erzielt werden.

Der soeben diskutierte Ansatz der Porensegmentierung läuft über einen postsynthetischen Funktionalisierungsschritt ab. Die Methode ist in der Literatur noch relativ unbekannt. Ein anderer, weitaus üblicherer Weg, zum Erhalt funktionalisierter Netzwerke ist die Verwendung von Linkern, die an sich schon funktionelle Gruppen tragen. Hier ist vor allem die Klasse der substituierten Terephthalsäuren, aber auch aliphatischer Dicarbonsäuren zu nennen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls ein kleineres Screening von solchen sowohl aliphatischen, als auch aromatischen modifizierten Dicarbonsäuren unter Verwendung unterschiedlicher Konnektorspezies (Tabelle 4.0) durchgeführt.

Tabelle 4.0: MOFs mit aliphatischen und aromatischen funktionalisierten Dicarbonsäuren und unterschiedlichen Konnektormetallen

Art des Linkers	Linker	MOFs mit folgenden Konnektorspezies
aliphatisch	Malonsäure	Co, Zn
	Weinsäure	Co, Zn
	Äpfelsäure	Co, Zn
	Glutarsäure	Co, Zn
	Phenylmalonsäure	Co, Zn, Ni, Cu
aromatische	BDC	Co, Zn, Cu, Fe
	2,5-Dimethyl-BDC	Co, Zn, Ni
	2,5-Dihydroxy-BDC	Co, Zn, Cu, Cd, Ni
	2-Amino-BDC	Co, Zn, Cu
	2-Brom-BDC	Co, Zn, Cu, Cd, Ni
	Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure	Co, Zn, Cu, Ni
	5-Hydroxyisophthalsäure	Zn
	Hydrochinon-O,O'-diessigsäure	Zn
	Thiophen-2,5-dicarbonsäure	Co, Zn, Cu
	1,1'-Ferrocendicarbonsäure	Co, Zn, Cu

Die Segmentierungseffekte mit den verwendeten funktionalisierten Linkern sind nur sehr begrenzt, da es sich meist um nicht allzu voluminöse Substituenten handelt, die nicht weit in die Poren hineinreichen. Die in Tabelle 4.0 vorgestellten Dicarbonsäuren belegen eindrucksvoll die Möglichkeit, Linker- und Konnektorkomponenten beliebig auszutauschen und so neue MOFs zu designen. Hierbei müssen aber gewisse Grundsätze berücksichtigt werden, wie eingangs im Theorieteil (Kapitel 2) erläutert, da sonst keine Vorhersagbarkeit der resultierenden MOF-Strukturen mehr gewährleistet werden kann. Die funktionalisierten MOFs sind vom Standpunkt der Segmentierung nicht so sehr von Interesse. Es bietet sich jedoch die Möglichkeit, die MOFs in einem anschließenden Prozessschritt mit katalytisch- oder sensorisch aktiven Komponenten nachzubehandeln. Da dies nicht Kern der Arbeit war, sei dies nur am Rande bemerkt. Analytische Daten zu den betreffenden MOFs sind im experimentellen Teil dargestellt und für tiefere detailbezogene Informationen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.

Durch die Funktionalisierung an der aromatischen Einheit der Terephthalsäure wurde die Frage aufgeworfen, ob es ebenso möglich ist, Variationen in der Carbonsäureeinheit vorzunehmen. Diese Überlegung hatte zusätzlich den Hintergrund, die relativ instabilen Zink-Sauerstoffbindungen durch stabilere zu substituieren. Als neue Benzoldisäuren wurde 1,4-Benzoldiboronsäure und Dirhoterephthalsäure ausgewählt. Der unter Solvothermalbedingungen erhaltene Bor-MOF zeichnet sich durch ähnliche bis eher verschlechterte thermische und chemische Stabilität aus, verglichen mit MOF-5.

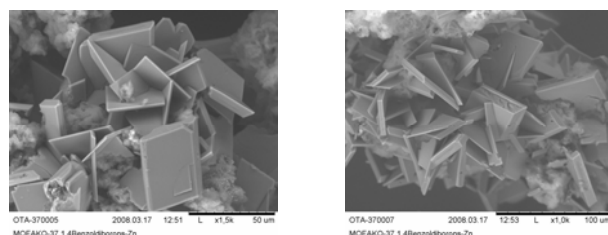


Abbildung 4.5.3: REM-Aufnahmen des Bor-Zink-MOFs

Da keine Verbesserung der Stabilität nachgewiesen werden konnte, wurde dieser neue MOF nicht weiter untersucht.

Die Dithioterephthalsäure wurde sowohl in Solvothermal- als auch in Mikrowellensynthesen verwendet. Die Handhabung der Verbindung an sich ist allerdings ungleich schwieriger verglichen mit der der Terephthalsäure und deren Boranalogon, da sie sich durch eine äußerst schlechte Löslichkeit in allen für MOF-Synthesen üblichen Lösungsmitteln auszeichnet und es für eine reproduzierbare Darstellung von unablässiger Bedeutung ist, dass alle Reaktionspartner vollständig gelöst vorliegen. Es konnten erfolgreich bis dato unbekannte Dithioterephthalsäure-Zink-MOFs mit der Dithio-BDC erhalten werden. Auch die gewünschte Verbesserung der Stabilität wurde erzielt. Die thermische Stabilität liegt laut TGA-Untersuchung ebenso wie bei der Vergleichssubstanz um die 450 °C. Das chemische Verhalten, also die Labilität gegenüber verdünnten Säuren, ist merklich verbessert. Der Dithio-Zink-MOF hält über längere Zeit (einige Stunden bis Tage) der Exposition verdünnter Salzsäure stand (optische Kontrolle). Bei Kontakt mit konzentrierten Säuren ist jedoch die übliche Trübung und milchige Farbe der MOF-Kristallite schon nach wenigen Minuten zu erkennen, an die sich die völlige Zersetzung des Gitters anschließt. Makroskopisch betrachtet scheinen diese schwefelhaltigen Verwandten des MOF-5 analog zu diesem aufgebaut zu sein, da sie auch in Form von Würfeln vorliegen (Abbildung 4.5.4).

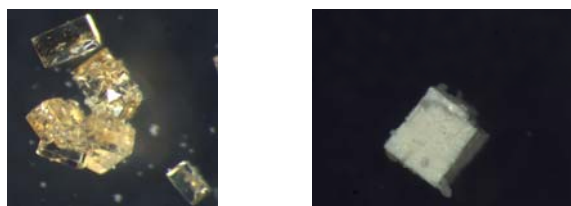


Abbildung 4.5.4: Mikroskopische Aufnahmen des Dithio-BDC-Zink-MOFs

Die leichte gelbe Färbung rührt wahrscheinlich von dem Schwefelgehalt her. Untersucht man die MOFs mittels rasterelektronenmikroskopischer Methoden zeigt sich ein ganz anderes Bild. In vielen Proben konnten neben den Würfeln auch plättchenartige Strukturen und sandrosenartige Kristallite

beobachtet werden. Dies legt den Schluss nahe, dass auch bei diesem neuen MOF-System mehrere Kristallstrukturen existieren.

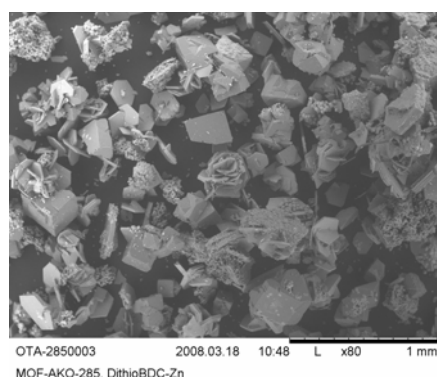


Abbildung 4.5.5: REM-Aufnahme des Dithioterephthalsäure-Zink-MOFs

Fazit ist, dass durch den Austausch der Terephthalsäure gegen die Dithioterephthalsäure zwar das Ziel der Stabilitätssteigerung erreicht werden konnte, jedoch das MOF-typische Problem, dass mehrere Kristallstrukturen nebeneinander existieren können.

In einem weiteren Schritt wurde nun versucht „multi-Linker-MOFs“ herzustellen, also MOFs, die aus mehr als einer Linkerkomponente aufgebaut sind. Als Linker wurden Terephthalsäure und Dithioterephthalsäure eingesetzt, mit dem Ziel, ein MOF-5-Gitter mit einigen Schwefelatomen zu erzeugen. Die Synthese wurde hierbei identisch zu der üblichen Solvothermalsynthese durchgeführt. Erstaunlicherweise wurde aber ein MOF erhalten, der laut EDX- und EA-Analysen keinerlei Schwefel enthielt. Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen konnten diese ersten Ergebnisse bestätigen. Die Anwesenheit von Dithioterephthalsäure in einer standardisierten MOF-5 Synthese bewirkt die Bildung eines neuen Terephthalsäure-Zink-MOFs, der von MOF-5 in der Zusammensetzung $Zn_4O(BDC)_3$ verschieden ist. Die Summenformel dieses neuen MOFs setzt sich zu $Zn_3C_{25}H_{12}O_{14}$ zusammen. Die Struktur besteht aus asymmetrischen trinuklearen Zinkclustereinheiten, die sich zu einer Schichtstruktur anordnen. Dies ist ein erneuter Beweis für die Sensibilität von MOF-Systemen auf die Reaktionsbedingungen und umgebenden Einflüsse. Durch den Zusatz von Additiven, wie in diesem Fall der Dithioterephthalsäure, können mit eigentlich

bekannt und als verstanden geglaubten Systemen völlig neue Strukturen erzeugt werden.

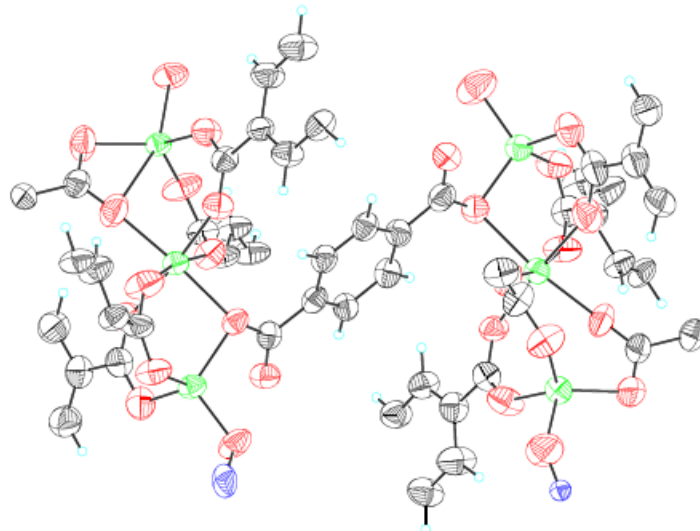


Abbildung 4.5.6: Asymmetrischer Grundbaustein des Terephthalsäure-Zink-MOFs.

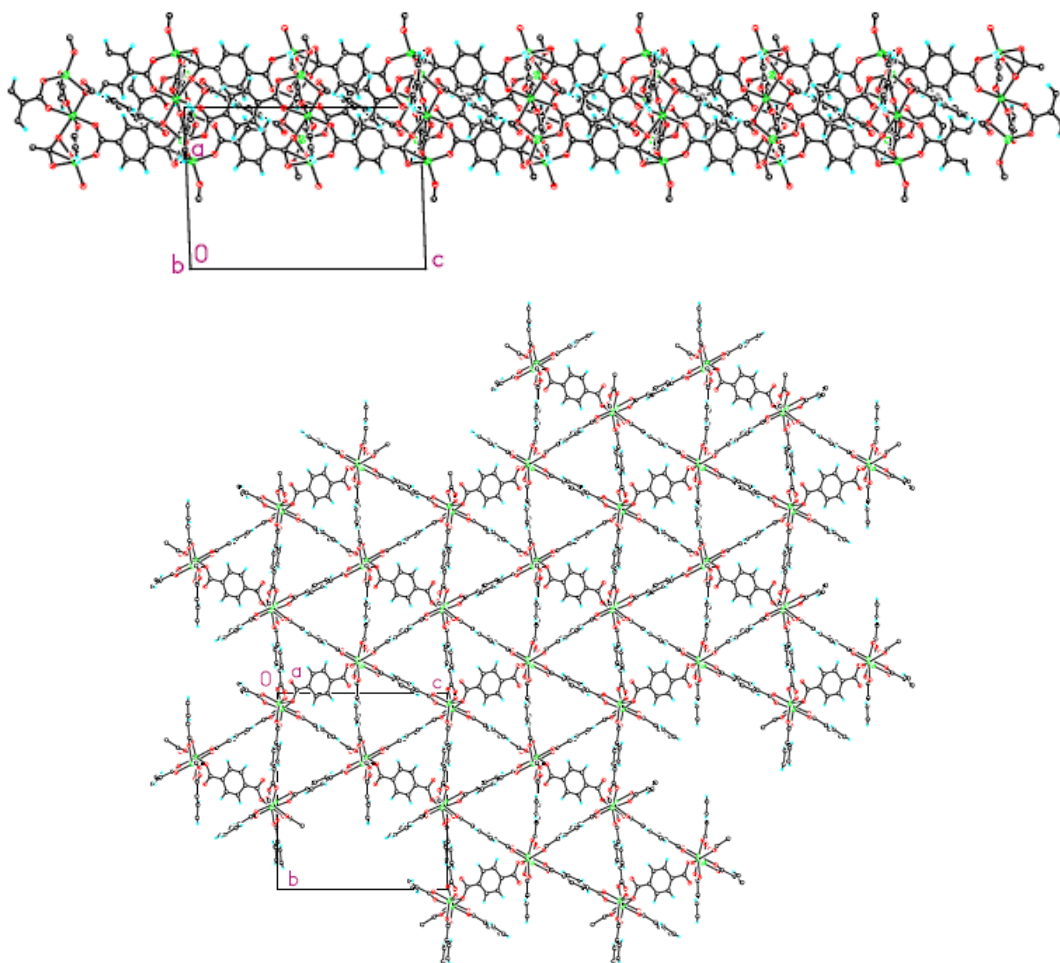


Abbildung 4.5.7: Segment der Schichtstruktur bei Sicht entlang b (oben), Sicht entlang der a-Achse (unten).

In diesem Abschnitt wurden die ersten Ansätze, die sich zur Poresegmentierung eignen, vorgestellt und anhand von Beispielen mit MOF-5 und dessen Derivaten erläutert. Die Funktionalisierung der aromatischen Einheiten der Terephthalsäure mit kurzen Substituenten scheint für die nachträgliche Generierung katalytisch aktiver Gruppen interessant zu sein. Für die Segmentierung der Porengeometrie eignen sie sich jedoch nur in begrenztem Umfang. Die postsynthetische Komplexierung der Aromaten in MOF-5 mit Metallcarbonylverbindungen ist nicht nur aus Sicht der Segmentierungsvorhaben interessant. Die Möglichkeit, weitere Ligandenaustauschreaktionen an den neuen Metallzentren durchzuführen könnte synergetische Effekte auf die Speicherkapazitäten der MOFs sowie auf die katalytische Aktivität der Strukturen ausbilden.

Weiterhin wurden neben den vielen vielversprechenden Eigenschaften dieser neuen Materialklasse auch deren Problematiken verdeutlicht: die Stabilität, die Reproduzierbarkeit und die Koexistenz mehrerer Kristallsysteme. Unter Kenntnis dieser Überlegungen und experimentellen Befunde wurde das MOF-5-System weiterentwickelt, optimiert und zu einer vielversprechenden neuen MOF-Familie ausgebaut, die in den Kapiteln 4.2 und 4.3 dargelegt werden wird.

4.2 Cyclophan-MOF (Porensegmentierung Phase II)

In Kapitel 4.1 wurde die gezielte Porensegmentierung über ein postsynthetisches Verfahren am Beispiel von MOF-5 und Sandwichkomplexen diskutiert. Hier soll nun eine in situ Variante der Segmentierung von MOF-Poren vorgestellt werden. Grundlegend für dieses Verfahren ist die Verwendung voluminöser Linker. Die Terephthalsäure kann z.B. mit sterisch anspruchsvollen Substituenten versehen werden, die in die Pore hineinreichen und so eine gezielte Variation der Geometrie bewirken. Das Cyclophansystem erscheint hierfür als äußerst geeignet und weist gleichzeitig einen weiteren interessanten Strukturaspekt auf: die Chiralität. Wie schon in Kapitel 2.4.2 beschrieben, ist eine wichtige Funktionalisierung der MOF-Struktur die Generierung einer chiralen Einheit in der Netzwerkstruktur. Es bietet sich hierbei an, einen Linker zu verwenden, der schon an sich ein Chiralitätszentrum enthält. Eine gut geeignete Verbindungsklasse sind die 2,2'-Binaphthylsysteme, die eine axiale Chiralität aufweisen.

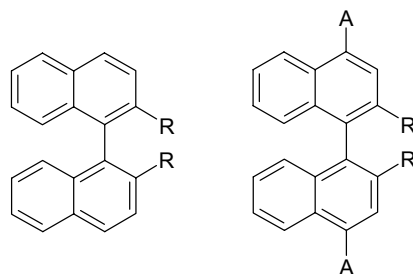


Abbildung 4.6: 2,2'-Binaphthyl (links) und in 1,1'-Position substituiertes Analogon (rechts)

Durch die Einführung funktioneller Gruppen wie Carbonsäuren oder Stickstoffatome (z.B. Pyridylgruppen) kann ein für MOF-Synthesen geeigneter Linker generiert werden. Weiterhin erhält man homochirale MOFs, die noch freie, für katalytische Reaktionen prädestinierte aktive Zentren in der 2- und 2'-Position aufweisen.^[111,112,117]

Durch das [2.2]Paracyclophansystem können also zwei Eigenschaften miteinander kombiniert werden: die Segmentierung und die Chiralität. MOFs, die einen solchen Linker enthalten, könnten zum einen verbesserte

Eigenschaften im Bezug auf die Speicherfähigkeit von Gasen und kleinen Molekülen aufweisen, andererseits könnten sich interessante Anwendungsmöglichkeiten aufgrund der Chiralität des Gerüsts ergeben. Auch dieses Linkersystem muss, um es in der MOF-Synthese einsetzen zu können, funktionalisiert und somit aktiviert werden.

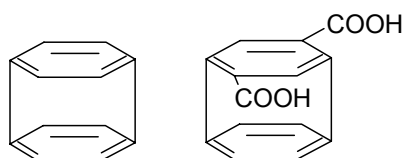


Abbildung 4.7: Cylophansystem und funktionalisiertes System

Zunächst soll nun näher auf die Synthese dieser neuartigen Linker eingegangen werden. Bei der anfangs verwendeten Syntheseroute wird von 1,4-Dibrom-p-xylol als Edukt ausgegangen. Durch Umsetzung mit n-BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließender Zugabe von CO_2 in Form von Trockeneis oder auch als Gas kann 2,5-Dimethylterephthalsäure als Produkt in 40% Ausbeute erhalten werden.^[265,266] Die Ausbeute konnte um nahezu 100% erhöht werden, verglichen mit den Vorarbeiten auf diesem Gebiet, die in unserer Arbeitsgruppe bisher erzielt worden waren. Im folgenden Reaktionsschritt wird die Dicarbonsäure in Ethanol und einer katalytischen Menge Schwefelsäure unter den üblichen Reaktionsbedingungen fast vollständig zu 2,5-Dimethylterephthalsäuredimethylester verestert.^[267] Dies hat die Funktion, die Säuregruppen für die anschließenden Reaktionen zu schützen. Die für den vorgesehenen Ringschluss notwendigen funktionellen Gruppen werden durch Dibromierung des Esters erhalten.^[268] Die eigentliche Reaktion des 2,5-Bisbrommethylterephthalsäurediethylester mit 1,4-Bis(mercapto)benzol^[269-271] zum Dithia[3.3]cyclophan wird unter Anwendung des Verdünnungsprinzips nach Vögtle durchgeführt, wobei die Reaktionszeiten je nach Ansatzgröße zwischen 5 und 10 Tagen liegen. Hier konnten annähernd literaturbeschriebene Ausbeuten von ca. 60% erhalten werden.^[272-275] Es folgen noch die Entschwefelung des Dithia[3.3]cyclophans mittels Triethylphosphit zu [2.2]Cyclophan und die Entschützung der Carbonsäuregruppen. Wichtig ist zu beachten, dass das Produkt als Gemisch zweier Enantiomere vorliegt, da

die Rotation des substituierten Benzolringes aufgrund des großen sterischen Anspruches der Substituenten um die para-Phenylen-Achse nicht mehr gewährleistet werden kann. Die Gesamtausbeute über sechs Synthesestufen betrug nur 4%.

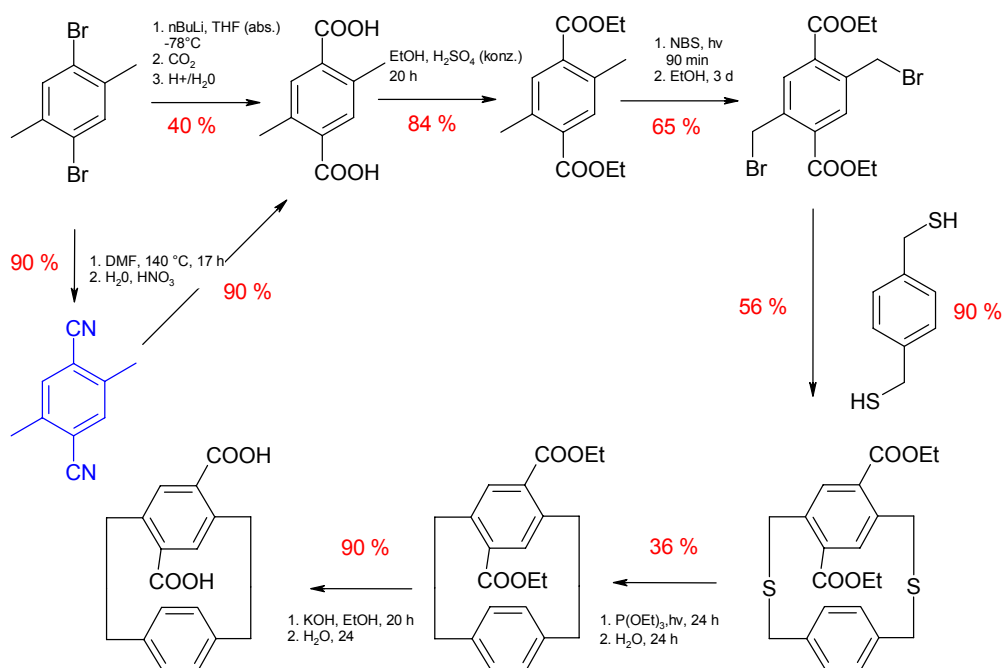


Abbildung 4.8: Synthese der [2.2]Cyclophandicarbonsäure (CDC)

Der erste Reaktionsschritt von der Dibromokomponente zur 1,4-Dimethylterephthalsäure erweist sich mit nur 40% Ausbeute als sehr ineffektiv. Die Idee, den Schritt durch eine Cyanierung zu umgehen, erwies sich in Anbetracht der dort erzielten Ausbeuten als sehr sinnvoll. 2,5-Dibromparaxylol wird 24h in DMF mit Cupfercyanid unter Rückfluss erhitzt, um 2,5-Dicyanoparaxylol als Produkt in 90% Ausbeute zu erhalten. Dies kann nun entweder zur 2,5-Dimethylterephthalsäure, oder aber zu 1,4-Bisbrommethyl-2,5-dicyanobenzol umgesetzt werden. Die Synthese wird dann analog zu der in Abbildung 4.8 gezeigten fortgesetzt, nur dass man am Ende als Linkerfunktion zwei Cyanogruppen anstelle von Carbonsäuren erhält.

Der Einsatz chiraler MOFs in der asymmetrischen Katalyse ist heute im Labormaßstab bereits üblich, jedoch noch nicht von industriellem Interesse. Weiterhin sind Anwendungen als Medien in der chiralen Separation von

Substanzen möglich. Das Cyclophan-System als solches hat noch eine weitere herausragende Eigenschaft, nämlich jene segmentierte Poren in dem MOF-Gitter zu erzeugen, durch die die Absorptionseigenschaften des Materials verbessert oder verändert werden können.

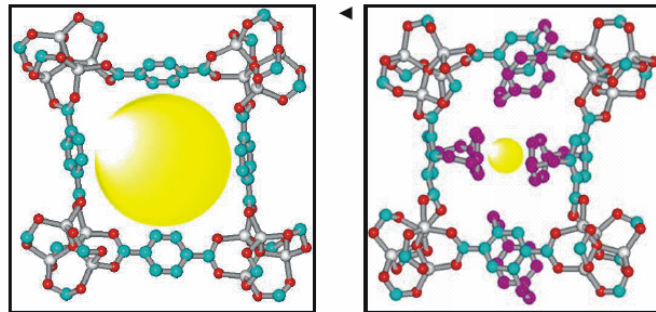


Abbildung 4.9: MOF-5 Pore im Vergleich zur segmentierten C-MOF-Pore

An der schematischen Darstellung des Cyclophan-MOFs (C-MOF) ist eindeutig die Bildung von Kavitäten oder Taschen in der Pore des Gitters zu erkennen. Dadurch werden auch wesentlich die inneren Oberflächen (und die BET-Werte) beeinflusst. So sind die für MOF-5 typischen Werte von 2500 bis ca. 3000 m²/g auf Werte von bis zu 85 m²/g reduziert. Es wäre aber voreilig, nun Rückschlüsse auf die Speicherkapazitäten von Gasen in dieser neuen Struktur zu ziehen. Im Falle des Cyclophanlinkers wird die Solvothermalsynthese angewendet. Als Lösungsmittel sind nur die Standardlösungsmittel Dimethylformamid und Diethylformamid und Zinknitrattetrahydrat als Konnektor eingesetzt. Die Reaktionszeiten betragen 18 bis 24 h bei 100 – 120 °C. Der entstehende C-MOF sieht makroskopisch leicht weiß gräulich aus mit würfeligen Kristalliten. Diese Beobachtungen konnten auch durch REM-Untersuchungen bestätigt werden (Abbildung 4.10).

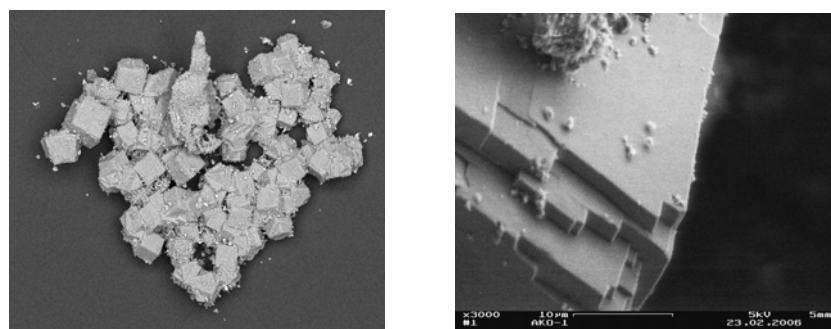


Abbildung 4.10: REM Aufnahme der Würfel-Kristalle des C-MOF und Ansicht einer Würfelfkante

Die kubische Struktur der Cyclophan-MOF-Kristalle legt ein analoges Gitter zu MOF-5 nahe. Ein weiteres Indiz dafür sind die PXRD-Diffraktogramme. In Abbildung 4.11 ist dieses kubische Gerüst für den C-MOF simuliert.

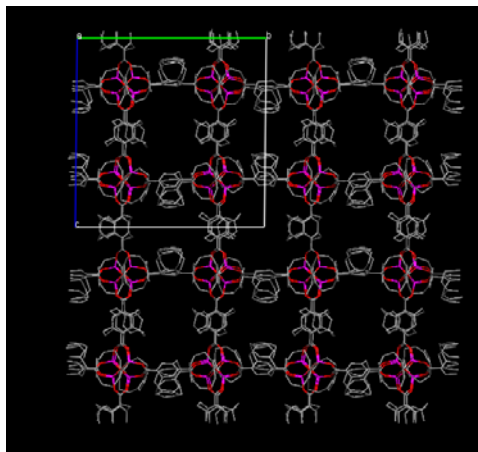


Abbildung 4.11: Simulierte Kristallstruktur des C-MOFs

Die aromatischen Anteile des Cyclophanlinkers können sich generell beliebig in eine der vier angrenzenden Kuben orientieren, so dass im Mittel 6 aromatische Flügel in eine Pore orientiert sind. Es treten jedoch starke Fehlordnungen im Gitter auf, so dass es nicht möglich war Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen durchzuführen.

Zusammenfassend kann über das C-MOF-System Folgendes gesagt werden: Die Cyclophandicarbonsäure ist generell als Linker in der MOF-Synthese einsetzbar. Es konnte eine neue MOF-Klasse erhalten werden, bei der die Segmentierung der Poren in situ über funktionalisierte Linker erfolgt. Die Inneren Oberflächen sinken im Vergleich zu MOF-5 drastisch aufgrund der voluminösen Reste des Linkers ab. Es konnte gezeigt werden, dass die übergeordnete kubische Struktur erhalten bleibt. Durch die Verwendung eines chiralen Linkers konnte ein chiraler MOF erzeugt werden. Nachteilig ist allerdings, dass der Linker zu viele Anordnungsmöglichkeiten im Kristallgitter besitzt und es so vermehrt zu Fehlordnungen kommen kann.

Ein Ansatz, die beschriebenen Problematiken der Anordnungsvielfalt und der Analyseschwierigkeiten zu beheben, ist die Erhöhung der Symmetrie. Die Weiterentwicklung des Cyclophanlinkers stellt das Triptycendicarbonsäuresystem (Kapitel 4.3) dar.

4.3 Triptycendicarbonsäure-MOFs (Porensegmentierung Phase III)

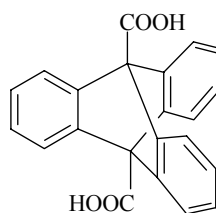


Abbildung 4.12: Triptycendicarbonsäure (TDA oder TDC)

Die Idee, ausgehend von der Terephthalsäure den aromatischen Anteil in der Linkerspezies zu erhöhen, lieferte zunächst den zuvor in Kapitel 4.2 beschriebenen Cyclophan-Linker. Eine Weiterentwicklung dieses Gedankens, aber auch völlig neue Aspekte, wie z.B. die Propellerstruktur des Linkers, führten zu der Triptycendicarbonsäure. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine bifunktionale Dicarbonsäure, bei der die funktionellen Einheiten linear (180°) zueinander ausgerichtet sind. In dieser Verbindung ist nochmals der aromatische Anteil erhöht, und zusätzlich die Symmetrieeigenschaften verbessert, verglichen mit der Cyclophan-Komponente. Auch hier wird wieder das Prinzip des segmentierten Porendesigns aufgegriffen. Durch die Ausweitung der aromatischen Bereiche wird zusätzliche Kontaktfläche für potentielle Gastmoleküle, die Wechselwirkungen mit dieser ausbilden können, geschaffen. Die drei aromatischen Ringe stehen propellerartig im 120° -Winkel um die Verbindungsachse der Carbonsäureeinheiten. Vielleicht ist es durch diese sandwichartige Anordnung möglich, die Adsorptionsenergien und Wechselwirkungsenergien mit dem aromatischen π -System des Wasserstoffs und anderen kleinen Molekülen zu optimieren. Dieser Sandwiching-Effekt könnte zur Ausbildung von V-förmigen Segmenten bestehend aus H_2 und zwei Benzoleinheiten führen, wie es zum Beispiel für Iod und Helium berichtet ist.^[276,277] Ausgehend von Anthracen kann die Triptycendicarbonsäure in einer fünfstufigen Synthese erhalten werden. Die Syntheseroute orientiert sich an dem Patent von B. H. Klanderma, J. W. H. Faber^[278] aus dem Jahre 1968, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit variiert, optimiert und auf neue funktionelle Reaktanden

ausgeweitet.^[279-281] Viele der Reaktionsschritte besitzen das Potential, auch in größeren Ansätzen und automatisiert durchgeführt zu werden. Innerhalb kurzer Zeit ist es so möglich, 20 –30 g der Zielverbindung rein darzustellen.

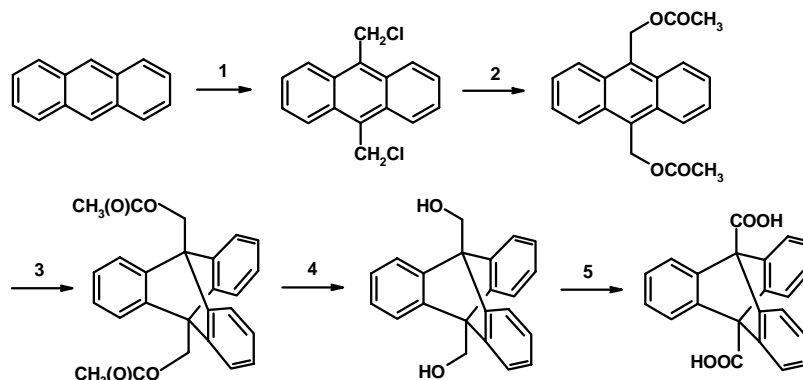


Abbildung 4.13: Synthese der Triptycendicarbonsäure

Im ersten Reaktionsschritt, einer Chlormethylierung, wird Anthracen in Dioxan mit Paraformaldehyd in Anwesenheit von konzentrierter HCl und Chlorwasserstoffgas in 60%iger Ausbeute zu 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen umgesetzt. Dieses wird mit Eisessig und Natriumacetat in einer nukleophilen Substitution verestert. Als Produkt wird mit einer Ausbeute von 90% 9,10-Anthracendimethanoldiacetat erhalten. Um die dritte aromatische Einheit einzuführen, wird Anthranilsäure verwendet. Dieser Reaktionsstufe liegt ein Arinmechanismus zu Grunde. Im Anschluss werden durch basische Esterspaltung zwei Hydroxylgruppen erhalten. Die Alkoholfunktionalitäten werden nun durch Chrom(VI)oxid zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert. Obwohl die Ausbeuten in 4 von 5 Stufen über 80% liegen, ist die Gesamtausbeute über alle Reaktionsstufen zwischen 30% und 40% und kann weiter optimiert werden. Die erhaltene Triptycendicarbonsäure wird sodann auf ihre Eigenschaften und ihre Güte als Linker untersucht.

4.3.1 Zink-TDC-MOFs

Die MOFs mit Triptycendicarbonsäure als Linker konnten erfolgreich durch drei der in Kapitel 3 vorgestellten Syntheserouten (Solvothermal-, Mikrowellen- und Raumtemperatursynthese) dargestellt werden. Als Zinkkomponente wurden Nitrate mit unterschiedlichem Wassergehalt wie $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Als Lösungsmittel sind generell Dialkylformamide wie DMF, DEF und DBF eingesetzt worden. Anhand von IR-Spektroskopie kann belegt werden, dass die Triptycendicarbonsäure (H_2TDC) vollständig in das korrespondierende Dicarboxylat überführt worden ist. Dies ist der erste Beleg, dass sich tatsächlich MOFs gebildet haben. Die $\text{C}=\text{O}$ Streckschwingung der freien Carbonsäure tritt bei 1705 cm^{-1} auf. In den gebildeten MOF-Kristallen hat eine Verschiebung hin zu niedrigeren Wellenzahlen (1640 cm^{-1}) stattgefunden. Weiterhin ist die OH-Schwingung, die bei der Carbonsäure zwischen 2500 und 3000 cm^{-1} lokalisiert ist, im Spektrum der MOFs verschwunden. In diesen sind je nach Präparation und Aufarbeitung der einzelnen MOF-Proben neue Banden im Bereich von $2875 - 2990\text{ cm}^{-1}$ hinzugekommen, die den verwendeten Dialkylformamiden zugeordnet werden können.

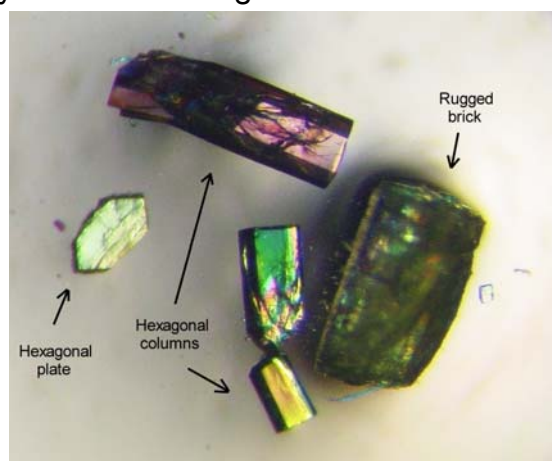


Abbildung 4.14: Kristallformen der TDC-Zink-MOFs

Unter den Standard-Solvothermalbedingungen ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h DEF) werden polykristalline Produktgemische erhalten, wie sie in Abbildung 4.14 dargestellt sind. Es können makroskopisch drei unterschiedliche Kristallmorphologien und Kristallgrößen beobachtet werden: Plättchen,

hexagonale Säulen und unregelmäßige Klötze. Generell wird hier schon eine starke Abhängigkeit der erhaltenen MOFs von der Wahl der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Zeit und Lösungsmittel deutlich. Von entscheidender Bedeutung ist aber auch die Konzentration der einzelnen Komponenten sowie deren Verhältnis zueinander. Durch Anpassung und Variation der Reaktionsbedingungen ist es möglich, die Produktverteilung zu beeinflussen und sogar reine, nur eine Kristallsorte enthaltene Chargen zu erhalten. Sowohl mit lichtmikroskopischen als auch mit REM-Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass die Plättchen polygonale Formen wie tetragonale, hexagonale oder octagonale aufweisen können. Bei den als unregelmäßige Klötze bezeichneten Kristalliten handelt es sich um verwachsene Säulen, Blöcke oder Keile, die von Mikroplättchen vollkommen überzogen sind.

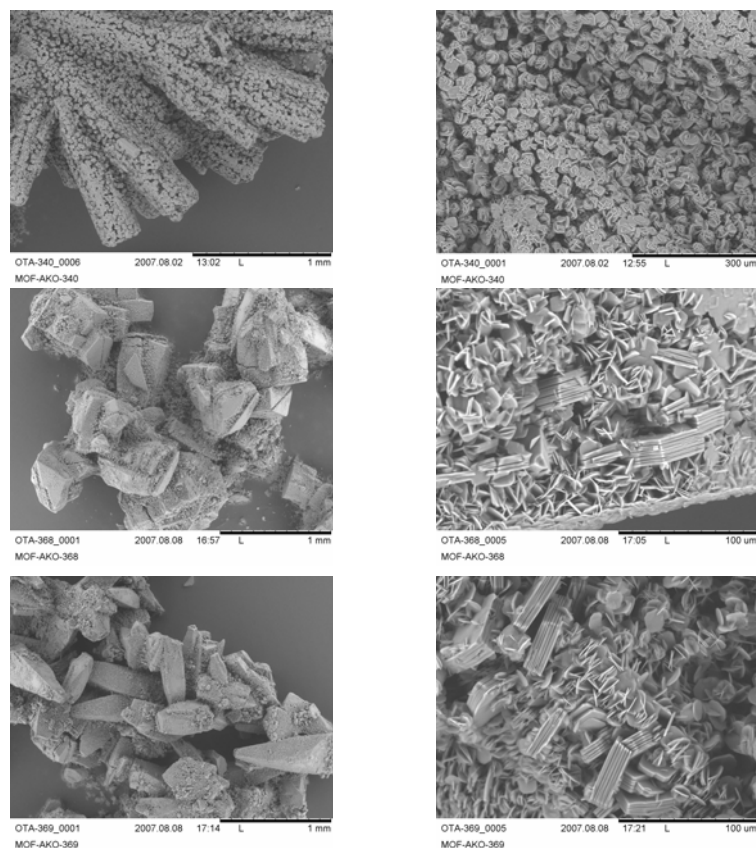


Abbildung 4.15: Kristalle des TDC-MOF-1(as-synthesized), REM-Aufnahmen: Proben 1 (oben), 2 (Mitte) und 3 (unten). Alle drei Proben wurden bei 110 °C hergestellt. Das Verhältnis von $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ zu TDC ist bei Proben 1 und 3 – 3:1, bei Probe 2 – 1:1. Die Konzentration von TDC ist in allen Ansätzen identisch.

Ebenso wurden ideale hexagonale Säulen und verwandte Kristallformen in anderen Ansätzen erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse (SXR) der hexagonalen Plättchen (Abbildung 4.15) ergab eine zweidimensionale MOF-Struktur, die im Weiteren als TDC-MOF-1 bezeichnet werden wird und die allgemeine Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{TDC})(\text{DEF})]$ aufweist. Dieses 2D Koordinationspolymer setzt sich aus leicht verzogenen paddle-wheel-SBUs (Abbildung 4.16 a, b) zusammen mit einem Abstand von 2.93 \AA zwischen den beiden Zinkatomen der Clustereinheit. Dieser Wert stimmt gut mit den jeweiligen überein, die in der Literatur für Zink-paddle-wheel-Cluster, die von vier Carboxylateinheiten im syn-syn-Modus verbrückt sind, beschrieben werden.^[282] Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Das planare tetragonale Strukturfragment, welches durch die vier Punkte ABCD aufgespannt wird, enthält vier Di-Zink-paddle-wheel-Einheiten, die wiederum durch vier TDCs zu $\{(\text{Zn}_2)_4(\mu\text{-TDC})_4\}$ verknüpft werden (Abbildung 4.16 c). Diese formen planare 44-klippbare Schichten parallel zu der ab-Ebene des Kristallgitters. Die Struktureinheit hat die Geometrie eines Rhombus, die aus dem engen Kontakt benachbarter Triptycendicarboxylat-Einheiten mit einem Annäherungswinkel von 84.2° an den A- und C-Eckpunkten resultiert. Solch eine Abweichung von der regulären quadratisch planaren Geometrie der $\{(\text{Zn}_2)_4(\mu\text{-TDC})_4\}$ -Schichten führt eventuell zu der Zunahme der Wechselwirkungsenergie der CH- π und π - π -Interaktionen zweier dreiflügliger TDC-Paare an den A-C-Ecken, da diese den geringsten C-C-Abstand mit 3.37 \AA aufweisen. Es konnte aber keine spezifische Wechselwirkung der einzelnen 2D-Schichten untereinander in dem Kristallgitter detektiert werden. Die Schichten scheinen sich einerseits allein aufgrund von van-der-Waals-Kräften der DEF-Rückstände zweier benachbarter 2D-Schichten anzuordnen. Andererseits führen die Wechselwirkungen der DEF-„Schwänze“ einer Schicht mit den V-förmigen Kavitäten der TDC-Einheiten der nächsten Schicht (Abbildung: 4.16 d) zur resultierenden Anordnung der Schichten zueinander. Die Abstände der besprochenen Segmente liegen im Bereich von 3.4 - 3.8 \AA . Weiterhin ist eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Methylgruppen der

DEF-Moleküle einer Schicht und den Carboxylatgruppen der nächstgelegenen mit einem Abstand von 2.5 – 2.8 Å denkbar.

Wie zuvor erwähnt, handelt es sich bei den beschriebenen Plättchen nicht um die einzige Kristallsorte, die unter Solvothermalbedingungen bei 110 - 120 °C in DEF innerhalb von 10 - 24 h gebildet wird. Durch notwendige Analysen (PXRD, SEM) dieser und weiterer MOF-Proben konnte die Existenz mehrerer Kristallmorphologien bestätigt werden. Ihr Verhältnis zueinander kann, wie bereits erwähnt, durch die Variation der Reaktionsparameter gezielt gesteuert werden. Es kann aber auch durch Aufarbeitungs- und Trocknungsprozesse zu Unterschieden in einzelnen Chargen kommen.

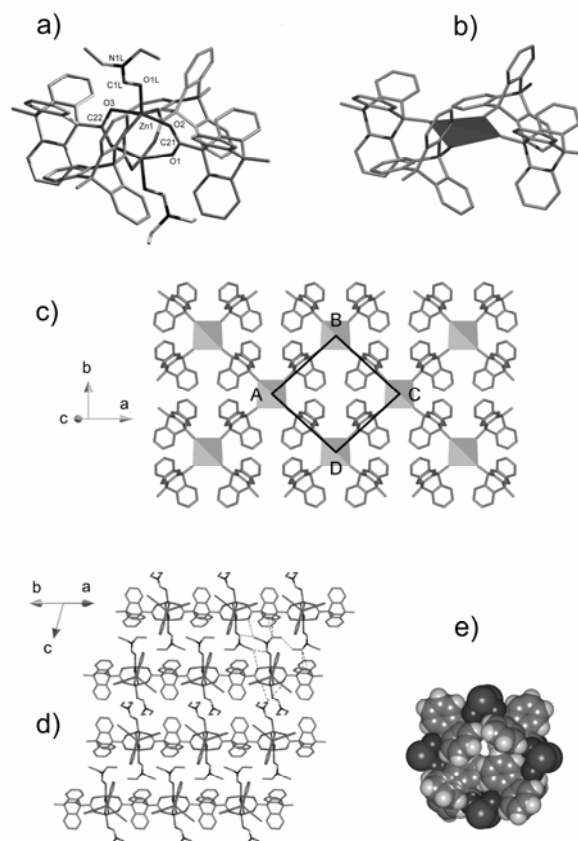


Abbildung 4.16: Struktursegmente des TDC-MOF-1 (zur Vereinfachung sind Wasserstoffatome teilweise entfernt worden): (a) vierblättrige binukleare Zink-paddle-wheel-CU, (b) und deren schematische Darstellung durch ein verzogenes Rechteck; (c) Aufsicht auf die 2D ab-Schicht der verbrückten paddle-wheel Einheiten; (d) Packung/ Schichtung der 2-D Schichten entlang der [1 1 0] Ebene betrachtet, (e) raumfüllende Repräsentation des rhombischen Strukturelementes ABCD in (c) angedeutet, welches die dichte Packung der TDC-Einheiten innerhalb der 2D-Schicht verdeutlicht.

Die Pulver-XRD Diffraktogramme der einzelnen Materialien verändern sich mit dem Gehalt an Lösungsmittelmolekülen, also dem Trocknungsgrad des Materials.

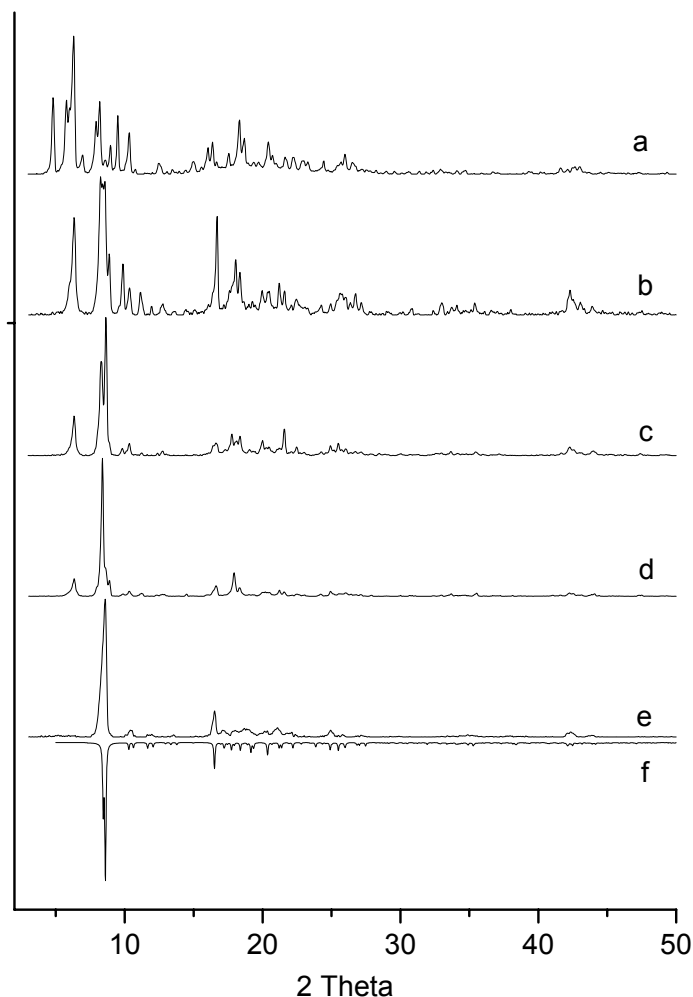


Abbildung 4.17: (a-d) PXRD-Diffraktogramm von as-synthesized TDC-MOF-1, (e) im Vakuum getrocknete Probe, (f) aus den Kristalldaten simuliertes Diffraktogramm

In Abbildung 4.17 ist das aus den Kristalldaten berechnete Diffraktogramm (f) zur besseren Vergleichbarkeit invers zu dem von (e) aufgetragen worden. Die Diffraktogramme (a), (b), und (c) entsprechen den Proben 1, 2 und 3 aus der Abbildung 4.17. Letztendlich können die as-synthesized Produkte durch Trocknung bei erhöhter Temperatur (80 – 120 °C) im Vakuum in den MOF des Typs TDC-MOF-1 überführt werden und die erhaltenen Diffraktogramme (e) stimmen sehr gut mit dem berechneten (f) überein. Eine nach Trocknung zu beobachtende Verbreiterung der experimentellen Reflexionspeaks spricht

für die Abnahme des Kristallinitätsgrades der Probe durch den Trocknungsprozess (Abb. 4.17). Die makroskopische Form der Kristalle hingegen bleibt von der Trocknung unbeeinflusst. Allerdings sind Rissbildungen, Aufblätterungen und gelegentlich das Auftreten von kleinsten Absplitterungen in den REM-Bildern zu beobachten. Es konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, woher genau diese Phänomene stammen. Es gibt zwei mögliche Deutungen. Zum einen können die Risse während des Evakuierungsprozesses (10 bis 40 Pa) auftreten, bei dem die Gastmoleküle schnell aus dem Kristallgitter gerissen werden. Zum anderen ist es aber durchaus plausibel, dass diese Defekte bereits während des eigentlichen Kristallwachstums entstehen.

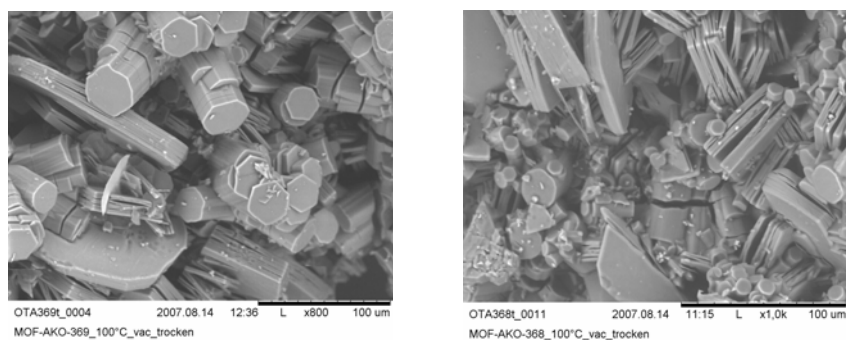
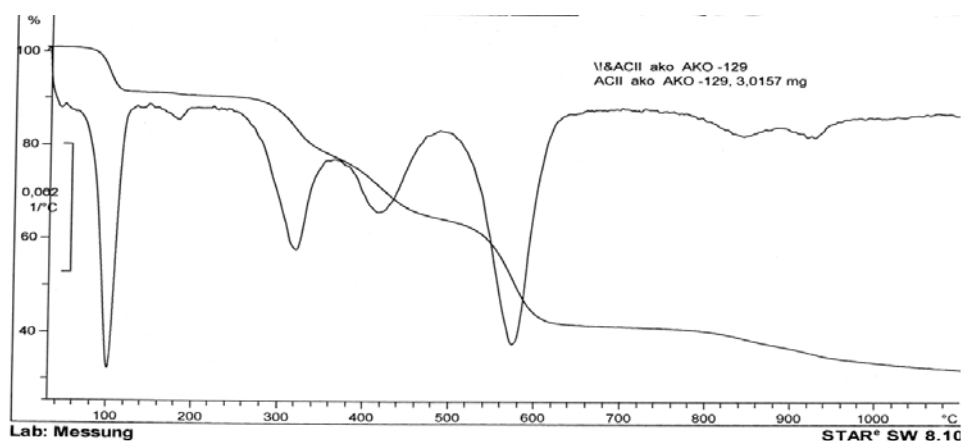
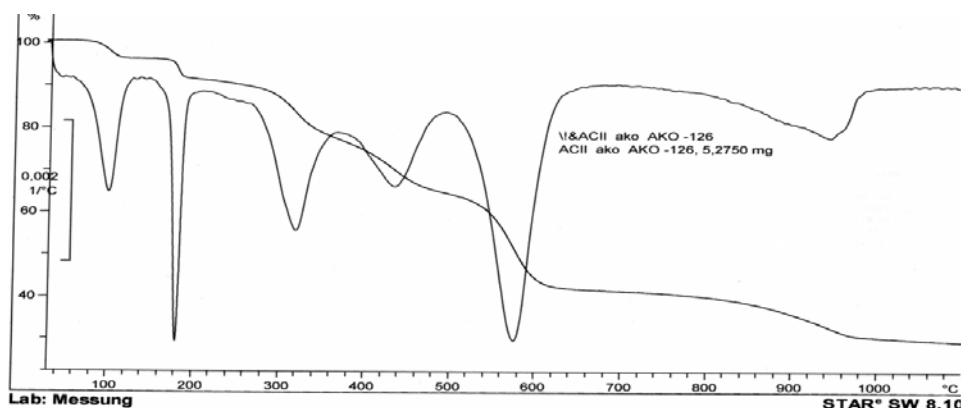


Abbildung 4.18: REM-Bilder der getrockneten Probe 2 (rechts) und 3 (links), die das Aufplatzen und Rissbildung zeigen

Die Elementaranalysen von getrockneten Bulk-Proben stimmen gut mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{TDC})(\text{DEF})]$ überein. Es kann mit Sicherheit gesagt werden, dass die Hauptphase der Proben aus ausgedehnten stabilen 2D-Schichten $[\text{Zn}(\text{TDC})(\text{DEF})]$ aufgebaut ist, die voneinander durch auf unterschiedliche Art eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle getrennt werden. Die unterschiedlichen Abstände und Versetzungen der einzelnen Schichten sind in den unterschiedlichen Phasentypen begründet. Aus diesen kann durch einfaches Entfernen der LM-Moleküle der TDC-MOF-1 erhalten werden. Das Auftreten von Strukturen, die auf trinuklearen Zink-Einheiten beruhen, sollte bei Proben, die über einen längeren Zeitraum in den TDC-MOF-1 transformiert werden, zusätzlich in Erwägung gezogen werden. Ähnliche Prozesse sind bei

Selbstorganisationsprozessen der Terephthalsäure mit Zink beobachtet worden.^[282,283] Diese Aussagen werden zusätzlich durch thermogravimetrische Analyse gestützt. Obwohl keine Lösungsmittelmoleküle auf definierten kristallographischen Positionen des TDC-MOF-1 zu finden sind, sprechen die TGA-Daten von luftgetrocknetem Bulkmaterial für die Präsenz von bis zu 10% nicht koordinierten Wasser- und DEF-Molekülen in unterschiedlichen Verhältnissen je nach untersuchter Charge. Dies könnte auch eine Erklärung für die schlechte Reproduzierbarkeit und die Variationen in den Elementaranalysen der as-synthesized-Produkte sein. Der Verlust der zusätzlichen Gastmoleküle wird durch zwei scharfe Stufen in den TGA-Kurven zwischen 90 und 110 °C und 170 und 190 °C angezeigt. Verglichen damit zeigen bei 150 °C im Vakuum vorbehandelte Proben bis 270 °C keinen nennenswerten Massenverlust. Bei der Temperatur von 270 °C wird das koordinierte DEF flüchtig und in zwei aufeinander folgenden Stufen abgegeben (Abbildung 4.19).



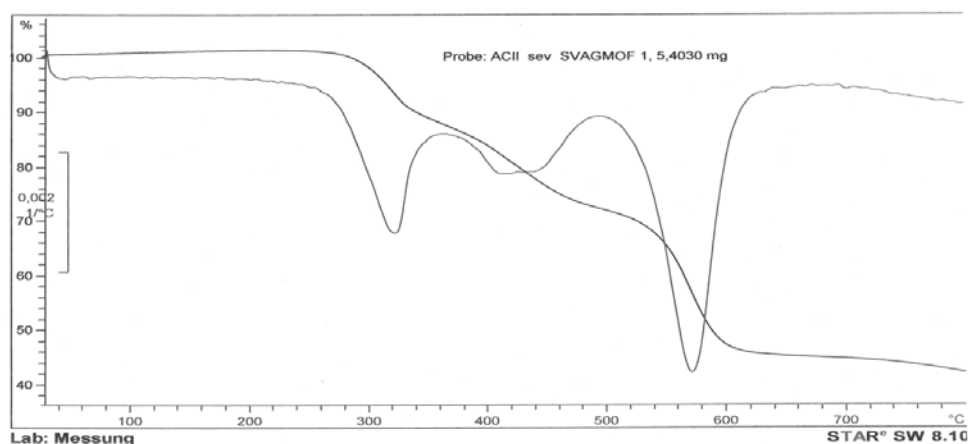


Abbildung 4.19: TGA Graphen: as-synthesized TDC-MOF-1 Charge 1, (oben), und Charge 2, (Mitte), und getrocknetes Produkt (unten)

Bei der ersten Stufe (bis zu 360 °C) erfolgt ein Massenverlust von ungefähr 13.5%. Dieser Wert liegt etwas höher als der mit 10% für die Abgabe eines DEF-Moleküls pro dinuklearem Zinkcluster berechnete Wert. Die vollständige Entfernung aller koordinierten DEF-Moleküle wird bei Temperaturen oberhalb von 400 °C erreicht, an die sich die Zersetzung der koordinierten TDC-Einheiten anschließt.

Die Untersuchungen zur Porosität des TDC-MOF-1 wurden anhand von BET-Isothermen durchgeführt. Leider ergaben sich nur spezifische Oberflächen von 5 – 10 m²/g. Da die Kristallstruktur eine sehr dichte Packung der einzelnen zweidimensionalen Schichten aufweist, waren allerdings niedrige Werte für die spezifische Oberfläche zu erwarten.

Die Ausbeute an plättchenförmigem TDC-MOF-1 bei 120 °C und konstanter Reaktionszeit nimmt mit zunehmendem Anteil an Zinkkomponente im Verhältnis zur TDC ab (Tabelle 4.1). Auch die Verlängerung der Reaktionszeit führt zur vermehrten Bildung von regelmäßig geformten hexagonalen Säulen (Abbildung 4.20). Diese haben im Folgenden die Bezeichnung TDC-MOF-2. Werden während der Synthese nach 12 bis 24 h die bereits gebildeten TDC-MOF-1 Kristallite und Klötze abfiltriert und danach die Reaktionslösung weitere 10 h bei 120 °C belassen, so bilden sich kontinuierlich hexagonale Säulen. Als Nebenprodukte treten vermehrt gelbliche Verunreinigungen auf, deren hoher Zinkgehalt durch EDX-Analysen belegt werden konnte.

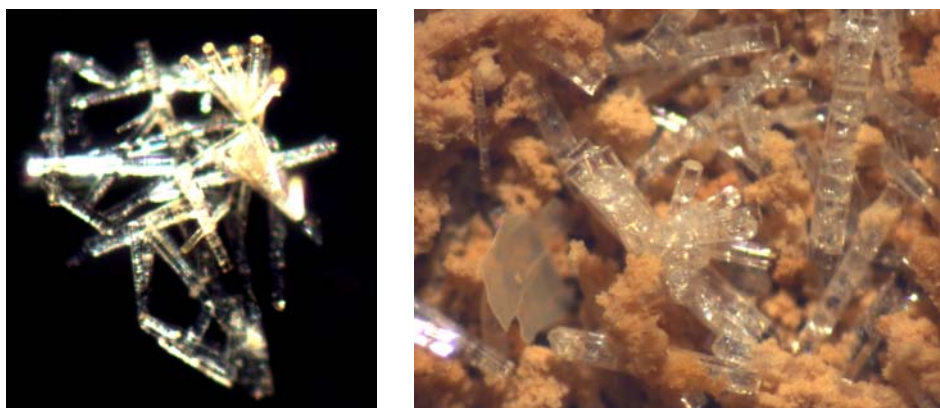


Abbildung 4.20: Hexagonale Säulen unter dem Lichtmikroskop (links: reine Kristalle, rechts: mit Verunreinigungen)

Diese Verunreinigungen können Zinkoxide, Zinkhydroxide oder Zinkformiate sein. Ihr Anteil steigt verständlicherweise mit zunehmendem Gehalt an eingesetzter Zinkspezies relativ zur Triptycendicarbonsäuremenge stark an. Die mit Abstand größten hexagonalen Säulen wurden bei den höchsten eingesetzten Zink zu H₂TDC Verhältnissen (9:1) erhalten, wobei jene schnell opak und schon während der Synthese zerbrechlich werden. TDC-MOF-2 wird ebenfalls gebildet, wenn die Lösungen der Komponenten vor der Vermischung separat auf 120 °C vorgeheizt werden.

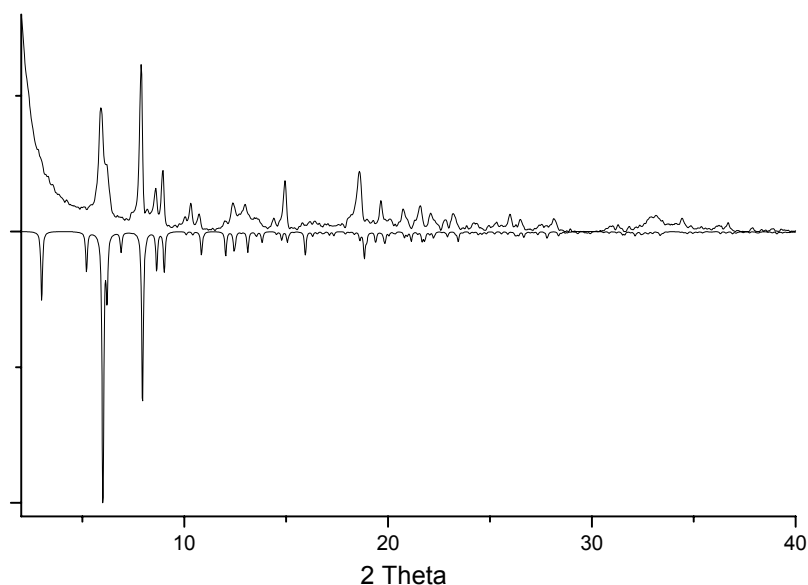


Abbildung 4.21: Vergleich der PXRD-Diffraktogramme für TDC-MOF-2, nach unten das berechnete, nach oben zeigend das experimentell erhaltene.

Die erhaltenen hexagonalen Säulen enthalten viele makroskopisch sichtbare Defekte, die in der raschen Kristallisationszeit begründet sind. Im Gegensatz zu dem oben Gesagten führt ein hoher Zinkanteil zu idealeren Kristallen mit weniger Defekten aufgrund langsamerer Kristallisationszeiten. Die Existenz des TDC-MOF-2 konnte zusätzlich durch PXRD und SXRD bestätigt werden.

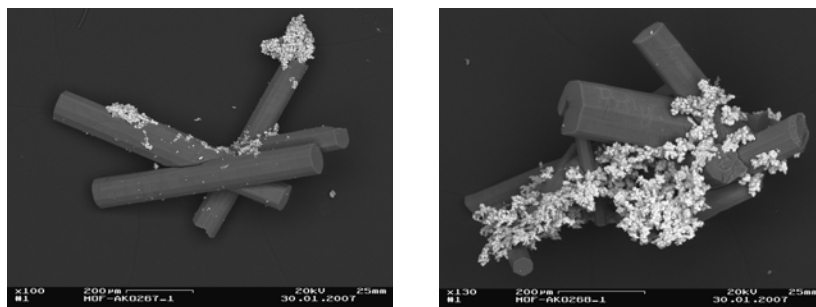


Abbildung 4.22: REM-Aufnahmen der kontaminierten hexagonalen Säulen des TDC-MOF-2

Die Struktur des TDC-MOF-2 konnte gut in einem trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) und in einem hexagonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6/m$ (Nr. 175) gelöst und verfeinert werden. Die endgültige Verfeinerung erfolgte in der $P6/m$ Raumgruppe. Die Kristallstruktur zeigt, dass die Kristalle aus dinuklearen Zink-Koordinationseinheiten aufgebaut sind, die symmetrisch über drei TDC-Einheiten zu einer Schicht verknüpft sind. Diese Anordnung wird auch als „three-bladed-paddle-wheel“-Geometrie bezeichnet.^[284] Jede paddle-wheel-Einheit besitzt zwei zusätzliche TDC-Moleküle, die die axialen Positionen koordinieren. Durch diese axialen Linker werden die einzelnen 2D Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk ausgeweitet. Das resultierende Netzwerk kann demnach auch als ein aufgeweitetes 63 Netz oder als ein verzogenes 5-verknüpftes bnn-Netz bezeichnet werden.^[285] Es können zwei verschiedene Koordinations-Modi der axialen TDCs festgestellt werden (Abbildung 4.23). Die Einheitszelle des TDC-MOF-2 enthält acht paddle-wheel Cluster, von denen zwei apikale TDC-Liganden aufweisen, die etwas verdreht in einem bidentaten also chelatisierenden Modus unter Fehlstellung

der Carboxylatgruppen um die vertikale dreifache Symmetrieachse koordiniert sind. Diese werden in Abb. c) als Cluster des Typs II bezeichnet.

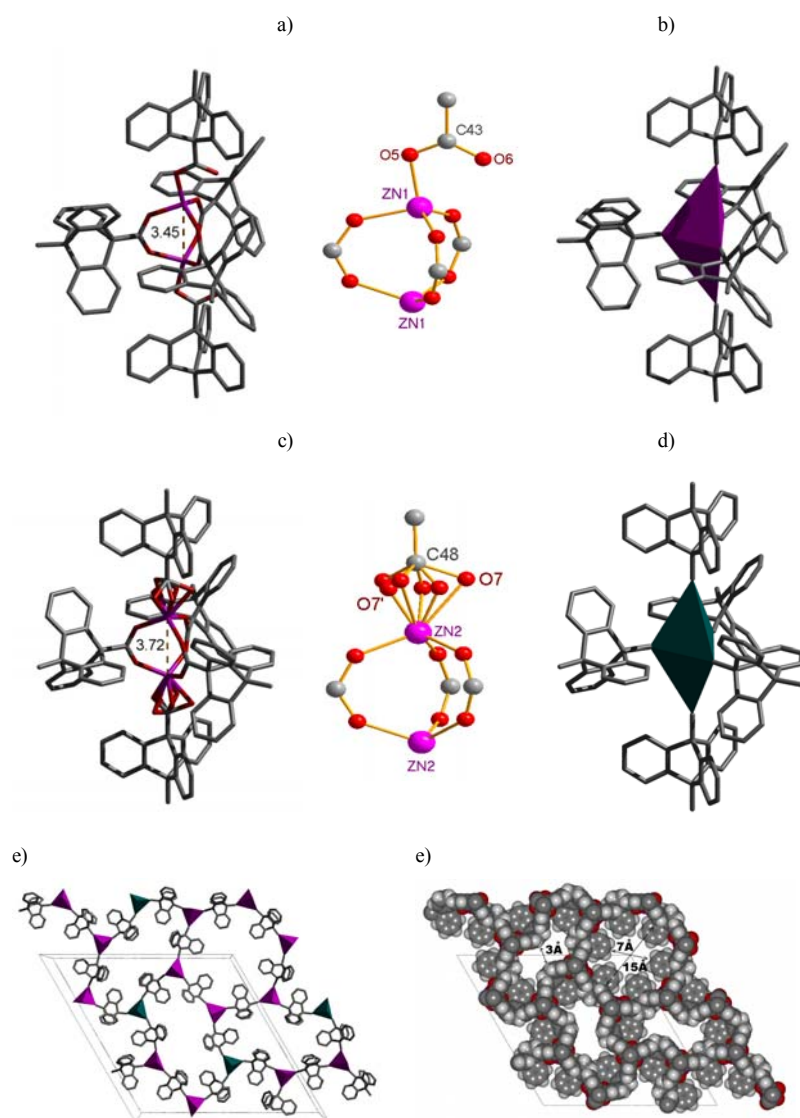


Abbildung 4.23: Struktur der paddle-wheel Koordinationseinheiten des TDC-MOF-2, a) Cluster Typ I, c) Cluster Typ II, b), d) Darstellung mit Polygonen, e) Blick auf eine ab-Ebene, f) Kugelmodell der ab-Ebene (axiale TDC sind zur besseren Darstellung in e) und f) nicht gezeigt)

Das Kohlenstoffatom C48 der apikalen Carboxylatgruppen und die beiden Zinkatome eines solchen Typ-II-Clusters besitzen eine gemeinsame Achse. Die Modellierung dieser Cluster zum Erhalt verlässlicher Bindungsabstände zwischen den Zink- und den Sauerstoffatomen (Zn2-O7' und Zn2-O7) war relativ aufwändig. Es konnten folgende optimierte Werte von 1,98 Å für Zn2-O7' und 2,03 Å für Zn2-O7 erhalten werden. Die Schwierigkeiten sind vor

allem in der Verzerrung des Clusters an sich und der hohen umgebenden Elektronendichte zu sehen. Die axialen TDCs und die verbleibenden sechs dinuklearen Einheiten des Cluster-Typs I koordinieren über die Carboxylatgruppen in einem monodentaten syn-Modus, wodurch tetrakoordinierte Zinkionen resultieren (Abbildung 4.23 a). Zn1-O5 und Zn1-O6 weisen Abstände von 1.94 und 2.67 Å auf sowie Zn1-Zn1-C43, die einen Winkel von 164.5° einschließen. Aus diesen geometrischen Besonderheiten werden in der Struktur des TDC-MOF-2 zwei unterschiedliche Arten von Kanälen ausgebildet (Abbildung 4.23 e, f). Diese sind in Aussehen und Größe verschieden. Das gesamte Volumen, welches theoretisch von Gastmolekülen eingenommen werden kann, wird mit Hilfe des PLATON Programms^[286,287] auf 51% berechnet. Es wird auch als "total potential solvent accessible volume" (PSAV) bezeichnet. In den Kavitäten der größeren Kanäle können (regulär hexagonal, PSAV = 20%) bis zu maximal zwölf DEF-Moleküle pro Schichtsegment lokalisiert und zusätzlich durch SXRD bestätigt werden. Jedes dieser DEF-Moleküle wechselwirkt mit den benachbarten TDC Segmenten der 2D Schicht. Diese Wechselwirkung (WW) ist derart gestaltet, dass eine Methylgruppe der Diethylformamide genau in der „Tasche“ eines Triptycendicarboxylat-Schauflerrades anzutreffen ist. Die Abstände zwischen der Methyleinheit und den beiden umgebenden Benzoleinheiten belaufen sich auf 3.57 Å und 3.71 Å (Abbildung 4.23). Eine weitere Methyleinheit eines anderen ethylsubstituierten Lösungsmittelmoleküls befindet sich in der Nähe jener TDC-Einheit, die die einzelnen Schichten miteinander verknüpft. Der kleinste CH₂-C_{Ar} Abstand beträgt 3.63 Å. Die Carbonylgruppen der DEF sind in das Innere der Kanäle orientiert und bilden mit einer weiteren Gastspezies ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abbildung 4.23). Diese ist auf einer sechsfach koordinierten Symmetrieachse lokalisiert, die als verzerrter und leicht gewinkelter oktaedrischer Zink(II)hexaqua-komplex aus der SRD-Analyse ermittelt werden konnte. Es liegt pro Elementarzelle rechnerisch ein halber Komplex vor. Die Zn-O Abstände in diesem betragen 1.96 Å und die O-Zn-O eingeschlossenen Winkel 85° sowie 95°. Jedes Kristallwasser steht mit zwei DEF-Molekülen

über Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung (O-Aqua-O-DEF Abstand: 2.65 Å und 2.85 Å). Die ermittelten strukturellen Parameter wie Bindungslängen, Bindungswinkel und das H-Netzwerk liegen im für Zinkhexaquaionen üblichen Bereich.^[288,289] Die einzige Erklärung dafür, dass die hier gefundenen Zn-O Bindungslängen etwas kürzer als die in der Literatur beschriebenen Werte sind, kann im geringen Platz in den Kanälen liegen oder aber einfach ein Problem der Exaktheit der Daten sein, das durch die Unordnung des Systems bedingt ist. Andere vorliegende Gastmoleküle, die zum Beispiel in den kleineren Kanälen mit abgeflachtem hexagonalen Durchmesser und einem maximalen PSAV von 10% anzutreffen sind, weisen eine starke Unordnung auf. Es wurde versucht, die diffuse Elektronendichte durch Anwendung der SQUEEZE-Routine auf das PLATON Softwareprogramm zu erklären.^[286,287]

Jeder Cluster in der Struktur des TDC-MOF-2 wird aus zwei Zinkionen und fünf Carboxylatgruppen gebildet. Von diesen fünf sind drei äquatorial und zwei axial zum jeweiligen Zinkatom ausgerichtet. Es ist eindeutig, dass die grundlegenden in der Ebene liegenden Carboxylate deprotoniert und damit negativ geladen vorliegen. Die Natur der axialen Funktionalitäten konnte nicht eindeutig geklärt werden. Aus Gründen der Ladungsneutralität des resultierenden Gesamtsystems müssen entweder die Pillar-Carboxylate einfach protoniert sein, wobei dieses Proton über die Gesamtheit der Carboxylatfunktionen delokalisiert ist. Die andere Erklärungsmöglichkeit, die zur Erlangung der Ladungsneutralität führen kann, ist, dass es sich bei der nicht eindeutig definierbaren weiteren Gastspezies um ein positiv geladenes Kation wie zum Beispiel Diethylammonium handelt. Three-blade Zink-paddle-wheel-Strukturen, die axiale nicht deprotonierte Pillar-Linker besitzen, sind nach unserem Wissen bis jetzt noch nicht beobachtet worden.^[284] Hingegen ist die Ladungskompensation durch z.B. Alkylammoniumionen in Dizink-pentacarboxylat Clustereinheiten durchaus bekannt.^[290] Die Versuche, die Struktur und Natur der verbleibenden Gastspezies in dem TDC-MOF-2 aufzudecken, konnte durch Anwendung der SQUEEZE-Methode nicht gelöst werden. Auf der anderen Seite ist es aber ebenfalls nicht möglich, Aussagen

über die Natur der Pillar-TDC-Einheiten anhand von Vergleichen der hier dargelegten strukturellen Parameter der Koordinationseinheiten mit publizierten Daten zu treffen. Bis jetzt ist von keiner dinuklearen Zinkcarboxylat Clustereinheit (CU) berichtet, die strukturell und von den Symmetrieeigenschaften her mit der in TDC-MOF-2 gefundenen übereinstimmt. Weiterhin ist auffällig, dass die Analyse der für Zink paddle-wheel CUs bekannten Daten auf eine sehr hohe Flexibilität solcher Strukturen in Bezug auf die geometrischen Faktoren hindeutet. Unter Berücksichtigung all dieser Überlegungen und basierend auf den SXR-Daten erscheint die stöchiometrische Zusammensetzung $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_{1.5+x}(\text{HTDC})_1 x[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]_{x/2}\{\text{solv}\}_y]$ für den TDC-MOF-2 die wahrscheinlichste zu sein. Für x kann ungefähr $1/8$ angenommen werden und solv repräsentiert die Lösungsmittelmoleküle sowie jede zusätzliche Form von Gastspezies. Dabei kann die Analyse dieses MOFs mittels TGA, EA und IR nicht hinreichend viele Informationen liefern, die zum eindeutigen Beweis der Strukturüberlegungen ausreichen, wie es im Folgenden gezeigt werden wird.

Die TGA-MS Daten (unter Argon gemessen) des TDC-MOF-2 zeigen den Verlust von eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen über einen weiten Temperaturbereich von 50-250 °C in Form einer breiten Stufe. Diese entspricht einem Massenverlust von ca. 24%. Bei weiter ansteigender Temperatur setzt sich der langsame Massenverlust fort. Eine weitere scharfe Stufe (6.8) wird bei 350 – 360 °C beobachtet. Diese geht einher mit einem Anstieg an MS-Signalen, die Ionen mit einer Masse von 17 a.m.u. zuzuordnen sind. Letztendlich erfolgt die Decarboxylierung der TDC-Einheiten bei 550 °C (Abbildung 4.24).

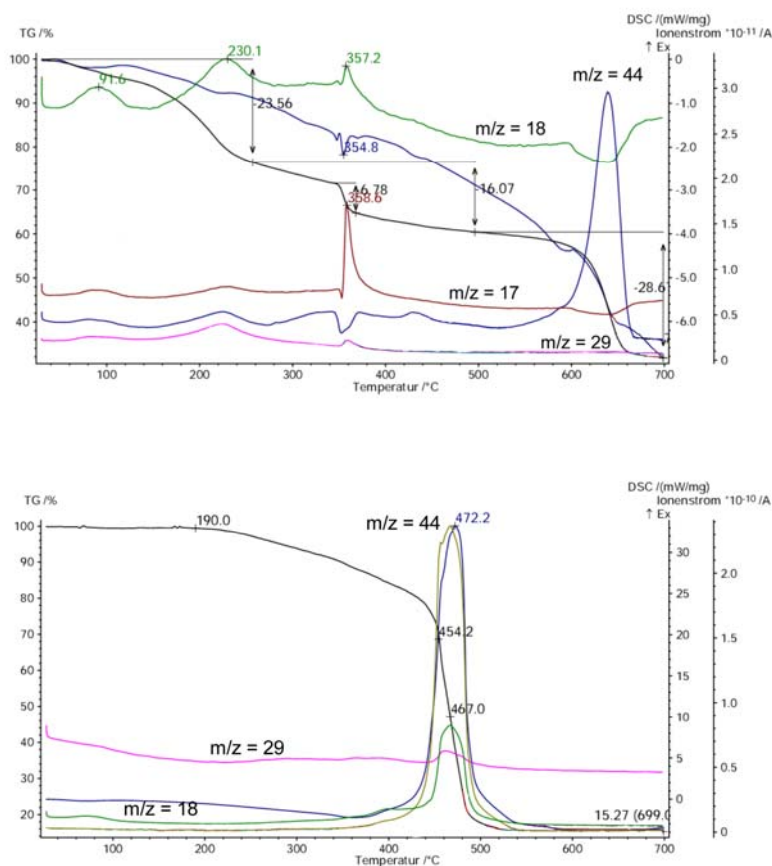


Abbildung 4.24: TGA-MS des TDC-MOF-2

Weiterhin wurden TGA-MS Messungen in einem Strom synthetischer Luft vorgenommen. Die Daten bestätigen den Verlust an Lösungsmittelmolekülen in nahezu demselben Temperaturbereich. Allerdings ist der entsprechende Massenverlust viel höher und erfolgt in zwei Stufen statt nur in einer. Zwischen 50-115 °C wird die Abgabe von 31% und zwischen 115-250 °C die von 8% beobachtet. Dies könnte gegebenenfalls durch eventuell unterschiedliche Handhabung der Proben verursacht worden sein. Generell hängt der Anteil an anorganischen Resten nach kompletter Verbrennung bei 400 bis 500 °C von der einzelnen MOF-Charge, also im Wesentlichen von dem Gehalt an Verunreinigungen ab. Hier ist vor allem an anorganische Zinkverbindungen wie Zinkoxide und Zinkhydroxide zu denken, die in fast jeder Probe in geringsten Mengen als hexagonale Kristallite enthalten sind. Werden TDC-MOF-2 Proben für mehrere Tage in Chloroform gewaschen und gelagert sowie anschließend bei 120 °C im Vakuum getrocknet, ergeben sich

deutliche Unterschiede in den TGA-MS Daten, die im Messverfahren mit synthetischer Luft erhalten werden. Es tritt hier kein Massenverlust bis 200 °C auf. Oberhalb dieser Temperatur setzt ein langsamer kontinuierlicher Massenverlust ein, der mit der vollkommenen Verbrennung der Probe und einem Massenverlust von insgesamt 15.3% endet. Als Rückstand werden ZnO-Aschen erhalten. Dieser Gesamt-Massenverlust von 13.5% ist der mit Abstand niedrigste aller vermessenen TDC-MOF-2 Proben.

Ebenfalls Variationen von Probe zu Probe sind bei den aufgenommenen PXRD-Diffraktogrammen des TDC-MOF-2 aufgetreten. Diese unterscheiden sich in der Intensität der einzelnen Reflexe entsprechend dem Unterschied der Proben in Beladung, Anordnung und Art der Gastmoleküle (Abbildung 4.21). Darüber hinaus verschwinden einige Signale nach der Trocknung des TDC-MOF-2, was auf geringe Stabilität des gesamten Netzwerkes schließen lässt. Es konnte in diesem Fall keinerlei Transformation oder Umordnung in die stabilere Form des TDC-MOF-1 bestätigt werden. Die Form der hexagonalen Kristalle verbleibt gemäß REM-Untersuchungen auch nach Trocknung unverändert (Abbildung 4.22). Abschließend ist ein Kollaps des Netzwerkes durch Entfernung der Lösungsmittelmoleküle, die die Struktur stark stabilisieren, anzunehmen. Dies würde auch erklären, warum trotz hoher PSAV der TDC-MOF-2 Kristalle weder die Aufnahme von Chloroform noch der Austausch von Gastmolekülen gegen z.B. CHCl_3 zu verzeichnen ist. Dies wird auch daran deutlich, dass die Kristalle auch nach längerer Expositionszeit an der Oberfläche des suspendierenden Lösungsmittels wie z.B. CHCl_3 schwimmen und nicht, wie bei vielen anderen MOFs zu beobachten, mit zunehmendem Austausch in der Lösung absinken.

Die IR-Spektren von im Vakuum bei 120 °C getrockneten TDC-MOF-2 Proben belegen die Existenz einer aliphatischen Spezies in der Struktur. Dies ist verwunderlich, da der Vergleich von IR-Daten getrockneter und as-synthesized Materialien darauf hindeutet, dass ein Großteil an DEF bei Trocknung entfernt wird (Abbildung 4.25).

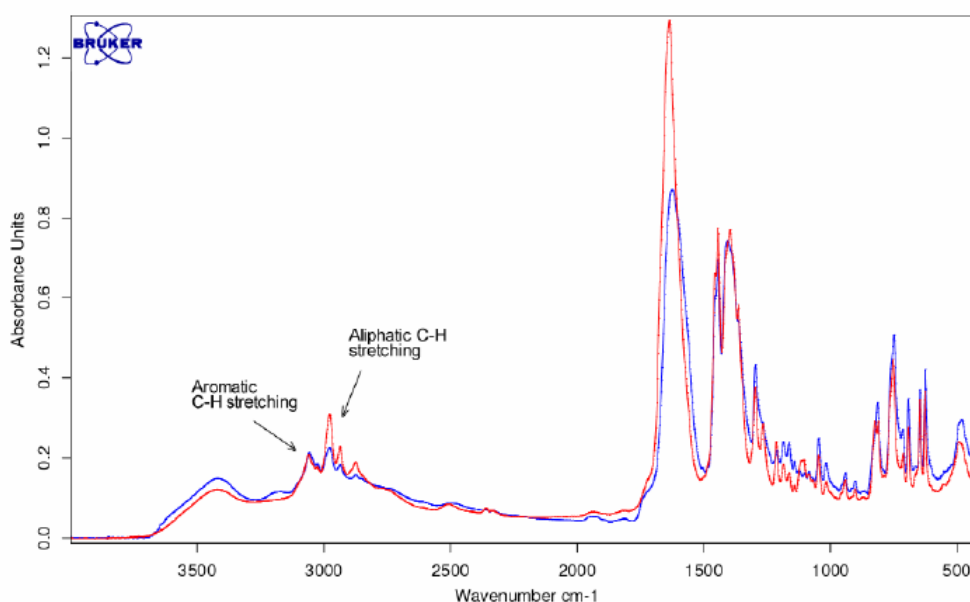


Abbildung 4.25: Vergleich der IR-Spektren von getrocknetem (blau) und as-synthesized (rot) TDC-MOF-2

Bei den nach Trocknung verbliebenen Resten aliphatischer Spezies kann es sich entweder um koordiniertes DEF und/oder koordiniertes oder an die Carboxylatgruppen assoziiertes Diethylamin (DEA) handeln. Die Elementaranalyse (EA) des getrockneten TDC-MOF-2 ist unzureichend in Bezug auf den Kohlenstoffanteil, dennoch passen die Werte besser zu koordiniertem DEF (vgl. Abbildung 4.26) anstelle von DEA. Die Struktur weist damit höchstwahrscheinlich eine Zusammensetzung von $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_{1.5}(\text{HTDC})^*[\text{ZnO}]_{1/16}\{\text{DEF}\}_2]$ auf. In der Gesamtbilanz ergibt sich mit einem exzessiven ZnO-Gehalt als Verunreinigung eine exzellente Übereinstimmung der analytischen Daten der EA und TGA-Messungen mit einer Zusammensetzung von $[\text{Zn}_{16}(\text{TDC})_{12}(\text{HTDC})_8\{\text{DEF}\}_{17}\{\text{ZnO}\}_3]$.

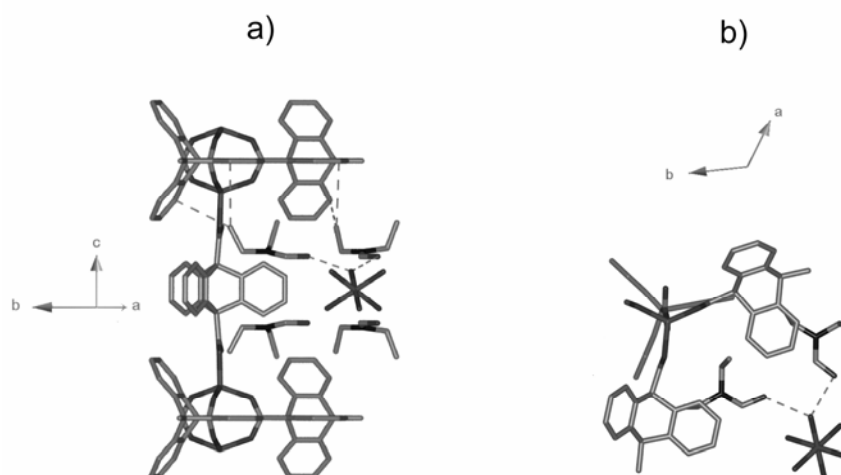


Abbildung 4.26: Strukturfragment des TDC-MOF-2: Wechselwirkungen zwischen der Gastspezies in dem hexagonalen Kanal, a) Sicht entlang der ab-Ebene einer Elementarzelle; b) Sicht entlang der c-Achse (auf die Darstellung der H-Atome und die Fehlordnung des Zinkhexaqua-Komplexes ist zur besseren Veranschaulichung verzichtet worden).

Tabelle 4.1: Bildung der MOFs in DEF (20 mL) bei unterschiedlichen Verhältnissen von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu H_2TDC bei 120 °C.

Menge an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, [mg]	Menge an H_2TDC , [mg]	Verhältnis	Reaktionszeit, [h]	Produktmenge, [mg]	Art des /der Produkte
297	344	1:1	0 – 24	384	TDC-MOF-1
			24 – 72	6	TDC-MOF-1 + -2
892	344	3:1	0 – 24	281	TDC-MOF-1
			24 – 72	237	TDC-MOF-2 + Verunreinigungen
1190	344	4:1	0 – 24	161	TDC-MOF-1
			24 – 72	430	TDC-MOF-2 + Verunreinigungen
1487	344	5:1	0 – 24	71	TDC-MOF-1 + -2 (Übergang)
			24 – 72	706	TDC-MOF-2 + Verunreinigungen
1785	344	6:1	0 – 24	-	-
			24 – 72	776	TDC-MOF-2 + Verunreinigungen
2677	344	9:1	0 – 24	69	TDC-MOF-1 (Spuren) + Verunreinigungen
			24 – 72	1030	TDC-MOF-2 + i Verunreinigungen

Spezielle Informationen und Daten bezüglich der Zink-paddle-wheel Einheiten, die mit Dicarbonsäuren unter Solvothermalbedingungen gebildet werden, sind bis zu diesem Zeitpunkt kaum untersucht worden.^[282,68] Im Gegensatz dazu existiert eine gut beschriebene Serie isoretikulärer MOFs basierend auf Zn_4O -Clustern, die in DEF unter ähnlichen Bedingungen erhalten werden können.^[284,291] Nichtsdestoweniger wurden auch Verunreinigungen durch weitere Phasen bei MOF-5 beobachtet.^[292] Die Gründe für den äußerst starken Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Bildung der jeweiligen MOF-Phasen sind im Einzelfall sehr schwer zu bestimmen. Ebenso verhält es sich bei dem hier untersuchten System. Die Ursachen für die unerwartete dominierende Bildung von dinuklearen Zn_2 -paddle-wheel Anordnungen bei der Verwendung von Triptycendicarbonsäure als Linker anstelle der typischen Zn_4O -Cluster unter MOF-5 Synthesebedingungen sind nicht vollständig klar und der Einfluss vieler Faktoren muss berücksichtigt und mit einbezogen werden. Auf der einen Seite bedingt die Größe der Triptycenfragmente zusammen mit ihrer speziellen rotorartigen Geometrie einen hohen sterischen Anspruch, der die dreidimensionale Selbstorganisation via tetranucleare Zn_4O -Carboxylate-SBUs beeinträchtigen oder gar ganz verhindern könnte. Dieser Überlegung widersprechen allerdings die vorangegangenen Berechnungen und Modellierungen des TDC-Zink-Systems. Die spezielle räumliche Anordnung der TDC-Einheiten in der 2D-Schicht von Strukturen wie die des TDC-MOF-1 kann zu einem Energiegewinn durch die Ausbildung von van-der-Waals Wechselwirkungen (π - π und CH- π) führen. Somit wäre diese 2D-Schicht-Struktur energetisch gegenüber der des 3D-Netzwerkes begünstigt. Die aliphatische Natur der Carboxylatgruppen in der Triptycendicarbonsäure könnte ebenfalls von Bedeutung sein. Die bei MOF-5 verwendete und somit zur Ausbildung von Zn_4O -Clustern führende Terephthalsäure besitzt nämlich direkt am Carboxylatkohlenstoffatom einen aromatischen Ring. Ebenso verhält es sich mit anderen aromatischen Säuren, die zur Bildung der tetragonalen MOF verwendet werden. Die Struktur und exakte Lage der aromatischen Bereiche in den jeweiligen Linkercarbonsäuren könnte daher

eine Auswirkung auf die Topologie des gebildeten MOFs aufweisen. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass ebenso Zn_4O -basierte Strukturen mit aliphatischen Carbonsäuren^[293,294] und Carbamaten^[295,1296] existieren. Dies schwächt die vorherigen Überlegungen wieder ab. Der Mechanismus, der zu der konkurrierenden Bildung des hexagonalen Netzwerkes TDC-MOF-2 führt, ist noch nicht literaturbekannt. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse deuten allerdings auf eine kinetische Kontrolle der four-bladed paddle-wheel Zn-TDC Phasenbildung hin. Hingegen scheint die Bildung der three-blade-Einheiten thermodynamischer Kontrolle zu unterliegen.

Eine interessante Struktureigenschaft der Triptycendicarbonsäure-Zink basierten MOFs ist die Affinität von DEF- und Kohlenwasserstoff-Rückständen gegenüber den V-förmigen Taschen der Triptycendicarboxylateinheiten, die das Netzwerk durchsetzen. Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um weitere MOFs mit optimierten Sorptionseigenschaften zu designen. Die Kavitäten bilden anscheinend bevorzugt und vermehrt Wechselwirkungen mit Gastmolekülen aus und erhöhen somit auch die Güte der Aufnahmekapazitäten der betrachteten MOFs. Die Verbesserung der „host-guest Interaktionen“ ist ein zentraler Punkt in der Verbesserung der Einsatzmöglichkeit der MOFs als Gasspeicher. Weiterhin bietet der im TDC-MOF-1 vorgestellte Strukturtyp die Möglichkeit, weitere maßgeschneiderte MOFs durch Anwenden der so genannten Pillarstrategie zu erhalten. Unter Einsatz von Pillar-Linkern existieren auch bereits einige MOFs, die als Cluster Zink-paddle-wheel-Einheiten enthalten. Von diesen weisen einige, die als Komponenten DABCO und Terephthalsäure enthalten, ähnliche Wasserstoffaufnahmekapazitäten wie MOF-5 auf.^[68,297] Verschiedene andere Dicarboxylate und Diamine bilden ähnliche Strukturen und Anordnungen aus, die aber oftmals durch das Auftreten von Interpenetration mehrerer Netzwerke untereinander gekennzeichnet sind.^[68,298] Der letztgenannte Effekt ist aber für die $Zn_2(TDC)_2$ Schichten wegen der Überlappung der einzelnen Triptycenen-Einheiten nicht erreichbar. Der enorme Vorteil der potentiellen TDC-Zink-Pillar-Strukturen

besteht in der Vergrößerung der spezifischen inneren Oberfläche durch die Aufweitung des Abstandes zweier benachbarter Schichten. Weiterhin könnte auch die Interaktionsfähigkeit der Struktur mit Gastspezies verbessert werden. Abschließend sei noch angemerkt, dass die TDC-MOFs 1 und 2 aufgrund der dichten Kristallpackung keine Permeabilität für kleine Moleküle aufweisen (Abbildung 4.23). Dies könnte durch gezielte Schichtaufweitung verändert und an bestimmte Anwendungen angepasst werden.

Es konnte hier eindrucksvoll der Einsatz der Triptycendicarbonsäure als neue Linkerstruktur zur Darstellung von TDC-MOFs demonstriert werden. Die Kombination von Zinkionen mit Triptycendicarboxylationen kann prinzipiell zu zwei unterschiedlichen Strukturen TDC-MOF-1 und TDC-MOF-2 führen. Um die einzelnen Systeme besser untersuchen, verstehen und modifizieren zu können, ist es von entscheidender Bedeutung, sie entweder nach der Synthese voneinander zu trennen oder, eleganter, direkt in reiner Phase zu erhalten. Letzteres konnte durch Variation der Reaktionsbedingungen erzielt werden. Bei niedrigen Temperaturen (70 – 80 °C) werden ausschließlich die Plättchen des TDC-MOF-1 gebildet (bei Metall-zu-Linker-Verhältnissen von 1:1 bis 3:1). Mit steigender Temperatur wird die Bildung der hexagonalen Säulen immer mehr bevorzugt. Ebenso hat das Verhältnis der beiden Reaktanden zueinander Einfluss auf das hauptsächlich gebildete Produkt. Mit steigendem Zinkanteil wird bei einer Reaktionstemperatur von 100 bis 120 °C die Bildung des TDC-MOF-2 begünstigt. Bei einem Verhältnis von 1:9 TDC zu Zink werden ausschließlich hexagonale Säulen gebildet. Zu beachten ist hier allerdings, dass mit steigendem Metallsalzgehalt auch die Bildung von Nebenprodukten wie Zinkoxid gefördert wird (Tabelle 4.1).

Bisher wurden nur TDC-MOFs besprochen, die in DEF hergestellt worden sind. Bei dessen Austausch gegen DMF als Lösungsmittel ergaben sich weitere interessante Beobachtungen. In der Struktur des TDC-MOF-1 ist nur koordiniertes DEF, jedoch sind keine in der Struktur frei beweglichen Lösungsmittelmoleküle enthalten. Wird DMF als Lösungsmittel verwendet, verändert sich diese Tatsache. In der Struktur, die als TDC-MOF-3 bezeichnet werden soll, ist neben dem zu erwartenden koordinierten DMF

weiteres nicht koordiniertes enthalten. Untersuchungen konnten zeigen, dass sich diese freien Gastmoleküle mit ihren Alkylketten immer in die Tasche einer TDC-Einheit orientieren. Dies stützt erneut die Theorie, dass Poresegmentierung positive Auswirkungen auf die Interaktionen zwischen Wirtsgitter und Gastspezies entfaltet.

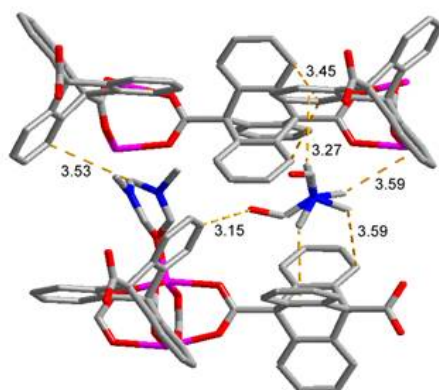


Abbildung 4.27: Ausschnitt aus dem Kristallgitter des TDC-MOF-3, freies DMF, welches in die Kavität des TDC-Flügels orientiert ist

Durch die Variation der Reaktionsbedingungen, des Lösungsmittels und durch Zusatz weiterer Agenzien (siehe folgendes Kapitel) können die Eigenschaften der TDC-MOF-Kristalle gezielt beeinflusst und an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. An den TDC-MOFs kann also gezielt crystal-engineering durchgeführt werden. Die Ergebnisse mit DMF sind auch von daher wichtig, da nun die Möglichkeit eines Gastaustausches gegeben wird. Das freie DMF kann selektiv durch andere Substanzen wie zum Beispiel Geruchsstoffe, Ionen oder Farbstoffmoleküle ausgetauscht werden und somit der MOF postsynthetisch nochmals weiter funktionalisiert werden.

Das hier vorgestellte neue MOF-System erweist sich als äußerst vielversprechend und modifizierbar. Dies wird im Folgenden durch weitere Ergebnisse ausgeführt.

4.3.2 Pillared-Zink-TDC-MOFs

Im vorherigen Kapitel 4.3.1 wurde eine neue MOF-Familie vorgestellt, die auf Triptycendicarbonsäure als bifunktionellem Linker basiert. Die ersten Ergebnisse mit Zink als Konnektorspezies ergaben die beiden unterschiedlichen MOF-Strukturen TDC-MOF-1 und TDC-MOF-2. In diesem Abschnitt wird die Anwendung des Pillar-Prinzips auf dieses System diskutiert werden. Im Falle des dreidimensionalen hexagonalen TDC-MOF-2 ist es nicht möglich, weitere Pillarlinker in die Struktur einzubauen. Wie im einführenden Teil beschrieben, ist für die Anwendbarkeit des Prinzips auf ein MOF-System die 2D-Schichtstruktur die notwendige Voraussetzung. TDC-MOF-1 erfüllt alle theoretischen Anforderungen, um „pillared“ TDC-MOFs des Typs 1 darstellen zu können.

Wie zuvor beschrieben, können durch Reaktion von Zinknitrat mit Triptycendicarbonsäure je nach verwendetem Lösungsmittel DEF oder DMF polymere Strukturen, die aus Zink-paddle-wheel-Koordinationseinheiten aufgebaut sind, durch Solvothermal- sowie RT- und Mikrowellensynthese erhalten werden. Bei der Verwendung von DEF wird TDC-MOF-1 und bei der von DMF TDC-MOF-3 erhalten. Der TDC-MOF-3 wird wie beschrieben in reiner Phase unter Solvothermalbedingungen erhalten, während die analoge Reaktion in DEF Gemische verschiedener kristalliner Phasen ergibt (PXRD). Diese Phasen wandeln sich während des Trocknungsvorganges, durch Veränderungen im PXRD-Diffraktogramm ersichtlich, in die Struktur des TDC-MOF-1 um. Verschiedene Chargen der kristallinen Produkte, die in DEF unter identischen Bedingungen (110- 120 °C) dargestellt werden konnten, weisen markante Unterschiede in den Diffraktogrammen auf. Diese können durch die von Charge zu Charge unterschiedlichen Mengen an eingeschlossenen Gastmolekülen, die sich auch in ihrer Lage in den Schichten und Art der Wechselwirkung mit dieser unterscheiden, erklärt werden. Dies belegt die große Flexibilität solcher Schichten, die durch den Austausch der axial an die Zn-PW-CUs koordinierten Lösungsmittelmoleküle

mit funktionalisierten Pillarlinkern für weitere Anwendungen nutzbar gemacht werden können.

Gemäß der im vorherigen Kapitel beschriebenen Ergebnisse zur Steuerung des Verhältnisses der TDC-MOF-Typen durch Variation der Temperatur wird bei Temperaturen unterhalb 80°C aus Zinknitrat und Triptycendicarbonsäure nur eine TDC-MOF-Phase erhalten. Diese ist allerdings laut PXRD nicht mit der Struktur des TDC-MOF-1 identisch (bei as-synthesized untersuchten Proben). Diese zusätzliche Phase, die in Form feiner fragiler Plättchen erhalten wird (Abbildung 4.28) soll mit TDC-MOF-1a bezeichnet werden. Die Reproduzierbarkeit der Plättchen 1a konnte für verschiedene Eduktverhältnisse und Konzentrationen bestätigt werden. Bei Trocknung wird bei der neuen Phase TDC-MOF-1a analog die Umwandlung in den TDC-MOF-1 beobachtet.

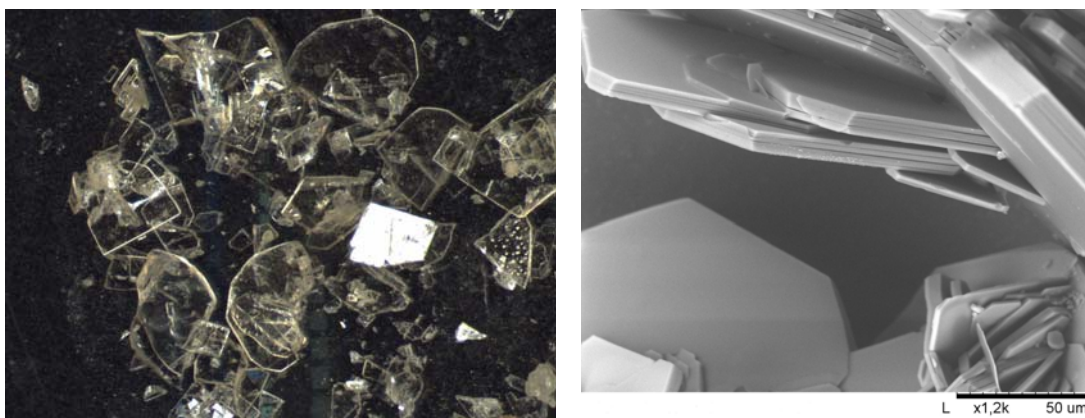


Abbildung 4.28: „Plättchen“ : lichtmikroskopische Aufnahme einer TDC-MOF-1a Probe (links); REM Aufnahme von TDC-MOF-1a Plättchen (rechts).

TDC-MOF-1a kann durch alle drei gängigen Synthesemethoden hergestellt werden. Unter Solvothermalbedingungen beträgt die Reaktionszeit bei 80 °C 12 bis 20 Stunden. Die Raumtemperatursynthesen benötigen entsprechend mehr Zeit. Ohne jeglichen Zusatz von Basen als katalytischer Spezies dauert die Bildung des TDC-MOF-1a mehrere Wochen. Diese kann durch Diffusion von Basen wie Triethylamin in die Reaktionslösung auf zwei bis drei Tage verkürzt werden. Anhand des Vergleiches der IR-Spektren der beiden TDC-MOF-1 und 1a konnte bewiesen werden, dass letzterer deutlich mehr DEF

enthält als der klassische Typ 1. Die Intensität der aliphatischen C-H Streckschwingung ist bei 1a deutlich gegenüber der bei 1 erhöht (Abbildung 4.29). Dementsprechend tritt in den TGA-MS Kurven von 1a ein Massenverlust von 24% zwischen 50 und 200 °C auf, der eingeschlossenem DEF und Wasser zugeordnet werden kann. Die EA-Analyse liefert weitere Bestätigung mit drei DEF und 1.5 H₂O-Molekülen pro dinuklearem Zinkcluster. Es ergibt sich somit eine Zusammensetzung von $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{DEF})_2] \cdot 3\text{DEF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ für den TDC-MOF-1a.

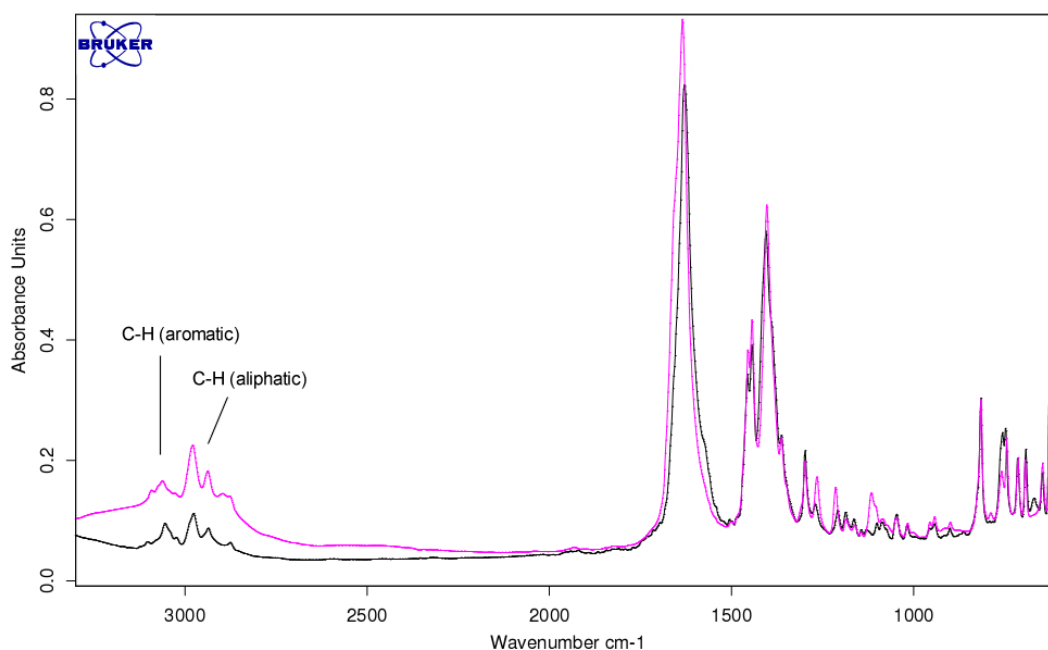


Abbildung 4.29: IR TDC-MOF-1_vs_1a: Vergleich der FT-IR Spektren des TDC-MOF-1 (schwarz) und -1a (rosa).

In den PXRD ($\text{CuK}\alpha$) Diffraktogrammen des TDC-MOF-1a ist die charakteristische starke Reflexion, die bei TDC-MOF-1 bei einem 2θ Wert von 8.58° auftritt, nicht vorhanden. Es treten dafür eine Reihe von neuen Reflexen bei $2\theta = 6.30^\circ, 8.20^\circ, 10.34^\circ$ und 12.62° auf. Bei der theoretischen Berechnung des PXRD-Diffraktogramms anhand der Einkristallstrukturdaten des TDC-MOF-1 wird schnell die komplexe Herkunft des Reflexes bei $2\theta = 8.58^\circ$ deutlich. Dieser setzt sich aus drei korrespondierenden Netzebenen, nämlich $(1,1,0)$, $(1,1,-1)$ und $(0,0,2)$ zusammen. Letztere beschreibt den Abstand (d_L) der 2D Schichten des TDC-MOF-1 (ca. 10.3 \AA) zueinander. Der erste Wert $(1,1,0)$ kann mit dem Abstand zweier paddle-wheel Cluster über

eine Triptyceneinheit (dT) korreliert werden. Hierbei müssen allerdings der monokline Winkel b der kristallographischen Einheitszelle und die rhombische Verzerrung der Topologie der 2D-Schicht mit berücksichtigt werden (Abbildung 4.30).

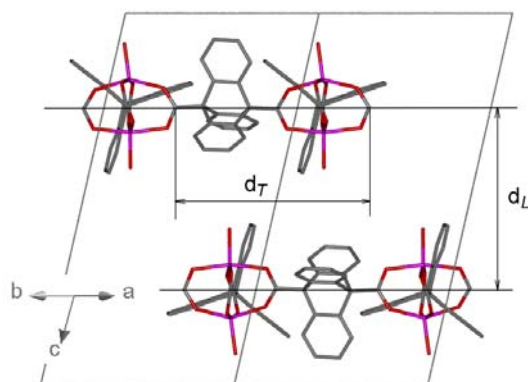


Abbildung 4.30: TDC-MOF-1 Simulation: Sicht auf die (1,1,0) Ebene eines TDC-MOF-1-Kristalls mit d_T und d_L .

Bei allen MOFs, die auf dem Zink-Triptycendicarbonsäure-System basieren, sollte der Abstand d_T einen Wert von ca. 10.8 \AA aufweisen, da sie alle aus four blade paddle-wheel-Einheiten aufgebaut sind. Für die mit dem TDC-MOF-1 verwandten Schichtstrukturen wird der minimale 2θ -Wert, der mit dem Abstand d_T korrespondiert, bei einer tetragonalen Symmetrie mit $2\theta > 8.18 \text{ \AA}$ erhalten. Die ersten beiden Reflexe in dem Diffraktogramm des TDC-MOF-1a werden d_L und d_T zugeordnet. Sie deuten auf eine tetragonale oder zumindest pseudo-tetragonale Symmetrie in der Kristallpackung hin. Der vergrößerte Abstand zwischen den einzelnen 2D-Schichten im Fall des 1a mit 14.06 \AA verglichen mit 1 rührt von erhöhtem Lösungsmittelgehalt der TDC-MOF-1a her. Theoretische Berechnungen bezüglich der kristallographischen Elementarzelle (TREOR, WinPLOTR) ergaben nur für die Annahme einer tetragonalen Symmetrie verlässliche Ergebnisse. Die Verfeinerung der Zellparameter mit dem CHEKCELL-Programm ergab folgende Resultate: $a = b = 15.30 \text{ \AA}$ and $c = 28.12 \text{ \AA}$. Aufgrund der schuppenartigen Struktur der TDC-MOF-1a Plättchen (Abbildung 4.28) war es nicht möglich, eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchzuführen. Ein schlagkräftiges Argument für die strukturelle Ähnlichkeit der beiden MOFs

TDC-MOF-1 und 1a ist deren leichte Konversion ineinander durch einfache Temperaturerhöhung (also Trocknung) des TDC-MOF-1a im Vakuum. Weiterhin können bei PXRD-Analysen von TDC-MOF-1 Proben, die über einen Zeitraum von mehreren Tagen bei RT in DEF belassen wurden, erneut die Reflexe des TDC-MOF-1a detektiert werden (Abbildung 4.31).

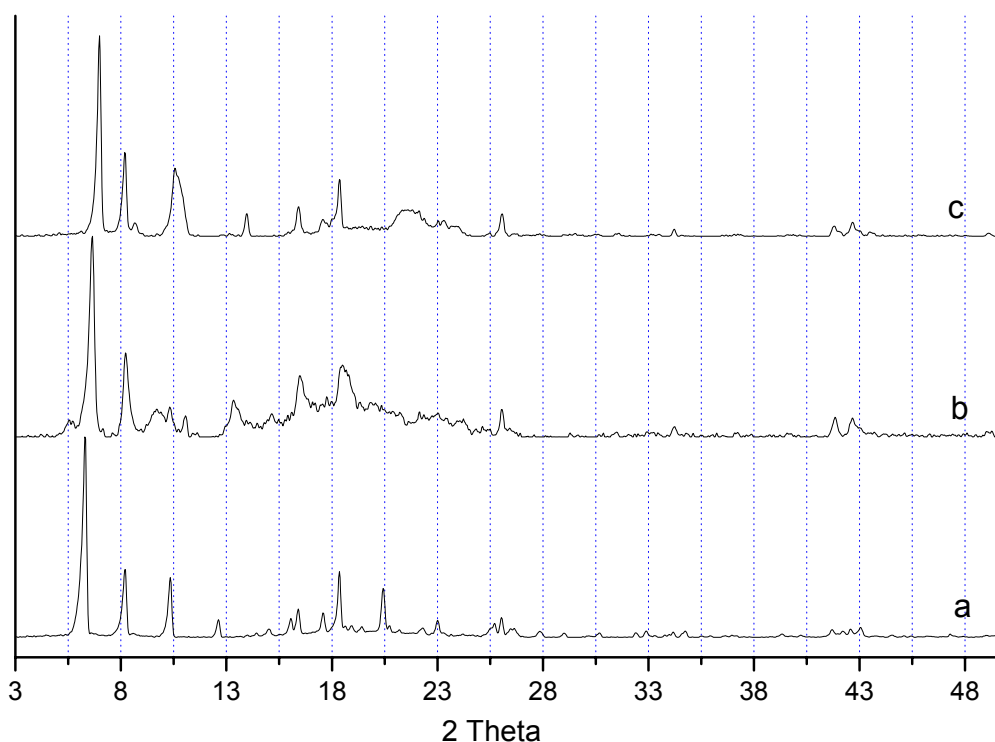


Abbildung 4.31: PXRD-Diffraktogramme des TDC-MOF-1a: as-synthesized (1), nach Trocknung und Transformation in TDC-MOF-1 (2) und nach Resolvatisierung mit DEF (3).

Zusätzlich war, nach der mehrtägigen Exposition der TDC-MOF-1a mit DMF bei RT, ein Shift einiger Reflexionen, darunter auch des ersten, zu höheren 2θ -Werten festzustellen. Der zweite Reflex und verschiedene andere bleiben unverändert. Dasselbe Verhalten konnte beobachtet werden, wenn TDC-MOF-1a für mehrere Tage in N-Methyl-2-pyrrolidinon (Pyrr) suspendiert wird. Allerdings nahmen hier die Streuungen wegen des erhöhten amorphen Anteils der untersuchten Proben zu, die mit der Verminderung der Auflösung einhergingen (Abbildung: 4.31 PXRD TDC-MOF-1a in Pyrr und DMF und Abbildung 4.32). Es bildeten sich die neuen Phasen TDC-MOF-1a/DMF und TDC-MOF-1a/Pyrr. Vermutlich führt der Austausch der Gastspezies bei der

Mehrheit der TDC-MOF-1a/DMF Proben zu einer Annäherung der 2D-Schichten. Die geringfügige Annäherung besitzt aber unter experimentellen Bedingungen nur einen marginalen Einfluss auf die eigentliche Struktur der 2D-Schichten. Aufgrund dieser Erkenntnisse ist es zu erwarten, dass die Behandlung des TDC-MOF-1a mit Dibutylformamid (DBF) ebenfalls zu einer Vergrößerung der Schichtabstände in den MOF-Kristallen führt, wenn das kleinere DEF durch das raumfüllendere DBF ersetzt wird. Und tatsächlich tritt, durch die PXRD-Diffraktogramme belegt, eine partielle Umwandlung des TDC-MOF-1a in eine neue solvatisierte Phase mit vergrößertem d_L auf, wenn dieser zuvor ca. 7 Tage in DBF gelagert worden ist. Es ist ein neuer Beugungsreflex bei einem 2θ -Wert von 4.30° sichtbar. Bei Langzeitbehandlung des TDC-MOF-1a mit DBF konnten nahezu vollständige Konversionen erzielt werden. Gleichzeitig verschwanden einige Reflexionen völlig aus den Diffraktogrammen, was in der Tatsache begründet sein könnte, dass der Kristallverbund der 2D-Schichten teilweise auseinander fällt und so in amorphe Strukturen umgewandelt wird.

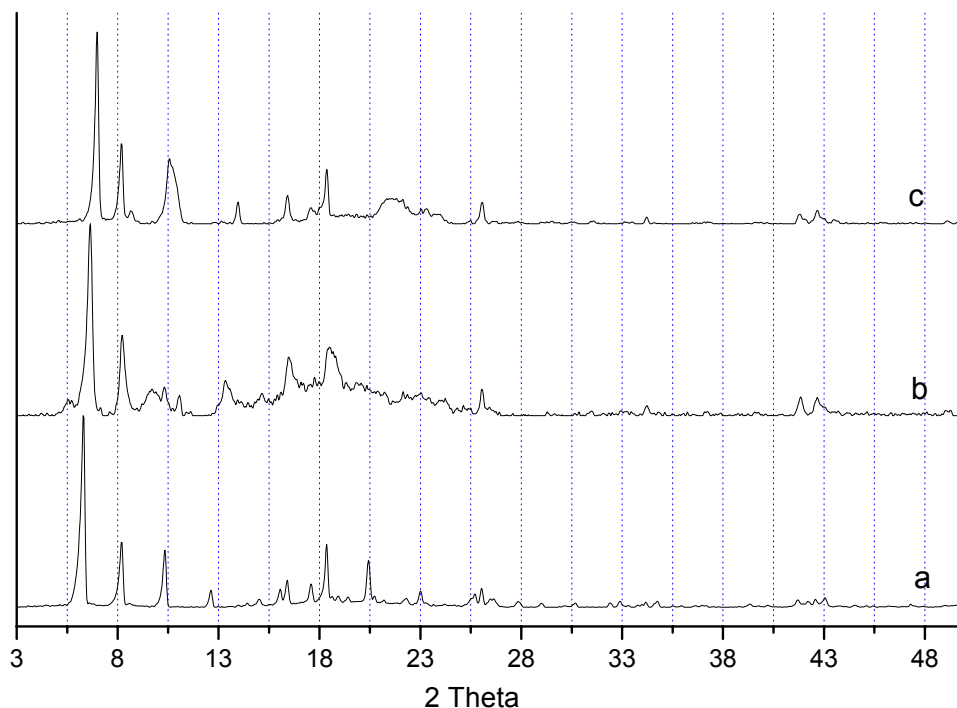


Abbildung 4.32: PXRD TDC-MOF-1a in Pyrr und DMF: PXRD Diffraktogramme von TDC-MOF-1a (a), TDC-MOF-1a/Pyrr (b) und TDC-MOF-1a/DMF (c).

Diese Ergebnisse belegen die Stabilität der 2D-Schichten des TDC-MOF-1 einerseits, aber andererseits wird die große Flexibilität des Netzwerkes in der dritten Dimension unterstrichen. Dadurch wird das beschriebene MOF-System zu einem idealen Kandidaten für den schon in Kapitel 2 beschriebenen Pillar-Ansatz zur Darstellung neuer Zink-Triptycendicarbonsäure basierter MOFs. Der TDC-MOF-4 konnte so durch Anwendung der Pillar-Methode erhalten werden. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4,6$), in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelöst, wird ganz analog zu den vorher beschriebenen Methoden mit einer Triptycendicarbonsäurelösung vermischt. Zu dieser wird jetzt im Fall des TDC-MOF-4 zusätzlich noch ebenfalls vorgelöstes 4,4'-Bipyridin addiert. Diese dreikomponentige Lösung wird unter Bedingungen einer der drei üblichen Synthesemethoden (Diffusions-RT-, Solvothermal-, und Mikrowellensynthese) zur Reaktion gebracht. Alle drei Methoden führen zu demselben Produkt TDC-MOF-4 mit identischer Kristallstruktur. Die Synthese des MOFs zeichnet sich durch äußerst gute Reproduzierbarkeit aus. Der Habitus der Kristalle variiert minimal in Abhängigkeit der verwendeten Synthesestrategie. Analoges gilt für die erhaltenen Ausbeuten. Als Lösungsmittel können allgemein N,N-Dialkylformamide (DMF, DEF, DBF) verwendet werden. Das Verhältnis der drei Reaktionskomponenten Zn:TDC:4,4'-BiPy ist über einen beträchtlichen Bereich variierbar und konnte auf das Verhältnis 3:1:1 optimiert werden.

Die Base-Diffusions-RT-Methode ergab kleine ziegelsteinartige Prismen TDC-MOF-4/DEF, die optimal für Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen geeignet sind. Anhand von IR- und PXRD-Analysen von Proben, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln dargestellt worden sind, kann bewiesen werden, dass es immer zur Bildung derselben MOF-Struktur kommt. Es liegt bei der Verwendung von 4,4'-Bipyridin als Pillar also auch keine Abhängigkeit der gebildeten Kristallstruktur von dem verwendeten Lösungsmittel vor. Als Bruttoformel des TDC-MOF-4 ergibt sich $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})(\text{Gast})_n]$. In diesem einfachsten Fall handelt es sich bei der Gastspezies ausschließlich um Lösungsmittelmoleküle.

Der TDC-MOF-4 kristallisiert in der Raumgruppe $14/mcm$ mit tetragonaler Ausprägung. Die Struktur konnte gelöst und verfeinert werden. Das Netzwerk des TDC-MOF-4 enthält paddle-wheel Zink-Cluster, die durch quadratische Linkerumgebung die 2D-Schichten aufbauen. Die TDC-Einheiten der einzelnen Schichten sind dabei ähnlich wie in TDC-MOF-1 und -3 angeordnet. Zusätzlich sind die einzelnen Schichten des TDC-MOF-4 über 4,4'-BiPy-Pillar miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Je zwei BiPy-Moleküle koordinieren an die beiden axialen Positionen der dinuklearen Zink-Cluster, die in den zuvor beschriebenen Strukturen durch Lösungsmittel abgesättigt waren, und verbrücken so zwei Schichten miteinander (Abbildung 4.33). Diese Anordnung führt zu einem 3D Gerüst, welches isostrukturell zu einigen literaturbekannten Zink-MOFs ist.

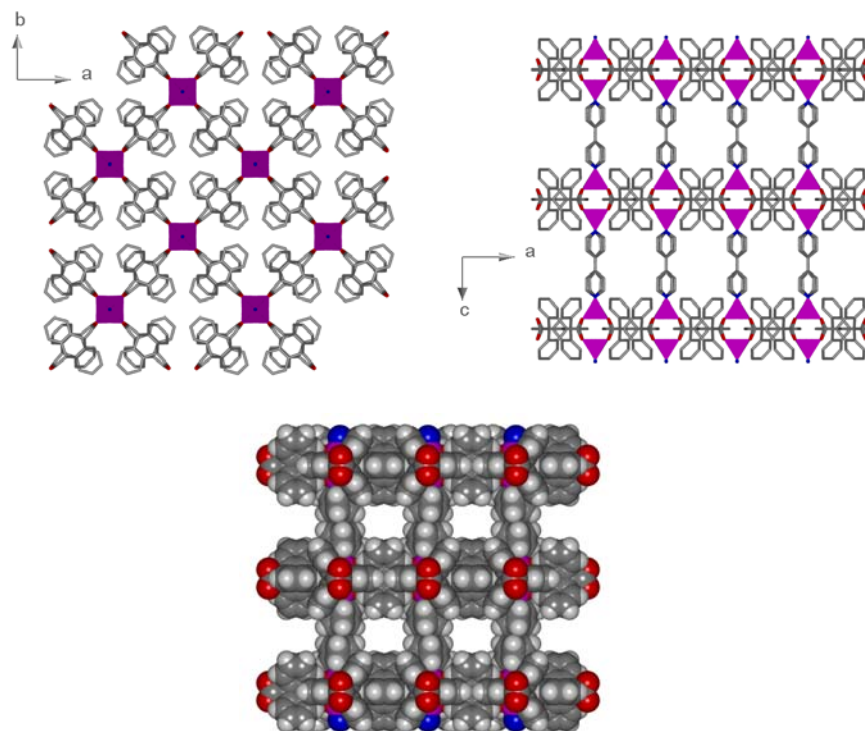


Abbildung 4.33: Zn-TDC-BiPy bzw. TDC-MOF-4: (oben) a) Sicht entlang der c-Achse, Abbildung der Packungsdichte/art der Struktur, b) Sicht entlang der b-Achse, (bei a und b wurden zur besseren Veranschaulichung die H-Atome entfernt), (unten) c) Sicht entlang der $[1,1,0]$ Ebene.

Für die Struktur lässt sich ein „free solvent accessible volume“ von 43% berechnen. Die zusätzlich eingeschlossenen Gastmoleküle in der TDC-MOF-4 Struktur konnten nicht vollständig und zuverlässig gelöst

werden. Deshalb wurden diese mittels SQUEEZE-Routine entfernt. Weitaus besser stimmen die berechneten PXRD-Diffraktogramme mit den experimentell erhaltenen Daten überein, wenn die partiell resolvatisierten Gastmoleküle als diffuse Kohlenstoffatome in der Struktur bezeichnet werden, bevor die SQUEEZE Prozedur durchgeführt wird (Abbildung: 4.34). Nichtsdestoweniger belegen die IR-Daten die Anwesenheit von DEF in der as-synthesized Probe des TDC-MOF-1a zum Beispiel durch das Auftreten und die starke Intensität der aliphatischen C-H-Streckschwingungen, die den Ethylgruppen des Diethylformamides zugeordnet werden können. Die IR-Spektren des TDC-MOF-4/DEF und des TDC-MOF-1a sind sehr ähnlich. Allerdings sind die betreffenden Banden der CH-Streckschwingung bei vollständig lösungsmittelfreien TDC-MOF-4 Proben nicht mehr existent.

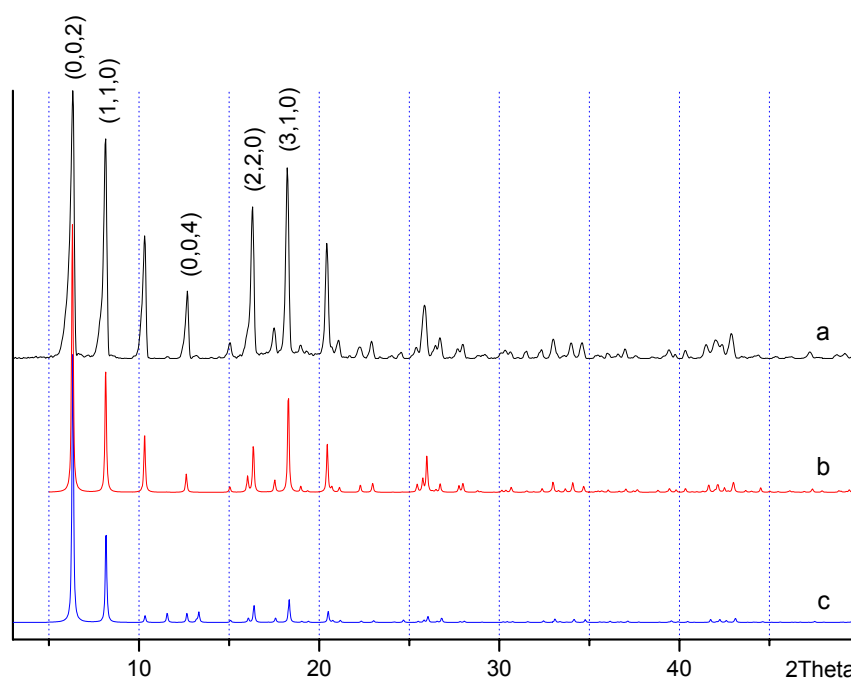


Abbildung 4.34: PXRD des TDC-MOF-4_berechnet: a) experimentelle Daten, b,c) berechnete PXRD-Diffraktogramme, b) wurde vor Entfernung der Gastmoleküle mit SQUEEZE berechnet.

Ein wichtiger Hinweis auf die Anwendbarkeit des Pillar-Ansatzes ist die starke Ähnlichkeit der PXRD Diffraktogramme der beiden MOFs TDC-MOF-1a und TDC-MOF-4. Diese wird durch den nahezu identischen

Schichtabstand ebenso wie durch die strukturelle Ähnlichkeit der 2D Schichten bedingt.

Die ersten beiden Reflexe, die in den Diffraktogrammen des TDC-MOF-4, die in Abbildung 4.34 als (0,0,2) und (1,1,0) bezeichnet sind, treten bei den niedrigsten 2θ -Werten mit 6.31° und 8.15° auf. Sie sind mit den Abständen d_L und d_T korreliert. In Abhängigkeit der Lösungsmittelmenge, die in der Struktur enthalten ist, werden sehr schwache, aber dennoch sichtbare Verschiebungen der Positionen der Reflexe beobachtet. Diese deuten auf kleinste Veränderungen der kristallographischen Zellparameter hin (Abbildung 4.35).

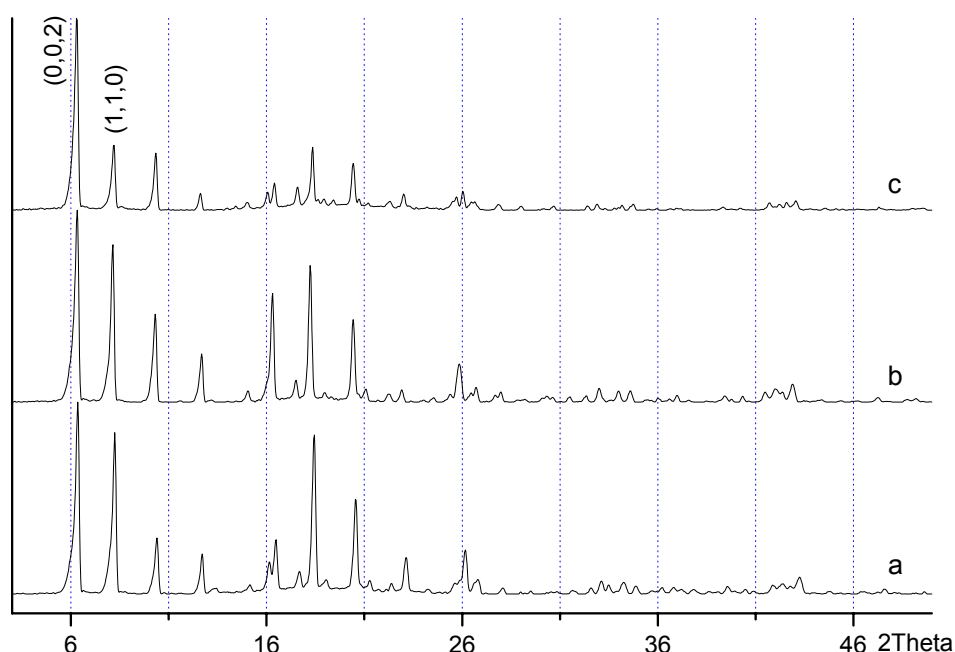


Abbildung 4.35: Vergleich TDC-MOF-1 und -4: a) TDC-MOF-4/Pyrr, b) TDC-MOF-4/DEF und c) TDC-MOF-1a.

Vollständig lösungsmittelfreie bzw. von allen Gastmolekülen bereinigte TDC-MOF-4_{GF} MOFs können am besten durch Evakuieren bei erhöhten Temperaturen erhalten werden. Weiterhin können sie durch primären Gastaustausch in den Strukturen TDC-MOF-4/DEF und TDC-MOF-4/Pyrr mit leichter flüchtigen Stoffen wie Chloroform und anschließender Evakuierung erhalten werden. Das Diffraktogramm des TDC-MOF-4_{GF} ist von der verwendeten Synthesemethode unabhängig, deutet jedoch eine

Verminderung der Kristallordnung in Richtung der Pillarlinker an. Die Vermutung kann dadurch belegt werden, dass alle Reflexionen des as-synthesized TDC-MOF-4 in der getrockneten Variante verschwunden sind mit Ausnahme derer, die (h,k,l) Indices zugeordnet werden können. Das getrocknete System weist gute Eigenschaften in Bezug auf die Stabilität auf. Es wurde bei der Trocknungsprozedur weder der Zerfall noch der Kollaps des Netzwerkes beobachtet. Dies konnte durch Sorptionsuntersuchungen weiter gestützt werden. Für kollabierte MOF-Systeme sind keine großen BET- oder Langmuir-Oberflächen zu erwarten. Die BET-Daten, die bei 77 K und mit Argon als Adsorbat gemessen wurden, ergaben bei allen untersuchten Proben Werte um 550 m²/g. Hier zeigt sich erstmals deutlich die Optimierbarkeit der Systemeigenschaften durch Anwendung des Pillar-Prinzipes. Die reinen TDC-MOF 1 und -1a sowie der dicht gepackte TDC-MOF-2 weisen keine großen spezifischen Oberflächen auf. Die Werte liegen bei 5 bis 10 m²/g. Durch den Einbau von 4,4'-Bipyridin als Pillar in die axialen Positionen der dinuklearen Zink-paddle-wheel-Cluster konnte eine Aufspreizung der Schichten erreicht werden, die mit der Vergrößerung der spezifischen inneren Oberfläche der Materialien um ein bis zwei Größenordnungen einhergeht. Die Eigenschaft des Schichtabstandes erweist sich als maßschneiderbare Funktion in Abhängigkeit des verwendeten Pillars. Ein weiterer Vorteil des TDC-MOF-4 ist die Reversibilität der Be- und Entladung mit Gastmolekülen. Durch Resolvatisierung des TDC-MOF-4_GF mit Lösungsmittel- oder auch anderen Gastmolekülen wird das ursprüngliche TDC-MOF-4/DEF respektive /Gast-Netzwerk wieder hergestellt. Als eine alternative Gastspezies wurde zum Beispiel Diacetyl (2,3 Butandion) verwendet, da es zwei nützliche Eigenschaften in sich vereint. Zum einen weist es einen charakteristischen Geruch und zum anderen eine ebenso einprägsame Farbe (leuchtend gelb) auf. Durch Diffusionsversuche wurde der beige-farblose Zink-TDC-BiPy-MOF mit dem gelben Diketon beladen (Abbildung 4.36). Dessen Aufnahme konnte schon innerhalb relativ kurzer Zeit (1-10 h) anhand der Verfärbung des MOFs nachvollzogen werden. Es wird so der TDC-MOF-4/DiAc erhalten.

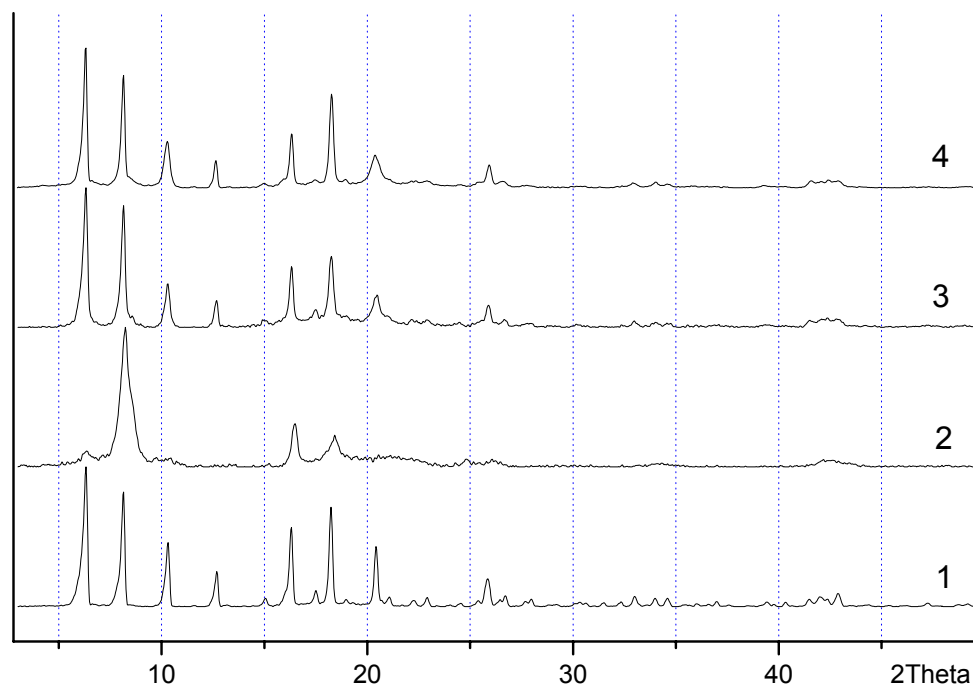


Abbildung 4.36: PXRD-TDC-MOF-4-resolvatisiert: PXRD Diffraktogramme von TDC-MOF-4/DMF: (1) as-synthesized, (2) nach Trocknung und nach Resolvatisierung mit (3) DEF oder (4) Diacetyl.

Analytisch kann neben den optischen und geruchstechnischen Hinweisen die Aufnahme nennenswerter Mengen Diacetyls durch IR-Untersuchungen belegt werden (Abbildung 4.37). Die typische Bande für Diketone^[299] ist in diesem Fall bei 1705 cm^{-1} deutlich sichtbar. Interessante Ergebnisse liefern die IR-Spektren auch in Bezug auf die Wassersorptionsfähigkeit des getrockneten TDC-MOF-4_GF. Neben den typischerweise durch Wasserstoffbrückenbindungen gespeicherten H_2O Molekülen, die durch eine breite Bande zwischen 3600 und 3200 cm^{-1} charakterisiert sind, ist dieser MOF-Typ in der Lage Wasser aufzunehmen, welches nicht durch intermolekulare Wechselwirkungen an das Wirtsgitter angebunden ist. Das freie Wasser liefert zwei schwache, aber dennoch ungewöhnlich scharfe Banden bei 3622 und 3532 cm^{-1} .

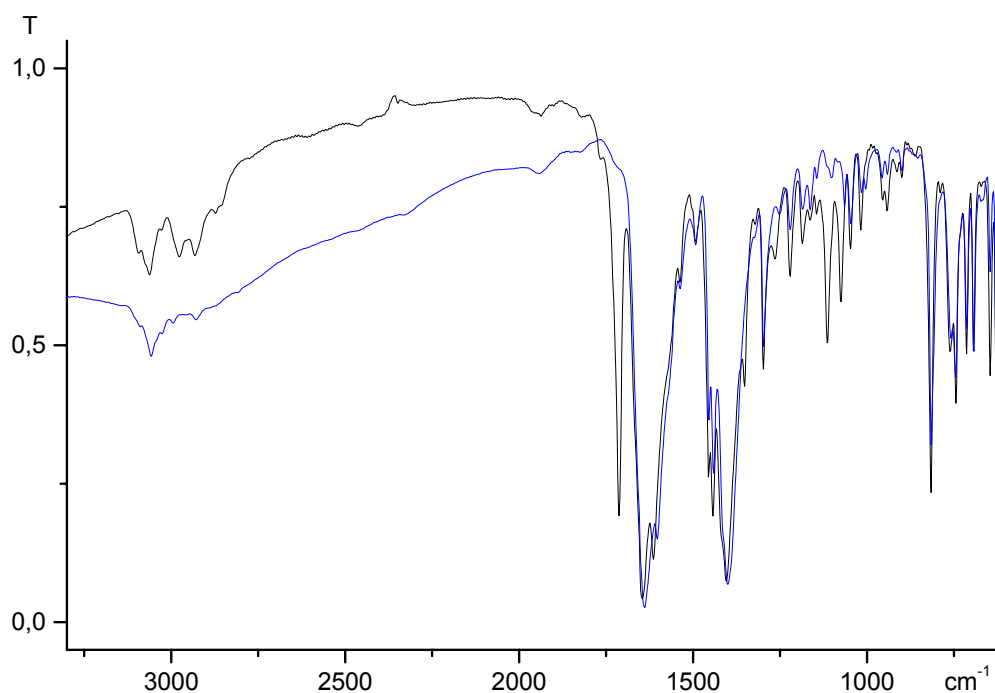


Abbildung 4.37: Vergleich der IR-Spektren des gastfreien TDC-MOF-4/GF (blau) und dem TDC-MOF-4/DiAc (schwarz) nach Sorption von Diacetyl.

Diese vielversprechenden und reproduzierbaren Ergebnisse, die für den 2D-paddle-wheel TDC-MOF-4 unter verschiedensten Bedingungen erhalten werden konnten, führten zur Weiterentwicklung der Pillar-Linker und deren Anwendung auf die TDC-Zink-MOFs. Ausgehend von dem standardmäßig als Pillar verwendeten 4,4'-Bipyridin wurden weitere Pillar mit speziellen Eigenschaften zur Funktionalisierung der resultierenden MOFs entwickelt und ausgetestet. Hierbei wurden zwei konträre Strategien verfolgt. Eine zielt auf die Funktionalisierung durch den Einbau zusätzlicher Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff ab. Diese Strategie wird in den in Abbildung 4.38 dargestellten Tetrazinderivaten, aber auch durch den Einbau von Alkoxygruppen in unterschiedliche Pillar realisiert. Bei der anderen Route stehen ausgedehnte aromatische Bereiche mit delokalisierten π -Elektronen im Fokus. Durch Eigenschaften der neuen Pillar, wie Farbigkeit und delokalisierte π -Elektronen-Systeme, erscheinen die erhaltenen MOFs vor allem für Anwendungen in den Bereichen Sensorik und Leitfähigkeit sowie für alle verwandten Bereiche der Materialwissenschaften interessant.

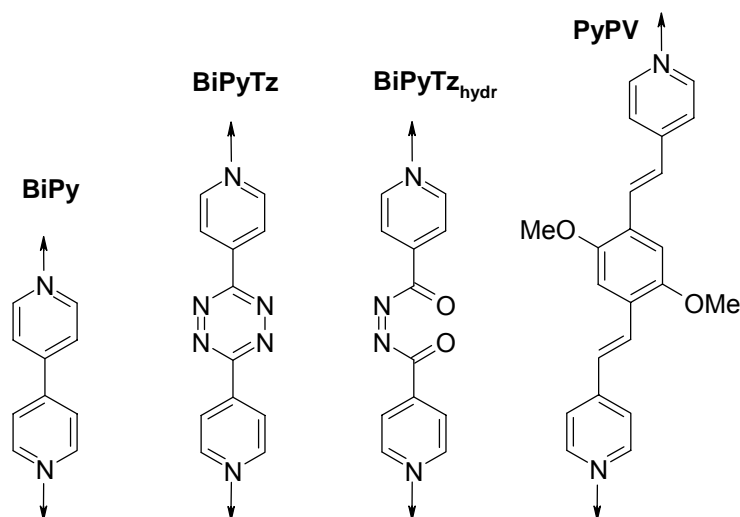


Abbildung 4.38: Strukturen der untersuchten Pillar-Linker

Tatsächlich sind schon einige auf Tatrazin als Grundstruktur basierende Verbindungen für ihre Fähigkeit bekannt, mit bestimmten Donormolekülen Komplexe ausbilden zu können.

Die durch MOF-Bildung erzielte Kombination hoher Ordnungsgrade und Mikroporosität könnte durchaus zu interessanten Vorteilen und Eigenschaften bei den oben genannten Anwendungen führen.

Durch diffusionskontrollierte Raumtemperatursynthese von H_2TDC , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4,6$) und Bis(4-pyridyl)-s-tetrazin (BiPyTz) in DEF konnten rot gefärbte rechteckige prismenförmige und plättchenförmige Kristalle, als TD-MOF-5 bezeichnet, erhalten werden. Es war nicht möglich, TDC-MOF-5 unter Solvothermalbedingungen darzustellen, da der Bipyridyltetrazin-Linker keine besonders große Temperaturstabilität aufweist und sich bei Temperaturen oberhalb $70\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Der 2,5-Dimethoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol-Pillar, der auch als Bis(4-pyridyl)-p-phenylenedivinylene (PyPV) bezeichnet wird, kann im Gegensatz dazu sowohl unter Solvothermalbedingungen als auch durch Mikrowellensynthese mit Triptycendicarbonsäure und Zinknitrat in DMF oder DEF zur Reaktion gebracht werden. Dabei wird ein mikrokristalliner gelber MOF TDC-MOF-7 erhalten, der unter UV-Licht Lumineszenz aufweist.

Bevor diese beiden neuen MOFs näher beschrieben werden, folgt ein kurzer Überblick über die Synthese der jeweiligen Pillarspezies. Das

Bispyridyltetrazin wird in einer Eintopfreaktion von 4-Cyanopyridin mit Hydrazinhydrat in Wasser erhalten (2 h Rückfluss). Nach saurer Aufarbeitung erhält man das Produkt als HNO_3 -Salz.^[300] Die Synthese des Bis(4-pyridyl)-p-phenylenedivinylene (PyPV) ist etwas aufwändiger und besteht aus einer vierstufigen Synthese (Abbildung 4.39).

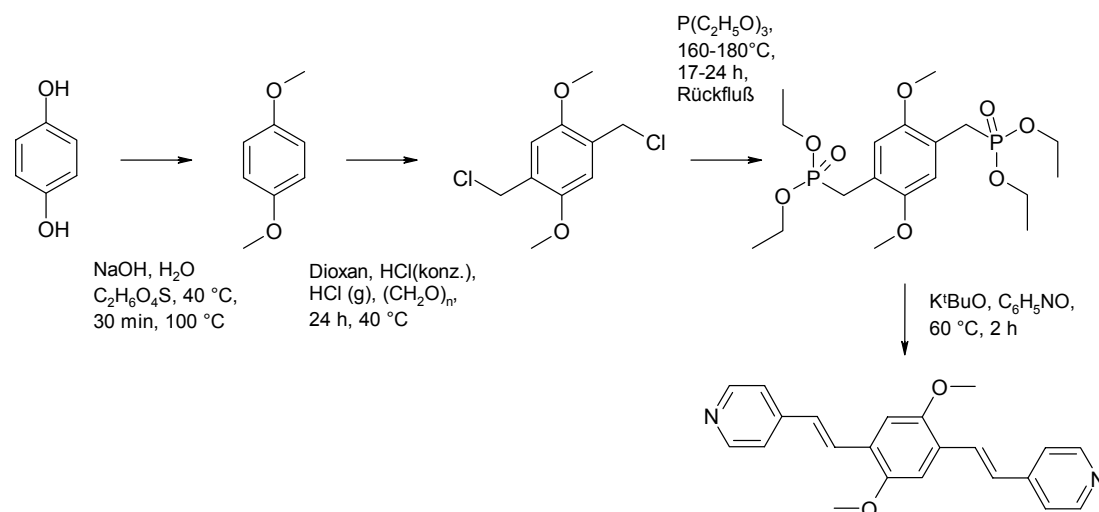


Abbildung 4.39: Syntheseroute des PyPV-Pillars

Im ersten Schritt wird Hydrochinon mit Dimethylsulfat in Wasser verethert.^[301] Das erhaltene 1,4-Dimethoxybenzol wird anschließend in einem Dioxan-HCl-Gemisch unter HCl-Gasstrom innerhalb von 24 h chlormethyliert.^[302,303] Bei der dritten Stufe handelt es sich um eine Arbuzov-artige Reaktion des 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dimethoxybenzols mit Triethylphosphit zu 2,5-Bis(diethoxyphosphorylmethylen)-1,4-dimethoxybenzol. Durch dessen Umsetzung mit 4-Pyridincarbaldehyd wird schließlich das gewünschte PyPV mit einer Gesamtausbeute über alle vier Stufen von 17% erhalten. Weiterhin konnte das Diethoxy-PyPV-Derivat auf analogem Wege ausgehend von Diethylsulfat dargestellt werden.^[304] Die Diethoxyspezies des PyPV-Pillars konnte auf analogem Wege, ebenso wie die dazugehörigen MOFs dargestellt werden. Die mit dem neuen funktionellen Pillar-Linkern erhaltenen MOFs TDC-MOF-5 und TDC-MOF-7 sind, wie schon erwähnt, interessante Ausgangsmaterialien für unterschiedliche Anwendungen.

In gleichem Maße, in dem die 3D-Ordnung vermindert wird, steigt die Möglichkeit von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Chromophoren der Oligophenylvinylene an. Durch Einbau dieser fluoreszierenden Molekülspezies in MOFs könnten solche Wechselwirkungen realisiert werden, die möglicherweise zu neuartigen optischen Eigenschaften führen. Es ist anzunehmen, dass die Fluoreszenzeigenschaften solcher MOFs von der Art und Anzahl vorhandener Gastspezies beeinflusst werden und sie dadurch das Anwendungspotential als Sensormaterialien bestimmen. Die Fluoreszenz von MOFs, die auf der Linkerspezies beruht, ist relativ selten. Eines der wenigen Beispiele bildet das bereits in Kapitel 2.4.2 beschriebene Stilbendicarboxylat-System.

Die PXRD-Untersuchungen deuten auf eine 2D-Schichtstruktur in den beiden neuen MOFs hin, die große Ähnlichkeit mit denen von TDC-MOF-4, -1a, -1 und -3 aufweisen. Es sind vor allem Übereinstimmungen mit Reflexen, die als (h,k,l) benannt wurden, in dem Diffraktogramm des TDC-MOF-4 vorhanden. Die übrigen Reflexe sind größtenteils materialspezifisch (Abbildung 4.40).

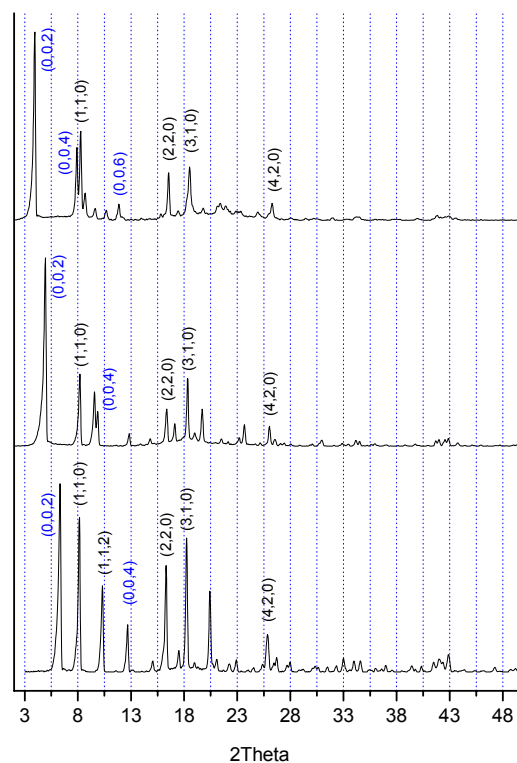


Abbildung 4.40: Vergleich der PXRD von TDC-MOF-4, -5 und -7: TDC-MOF-4 (unten), -5 (Mitte) und -7 (oben) und die wahrscheinlichste Zuordnung der Reflexe.

Im Fall des MOF-5 tritt der erste Reflex bei $2\theta = 4.94^\circ$ auf. Dies deckt sich mit der strukturellen Periodizität von 17.9 \AA in den Kristallen. Für die Summe $MM+$, berechnet aus der Linkerlänge des BiPyTz und dem Bindungsabstand des dinuklearen Clusterfragmentes N-Zn-Zn-N (Wert aus dem TDC-MOF-4 entnommen), ergibt sich ein Wert von $10.86 \text{ \AA} + 6.94 \text{ \AA} = 17.8 \text{ \AA}$. Deshalb kann der bei kleinsten 2θ -Werten auftretenden ersten Reflexion im TDC-MOF-5 Diffraktogramm der Schichtabstand d_L zugeordnet werden.



Abbildung 4.41: TDC-MOF-5 (BiPyTz-Pillar) mit unterschiedlichen Anteilen an hydrolysiertem BiPyTz.

Es konnte beobachtet werden, dass die tiefrot gefärbten TDC-MOF-5 Kristalle innerhalb weniger Wochen ausbleichen und eine leicht gelbe bis orange Färbung erhalten, die in dem rechten Bild der Abbildung 4.41 zu sehen ist. Die rote Farbe ist charakteristisch für die Tetrazineinheit in dem Pillar. Veränderungen der Farbigkeit deuten daher auf die Zersetzung dieses Strukturelementes hin. Als wahrscheinlicher Mechanismus wird eine Hydrolyse mit ringöffnendem Mechanismus angenommen. Die Hydrolyse kann durch vollständige Entfernung aller Gast- und Lösungsmittelmoleküle durch Waschen mit Chloroform und anschließender Evakuierung unterbunden werden. Dennoch kann auch durch diese Nachbehandlung des MOFs die bereits während des Kristallwachstums auftretende partiell ablaufende Hydrolyse nicht verhindert werden. Dies dürfte wahrscheinlich auch der Grund dafür sein, warum es weder bei den roten noch bei den orangen Kristallen möglich war, Einkristallstrukturmessungen erfolgreich durchzuführen, obwohl bei jedem Versuch zumindest die Zellparameter

festgestellt werden konnten. Diese stehen allerdings mit den erhaltenen PXRD-Daten im Einklang. Anhand des besten erhaltenen SXRD-Datensatzes konnten paddle-wheel-Schichten bestimmt werden, die durch BiPyTz verbrückt sind, wenn für die Struktur die $P4/mnc$ Raumgruppe eines tetragonalen Systems angenommen wird (Abbildung 4.42). Erstaunlicherweise wird durch den BiPyTz-Pillar nur jedes zweite Paar von Zink paddle-wheel Clustern zweier benachbarter Schichten verknüpft. Die übrigen freien axialen Positionen in den Zinkclustern scheinen durch eine andere Ligandenspezies, wie zum Beispiel Wasser, koordiniert zu sein.

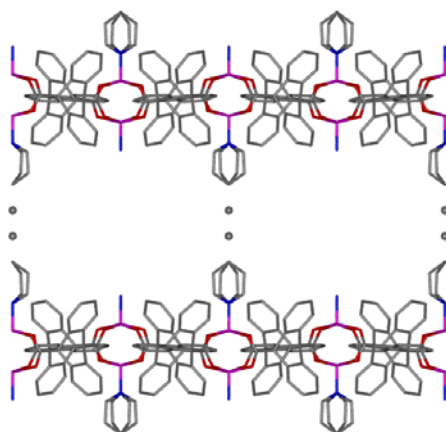


Abbildung 4.42: BiPyTz-MOF-Isotropische Ergebnisse der Strukturverfeinerung (Stab-Modell) der aus der SXRD erhaltenen Kristalldaten des TDC-MOF-5. Andere axiale Liganden sind entfernt.

Es ist ebenfalls denkbar, dass ein Austausch von koordinierten Wassermolekülen durch eingeschlossene DEF-Moleküle während des Trocknungsprozesses erfolgt. Dies würde auch das Auftreten von aliphatischen C-H-Streckschwingungen, die auf DEF zurückzuführen sind, in allen IR-Spektren des TDC-MOF-5, selbst nach umfangreichem Gast-Austausch mit Dichlormethan und Trocknung, erklären. Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse stützen diese Theorie. Der gefundene Stickstoffgehalt ist fast zweimal niedriger als der für eine Struktur mit der Zusammensetzung von $[(TDC)_2Zn_2(BiPyTz)]$ berechnete Wert, selbst wenn die Hydrolyse des Tetrazins mit berücksichtigt wird. Es kann eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten und der berechneten Werte der elementaren Zusammensetzung des orangen TDC-MOF-5 erzielt werden, wenn die

vollständige Hydrolyse des BiPyTz zu $C_{12}H_8N_4O_2$ anstelle von $C_{12}H_8N_6$ angenommen wird. Für den MOF resultiert eine Zusammensetzung, die mit der Summenformel $[(TDC)_2Zn_2(BiPyTzhydr)_{0.5}(DEF)]$ beschrieben werden kann. Nimmt man nur eine Hydrolyse von ca. 80% an, so stimmen die erhaltenen Werte der EA noch exakter mit den berechneten überein. Auch wenn der Strukturvorschlag für den TDC-MOF-5 nicht durch eine vollständig gelöste Einkristallstruktur bewiesen werden konnte, so deutet neben den erhaltenen Strukturdaten vor allem auch das Verhalten dieses MOFs auf einen dem TDC-MOF-4 analogen Aufbau hin. Wie erwartet zeigt TDC-MOF-5 dasselbe Verhalten bei Trocknung und Resolvatisierung mit z.B. DEF, wie für TDC-MOF-4 beschrieben.

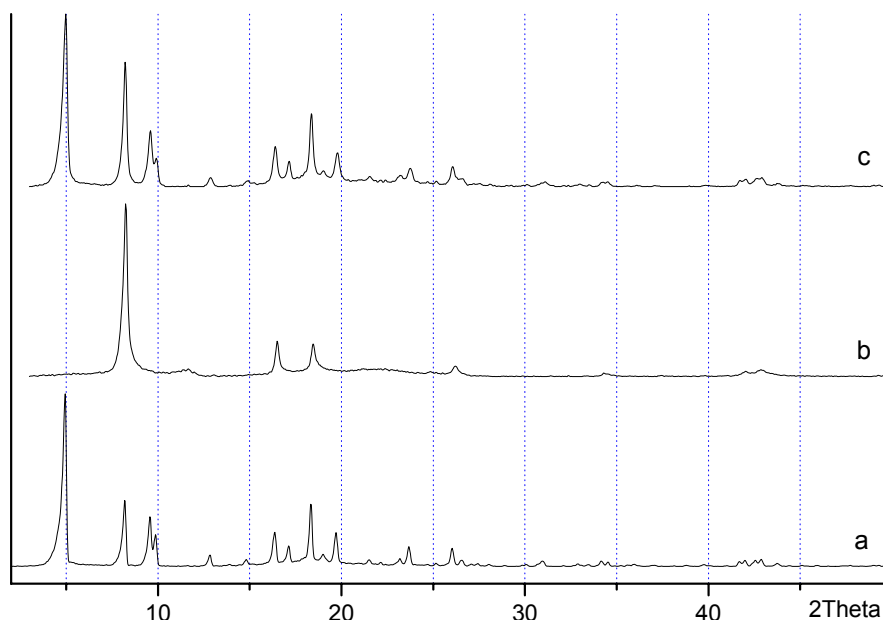


Abbildung 4.43: Resolvatisierung des TDC-MOF-5: a) TDC-MOF-5, b) nach Trocknung und c) nach Resolvatisierung mit DEF.

Die Ergebnisse der Analytik des TDC-MOF-7 reihen sich gut in den Trend der zuvor beschriebenen TDC-MOFs ein. Die PXRD-Diffraktogramme des TDC-MOF-7 weisen einen noch größeren Schichtabstand auf, der auch aufgrund der Länge des Pillars zu erwarten war. Dies wird durch das Auftreten des ersten Reflexes bei 2θ -Werten von 3.94° belegt, der einem Schichtabstand von 22.5 \AA entspricht. Der Zwischenschichtabstand, der ebenso wie zuvor für TDC-MOF-5 berechnet wurde, ergibt bei TDC-MOF-7 einen Wert von

$15.68 \text{ \AA} + 6.94 \text{ \AA} = 22.62 \text{ \AA}$. Hierbei ist 15.68 \AA die abgeschätzte MM-Länge des all-trans-PyPV-Liganden. Im Gegensatz zu TDC-MOF-4 und TDC-MOF-5 konnte für den TDC-MOF-7 keine sinnvolle Lösung der Zellparameter bei Annahme eines tetragonalen Systems erhalten werden. Es ergeben sich sinnvolle Ergebnisse bei der Annahme eines monoklinen Systems mit $a = 15.22^\circ$, $b = 15.18^\circ$, $c = 45.20^\circ$ und $\beta = 97.9^\circ$. Diese Werte sind ebenfalls mit dem beobachteten (1,1,0) Reflex bei $2\theta = 8.27^\circ$ konsistent anstelle des für die tetragonalen Systeme erhaltenen 2θ -Wertes von 8.18° (vergleiche oben). Die verminderte Symmetrie war zu erwarten, da der PyPV-Pillar von der idealen linearen Geometrie der übrigen betrachteten Pillar abweicht. Durch DRIFT/DRAFT und EA-Analysen konnten auch nach Entfernung der Gastmoleküle durch Austausch mit DCM und anschließendem Trocknen bei RT im Vakuum bei ca. 0.05 mbar immer noch Wassermoleküle in den TDC-MOF-7 Proben nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um H_2O , welches frei in den Zwischenschichten beweglich ist und mit dem Wirtsgitter keinerlei Wechselwirkungen wie z.B. H-Brückenbindungen aufweist. Es treten wie in dem oben beschriebenen Fall im IR-Spektrum zwei scharfe Banden bei 3663 und 3584 cm^{-1} auf. Weiterhin ist ein gewisser Anteil an Rest-DCM sichtbar. Letzteres führt zu einer vergrößerten Absorption um 2980 bis 3060 ebenso wie zu Banden bei 1265 und 732 cm^{-1} , die eindeutig dem DCM zuzuordnen sind und zusätzlich zu den Obertönen des Lösungsmittels inhärent sind ($3936, 3756, 2683, 2520, 2300 \text{ cm}^{-1}$).

Die Lösungsmittelmoleküle übernehmen die wichtige Rolle, das Netzwerk zu stabilisieren. Es ist anzunehmen, dass es bei totaler Entfernung aller zusätzlichen Gastmoleküle zum Kollaps des Systems kommen würde. Tatsächlich bewirkt die Trocknung der Proben bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum die Entfernung des DCM, welche mit dem Verschwinden der Obertöne und Verminderung der Absorptionen bei 1265 und 732 cm^{-1} in den korrespondierenden IR-Spektren einhergeht. Weiterhin kommt es zur Zersetzung oder mindestens zur Reorganisation des Netzwerkes, was zusätzlich makroskopisch durch eine Farbänderung von strahlend gelb-orange zu schmutzig bräunlich sichtbar ist. In den IR-Spektren führt diese

Behandlung der Proben zur Verschiebung und merklichen Verbreiterung einiger Banden. Andere bleiben hingegen unverändert. Wenn die getrockneten Proben in Chloroform suspendiert in UV-Licht (366nm) gebracht werden, ist eine gelb-orange Lumineszenz im Gegensatz zu der zuvor beobachteten gelbgrünlichen detektierbar (Abbildung 4.44). Unter Berücksichtigung der Elementaranalyse des vollständig gastfreien TDC-MOF-7 scheint dieses Wasser aus der Atmosphäre aufzunehmen und zu speichern. Das resultierende Produkt ist teilweise in DEF löslich, was für MOFs gänzlich untypisch ist. Dieses Verhalten deutet auf das Auseinanderbrechen der Struktur hin. Eine solche Lösung in DEF weist, im Gegensatz zu einer entsprechenden Lösung in Chloroform, im UV-Licht (366 nm) eine starke türkise Fluoreszenz auf. Diese ist typisch für den freien PyPV-Liganden.



Abbildung 4.44: TDC-MOF-7 im UV-Licht: Vergleich von Suspensionen des as-synthesized TDC-MOF-7 (rechts) und der zersetzten Spezies (links) in Chloroform.

Zusammenfassend ist also die ausgezeichnete Anwendbarkeit der Pillar-Strategie auf unser Zink-Triptycendicarbonsäure-System durch den Erhalt von drei neuen Pillar-TDC-MOFs (4, 5, 7) bewiesen worden. Die gute und verlässliche Reproduzierbarkeit dieser Strukturen ist ein großer Vorteil gegenüber anderen Dicarboxylatlinkern. Weiterhin verhindert die dichte Packung der Triptycendicarboxylateinheiten in den 2D-Schichten die Bildung interpenetrierender oder verwobener Netzwerkstrukturen, die bei 3D-Netzwerken häufig auftreten, wenn stäbchenförmige Linker wie Terephthalsäure mit Bipyridin als Pillar umgesetzt werden.

4.3.3 Cobalt-TDC-MOFs und Co-TDC-Pillar-MOFs

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Triptycendicarboxylat-Zink System vorgestellt. Es konnten erfolgreich je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche MOF-Strukturen erhalten werden. Weiterhin konnte die Anwendbarkeit des Pillar-Prinzipes auf das TDC-MOF anhand dreier Beispiele (BiPy, BiPyTz und PyPV) bewiesen werden. Alle bisherigen Untersuchungen beschränken sich aber auf Zink als Konnektorspezies. Die folgenden Ergebnisse zeigen, dass die TDC als Linker auch dazu befähigt ist, mit anderen Metallen Koordinationsnetzwerke zu erzeugen. Bei der Wahl des Metalls sollte darauf geachtet werden, dem MOF weitere Funktionen zu geben. Das Metall sollte zum einen ebenso wie das Zink paddle-wheel-Cluster ausbilden können, und des Weiteren redoxativ zwischen zwei Oxidationsstufen schaltbar sein. Aus diesen Gründen erscheint Cobalt als geeigneter Kandidat. Cobalt kommt vornehmlich in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor. Weiterhin sind dinukleare Cobalt(II)-paddle-wheel-Cluster und deren katalytische Aktivität seit längerem bekannt.^[305,306] Um möglichst wenig Parameter des Systems zu variieren, wurde zunächst die Synthese des TDC-MOF-1 mit der einzigen Abwandlung, dass $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anstelle von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt wurde, getestet. Das TDC-Co-System soll im Folgenden als TDC-MOF-8 bezeichnet werden.

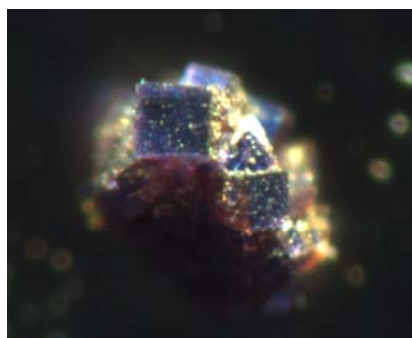


Abbildung 4.45: Cobalt-TDC-MOF, Lichtmikroskop

Die frisch filtrierte und mit Lösungsmittel nachgewaschene Kristalle stellten sich unter dem Lichtmikroskop als dunkelblau violette Kuben, mit hohem Anteil an ineinander verwachsenen Kristallen dar (Abbildung 4.45). Innerhalb weniger Minuten an der Luft wurden diese jedoch matt, brüchig

und verfärbten sich ins grünliche. Dieser Zerfall konnte in allen Versuchen unabhängig von der Synthesart und dem Lösungsmittel beobachtet werden. Beliebt man die MOF-Kristalle nach der Synthese jedoch im Lösungsmittel, so blieben sie erhalten.

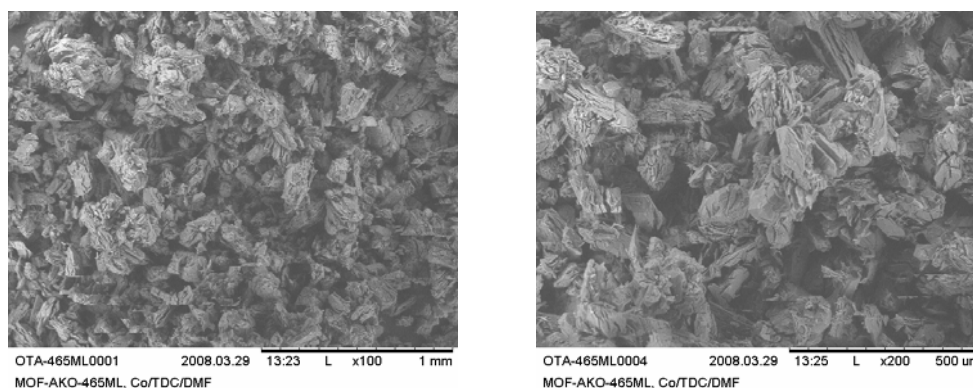


Abbildung 4.46: REM Aufnahmen von frisch synthetisiertem TDC-MOF-8

Um weitere Informationen über die Kristallform des TDC-MOF-8 zu erhalten, wurden frisch dargestellte Kristalle quasi unter Luftausschluss im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 4.46) zeigen keine einheitliche Kristallform. Es liegen sowohl plättchenartige als auch eher quaderartige Strukturen vor, die aber laut EDX alle dieselbe Elementzusammensetzung aufweisen. Eine mögliche Erklärung für die Differenzen der Kristallform zwischen den lichtmikroskopischen und den rasterelektronischen Aufnahmen könnte die Art der Entfernung des Lösungsmittels sein. Bei ersteren werden die noch mit Lösungsmittel benetzten Kristalle langsam durch die Glühlampe des Mikroskopes erwärmt, so dass eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle allmählich aus dem Gerüst entweichen. Nach 5 bis 20 min ist eine leichte Missbildung zu beobachten. Im Falle der REM-Methode wird innerhalb weniger Sekunden Vakuum angelegt und die Gastmoleküle werden mit einer enormen Geschwindigkeit aus der Struktur gerissen, wodurch es durchaus zum Platzen und Zerschneiden der Kristalle kommen kann. Dies konnte auch schon bei anderen MOFs beobachtet werden. Die Wahl des Lösungsmittels scheint ebenfalls Einfluss auf die Kristallform zu nehmen. Verwendet man anstelle von N,N-Dialkylformamiden 1-Methyl-2-pyrrolidinon, so erhält man feine, auch an

Luft stabile Plättchen (Abbildung 4.47), die auch im REM keine Zersetzungsspuren aufweisen.

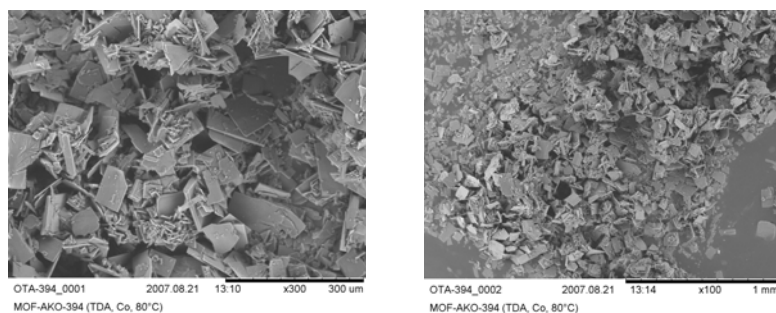


Abbildung 4.47: REM Aufnahmen des TDC-MOF-8 aus 1-Methyl-2-pyrrolidinon

Die Morphologie der Plättchen erinnert sehr an die der TDC-MOF-1 und 1a. Hier ist ein erster Hinweis gegeben, dass auch das TDC-Cobalt-System eine 2D-Schichtstruktur aufweisen könnte, die aus dinuklearen Cobalt-paddle-wheel-Clustern aufgebaut ist. Es war allerdings nicht möglich, für Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen geeignete Kristalle zu züchten. Um trotzdem die Zusammensetzung und Struktur genauer beschreiben zu können, werden EA-, PXRD- und IR-Daten herangezogen. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen am besten mit den für eine Summenformel der Zusammensetzung $[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{LM})_2]$ berechneten Werte überein (LM = DEF, DMF, 1-Methyl-2-pyrrolidinon). Dies ist ein weiteres Indiz für die paddle-wheel-Cluster.

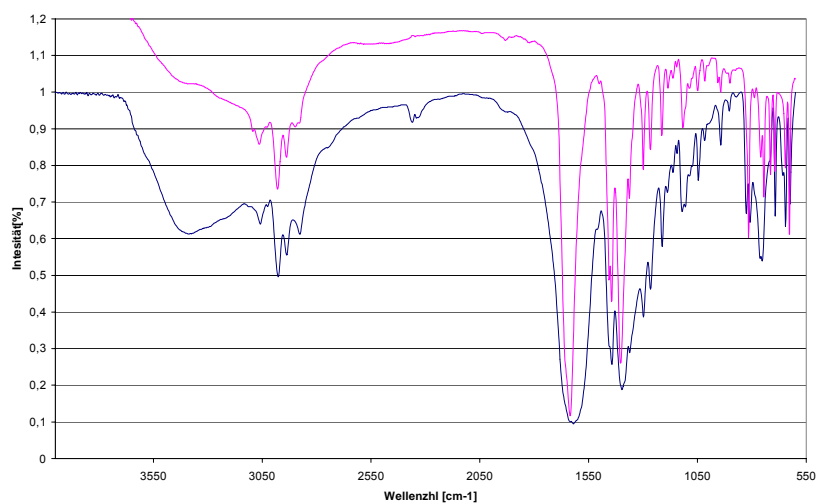


Abbildung 4.48: IR-Spektren des TDC-MOF-8 (blau) und des TDC-MOF-1 (rosa).

Auch die IR-Spektren weisen starke Übereinstimmungen auf. In beiden Fällen sind die aliphatischen Streckschwingungen des DEF und zwei extrem starke Banden um 1620 cm^{-1} und $1390 - 1410\text{ cm}^{-1}$ erkennbar. Die PXRD-Daten zeigen, für TDC-MOF-8 in DMF und DEF hergestellt, nahezu identische Reflexe und Reflexintensitäten. Das Diffraktogramm des in 1-Methyl-2-pyrrolidinon hergestellten MOFs weist eine andere Reflexverteilung ($2\theta = 3.94, 5.57, 7.66, 10.27$ und 11.17°) auf.

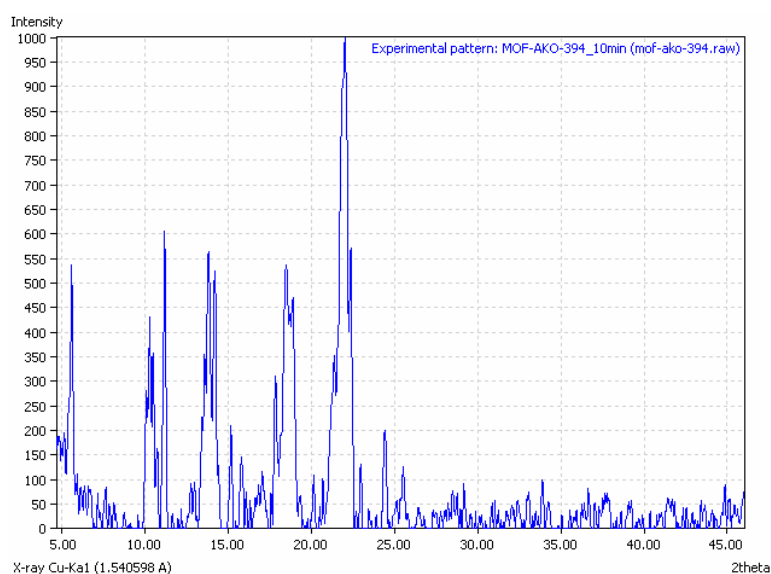


Abbildung 4.49: PXRD von TDC-MOF-8

Schon bei dem ursprünglichen TDC-Zink-System konnte das Auftreten mehrerer unterschiedlicher Kristallmodifikationen (TDC-MOF-1 und -2) in Abhängigkeit der gewählten Reaktionsbedingungen bewiesen werden. Die Anwendung des Pillarsystems, mit im einfachsten Fall 4,4'-BiPy als Pillar führte hingegen nur zu einer genau definierbaren Struktur, dem TDC-MOF-4. Da sich Synthese und Charakterisierung des reinen TDC-Cobalt-MOFs als nicht trivial erwiesen, legten die Erfahrungen mit dem Zinksystem die Vermutung nahe, zusätzliche Stabilität und Reproduzierbarkeit des Systems durch Einbau von Pillarlinkern zu erhalten.

Die Synthese des neuen gepillarten Cobalt-MOF erfolgte analog zu der des TDC-MOF-4. Unter Solvothermalbedingungen werden Cobalt(II)nitrat-hexahydrat, Triptycendicarbonsäure und 4,4-Bipyridin, die je in 6.6 mL eines geeigneten Lösungsmittels vorgelöst sind, vereint und für 10 bis 24 h bei Temperaturen von 80 bis $120\text{ }^\circ\text{C}$ belassen. Der gebildete MOF wird heiß

filtriert, mit frischem Lösungsmittel gewaschen, in diesem belassen oder im Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet. Der Cobalt-TDC-BiPy-MOF liegt in Form dunkelblau-violetter dicker Plättchen, bis hin zu kubischen oder quaderförmigen Kristallen vor (Abbildung 4.50 und 4.51).

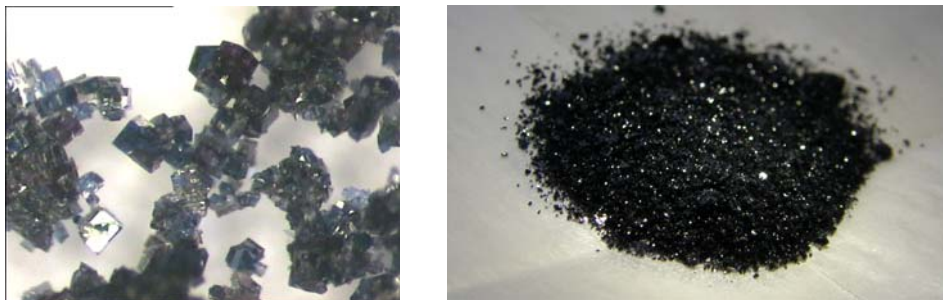


Abbildung 4.50: Lichtmikroskopbild (links) und Foto (rechts) des TDC-MOF-6.

Die Kristalle sind an Luft stabil und zeigen weder die für TDC-MOF-8 typischen Verfärbungen noch das Aufsplittern beim Anlegen von Vakuum in den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.51). Anhand der REM-Untersuchungen konnte eine für die Solvothermalsynthese typische, sehr breite Kristallitgrößenverteilung ermittelt werden, mit Kristallitgrößen zwischen 1 μm und 100 μm . Für die in unterschiedlichen Lösungsmitteln (DEF, DMF und 1-Methyl-2-pyrrolidinon) dargestellten und anschließend getrockneten TDC-MOF-6-Proben konnte in allen Fällen eine stöchiometrische Zusammensetzung von $[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ durch gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten der Elementaranalyse ermittelt werden. Weiterhin enthalten die ungetrockneten as-synthesized Proben noch eine variierende Anzahl an eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen.

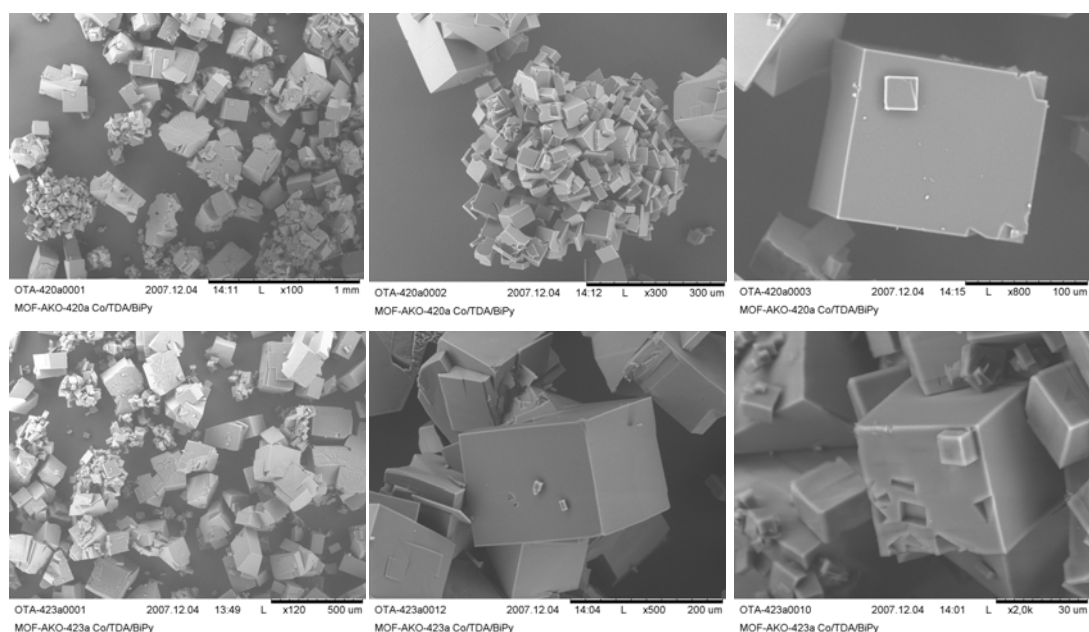


Abbildung 4.51: REM-Aufnahmen des TDC-MOF-6

Diese Zusammensetzung, ebenso wie die Morphologie der Kristalle entspricht genau der des analogen Zink-MOFs TDC-MOF-4 ($[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$). Die bisher untersuchten Ergebnisse deuten darauf hin, dass es möglich ist, in der 2D-Schichtstruktur, die aus Triptycendicarboxylat-Einheiten und dinuklearen paddle-wheel-Metallclustern gebildet wird und deren Schichtabstand durch Pillarlinker wie BiPy bestimmt ist, das Metall zu substituieren, ohne dabei die Struktur zu verändern. Im ersten Beispiel ist der Austausch von Zink mit Cobalt geglückt. Dies zeigen auch die PXRD-Diffraktogramme der Cobalt und Zink paddle-wheel-MOFs (Abbildung 4.52). Nicht nur die 2θ -Werte der Reflexe, sondern auch deren relative Intensität sind in beiden Fällen nahezu identisch. All die Hinweise auf die Struktur konnten durch den Erhalt von Kristalldaten aus SXRD-Messungen endgültig bewiesen werden. Der TDC-MOF-6 kristallisiert ebenso wie der TDC-MOF-4 in einem tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $I4/mcm$. Bei den Metall-TDC-Pillar-MOFs scheint nur diese tetragonale Struktur mit der entsprechenden Raumgruppe gebildet zu werden. Hier liegt ein Unterschied zu den ursprünglichen nicht unter Verwendung von Pillar-Linkern erhaltenen

TDC-MOF-Strukturen vor, bei denen es wie beschrieben zur Ausbildung mehrerer Kristallsysteme (monoklin, hexagonal) kommen kann.

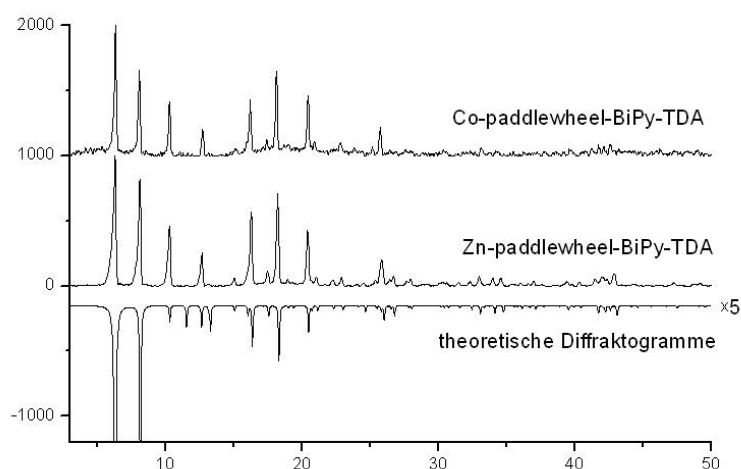


Abbildung 4.52: Vergleich der PXRD-Diffraktogramme des TDC-MOF-6 (oben), dem TDC-MOF-4 (Mitte) und dem theoretischen Diffraktogramm für 2D-Schicht-MOFs mit paddle-wheel-Clustern (unten).

Die Struktur wird aus dinuklearen Cobalt-Clustern gebildet, die in einer Ebene von vier Triptycendicarboxylateinheiten quasi quadratisch umgeben sind. Die beiden axialen Positionen, je eine an jedem Cobalt(II)ion, werden von zwei 4,4'-Bipyridinmolekülen koordiniert. Über diese Verknüpfung mit der benachbarten 2D-Schicht wird die Bildung eines dreidimensionalen Gerüsts analog zu TDC-MOF-4 erreicht (Abbildung 4.53 und 4.54). Der Cobalt-Cobalt interatomare Abstand beträgt bei 123 K in dem dinuklearen paddle-wheel-Cluster 2.568 Å.

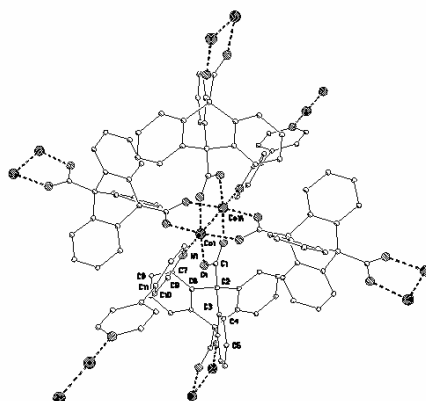


Abbildung 4.53: Dinuklearer Co(II)-paddle-wheel-Cluster quadratisch planar von Triptycensäureeinheiten koordiniert und zwei BiPy-Einheiten

Vergleicht man die erhaltenen Werte dieser Cluster mit den literaturbekannten Daten für klassische $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4\text{L}_2$ -Komplexe in Abhängigkeit der Temperatur, so fällt auf, dass der Metall-Metall-Abstand des in den MOF eingebauten paddle-wheel-Clusters etwas kürzer ist als der Bindungsabstand in den freien Komplexen, die ein solches Strukturelement enthalten. Benbellat et. al. berichten von einem Komplex, der als axiale Linker zwei über Stickstoffatome gebundene Trimethyltetrathiafulvalenderivate besitzt. In diesem beläuft sich der Co-Co-Abstand auf 2.772 Å bei RT und verringert sich bei 100 K auf 2.694 Å^[305]. Die berechnete Dichte des Kristalls liegt im Fall des TDC-MOF-6 mit 1.304 g/cm³ zwischen denen des TDC-MOF-1 (1.414 g/cm³) und des TDC-MOF-2 (1.067 g/cm³). Da in der Berechnung teilweise das noch vorliegende Lösungsmittel mit berücksichtigt wurde, ist die Dichte mit 1.304 g/cm³ sehr viel größer als die für den isostrukturellen Zink-MOF TDC-MOF-4 mit 0.984 g/cm³, in dem kein Lösungsmittel einbezogen worden ist. Die Volumina der beiden isostrukturellen TDC-MOF-4 und -6 sind mit 6533.72 Å³ und 6353.4 Å³ wie zu erwarten, sehr ähnlich, da sich die beiden Strukturen nur in der Wahl des Zentralatoms Zink bzw. Cobalt unterscheiden. Der einzige wirkliche Unterschied der beiden Strukturen ist der intermetallische Abstand der beiden Metallatome in den dinuklearen Clustern. Der Zink-Zink-Abstand beträgt 2.910 Å, der Cobalt-Cobalt-Abstand hingegen nur 2.568 Å. Bei der Verwendung von Zink liegt dieser Wert in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten und eine intermetallische Wechselwirkung ist nahezu auszuschließen. Wie bereits zuvor angedeutet verhält es sich beim Cobaltanalogon etwas anders. Hier ist der Atomabstand geringer, verglichen mit Literaturwerten für freie Komplexe und auch viel kleiner, verglichen mit dem Zink-MOF. Wegen des verminderten Abstandes erscheinen intermetallische Wechselwirkungen zwischen den beiden Cobaltatomen als durchaus denkbar.

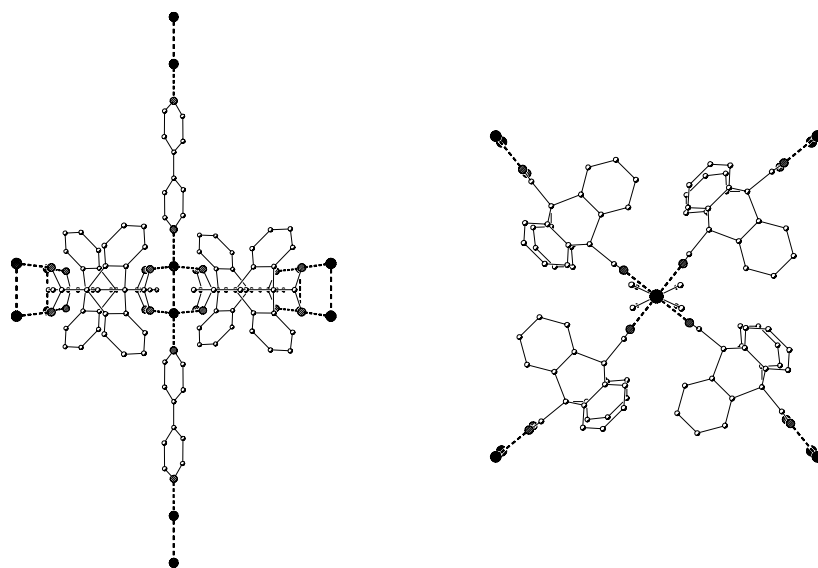


Abbildung 4.54: Blick entlang der a-Achse (links) und der c-Achse (rechts)

4.3.4 Mixed-Metal-TDC-MOFs

Die in Kapitel 4.3.2 und 4.3.3 vorgestellten BiPy-TDC-MOFs enthalten einmal Zink (TDC-MOF-4) und einmal Cobalt (TDC-MOF-6) als Konnektorspezies. In beiden Fällen konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eine 2D-Schichtstruktur, die aus dinuklearen Metall-paddle-wheel-Clustern aufgebaut ist, nachgewiesen werden. Die kristallographischen Daten der beiden Verbindungen sind sehr ähnlich. Neben gleichem Kristallsystem (tetragonal) und gleicher Raumgruppe ($I4/mcm$) stimmen die Zellparameter mit $a = 15.2904 \text{ \AA}$ (TDC-MOF-4) und 15.271 \AA (TDC-MOF-6) und $c = 27.9562 \text{ \AA}$ bzw. 27.244 \AA sowie die Zellvolumina mit 6533.72 \AA^3 (Zink-MOF) und 65353.4 \AA^3 (Cobalt-MOF) gut überein. Einzig bei den berechneten Dichten sind Differenzen festzustellen. Die Werte scheinen auf den ersten Blick mit 0.983554 g/cm^3 und 1.304 g/cm^3 stark voneinander abzuweichen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes, dass bei der Berechnung der Dichte des TDC-MOF-6 noch vorhandene Lösungsmittelmoleküle mit einbezogen worden sind, die hingegen bei TDC-MOF-4 vernachlässigt wurden, sind die Unterschiede der Daten zu relativieren.

Tabelle 4.2: Vergleich ausgewählter Atomabstände und Bindungswinkel der TDC-MOF-4 und 6 der dinuklearen Metall-paddle-wheel-Cluster

TDC-MOF-4 (Zink)		TDC-MOF-6 (Cobalt)	
Atomabstände [Å]			
Zn-N	2.016	Co-N	2.016
Zn-O	2.049	Co-O	2.018
Zn-O	2.049	Co-O	2.018
Zn-O	2.049	Co-O	2.018
Zn-O	2.049	Co-O	2.018
Zn-Zn	2.910	Co-Co	2.568
Winkel [°]			
N-Zn-O	100.78	N-Co-O	95.00
N-Zn-O	100.78	N-Co-O	95.00
O-Zn-O	88.00	O-Co-O	89.566
N-Zn-O	100.78	N-Co-O	95.00
O-Zn-O	158.40	O-Co-O	170.00
O-Zn-O	87.99	O-Co-O	89.566
N-Zn-O	100.78	N-Co-O	95.00
O-Zn-O	88.00	O-Co-O	89.566
O-Zn-O	158.40	O-Co-O	170.00
O-Zn-O	88.00	O-Co-O	89.566
N-Zn-Zn	180.00	N-Co-Co	180.00
O-Zn-Zn	79.22	O-Co-Co	85.00
O-Zn-Zn	79.22	O-Co-Co	85.00
O-Zn-Zn	79.22	O-Co-Co	85.00
O-Zn-Zn	79.22	O-Co-Co	85.00
C-O-Zn	128.22	C-O-Co	122.8
C-N-Zn	122.2	C-N-Co	121.4

Die in Tabelle 4.2 abgebildeten Atomabstände und Winkel in den beiden Metall-paddle-wheel-Clustern liegen alle in derselben Größenordnung und lassen auf nahezu identische Clustergeometrie schließen. In beiden Clustern wird eine 180° Achse durch die Stickstoffatome der beiden axialen Bipyridin-Pillar und die beiden Metallatome gebildet. Die vier Triptycendicarboxylateinheiten umspannen diese Ebene, wobei die Sauerstoffatome leicht zum Inneren der Metall-Metall-Einheit abgesenkt sind, und so N-M-O-Winkel größer 90° (100.78° beim Zink und 95.00° beim Cobalt) erhalten werden. Weiterhin bilden die vier Sauerstoffatome, die ein Metallatom koordinieren, kein ideales Quadrat um dieses, sondern ein Rechteck. Oberhalb bzw. unterhalb der durch das Rechteck aufgespannten Ebene befindet sich mittig das jeweilige Metallatom (Abbildung 4.54). Die

Abstände vom Cobalt- bzw. Zinkatom zum Stickstoffatom des Pillars betragen in beiden MOFs 2.016 Å. Allerdings ist der Cobaltcluster insgesamt um ca. 0.34 Å kürzer, da der intermetallische Abstand im Fall des Cobalts nur 2.568 Å beträgt. Der Zink-Zink Abstand ist mit 2.910 Å etwas länger.

Bisher wurden ausschließlich MOFs beschrieben, synthetisiert und analysiert, die nur eine einzige Metallsorte als Konnektorspezies enthalten. Aufgrund der Ergebnisse der kristallographischen Analysen der beiden TDC-MOF-4 und -6 scheint die Möglichkeit zu bestehen, Zink durch Cobalt auszutauschen, ohne das MOF-Gerüst nennenswert zu verändern. Die Unterschiede in den Bindungslängen und Bindungswinkeln sind so marginal, dass sie durch Relaxation des Systems leicht kompensiert werden können. Mit dem TDC-System könnten also sogenannte „mixed-metal-MOFs“ erhalten werden, indem einfach ein bestimmter Prozentanteil des einen durch das andere Metall ausgetauscht wird. Postsynthetisch ist dies natürlich nicht möglich.

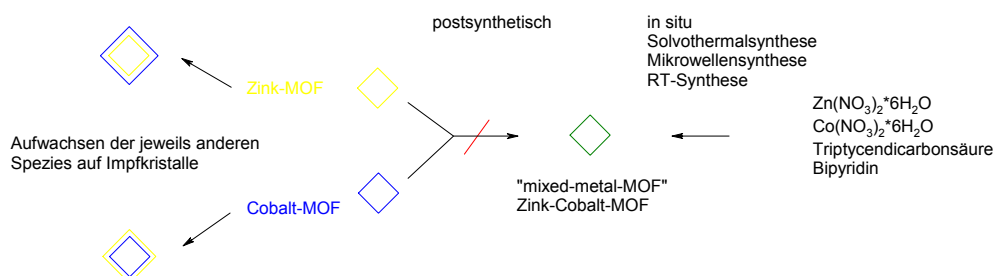


Abbildung 4.55: Idee der „mixed-metal-MOFs“

Allerdings können während der Synthese beide Metallatome angeboten werden. Dies kann prinzipiell zu drei unterschiedlichen MOFs führen. Zunächst ist es möglich, dass gar keine mixed-metal-MOFs gebildet werden und es einfach zur Ausbildung zweier reiner koexistierender Phasen des TDC-MOF-4 und -6 kommt. Alternativ könnten die gewünschten mixed-metal-MOFs erhalten werden, die alternierend oder statistisch verteilt beide Atomsorten enthalten. Die dritte Möglichkeit berücksichtigt den eventuell bevorzugten Einbau einer der beiden angebotenen Metallatome, so dass geschichtete MOF-Kristalle erhältlich wären. Geschichtete „mixed-metal-MOFs“ könnten auch durch gezieltes Aufwachsen eines MOFs auf einen

Impfkristall eines anderen erhalten werden (Abbildung 4.55). Diese würden im Kern nur aus TDC-MOF-4 bzw. -6 bestehen und mit einer Hülle aus dem jeweiligen anderen MOF ummantelt sein. Zu dem Thema der MOFs, die mehrere Konnektoren enthalten, existieren nur sehr wenige Publikationen. Am interessantesten in Bezug auf die Idee der „mixed-metal-MOFs“ sind hierbei *„Engineering the Structure and Magnetic Properties of Crystalline solids via the Metal-Directed Self-Assembly of a Versatile Molecular Building Unit“* von Noveron et al.^[307] sowie *„Design of Layered Crystalline Materials Using Coordination Chemistry and Hydrogen Bonds“* von MacDonald et al.^[308]. Noveron et al. konnten nachweisen, dass das System aus N-(4-Pyridyl)benzamid als Linker mit unterschiedlichen Metallen (Zink, Cobalt und Nickel) isomorphe Kristallsysteme ausbildet. Aus diesem Grund ist es einerseits möglich, Kristalle mit unterschiedlichen Metallen aufeinander aufwachsen zu lassen. Das Kristallwachstum findet dabei entlang einer Vorzugsrichtung statt. In dem hier beschriebenen Fall entlang jener, die über die Wasserstoffbrücken ausgebildet wird. Des Weiteren können auch sogenannte „solid solutions“ also Kristalle, die mindestens zwei unterschiedliche Metalle, aber nur eine Linkerspezies enthalten, dargestellt werden. Das Verhältnis der Metalle zueinander kann dabei relativ variabel eingestellt werden. Dadurch wird die gezielte Maßschneidung der Kristall- bzw. Materialeigenschaften, wie zum Beispiel Brechungsindex, Leitfähigkeit oder Farbigekeit möglich.

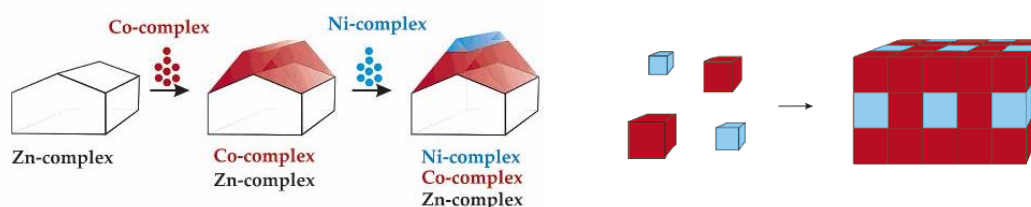


Abbildung 4.56: Aufwachsen unterschiedlicher isomorpher Metallkomplexe aufeinander (links) und schematische Darstellung einer „solid-solution“ aus Cobalt- (rot) und Nickel- (blau) Komplexen (rechts).

MacDonald et. al. untersuchten Bis(2,6-pyridindicarboxylat)M(II)-Komplexe unterschiedlicher Metalle (Mn, Co, Ni, Cu, Zn), die über Bisimidazoleinheiten ausgedehnte mehrdimensionale Netzwerke bilden. Da die einzelnen Metall-Carboxylatkomplexe der unterschiedlichen Metalle strukturell analog zueinander und zusätzlich auch die Kristallpackungsarten sehr ähnlich sind, können auch hier Mischkristalle erhalten werden. Der Einbau mehrerer Metallsorten stört die Struktur des übergeordneten Gitters nicht.

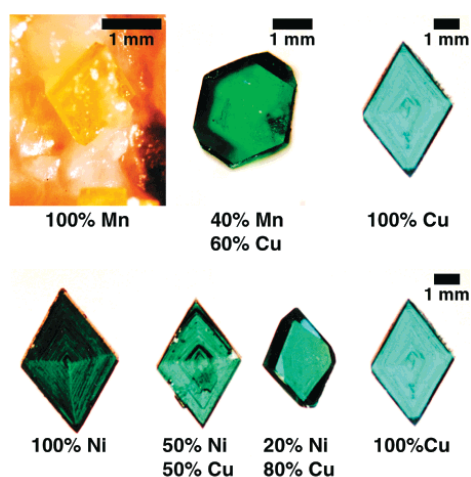


Abbildung 4.57: Bis(imidazolium 2,6-pyridindicarboxylat)M(II)trihydrat-Komplexe, oben: reiner „Mangankristall“, Cu-Mn-Mischkristall und ein reiner „Kupferkristall“, unten: Ni/Cu-System mit Mischkristallen unterschiedlicher Zusammensetzung^[308]

Die Konzentration der Metalle in der Reaktionslösung variiert von 100 mol% Metall 1 bis zu 100 mol% Metall 2. Es wird dabei angenommen, dass der Einbau der Metalle in das Kristallgitter in denselben relativen Verhältnissen stattfindet, die auch in der Lösung vorliegen. Die Verhältnisse spiegeln sich in der Farbe der jeweiligen Kristalle wieder (Abbildung 4.57). Je höher zum Beispiel der Kupfergehalt gewählt wird, desto blauer sind die resultierenden Kristalle. Mit steigendem Nickelgehalt findet eine Verschiebung ins grünliche statt. Die Frage, ob die Metalle alternierend, statistisch oder in Domänen in den Kristallen vorliegen, konnte auch mittels Neutronenbeugung nicht endgültig geklärt werden. Auch die Idee der Gestaltung von MOFs, die aus Schichten mit unterschiedlichen Konnektorspezies bestehen, konnte an diesem Beispiel bewiesen werden (Abbildung 4.57 und 4.58). MacDonald et.

al. konnten isomorphe MOFs mit unterschiedlichen Metallen (Co, Cu, Ni) selektiv auf Impfkristallen aufwachsen lassen, die eine andere Konnektorspezies enthielten. Um diese so genannten „composite crystals“ zu erhalten, wird der Standard-MOF-Synthese einfach ein Impfkristall eines anderen isomorphen MOFs zugefügt, der allerdings frisch synthetisiert sein sollte und direkt von seiner Mutterlauge in den neuen Ansatz überführt wird.

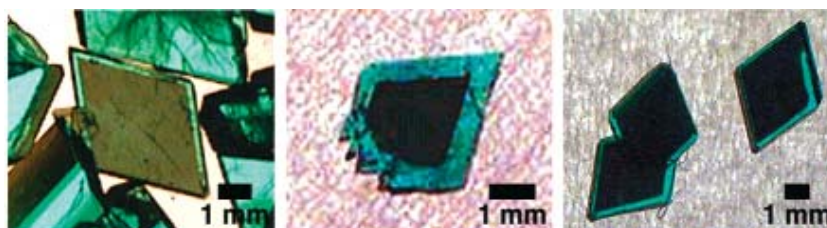


Abbildung 4.58: „Composite Crystals“: aufgewachsene Kristalle aus: außen Co innen Ni (links), außen Cu innen Co (Mitte), außen Cu innen Co (rechts).^[308]

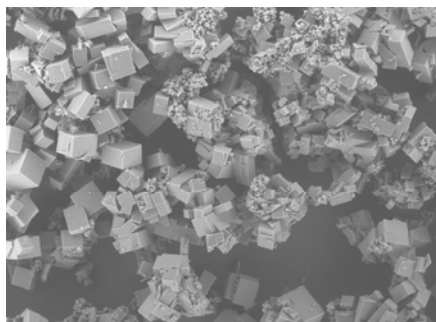
Im Idealfall können so auch beliebig viele unterschiedliche MOF-Schichten aufeinander aufgebracht werden. Hier können beliebig viele Metalle verwendet werden und eine alternierende oder statistische Abfolge bilden. Die einzige Voraussetzung bei der Metallwahl ist die Isomorphie der resultierenden MOFs. Die Eigenschaften der mixed-metal-MOFs sowie der geschichteten MOFs können, je nach Art der verwendeten Metalle und ihren Verhältnissen zueinander, gezielt eingestellt werden. Das Prinzip, welches man sich hier zu Eigen macht, ist bereits lange aus der Polymerchemie bekannt: Das Konzept der Eigenschaftsänderung von Copolymeren auf makroskopischer Ebene allein durch Variation eines der Ausgangsmaterialien auf atomarer Ebene.

Kann nun das generelle Prinzip der mixed-metal-MOFs und das der geschichteten MOFs auf das Triptycendicarbonsäure-System übertragen werden? Die beiden bereits bekannten und zuvor vorgestellten Linkersysteme des N-(4-Pyridyl)benzamides und das des Bis(imidazolium)-2,6-pyridincarboxylates unterscheiden sich von dem des BiPy-TDC-Systems in wenigstens zwei grundlegenden Punkten. Die beiden

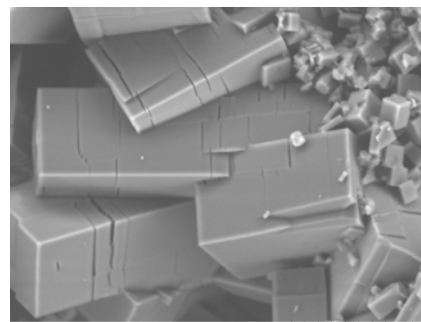
literaturbeschriebenen Beispiele enthalten ausschließlich mononukleare Metallkomplexe. Die von uns vorgestellten TDC-MOFs mit der allgemeinen Summenformel $C_{27}H_{16}NO_4M_2$ ($M = Co, Zn$) werden im Gegensatz dazu durch dinukleare paddle-wheel-Cluster aufgebaut. Eine Komplexeinheit enthält also zwei potentiell austauschbare Metalle. Fraglich ist, ob in einem dieser Schaufelradcluster immer zwei identische Metallatome existent sein müssen oder auch zwei unterschiedliche eingebaut werden können. Dieses Problem stellt sich in den bereits bekannten Fällen nicht. Weiterhin kristallisieren diese vornehmlich als monokline Kristallsysteme, die TDC-BiPy-MOFs allerdings in tetragonaler Form. Neben den Unterschieden in den Komplexeinheiten gibt es weitere auf der Ebene der übergeordneten Netzwerkbildung. Sowohl bei N-(4-Pyridyl)benzimid als auch bei dem zweikomponentigen Linkersystem aus 2,6-Pyridindicarbonsäure und Imidazol werden die mehrdimensionalen Strukturen zumindest durch eine Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten. Sie weisen nur eine Bindungsstärke zwischen ungefähr 15 bis 30 kJ/mol je nach Polarisierung auf, wodurch die Stabilität der Netzwerke gegenüber solchen, die nur über koordinative Metall-Sauerstoff- und/oder Metall-Stickstoff-Bindungen gebildet werden, vermindert ist. Die TDC-MOFs enthalten an der Konnektor-Linker-Schnittstelle ausschließlich koordinative Bindungen, welche generell eine Stärke von größer 80 kJ/mol aufweisen. Damit ist dieses System zwar stabiler, aber auf der anderen Seite auch starrer und weniger flexibel.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten erfolgreich mit dem TDC-BiPy-System „mixed-metal-MOFs“ auf Basis der Metalle Zink und Cobalt erhalten werden. Letztlich handelt es sich also um eine Mischung der TDC-MOFs-4 und -6. Das Verhältnis der Metalle zueinander wurde von 1:3 bis 3:1 variiert und sowohl unter Solvothermalbedingungen als auch bei mikrowellenassistierter Synthese konnten mixed-metal-TDC-MOFs erhalten werden. Rasterelektronische Untersuchungen zeigten, dass die makroskopische Kristallitform und die Kristallitgrößen sowie deren Verteilung mit den für die reinen TDC-MOFs-4 (Zink) und -6 (Cobalt) beobachteten Formen übereinstimmen. Unabhängig vom Metallverhältnis sind in allen

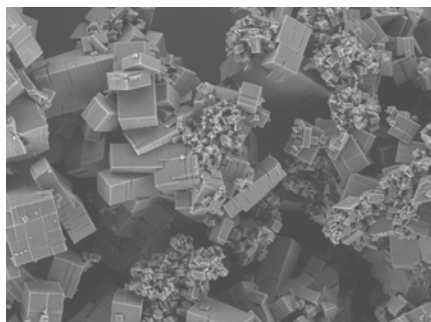
Proben quader- bis kubusförmige Kristalle, aber auch einige dickere rechteckige Platten zu erkennen. Diese wachsen ebenfalls mit der Zeit in der dritten Dimension zu Quadern heran. Die Kristallitgröße liegt bei solvothermalen Reaktionsbedingungen zwischen 1 μm und 100 μm , bei der Mikrowellensynthese sind die erhaltenen MOFs erwartungsgemäß etwas kleiner mit 0.1 bis 20 μm und zeigen eine engere Kristallitgrößenverteilung. Ebenso sind auch bei diesen Proben wieder Rissbildungen im REM und das Verwachsen einzelner Kristalle zu erkennen (Abbildung 4.59). Diese Verwachsungen treten gehäuft bei Proben auf, die durch Solvothermalsynthesen mit langen Reaktionszeiten erhalten wurden, wohingegen solche Phänomene bei den Mikrowellenproben mit kurzen Reaktionszeiten sehr viel seltener zu beobachten sind.



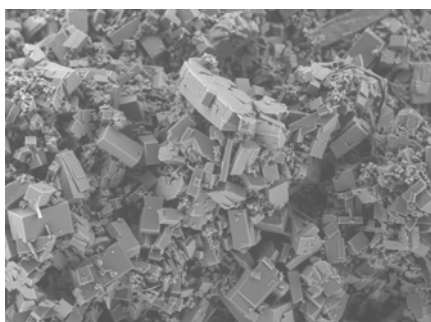
OTA-4280001 2007.12.07 10:35 L x180 500 μm
MOF-AKO-428 Zn/Co



OTA-4280006 2007.12.07 10:46 L x1.5k 50 μm
MOF-AKO-428 Zn/Co



OTA-4280009 2007.12.07 10:51 L x400 200 μm
MOF-AKO-428 Zn/Co



OTA-4290002 2007.12.07 11:01 L x250 300 μm
MOF-AKO-429 Zn/Co



OTA-4290006 2007.12.07 11:06 L x800 100 μm
MOF-AKO-429 Zn/Co

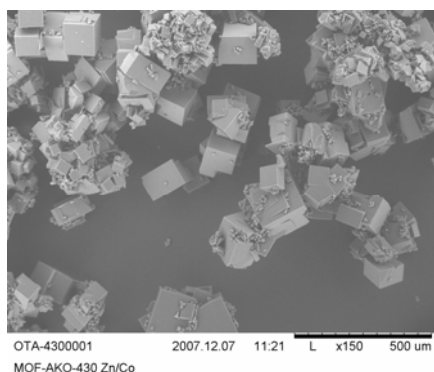


Abbildung 4.59: REM-Aufnahmen der Zn/Co-mixed-metal-TDC-MOFs, oben: Zn:Co (1:1), Mitte: Zn:Co (3:1), unten Zn:Co (1:3), alle unter Solvothermalbedingungen dargestellt.

Zur Strukturaufklärung wurden PXRD-, EDX- und IR-Analysen durchgeführt. Es ist unter Berücksichtigung der REM-Aufnahmen anzunehmen, dass die Schichtstruktur mit den dinuklearen paddle-wheel-Clustern erhalten bleibt, da die beiden MOFs einer Metallsorte auch dieses Strukturmuster aufweisen und die Kristallmorphologie in den gemischten MOFs erhalten bleibt. Um ausschließen zu können, dass es sich bei den potentiellen mixed-metal-Verbindungen nicht einfach um eine Mischung der beiden reinen TDC-MOFs 4 und 6 handelt, sondern mit Sicherheit bewiesen werden kann, dass ein einzelner Kristall sowohl Zink als auch Cobalt enthält, wurden EDX-Untersuchungen durchgeführt. Die einheitliche „Graufärbung“ der Kristalle in den REM-Bildern ist ein erstes Indiz dafür, dass es sich um eine homogene einheitliche Verteilung handelt und nicht zwei unterschiedliche Substanzen vorliegen, denn diese würden aufgrund der anderen Zusammensetzung auch eine andere Graustufe in der Abbildung annehmen (Abbildung 4.59). So erscheinen z.B. Nebenprodukte wie Zinkoxide als helle, fast weiße Bereiche.

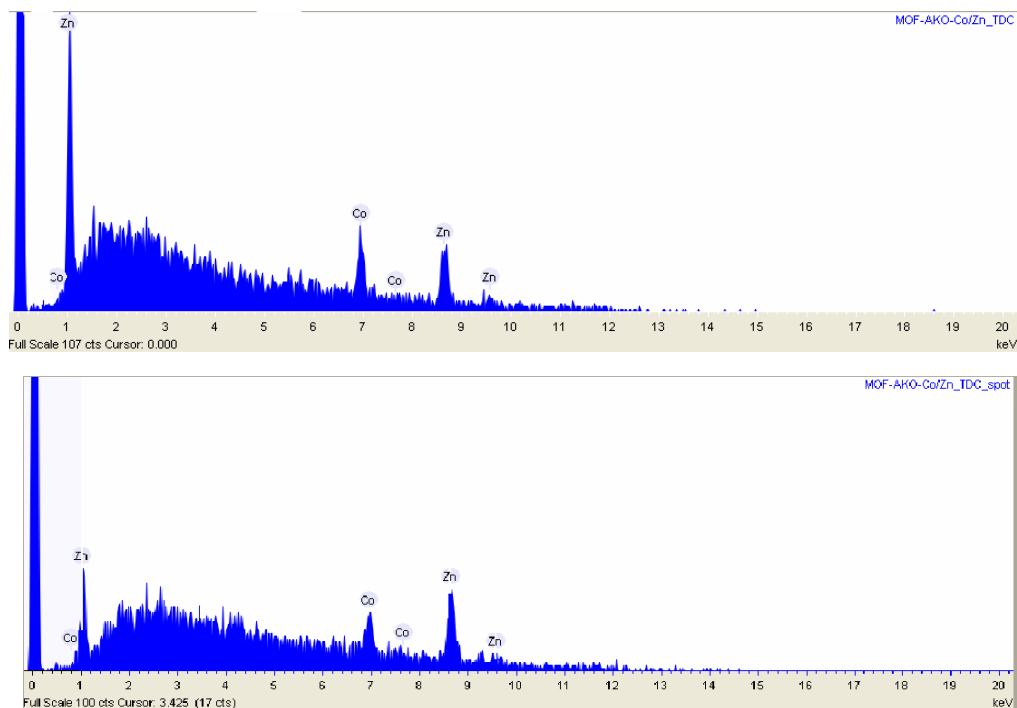


Abbildung 4.60: EDX eines Zink/Cobalt (3:1) „mixed-metal-MOFs“: Verteilung der Elemente auf einer größeren Fläche (oben), Verteilung auf einem Spot eines einzelnen Kristallites (unten).

Die Prozentanteile der einzelnen Elemente im EDX sind mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet (Abbildung 4.60), beweisen aber dennoch die Anwesenheit beider verwendeter Konnektorspezies in einzelnen MOF-Kristallen. Das obere Diagramm in Abbildung 4.60 zeigt die Elementverteilung innerhalb der maximal untersuchbaren Fläche von 30 mm². Hier ist also ein Mittelwert über mehrere Kristalle genommen worden, der die Zusammensetzung von Zink zu Cobalt mit 3:1 relativ gut wiedergibt. Bei der Analyse einzelner Kristallite sowie bei der ausgedehnteren Bildausschnitte, d.h. kleineren Vergrößerungen im Rasterelektronenmikroskop, derselben zuzüglich den umgebenden Kristallen werden, wie zu erwarten, stärkere Schwankungen erhalten. So zeigt zum Beispiel ein beliebig ausgewählter Punkt eines Kristalls (Abbildung 4.60, unten) 35% Cobalt, also eine Zusammensetzung von 1:1.9 (Co:Zn).

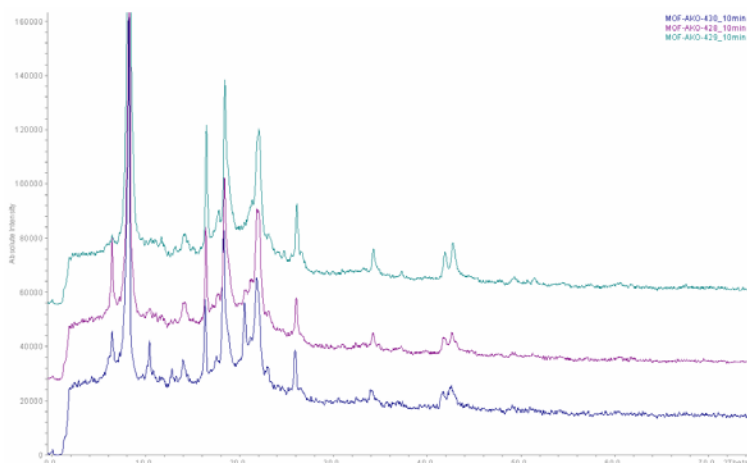


Abbildung 4.61: PXRD-Diffraktogramme der „mixed-metal-MOFs“ mit den Verhältnissen Zink zu Cobalt von 1:1 (428, lila), 3:1 (429 türkis) und 1:3 (430, blau).

Die ersten beiden Reflexe bei 2θ -Werten um 6° und 8° (Abbildung 4.61 und Tabelle 4.3) können analog zu den Überlegungen in Kapitel 4.3.2 den dL und dT im Kristallgitter zugeordnet werden und entsprechen den (h,k,l) -Indices $(0,0,2)$ und $(1,1,0)$. Die übrigen für die neuen mixed-metal-MOFs erhaltenen Reflexe stimmen ebenfalls mit den Werten der entsprechenden reinen MOFs überein (Tab. 4.3).

Tabelle 4.3: Reflexpositionen und Zuordnung der wahrscheinlichen (h,k,l) -Indizes für verschiedene TDC-MOFs.

(h,k,l) - Indizes	2θ -Werte				
	TDC-MOF-4	TDC-MOF-6	mm-TDC- MOF Zn:Co (1:1)	mm-TDC- MOF Zn:Co (3:1)	mm-TDC- MOF Zn:Co (1:3)
$(0,0,2)$	6.31	6.07	6.39	6.41	6.39
$(1,1,0)$	8.15	8.10	8.19	8.22	8.16
$(0,0,4)$	10.29	10.29	10.36	10.46	10.36
$(1,1,2)$	12.62	12.72	11.08	11.63	12.76
$(2,2,0)$	16.27	16.23	16.40	16.45	16.32
$(3,1,0)$	18.20	18.15	18.37	18.42	18.28
$(4,2,0)$	25.79	25.78	26.03	26.09	25.90

Das Prinzip der mixed-metal-MOFs ist demnach eindeutig auf das mit 4,4'-Bipyridin aufgespreizte TDC-System übertrag- und anwendbar. Die Frage, ob der Einbau der Metallatome einer bestimmten Ordnung folgt, ob also eine Alternanz von Zink und Cobalt innerhalb einer 2D-Schicht oder gar zwischen den einzelnen Schichten (immer eine 2D-Cobalt und eine 2D-Zink-Schicht abwechselnd) gegeben ist, konnte durch die verwendeten analytischen Methoden nicht geklärt werden. Weiterhin ist fraglich, ob innerhalb einer dinuklearen Clustereinheit zwei unterschiedliche Metallatomsorten vorliegen können oder ob hier nur Co_2 - und Zn_2 -Einheiten existieren. Die für diese neue Materialklasse typische Steuerung der Farbigkeit konnte auch in diesem Fall beobachtet werden. Der TDC-MOF-4 weist eine leichte Ockerfärbung auf. Der Cobalt-MOF TDC-MOF-6 ist von dunkelgrüner bis bläulicher Färbung. Die mixed-metal-MOFs befinden sich je nach Cobaltgehalt dazwischen (Abbildung 4.62). Es findet eine Farbvertiefung mit steigendem Cobalt- und abnehmenden Zinkgehalt statt. Ab einem Cobalt-Zink-Verhältnis von 3 zu 1 wird die für Cobalt-TDC-MOFs charakteristische dunkelgrün bläuliche Färbung erhalten.

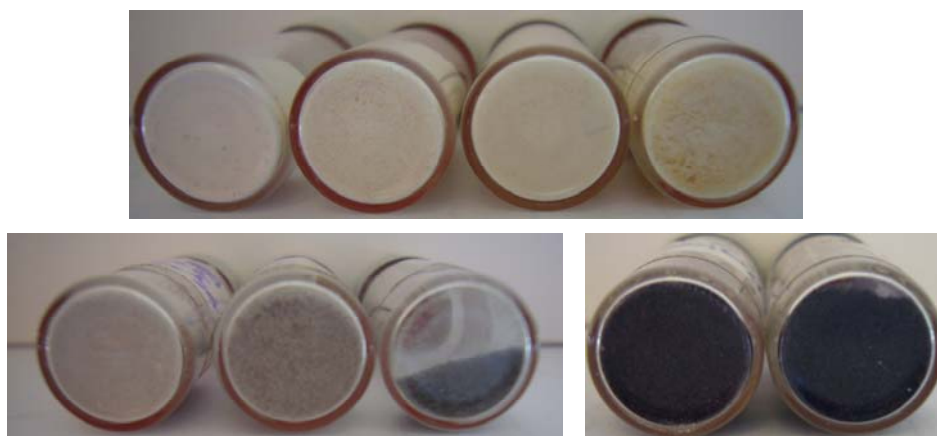


Abbildung 4.62: TDC-MOF-4 (oben), Zn/Co-mm-TDC-MOF (3:1), Zn/Co-mm-TDC-MOF (1:1), Zn/Co-mm-TDC-MOF (1:3), zwei reine Cobalt-TDC-MOF-6 (unten von links nach rechts).

Der Vergleich der IR-Spektren der Zink-Cobalt-mm-MOFs mit den nur ein Metall enthaltenden MOFs-4 und -6 zeigt die typischen Peaks. Oberhalb von 3000 cm^{-1} sind die aromatischen C-H-Streckschwingungen der aromatischen Ringe der Triptycendicarboxylate, sowie um 2900 cm^{-1} die aliphatischen C-

H-Streckschwingungen zu erkennen. Alle weiteren Peaks, die für die TDC-MOFs als charakteristisch anzusehen sind (Abbildung 4.63), sind ebenfalls in den „mixed-metal-MOFs“ enthalten (Wellenzahlen um: 1630, 1390, 1295, 815, 742, 694, 626 cm^{-1}).

Die endgültige Gewissheit über die atomare Zusammensetzung und das exakte Zink zu Cobalt Verhältnis im Bulkmaterial lieferten elementaranalytische Untersuchungen. Die Ergebnisse bestätigen, dass die bereits für die Oberflächenregionen gefundenen Zusammensetzungen ebenso für das gesamte Bulkmaterial gültig sind. Für den mixed-metal-MOF mit einem Metallverhältnis von 1:1 wurden Zink- und Cobaltwerte von 6.75% und 6.07% für eine Summenformel von $\text{ZnCo(TDC)}_2(\text{BiPy})$ berechnet. Der gefundene Wert für Cobalt stimmt mit 6.01% sehr gut mit dem berechneten überein. Bei Zink sind leichte Abweichungen beobachtbar (erhalten 7.18%). Diese leichten Abweichungen rühren von der verstärkten Neigung des Zinks her, während der MOF-Synthese Oxide als Nebenprodukte zu bilden. Aus diesem Grund ist der reale Zinkanteil oftmals leicht gegenüber dem theoretischen erhöht. Im Fall der mmMOFs ist es aber auch durchaus denkbar, dass das Verhältnis der beiden Metalle nicht exakt mit dem theoretisch zu erwartenden übereinstimmt, da eventuell eines der verwendeten Metalle leicht bevorzugt eingebaut wird. Dies würde im beschriebenen Fall auf die Zinkkomponente zutreffen.

Tabelle 4.4: EA-Daten der Zn/Co-mmMOFs

	Zn/Co 1:1		Zn/Co 3:1		Zn/Co 1:3	
	berechnet	erhalten	berechnet	erhalten	berechnet	erhalten
C	66.72	66.31	66.69	66.15	67.14	66.85
H	3.31	3.24	3.39	3.94	3.32	3.90
Zn	6.75	7.18	10.09	10.08	3.39	3.70
Co	6.07	6.01	3.03	3.61	9.16	8.59

Insgesamt betrachtet konnten auch für die übrigen untersuchten mixed-metal-MOFs gute Übereinstimmungen der EA-Ergebnisse mit den berechneten Werten erhalten werden. Auf diese Weise wurden die ersten durch EDX-Analysen erhaltenen Hinweise auf die atomare

Zusammensetzung dieser neuen MOFs durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt und verifiziert.

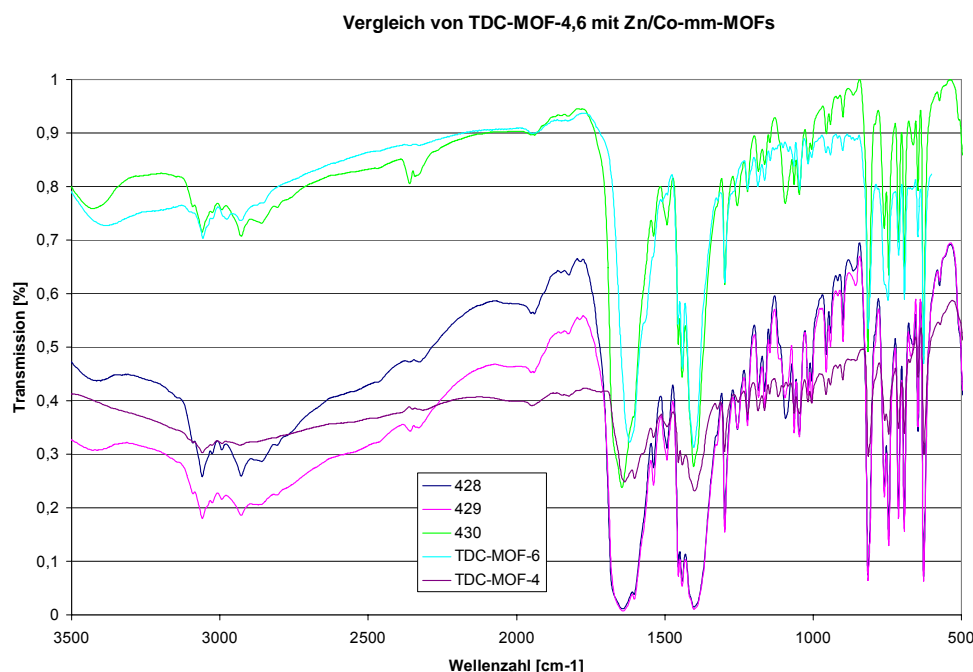


Abbildung 4.63: IR-Spektren im Vergleich: TDC-MOF-4, TDC-MOF-6, Zn/Co-TDC-MOFs (428 (1:1), 429 (3:1), 430 (1:3)).

Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung dieser neuen, von uns als „mixed-metal-MOFs“ bezeichneten Materialklasse, stellt sich die Frage nach der Erweiterung der Merkmale gegenüber den herkömmlichen monometallischen Systemen. Zum einen ist in der stufenlosen Schaltbarkeit der Farbe dieser Substanzen eine Erweiterung der Eigenschaften allein durch die Kontrolle der Farbe zu sehen. Zum anderen verändern sich mit dem Einbau zweier, anstelle von nur einem Metall die elektronischen Eigenschaften des Materials. So weisen MacDonald und Noveron auf geänderte magnetische Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit hin. In unserem Fall soll besonderes Augenmerk auf die katalytischen Eigenschaften gelegt werden. Es wäre durchaus denkbar, dass die reine Zinkverbindung keine, die Zink-Cobaltverbindung hingegen das Potential aufweist, bestimmte Reaktionen zu katalysieren, da durch das Cobalt ein redoxaktives Metall hinzugekommen ist (vgl. Kapitel 5.3).

4.3.5 TDC-MOFs mit weiteren Metallen

Bisher wurden Zink und Cobalt als geeignete Konnektorspezies für die Synthese von TDC-MOFs vorgestellt. Als zwei weitere einsetzbare Metalle sollen im Folgenden Cadmium und Kupfer besprochen werden. Wird Cadmiumnitrat als Konnektorspezies liefernde Substanz eingesetzt, so können über alle drei Synthesemethoden Cadmium-TDC-MOFs erhalten werden. Auch der Einsatz von Pillarlinkern wie Bipyridin führt zu neuen MOFs. Einige wenige Testversuche zu Zink-Cadmium-„mixed-metal-MOFs“ wurden ebenfalls unternommen. Die makroskopische Form, bzw. die Morphologie der Kristalle, verändert sich bei dem reinen Cadmium-TDC-MOF (TDC-MOF-9) verglichen mit dem Zink- (TDC-MOF-1) und der Cobaltvariante (TDC-MOF-8). Die REM-Aufnahmen zeigen sandrosenartige Gebilde, die aus feinen Plättchen aufgebaut sind (Abbildung 4.64, obere Reihe). Die Plättchen laufen zum Teil keilförmig spitz nach außen zu. Diese Strukturen werden für alle Proben mit einem Konnektor- zu Linkerverhältnis von 3 zu 1 und einer Cadmiumkonzentration von 0.15 mol/L erhalten. Setzt man jedoch verdünnte Lösungen (0.075 mol/L Cd) mit gleichbleibenden molaren Verhältnissen ein, so verändert sich interessanterweise die Struktur der Kristalle. Es werden nun ausschließlich hexagonale Säulen erhalten. Wird dem System ein Pillar, in diesem Fall 4,4'-Bipyridin zugesetzt, wird wiederum eine leicht veränderte Kristallmorphologie beobachtet, wie es bei den Zink- und Cobaltanaloga der Fall ist. Die unteren beiden Reihen der Abbildung 4.64 zeigen diese in Abhängigkeit des gewählten Lösungsmittels nun als schiefer- oder stäbchenartige Kristalle. In DMF ist die Veränderung sehr deutlich sichtbar anhand der feinen tetragonalen bis hexagonalen langen feinen Stäbchenkristalle. Die Verwendung von 1-Methyl-2-pyrrolidinon führt zur Ausbildung von Kristallplättchen, die sich schuppen- oder schieferartig zusammenlagern.

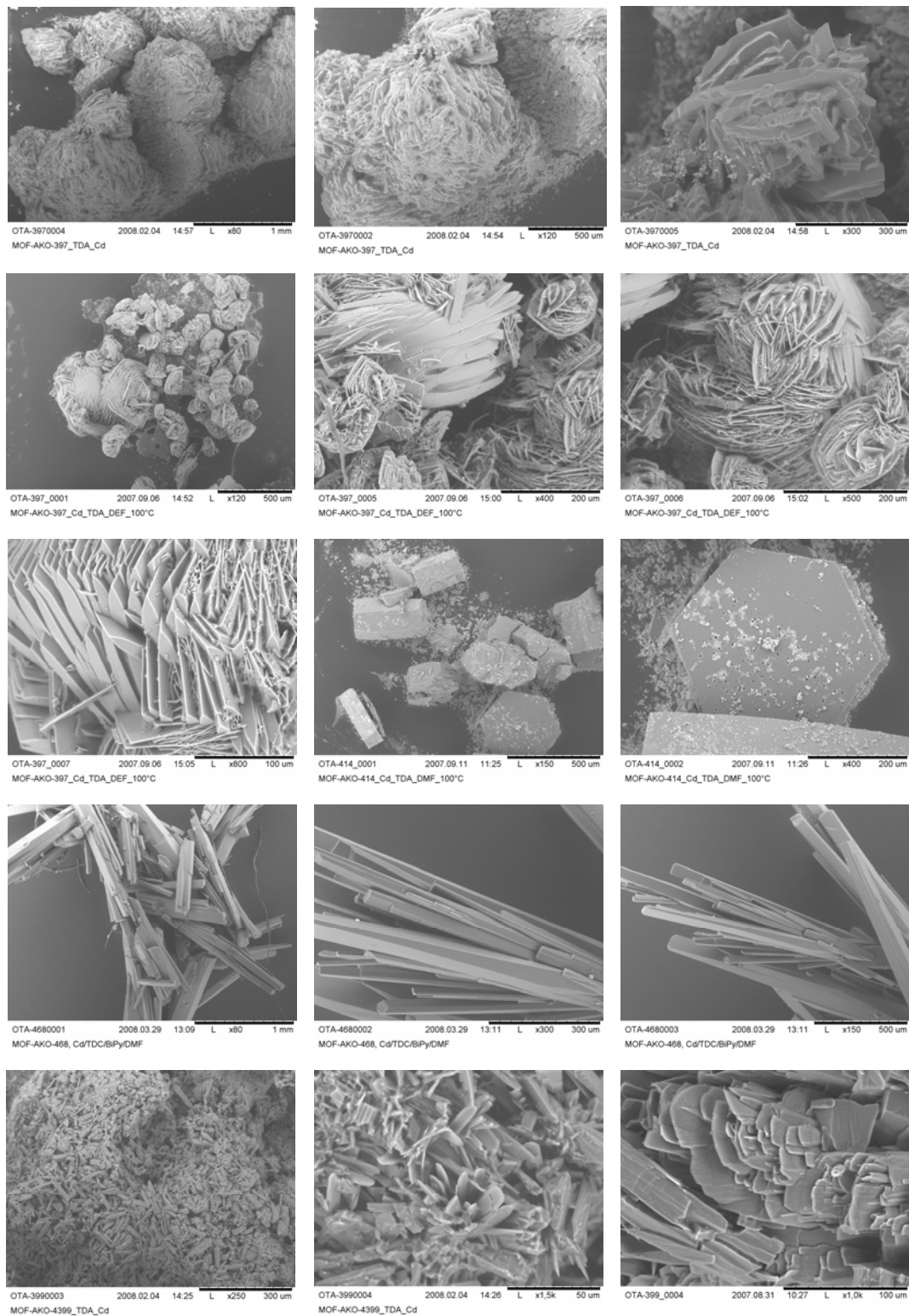


Abbildung 4.64: TDC-MOF: Cd-TDC, DEF (obere drei Reihen), TDC-MOF: Cd-TDC, DEF verdünnter Ansatz (dritte Reihe von oben Mitte und rechts), Cd-BiPy-TDC, DEF (2. Reihe von unten), Cd-BiPy-TDC, 1-Methyl-2-pyrrolidinon (unten)

Die PXRD-Diffraktogramme des reinen Cadmium-TDC-MOF und des mit Bipyridin aufgespreizten TDC-MOF-10 zeigen die für aus paddle-wheel-Clustern aufgebauten 2D-Schichtstrukturen typischen Reflexe. Diese können wieder den einzelnen (h,k,l)-Indizes zugeordnet werden. So sind die ersten beiden bei 2θ -Werten von 6.47° und 8.97° wieder den Abständen d_L und d_T zuzuschreiben. Den Netzebenen (0,0,2), (1,1,0), (1,1,2), (0,0,4), (2,2,0), (3,1,0) und (4,2,0) entsprechen die Reflexe bei 6.47° , 8.97° , 10.07° , 12.99° , 16.10° , 17.64° , 18.24° , und 26.20° . Erwartungsgemäß tritt der erste Reflex in dem nicht mit BiPy aufgeweiteten reinen TDC-MOF-9 erst bei 9.62° auf.

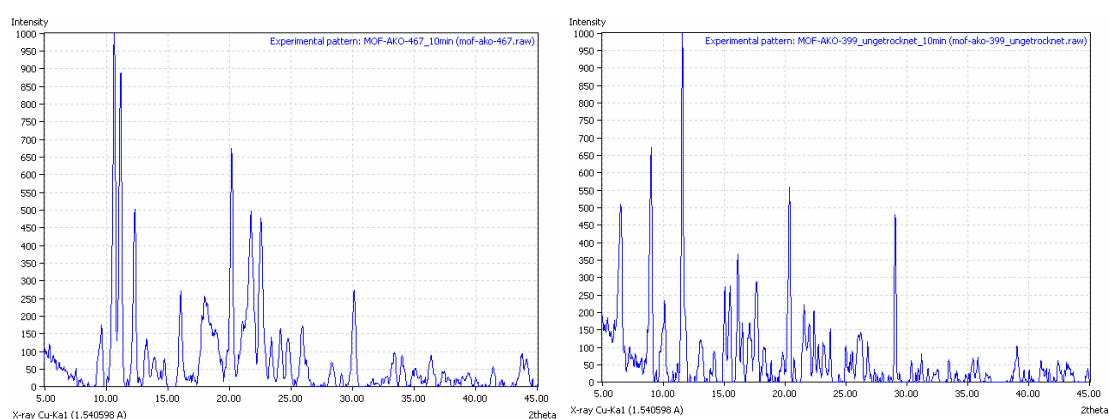


Abbildung 4.65: PXRD des TDC-MOF-9 (links) und TDC-MOF-10 (rechts)

Alle übrigen Reflexe und korrespondierende (h,k,l)-Indizes befinden sich an den zu erwartenden Positionen. Dies entspricht genau den Ergebnissen, die durch Kenntnis des TDC-MOF-1 zu erwarten waren.

Die Versuche, mixed-metal-MOFs mit Cadmium und Zink als Konnektoren herzustellen, wurden unter Solvothermalbedingungen ohne Zusatz eines weiteren Pillars durchgeführt. Das Verhältnis der beiden Metalle von 1 zu 1 konnte durch die EDX-Ergebnisse bestätigt werden. Sowohl auf einer analysierten Fläche von 30 mm^2 als auch auf einem gezielten Punkt eines einzelnen Kristallites konnten gleiche Anteile beider Elemente nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse belegen, dass das mixed-metal-Prinzip nicht nur bei „gepillarten“, sondern auch bei dem grundlegenden TDC-System anwendbar ist.

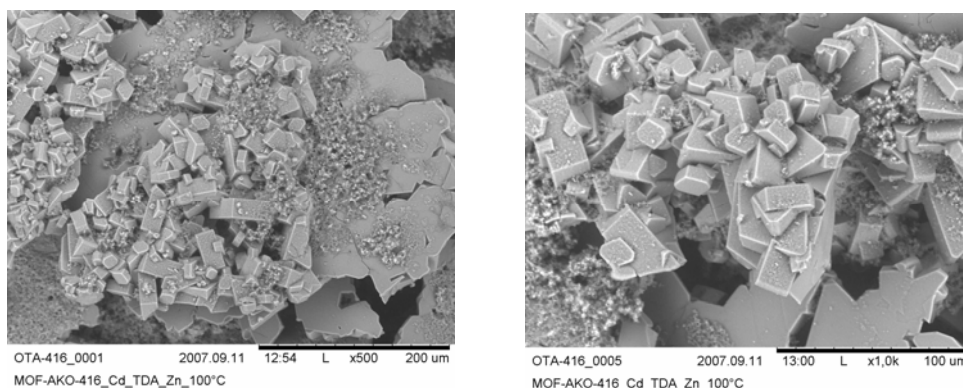


Abbildung 4.66: REM Aufnahmen des Zn/Cd-mixed-metal-TDC-MOF

Die Kristallitgrößen liegen, wie für solvothermally synthetisch dargestellte TDC-MOFs üblich, im Bereich von 1 µm bis 150 µm. In Abbildung 4.66 sind neben quaderförmigen MOFs auch solche zu erkennen, die eher wie nicht gleichseitige leicht rautenförmig verzogene Hexagone aussehen. Dies deutet auf die Existenz zweier unterschiedlicher Kristallstrukturen hin, ähnlich wie es bei TDC-MOF-1 bzw. -2 nachgewiesen werden konnte.

Die Synthese kupferhaltiger TDC-MOFs gestaltet sich generell etwas schwieriger als bei den bisher betrachteten Konnektorspezies. Löst man die Metall- und die Linkerkomponente sowie den Pillar separat vor, so fällt sofort bei Zugabe von letzterem je nach verwendetem Pillar (BiPy, DABCO, BiPyTZ) und in Abhängigkeit des Lösungsmittels ein türkisfarbener bis grünblauer Niederschlag aus. Zum Erhalt größerer Kristalle wird die Methode des Überschichtens angewendet. Wenn eine Lösung aus Linker und Kupfersalz mit einer Pillarlösung überschichtet wird und anschließend unter Solvothermal- oder RT-Bedingungen zur Reaktion gebracht wird, können grünliche kristalline Cu-TDC-MOFs dargestellt werden. Die Morphologie der Kristalle variiert dabei von feinen Nadeln bis hin zu feinen Plättchen oder Quadern (Abbildung 4.67).

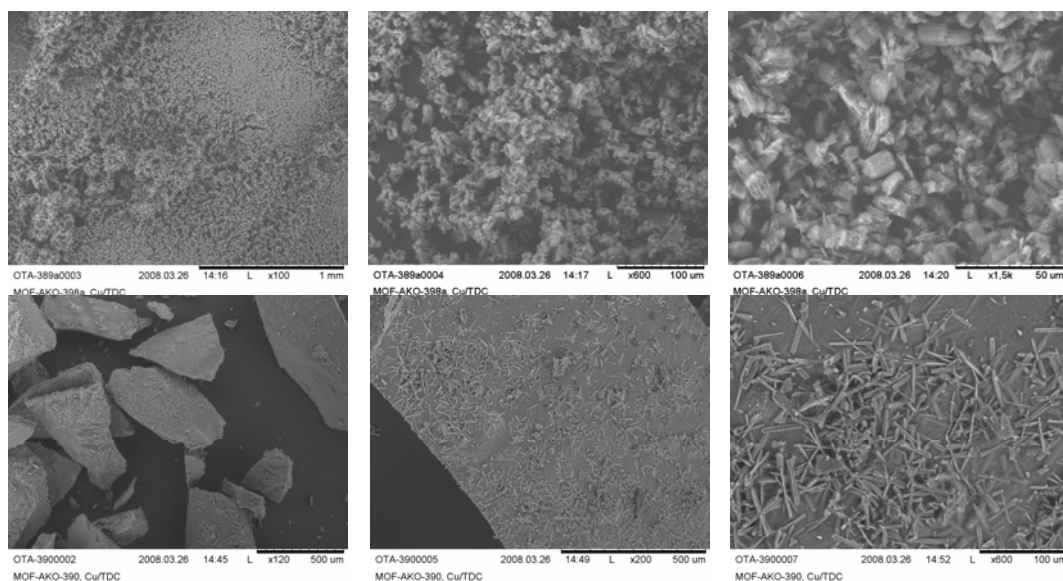


Abbildung 4.67: REM-Aufnahmen von Cu-TDC-MOFs: mit DABCO (oben), mit BiPy (unten)

Die Pulverdiffraktogramme des Kupfer-BiPy-TDC-MOF (TDC-MOF-11) stimmen von der Reflexanzahl und Reflexlage gut mit den Ergebnissen der TDC-MOF-4 und -6, also den entsprechenden Zink- und Cobaltanaloge überein (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: (h,k,l) Indizes und zugehörige Reflexe in den PXRD-Diffraktogrammen der TDC-MOFs

(h,k,l)-Indizes	2 θ -Werte			
	TDC-MOF-4	TDC-MOF-6	TDC-MOF-10	TDC-MOF-11
(0,0,2)	6.31	6.07	6.47	6.35
(1,1,0)	8.15	8.10	8.97	8.20
(0,0,4)	10.29	10.29	10.07	10.40
(1,1,2)	12.62	12.72	12.99	12.72
(2,2,0)	16.27	16.23	16.10	16.47
(3,1,0)	18.20	18.15	18.24	18.44
(4,2,0)	25.79	25.78	26.20	26.00

Bei der Verwendung von DABCO als Pillar wird dasselbe Reflexmuster erhalten, welches leicht verschoben ist. Da die Lage und Anzahl der Reflexe

in den PXRD-Diffraktogrammen der gepillarten Cadmium- und Kupfer-TDC-MOFs mit den Ergebnissen der TDC-MOFs-4 und -6, für die jeweils auch Einkristallstrukturen gelöst werden konnten, übereinstimmen, ist es äußerst wahrscheinlich, dass auch diese neuen MOFs in Form von 2D-Schichtstrukturen, die aus dinuklearen paddle-wheel-Clustern aufgebaut sind, vorliegen.

Der Einbau weiterer Metalle wie Nickel, Chrom und Eisen stellte sich als noch komplizierter heraus. Von diesen drei erwies sich Nickel als das vielversprechendste Element. Es konnten feinkristalline Feststoffe mit TDC als Linker und auch beim Einsatz von BiPy als Pillar erhalten werden. Es liegt nahe, dass auch hier Ni-TDC-MOFs gebildet werden. Um dies mit Sicherheit beweisen zu können, müssen jedoch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Eisen in Form von Eisen(II)ionen scheint nicht geeignet zu sein TDC-MOFs zu bilden. In allen durchgeführten Reaktionen (Solvothermal- und RT-Synthese) bildeten sich schwarz-braune laut, PXRD nicht kristalline Niederschläge, die aufgrund ihrer Amorphie nicht weiter untersucht worden sind. Wahrscheinlich laufen unter den Reaktionsbedingungen Oxidationsprozesse von Eisen(II) zu Eisen(III) ab, die die MOF-Bildung behindern bzw. ganz unterbinden.

Chrom als Konnektorspezies führt zu einem weiteren bis dato für die TDC-Systeme noch nicht beobachteten Phänomen. Bei dem Versuch, einen Chrom-Bipy-TDC-MOF unter Solvothermalbedingungen darzustellen, wurde ein dunkelgrünes gelartiges Produkt, jedoch keine Kristalle oder Pulver erhalten. Keine der analytischen Methoden wie EA, PXRD, REM, TGA oder IR stellte sich als geeignete Untersuchungsmöglichkeit heraus. Auch wenn das „Gel“ nicht analysiert werden konnte, so ist zumindest in diesem Fall eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu bestätigen.

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass auch weitere Metalle (wie Cd, Cu und wahrscheinlich auch Ni) mit TDC als Linker 2D-Schicht-MOFs liefern. Bei diesen ist, ebenso wie zuvor bei Zink und Cobalt ausführlich beschrieben, das Pillar-Prinzip anwendbar. Weiterhin konnten erste Hinweise und Ergebnisse erzielt werden, die auch für die Gültigkeit des mixed-metal-

Ansatzes (Zn/Cd) sprechen. Metalle, die ein ausgeprägteres und komplizierteres Redoxverhalten aufweisen (Cr, Fe), liefern unter den Standardbedingungen für MOF-Synthesen bis jetzt mit TDC noch keine MOFs. Die Variation der Reaktionsbedingungen - Einsatz der Konnektoren nicht in Form der Nitrate, sondern anderer Salze - könnte auch hier zum Erhalt von TDC-MOFs führen. Das TDC-Linkersystem hat sich als allgemeingültig, gut variier- und schaltbar sowie als gut reproduzierbar erwiesen.

4.4 Komplexliganden als Linker und Metallo-Linker

Der Metallgehalt, die Metallspezies und die Art, wie die einzelnen Metallatome in das Netzwerk integriert sind, beeinflusst nicht nur die Topologie des MOF-Gerüsts, sondern wirkt sich entscheidend auf die Reaktivität und Funktionalität des gesamten MOFs aus. Die Problematik, dass in dreidimensionalen idealen MOF-Gittern wie z.B. im Fall von MOF-5 alle Metallzentren vollständig abgesättigt und somit für weitere Reaktionen nicht in Frage kommen, ist lange bekannt. Bei den 2D-Schicht-MOFs stellt sich die Situation geringfügig besser dar. Hier werden die axialen Koordinationsstellen des Metalls durch die Pillar besetzt, können aber ausgetauscht werden. Es ist fraglich auf welche Weise es nun möglich ist, gezielt freie Koordinationsstellen an den Metallen in den MOFs zu erzeugen, um so aktive Zentren für katalytische Reaktionen und/oder bessere Gasspeicher-eigenschaften zu generieren. Dabei können prinzipiell drei verschiedene Ansatzpunkte aufgezeigt werden, um aktive Metallzentren in den besprochenen Strukturen zu erhalten. Eine Methode beschäftigt sich mit der Fehlstellenbildung und Fehlstellenerzeugung in bereits bestehenden Netzwerken. Der Gesamtmetallanteil wird hierbei demnach nicht erhöht. Vielmehr wird durch verschiedenartige Maßnahmen nachträglich das Gitter teilweise „zerstört“. Die Schwierigkeit besteht dabei darin, gezielt einige Zählstellen zu erzeugen, nicht aber unkontrolliert das ganze Material zu zersetzen. Die zweite Variante ist die Beladung eines MOF-Gitters durch

chemical vapour deposition mit feinsten Metallpartikeln. Diese sind jedoch nicht kovalent in das Wirtsgitter eingebaut, so dass die Stabilität dieser MOF@Metal-Verbindungen besonders untersucht werden muss. Bei der dritten elegantesten, aber auch schwierigsten Methode werden die zusätzlichen Metallatome durch starke kovalente Bindungen in den MOF eingebaut. Hierzu werden Metallkomplexe so modifiziert, dass sie sich als Linker in der MOF-Synthese einsetzen lassen. Die Bedingungen der MOF-Synthese müssen an die Eigenschaften der verwendeten Metallkomplexlinker angepasst werden. So haben sich Niedertemperatursynthesen gegenüber den Solvothermalbedingungen bewährt, da viele Komplexverbindungen bei höheren Temperaturen zur Zersetzung neigen. Ebenso wichtig ist der Einfluss des Lösungsmittels und anderer Reaktionsadditive auf diese neuen Linkersysteme (nichtkoordinierende LM, Ligandenaustauschreaktionen usw.). Unter Berücksichtigung der genannten Herausforderungen ist es nicht allzu verwunderlich, dass in der Literatur erst sehr wenige Publikationen existieren, die sich mit diesen neuen Linkern beschäftigen. Der einzige bisher bekannte direkt eingesetzte Komplex ist ein Jacobsen-Katalysator.^[309] Weiterhin ist ein Beispiel der nachträglichen „MOF-Komplexierung“^[28,28.1] bekannt. Ein bestehender MOF, welcher BINOL-Linker enthält, wird in einem zweiten Reaktionsschritt mit einer Titanverbindung in einen aktiven Metallkomplekxkatalysator überführt (vgl. Kapitel 2.4.2). Bei dieser Methode besteht der eindeutige Vorteil darin, dass der Linker oftmals thermisch stabiler ist als der korrespondierende Komplex und daher besser in den MOF-Synthesen eingesetzt werden kann. Die anschließende Komplexierung des Linkers im fertigen MOF erfolgt dann bei mildereren Bedingungen. Nachteile dieser vielversprechend erscheinenden Methode werden in den nachfolgenden Kapiteln an Hand der konkreten Linkerspezies besprochen.

4.4.1 Kupferacetylacetonatkomplex-Linker

Ausgehend von MOF-5, also der Terephthalsäure (BDC), und mit dem Ziel, das kubische Gitter zu erhalten, soll der Metallgehalt durch

Metallkomplexlinker erhöht werden. Anhand dieser Vorgaben wurde der Kupferacetylacetonatkomplex entwickelt, welcher (Abbildung 4.68) als grüner Feststoff erhalten wird und in den für MOF-Synthesen üblichen Lösungsmitteln (DEF, DMF, Alkohole, DMSO) hinreichend gut löslich ist. Die in 10 mL lösliche Menge an Linker kann durch den Zusatz von einigen Tropfen DMSO noch verbessert werden.

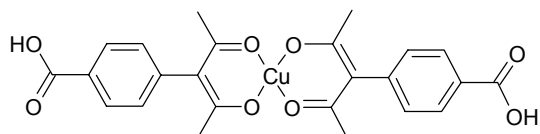


Abbildung 4.68: Bis(4-(3-acetylacetonato)benzoesäure)kupfer(II)

Die ersten Versuche wurden unter Solvothermalbedingungen bei bis zu 130 °C durchgeführt. Bei allen Ansätzen bildete sich, nach weitaus längeren Reaktionszeiten (2-5 d) als für diese Synthesemethode üblich, ein feiner amorpher bräunlicher Niederschlag. Es stellte sich heraus, dass der verwendete Linker bei Temperaturen oberhalb 90 °C unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil ist und Zersetzung auftritt. Aufgrund der Temperaturinstabilität des Kupfer-acac-Linkers erscheint die Raumtemperatursynthese als geeignetere Variante. Jedoch war es auch hier nicht möglich MOFs zu erhalten. Unabhängig davon, ob Base direkt in die Reaktionslösung zugesetzt wurde oder durch den Diffusionsansatz langsam in das Reaktionsmedium eindiffundierte oder basenfrei gearbeitet wurde, blieben die Lösungen auch über mehrere Wochen und Monate hin unverändert grün und klar (Abbildung 4.70). Weder die Variation des Lösungsmittels noch die der Konnektorspezies (Abbildung 4.69) führten zu positiven Ergebnissen. Der Einsatz von Temperaturprogrammen, d.h. langsamer Erhöhung dieser von RT bis 80°C über einen Zeitraum von 48 h, führte ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten.

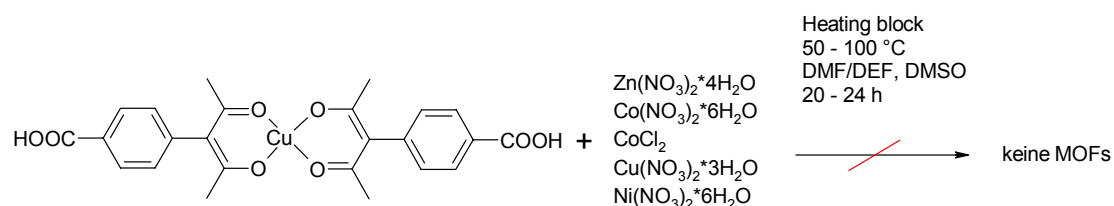


Abbildung 4.69: Potentielle Syntheseroute für acac-Cu-MOFs

Nur in zwei Ansätzen unter Raumtemperaturbedingungen in DEF/DMSO ohne Basenzusatz und Kupfer(II)nitrat als Metallkomponente konnte nach 1.5 Monaten die Bildung klarer dunkelgrüner Kristalle an der oberen Gefäßwand beobachtet werden.

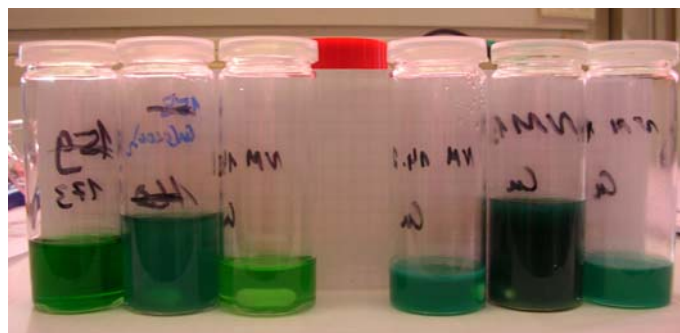


Abbildung 4.70: Reaktionslösung (links), gelöster acac-Cu-Linker (rechts)

Der große Nachteil dieses Metallkomplexlinkers ist, dass mit dem Zerfall des Linkers, also einem Bindungsbruch zwischen dem Kupferzentralatom und den Acetylacetonatoeinheiten, das gesamte MOF-Gerüst zerstört würde oder es mindestens zur Bildung zahlreicher Fehlstellen kommen würde. Weiterhin zeichnet sich der beschriebene Linker durch geringe Temperaturstabilität und Resistenz gegenüber Chemikalien (z.B. Säuren, Oxidationsmitteln) aus. Aus diesem Grund erscheint es günstiger, einen Komplexliganden zu wählen, der das Zentralteilchen über ein stabiles Rückgrat komplexiert und so auch bei Verlust oder Reaktionen des Metallatoms das MOF-Gitter erhalten bleiben sollte. Zu dieser Ligandenklasse gehören zum Beispiel die Salen-, Salophen- und Diiminliganden.

4.4.2 Salophenlinker

Salen- und Salophenkomplexe werden als Katalysatoren zur Epoxidierung von Olefinen^[310-316] und zur ringöffnenden Polymerisation (ROP) von Lactonen^[317] eingesetzt. Aber auch in biologischen Anwendungen, wie redoxaktiven Tumortherapeutika, wird ihr Einsatz diskutiert. Die Salen-Katalysatoren liegen klassischerweise als homogene Spezies in den Reaktionen vor. Dies bringt die bekannten Probleme der homogenen

Katalyse mit sich, wie Katalysatorverluste beim Recycling (metal leaching), Aktivitätsabnahme mit fortschreitender Zeit und mit Katalysatorresten verunreinigte Produkte. Um die Vorteile der homogenen (definierte aktive Zentren, hohe Aktivitäten und Selektivitäten) und heterogenen Katalyse (gutes Katalysatorrecycling, saubere Produkte) miteinander zu verknüpfen, wurde in den letzten Jahren mit der Trägerung bzw. Immobilisierung homogener Katalysatoren auf inerten Trägermaterialien begonnen. Neben den polymergeträgerten, also auf organischen Materialien geträgerten Katalysatoren, existiert auch die Klasse der anorganischen Trägermaterialien (Silicagele, Zeolithe). Bei der Anbindung von homogenen Komplexen an Polymermatrizen müssen einige Bedingungen erfüllt werden, damit die heterogenisierten Katalysatoren ihre Funktionsweise und Eigenschaften während des Trägerungsprozesses nicht einbüßen. Die Geometrie am aktiven Metallzentrum und die Ligandensphäre müssen ebenso erhalten bleiben, wie Wechselwirkungen einzelner Teile der Polymermatrix mit dem Komplex vermieden werden müssen. Der Aufbau von Polymermatrix-heterogenisierten Salenkomplexen ist schematisch in Abbildung 4.71 am Beispiel des Jacobsen-Katalysators dargestellt.

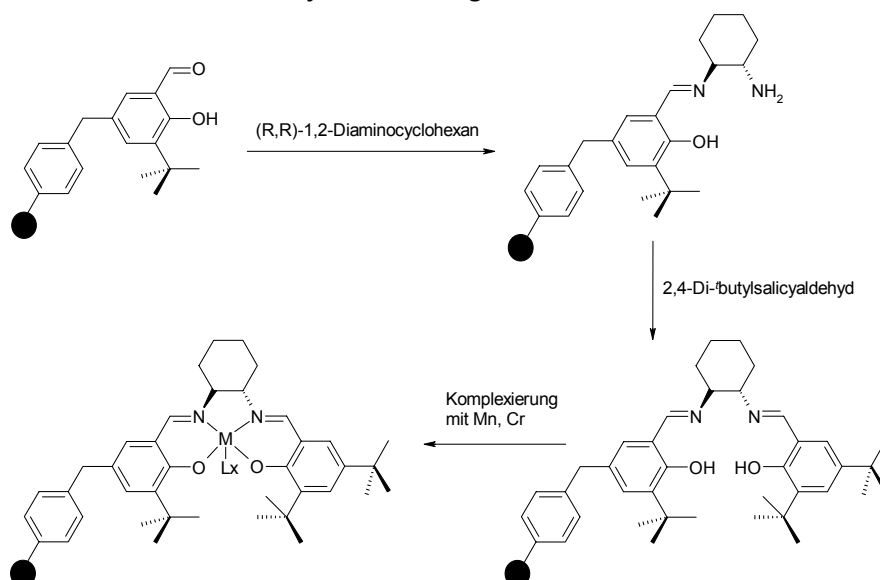


Abbildung 4.71: Aufbau und Anbindung eines Salenkomplexes an eine Polymermatrix (schematisiert durch die schwarze Kugel)

Die Synthese des eigentlichen Katalysators kann hier sukzessiv an der vorgelegten Polymermatrix stattfinden. Bei der Trägerung von

Salenkomplexen auf anorganischen porösen Materialien wie z.B. den Zeolithen geht man etwas anders vor. Erstmals wurden Cobalt-Salen-Komplexe von Herron^[318] in Zeolithen mit Faujasitstruktur dargestellt. Oftmals erfolgt die Einbringung der Metall-Salen-Komplexe in die Zeolithe über die Flexible-Liganden-Methode^[318]. Hierbei wird der Zeolith zunächst einem Ionenaustauschprozess mit einer Verbindung des gewünschten Metalls (z.B. Cobaltacetat) unterzogen. Nach weiterer Nachbehandlung wird der mit Metallverbindung vorbehandelte Zeolith mit dem Salenliganden zur Reaktion gebracht und so der gewünschte heterogenisierte Salen-Zeolith-Komplex erhalten.^[319] Diese Methode wird auch als Flaschenschiffmethode bezeichnet, da der Komplex aus verschiedenen flexiblen Vorstufen, die die Poren des Zeoliths passieren können, in seinem Inneren aufgebaut wird. Ein gravierender Nachteil dieser Methode ist das Auftreten von Nebenprodukten, die nachträglich nicht oder nur schlecht aus dem Wirtsgitter entfernt werden können. Bei der Verwendung von mesoporösen Materialien wie MCM-41, deren zylindrische Poren groß genug sind, um komplette Übergangsmetallkomplexe aufzunehmen, wird dieses Problem umgangen.^[320] Die Komplexe können auf drei verschiedene Weisen in Zeolithen immobilisiert werden. Durch kovalente oder ionische Anbindung der Komplexe an die Porenwände, durch Einkapselung, indem die Poreneingänge nachträglich verengt werden, und durch Adsorption an den Innenwänden. Im ersten Fall werden die Hydroxylgruppen der Oberflächen mit Halogenalkylsilanverbindungen funktionalisiert, um in einem zweiten Schritt Halogen- durch Aminofunktionen zu ersetzen. Diese sind nun befähigt, als Ligand mit den jeweiligen Übergangsmetallkomplexen Bindungen einzugehen.

In Anlehnung an die Heterogenisierung dieser Salenkomplexe existieren schon einige wenige Arbeiten über die Verwendung solcher Komplexe als Linker in metallorganischen Netzwerken. Um den Jacobsenkomplex (Abbildung 4.72) in einen MOF einbauen zu können, muss dieser in den 5-Positionen der aromatischen Ringe funktionalisiert werden. Konkret bedeutet dies einen Austausch der tert-Butylgruppen durch Carboxyl- oder

Stickstofffunktionalitäten. Im beschriebenen Fall werden in der genannten Position 4-Pyridyleinheiten eingefügt.^[309] Das durch Solvothermalsynthese erhaltene MOF-Gerüst hat die allgemeine Zusammensetzung $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{Salen})]10\text{DMF}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und weist eine Zink-paddle-wheel-Struktur auf. Als zweiter pillar-Linker wird Biphenyl-1,4-dicarbonsäure eingesetzt.

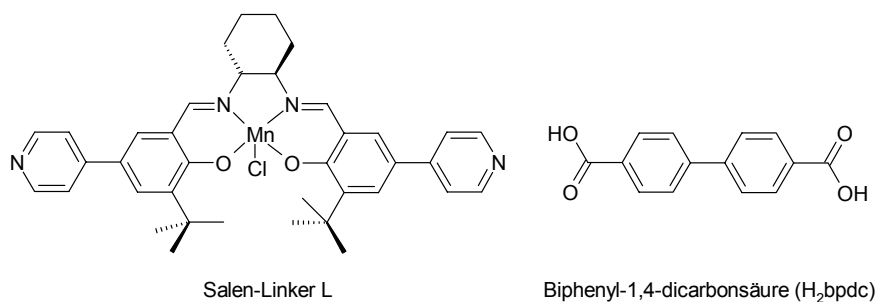


Abbildung 4.72: Mit Pyridylgruppen funktionalisierter Jacobsen-Katalysator und weiterer Pillar-Linker

Die katalytische Aktivität dieses MOFs (Abbildung 4.73) wurde an der Modellreaktion der asymmetrischen Epoxidierung von 2,2-Dimethyl-2H-chomene mit 2-(tert-Butylsulfonyl)iodosylbenzol untersucht. Der Enantiomerenüberschuss liegt zwar mit 82% ee etwas unter dem des freien Komplexes (88% ee), aber dafür zeigt der immobilisierte Katalysator eine weitaus bessere Langzeitaktivität, also turnover numbers (TON), als der ungetragerte.

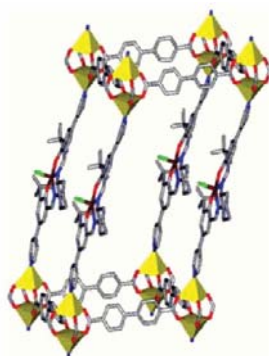


Abbildung 4.73: Simulierte Struktur des Mn-Salen-MOF^[309]

Im Rahmen dieser Arbeit werden anstelle von Salenliganden die analogen Salophensysteme und deren korrespondierende Komplexe untersucht. Die Cyclohexylbrücke im backbone des Liganden wurde durch eine

Benzoleinheit ersetzt. Die 5-Positionen der aromatischen Seitenringe wurden mit Carboxylgruppen funktionalisiert, um einen bifunktionalen Linker zu erhalten. Bei der dreistufigen Salophenligandensynthese (Abbildung 4.74) geht man von Methyl-4-hydroxybenzoat aus, da die Carboxylatgruppe aufgrund ihrer Reaktivität geschützt werden muss. Dieses wird im ersten Schritt mit Paraformaldehyd formyliert. Nach Methode 1 sollen laut Literatur Ausbeuten um die 99%^[321] erhalten werden. Dies ist jedoch bei dem hier verwendeten Phenolderivat nicht der Fall.

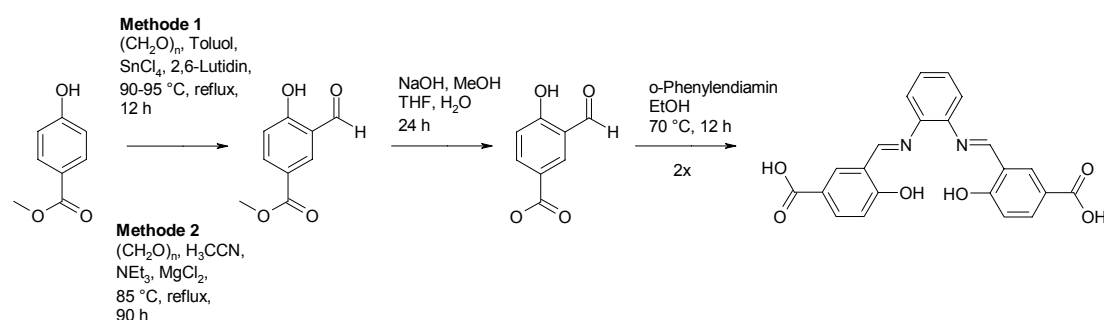


Abbildung 4.74: Salophenligandensynthese

Die Literaturvorschrift^[322-324] geht von in ortho- und para-Position substituierten Phenolen aus, so dass nur noch eine ortho-Position unbesetzt ist und formyliert werden kann. Bei Methyl-4-hydroxybenzoat sind jedoch beide ortho-Positionen unbesetzt und formylierbar. Daher besteht die Gefahr von Mehrfachformylierungen. Wird die Reaktionsroute 2 gewählt, so erhält man den gewünschten 3-Formyl-4-hydroxybenzoesäuremethylester als gelben Feststoff in Ausbeuten zwischen 30 und 40%. Das Entschützen der Carbonsäure erfolgt über eine Esterspaltung im alkoholischen Medium mit ca. 90%iger Ausbeute. Im letzten Schritt erfolgt die Bildung der Schiffsch Base. Durch nukleophile Addition eines primären Amins (hier o-Phenylendiamin) an die Carbonylfunktion des Aldehydes entsteht ein instabiles Halbiminel, welches durch Wasserabspaltung zum Imin abreagiert. Da es sich bei diesen Reaktionsschritten um Gleichgewichtsreaktionen (Abbildung 4.75) handelt, ist es erforderlich, das entstehende Wasser aus dem Gleichgewicht zu entfernen, um dieses ganz auf die Seite des gewünschten Diimins zu verschieben.

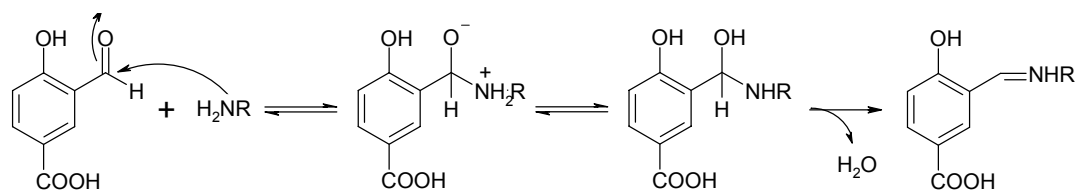


Abbildung 4.75: Gleichgewichtsverschiebung durch H₂O-Entfernung

Durch die Verwendung eines Wasserabscheiders konnten die ohnehin schon hohen Ausbeuten (über 80%) um weitere 5% gesteigert werden.

In Abbildung 4.76 ist die all-trans-Form des Salophenliganden dargestellt, in dem beide Hydroxylgruppen in das Innere des Moleküls zeigen und so stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen dieser Gruppen und den beiden Stickstoffatomen der Iminofunktionen ausgebildet werden können.

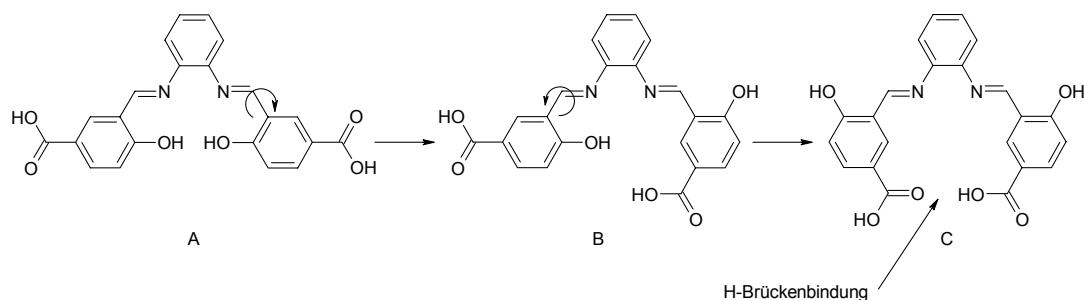


Abbildung 4.76: Konformere des Salophenliganden durch Rotation um die C_{aryl}-CN-Bindung

Aufgrund der freien Drehbarkeit um die C_{aryl}-CN-Bindung sind noch zwei weitere Konformere möglich (B, C). Es können durch Rotation entweder nur eine (B) oder auch beide Hydroxylgruppen (C) in die äußere Sphäre des Liganden gerichtet sein (Abbildung 4.76). Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass sich die beiden Carboxylgruppen in Konformation C relativ nahe kommen. Aus Gründen der sterischen Abstoßung (repulsive Wechselwirkungen) wäre diese Konformation bei Alkylgruppen ungünstig. Bei den Carboxylgruppen kommt es allerdings zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch Konformer C zusätzliche Stabilität erhält.

In Konformer A befinden sich die Carboxylgruppen in einem 180°-Winkel zueinander. Dies ist für die Ausbildung mehrdimensionaler

Netzwerkstrukturen eines bifunktionalen Linkers ideal. Sollte sich aber herausstellen, dass es sich bei C um die stabilste der drei gezeigten Konformationen handelt, so wird jegliche Funktionalität zur MOF-Bildung aufgehoben. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen reagieren diese Funktionalitäten quasi mit sich selbst. Aus diesem Grund, aber auch wegen des ungünstigen Winkels, den die beiden Gruppen in C zueinander einnehmen, kann es nicht zur Reaktion mit Metallkonnektorspezies und damit zum Aufbau eines komplexeren Konglomerates kommen. Diese theoretischen Betrachtungen konnten auch experimentell bestätigt werden. Der Salophendicarbonsäureligand ist als solcher nicht zur MOF-Bildung befähigt. Weder unter Solvothermal- noch unter RT-Bedingungen oder Mikrowellensynthese konnte mit diesem Linker ein MOF erhalten werden. Um die Konformationsisomerie der vorliegenden Salophenlinker vollständig zu diskutieren, muss zusätzlich die Möglichkeit der cis-Konformere untersucht werden.

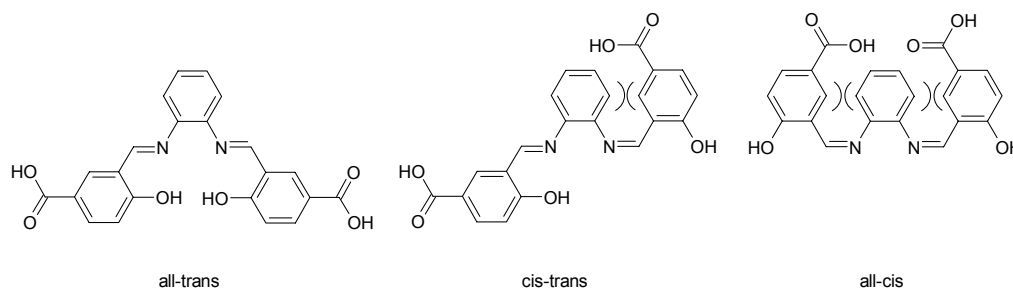


Abbildung 4.77: Cis- und trans-Salophenkonfigurationen

Die Bildung von cis-Isomeren ist relativ unwahrscheinlich, da es zu sterischer Hinderung der beiden cis-ständigen aromatischen Ringe kommt. Die Abstoßung kann auch durch die eventuell auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen in der all-cis-Konfiguration nicht mehr aufgewogen werden (Abbildung 4.77). Weiterhin stehen die Carboxylgruppen sowohl in der cis-trans- als auch in der all-cis-Anordnung räumlich ungünstig zueinander für eine anschließende MOF-Bildung. Durch Konformations- und Konfigurationsanalyse konnte die all-trans-Form als einzig geeigneter MOF-Linker bestätigt werden. Der Salophenligand kann durch Komplexierung mit einem unterschiedlichen Metallspezies in dieser Konformation fixiert werden. Um erfolgreich einen Salophen-MOF herzustellen, muss der freie Ligand also

zunächst vorkomplexiert werden. Die Komplexierung wird zusätzlich durch den Umstand erschwert, dass der Ligand aufgrund der internen und eventuell auch auftretenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. So war es trotz unterschiedlicher Synthesemethoden nicht möglich, den korrespondierenden Chromkomplex dieses Dicarbonsäuresalophens darzustellen.

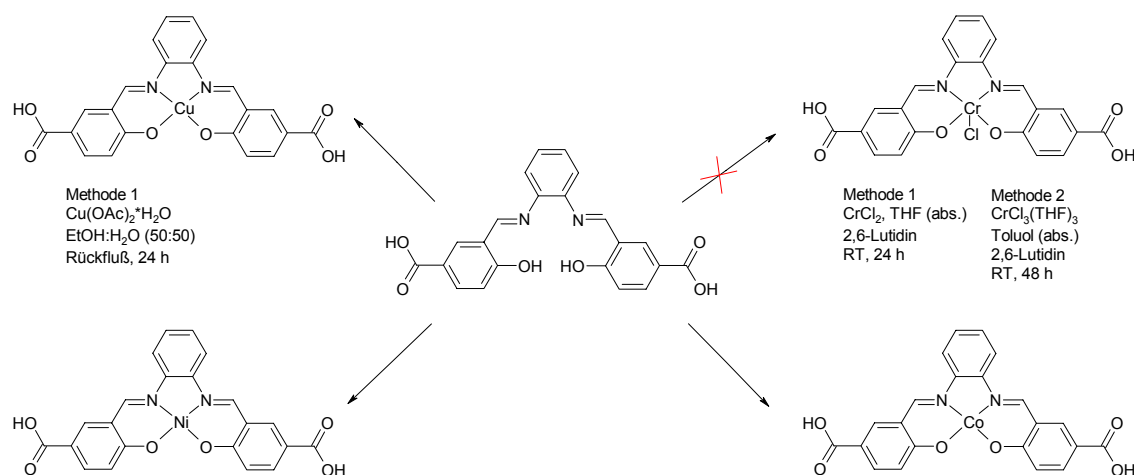


Abbildung 4.78: Komplexierung des Salophendicarbonsäureliganden mit unterschiedlichen Metallspezies

Aufgrund der Säurefunktionalitäten und des Löslichkeitsverhaltens wurden alternative Synthesemethoden und auch andere Metalle (Abbildung 4.78) gewählt. Generell wird das Salophen in ethanolischer Lösung vorgelegt und anschließend mit einer Lösung (EtOH/H₂O) des betreffenden Metallacetates versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird je nach Metallkomponente ein bis mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Basizität der Acetate reicht bei alkylsubstituierten Salophen- und Salenliganden aus, um die Hydroxygruppen zu deprotonieren. Da in diesem Fall aber noch zwei weitere Säurefunktionen vorliegen, kann bei Bedarf etwas Triethylamin als zusätzliche Base zugegeben werden. Die Komplexe fallen als Feststoffe an und können durch Filtration und Trocknen am Vakuum rein erhalten werden. Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass es weder möglich war, mit dem unkomplexierten Linker MOFs herzustellen, noch mit den Metallkomplexen, da keine geeigneten Bedingungen gefunden werden konnten, bei denen überhaupt die Komplexierung erfolgreich durchgeführt werden konnte. Das

Dicarbonsäuresystem erwies sich aufgrund der Wasserstoffbrückenbildung als nicht tauglich. Um dennoch diese Salophen- und Salenverbindungen in der MOF-Synthese einsetzen zu können, müsste entweder ein Phenylring zwischen die Carbonsäurefunktionalität und den Phenylring, der die Hydroxygruppe trägt, eingebaut werden oder doch wieder die Verwendung von Stickstoffgruppen als Linkeratome in Betracht gezogen werden.

4.4.3 Diiminlinker

Die Diiminligandensysteme und deren korrespondierende Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe werden in dem Arbeitskreis von Prof. Rieger schon seit längerem untersucht. Diese Systeme werden zur Homopolymerisation von Ethen und zur Ethen- α -Olefin-Copolymerisationen sowohl in Lösungs- als auch in Gasphasenverfahren eingesetzt. Durch gezieltes Katalysatordesign kann die Mikrostruktur der erhaltenen Polymere gezielt beeinflusst und gesteuert werden.^[325,326,327] Bei dem Einsatz dieser Katalysatoren in der Gasphasenpolymerisationstechnik werden sie zunächst auf Trägersubstanzen wie Silica immobilisiert. Dadurch erfolgt eine Heterogenisierung der Katalysatorspezies mit dem Erhalt der bekannten Vorteile der heterogenen Katalyse. Der Einbau der Diiminkatalysatoren in MOF-Gitter würde zum einen eine Heterogenisierung des katalytisch aktiven Zentrums bedeuten. Andererseits könnte die Mikrostruktur des Polymers durch das Gitter des Wirtssystems beeinflusst werden. Es wäre zum Beispiel denkbar, dass Kettenverzweigungen im Polymer durch die beschränkten räumlichen Gegebenheiten in der MOF-Pore oder den MOF-Kanälen minimiert werden. Ebenso könnte die Innenstruktur als Templat wirken und die Polymere würden als geometrisches Abbild der Porengestalt erhalten werden. Vielleicht würden aber auch nur an der MOF-Oberfläche Polymerisationen zu makromolekularen Produkten ablaufen und im Inneren nur Oligomerenbildung stattfinden. Jedenfalls ist die Polymerisation größerer Makromoleküle an und mit MOFs bisher nicht untersucht worden.

Die Synthese der Diiminliganden musste im Falle der vorliegenden Arbeit leicht modifiziert werden, da der Einbau funktioneller Gruppen zur Anknüpfung der Diimine an die Konnektoreinheiten des MOFs nötig ist. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass der hier verwendete Name Diimin eigentlich irreführend ist, da es sich bei der Substanz „Diimin“ um Diazen (HN=NH) handelt. Im allgemeinen Sprachgebrauch werden in der vorliegenden Arbeit die N,N-Diazabutadien-Systeme als α -Diimine bezeichnet. Die leuchtend gelben bis orangen Diazabutadiene und Diazaethylene werden durch doppelte Kondensationsreaktion von 1,4-Phenylendiamin mit Diacetyl (Butandion) oder Glyoxal erhalten (Abbildung 4.79).

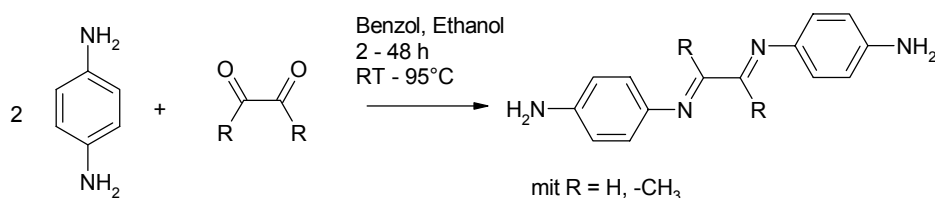


Abbildung 4.79: Kondensation des 1,4-Phenylendiamin zum Diimin

Neben der Synthese in Ethanol bei RT und kurzen Reaktionszeiten von 2-4 h wurden die gewünschten Produkte in Ausbeuten von 60-80% erhalten. Diese konnten bei einer Reaktionsführung am Wasserabscheider in refluxierendem Benzol (24-48 h) auf 90% gesteigert werden. Bei Temperaturen über 100 °C und langer Reaktionszeit sanken die Ausbeuten aufgrund von Zersetzungsprozessen und eventuell nicht ganz vermeidbarer Rückreaktion rapide ab (DC-Reaktionskontrolle).

Die Kondensation komplexerer Terphenyle zu den Diiminen läuft unter Säurekatalyse (z. B. p-Toluolsulfonsäure) wesentlich besser und schneller ab (Abbildung 4.80). Die Carbonylgruppe wird protoniert und dadurch der nukleophile Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms erleichtert. Im folgenden Reaktionsschritt wird Wasser abgespalten und es bildet sich die NC-Doppelbindung aus. Bei allen Reaktionsschritten handelt es sich um reversible Gleichgewichtsreaktionen. Daher ist es notwendig, das entstehende Wasser aus dem Gleichgewicht (GG) zu entfernen, um eine Verschiebung in Richtung des Imins zu gewährleisten. In der Praxis

verwendet man hierzu einen Wasserabscheider. Die Rückreaktion wird ebenfalls durch Säurekatalyse initiiert.

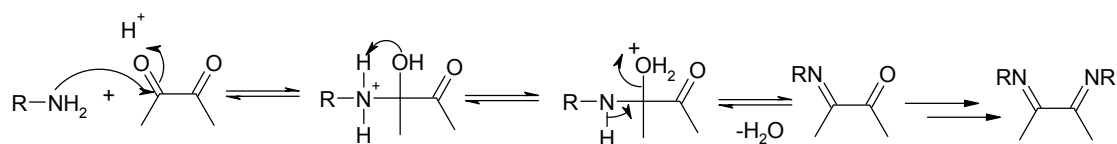


Abbildung 4.80: Reaktionsmechanismus der α -Diiminbildung

Es konnte zwar bestätigt werden, dass auch bei den hier untersuchten Verbindungen ein Wasserabscheider positive Effekte auf den Reaktionsablauf hat, solche Einflüsse konnten bei der katalytischen Zugabe einer Säure jedoch nicht festgestellt werden. Die unsubstituierten Phenylendiamine scheinen derart reaktiv zu sein, dass sie keiner zusätzlichen Säurekatalyse bedürfen.

Aus theoretischen Überlegungen folgt, dass bei den 1,4-Diaza-1,3-Butadien-Systemen mehrere Konformationsmöglichkeiten existieren (Abbildung 4.81), die aus der Isomerie der konjugierten Doppelbindung abgeleitet werden können. Die Mehrheit der α -Diimine liegt in der E-Konformation ^[328-330] vor und zwar als E-s-trans-E oder E-s-cis-anti Isomer.

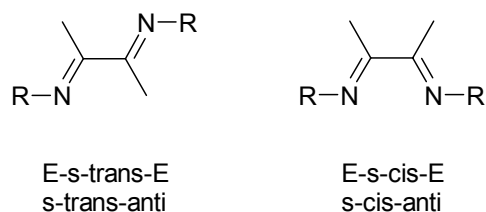


Abbildung 4.81: Günstigste Konformationen der α -Diimine

Sollten die Stickstoffatome nicht durch ein starres, verbrücktes „backbone“ in die cis-Konformation gezwungen werden, treten die α -Diimine hauptsächlich in der trans Form auf.^[328] Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Rotation um die N-R-Bindung je nach Substituent R eingeschränkt oder unterbunden sein kann, woraus das Auftreten verschiedener Isomere resultiert. Diese Flexibilität des Liganden ist wahrscheinlich auch der Grund, warum alleine mit diesem keine Zink-MOFs erhalten werden konnten, unabhängig von der verwendeten Synthesemethode. Eine weitere Ursache für die schwache Reaktivität der Amino-Diiminlinker liegt in der Aminogruppe

an sich. Der Einsatz von Aminogruppen als Linkerfunktion in der MOF-Synthese ist zwar bekannt, es existieren jedoch nicht sehr viele Beispiele für solche MOF-Bausteine. Um die beschriebenen Diimine dennoch einsetzen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten: Durch Komplexierung zu den Nickelkomplexen wird die Flexibilität minimiert und eventuell der Einbau in das Gitter erleichtert. Zum anderen könnte der Austausch der Amino- durch eine Stickstoffgruppe die Reaktivität des Linkers positiv beeinflussen. Zu diesem Zweck sollten die Verbindungen (Abbildung 4.82) synthetisiert werden.

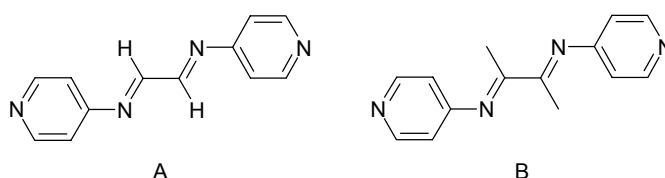


Abbildung 4.82: Bispyridyl-Diimine

Durch die elektronenziehenden Effekte des Stickstoffs im 4-Aminopyridin wird die Bereitschaft zur Kondensation mit Diacetyl oder Glyoxal stark vermindert. Diese Tendenz konnte bereits bei den komplexeren Terphenylen beobachtet werden. So war es nicht möglich, Verbindung B herzustellen. Um die negativen elektronischen Einflüsse des Stickstoffatoms zu minimieren, könnte ein aromatischer Ring als Spacer zwischen den Pyridylring und die Diimingruppe geschaltet werden. Diimin A konnte nur in sehr begrenzten Ausbeuten von 5 – 10% bei extremen Reaktionsbedingungen erhalten werden. Aber auch dieses zeigte keinerlei Bereitschaft zur MOF-Bildung. Da über die freien Diiminliganden keine MOFs erhalten werden konnten, war nun als alternative Route die Verwendung der Nickel-Diiminkomplexe als Linker zu untersuchen.

Die Diimin-Nickel(II)acetylacetonat-Komplexe wurden mit Ausbeuten von 40% bis 75% durch leichte Abwandlung der in der Literatur ^[328,331] bekannten Methode aus den Amino-Diiminliganden, wasserfreiem Ni(acac)₂ und verschiedenen Trityliumsalzen, wie z.B. Triphenylcarbeniumhexachloroantimonat oder Trityltetrakis(pentafluoroborat) in DCM erhalten. Aufreinigung erfolgte durch Filtration des in DCM gelösten Komplexes unter inerten

Bedingungen über eine Aluminiumoxidsäule und anschließende Trocknung im Vakuum. Die Produkte liegen als lila bis tiefrote Komplexe vor. Die Vorteile der Verwendung dieser Salze als Gegenion sind die gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die Tatsache, dass es sich um nicht-kordinierende Gegenionen handelt. Als Nebenprodukt fällt bei der Reaktion Trityliumacetylacetonat an. Während der Komplexbildungsreaktion kommt es im Amino-Diimin zur Konformationsumwandlung vom trans- zum cis-Konformer, denn nur dieses ist zur Komplexbildung mit dem Nickelatom befähigt.

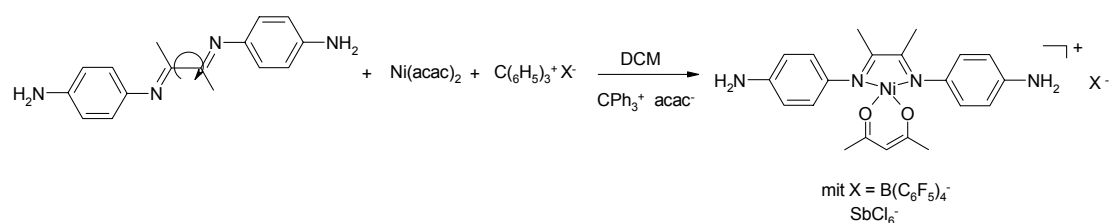


Abbildung 4.83: Komplexsynthese

Die erhaltenen NMR-Spektren dieser aminofunktionalisierten Nickel(II)diiminkomplexe stimmten aber nicht mit den theoretisch zu erwartenden Signalen überein. Vielmehr ist die Reaktivität und der Einfluss des Tritylkations auf die Komplexbildung näher zu untersuchen. Das Tritylkation wird allgemein als Schutzgruppe für Hydroxy- und Aminofunktionen verwendet. Dies könnte auch während der Komplexsynthese (Abbildung 4.83) dazu führen, dass bei äquimolarem Einsatz des Tritylborates eine Aminogruppe mit dem Kation zu einem sekundären Amin reagiert (Abbildung 4.84).

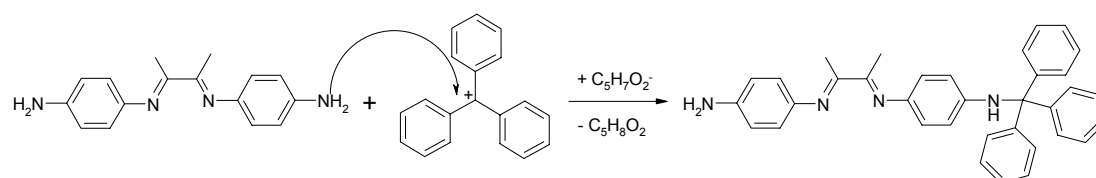


Abbildung 4.84: Schützung des Amins durch das Tritylkation

Der resultierende Komplex enthält also eine durch eine Tritylfunktion geschützte Aminogruppe. Das überschüssige Proton der Aminogruppe reagiert mit dem zweiten Acetylacetonatanion des $\text{Ni}(\text{acac})_2$ aus Gründen der

Elektroneutralität zu Acetylacetonat. Diese geschützten Monotritylaminodiiminickel(II)-acetylacetonatkomplexe sind jedoch für den Einsatz als Linker in der MOF-Synthese ungeeignet, da sie nur noch monodentat sind. Die zum Aufbau mehrdimensionaler Netzwerke geeigneten Linker müssen aber mindestens bidentat sein. Die Lösung des Problems liegt in der Verwendung anderer Boratsalze als Gegenionen. Alternativ wurde die Komplexierung mit N,N-Dimethylaniliniumborat durchgeführt. Durch die Variation der Salzspezies ist eine Farbänderung der Komplexlösung von dunkellila (Tritylborat) zu dunkelrot (Aniliniumborat) beobachtbar. Das N,N-Dimethylaniliniumkation sollte unter den vorliegenden Bedingungen nicht mehr zu Reaktionen mit primären Aminen befähigt sein. Die einzig denkbare Reaktion wäre die Protonierung einer der Aminogruppen des Diimins durch das Proton des N,N-Dimethylaniliniumkations. Da die MOF-Bildung an sich allerdings in leicht basischem Milieu abläuft, wäre diese Protonierung kein Hinderungsgrund für die Bildung eines Diimin-MOFs, da das Proton einfach wieder von der verwendeten basischen Spezies entfernt werden würde. Viel wahrscheinlicher ist die Reaktion zwischen dem zweiten überschüssigen Acetylacetonatanion und dem N,N-Dimethylaniliniumkation zu je einem neutralen Acetylacetonat und einem N,N-Dimethylanilin. Der erhaltene Komplex sollte daher zwei freie Aminofunktionalitäten besitzen. Bei der herkömmlichen Komplexsynthese mit 24 h Rühren der Lösung konnte bereits nach 6 bis 10 Stunden ein Farbumschlag der blutroten Komplexlösung nach tiefschwarz beobachtet werden. Weiterhin bildete sich ein schwarzer makroskopisch kristallin aussehender Feststoff, der sich am Boden und an der Gefäßwand absetzte. Diese Zersetzungsprozesse können durch Filtration frisch angesetzter Komplexlösungen nach ein bis drei Stunden über eine Aluminiumoxidsäule unter Schutzgas vermieden werden. Die Komplexe liegen nach Aufarbeitung als dunkelrote Feststoffe vor. Es ist anzunehmen, dass sich das N,N-Dimethylanilin mit der Zeit zersetzt und zum Beispiel zum korrespondierenden N-Oxid oxidiert wird oder polymere Nebenprodukte gebildet werden. Die Zersetzung von Anilinen und deren Derivaten ist in der

Literatur oft beschrieben und äußert sich durch auftretende Verfärbungen der klaren farblosen Lösungen zu gelblicher bis schmutzig brauner Farbe.

Auch hier bleibt zusammenfassend nur die Tatsache, dass mit freien α -Diiminliganden keine MOF-Bildung möglich ist. Als Nickel-Komplexe sind sie hingegen sehr vielversprechende Strukturen. Es muss allerdings bei der Komplexierung der Erhalt der funktionellen Linkereinheiten gewährleistet werden, da sonst - wie gezeigt - auch mit den Komplexen keine MOFs erhalten werden können. Diese Strukturen sollten auf jeden Fall Grundlage für weitere Arbeiten bilden.

5. Anwendungsuntersuchungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die neuen metal-organic frameworks auch auf ihre potentiellen Anwendungsmöglichkeiten hin untersucht. Wie bereits in den theoretischen Abhandlungen (Kapitel 1 und 2) beschrieben, stehen bei den MOFs die Speicherungseigenschaften sowie die Anwendung in Katalyse und Sensorik im Vordergrund. In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Porositätsmessungen und Sorptionsversuche (Gase und kleine Moleküle) beschrieben. Weiterhin sind einige Triptycendicarbonsäure-Metall-MOFs als Katalysatoren für die Propylenoxidpolymerisation getestet und auf ihre Lumineszenzeigenschaften hin untersucht worden.

5.1 Oberflächen und Porositätsmessungen

Von jeher sind die Wechselwirkungen von gasförmigen und flüssigen Substanzen mit Oberflächen kondensierter Materie von besonderem Interesse der Forschung. Je nach Art der Wechselwirkung des Adsorptives, also des auf einer Oberfläche zu adsorbierenden Stoffes, und dem Adsorbens (Substrat), wird von Physisorption oder Chemisorption gesprochen. Bei ersterer bleiben die adsorbierten Moleküle erhalten, während es im zweiten Fall zur Bildung von chemischen Bindungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens kommt. Physi- und Chemisorption unterscheiden sich also im Wesentlichen in der Stärke der Bindungen, die zwischen den beiden Substanzen wirken. Ausmaß und Art der Adsorption hängen von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie der chemischen Natur der beiden Stoffe, der Oberflächenstruktur des Adsorbens, dem Gasdruck des Adsorptives, der Temperatur und dem eventuellen Einfluss weiterer vorhandener Stoffe, um nur einige zu nennen.^[332]

Bei gegebener Temperatur existiert ein definierter Zusammenhang zwischen der Zahl pro Flächeneinheit adsorbierter Teilchen (dem Bedeckungsgrad) und dem Druck des Adsorptivs in der Gasphase oder der Konzentration

dieses in einer überstehenden Lösung. Die analytische Ausprägung solcher Adsorptionsisothermen wird durch die jeweiligen Bedingungen und Eigenschaften des einzelnen Adsorptionssystems bedingt. Allgemein kann eine Adsorptionsisotherme in drei Bereiche eingeteilt werden (Abbildung 5.1). Bei niedrigen Drücken und Bedeckungsgraden liegt ein linearer Zusammenhang vor, der durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden kann.

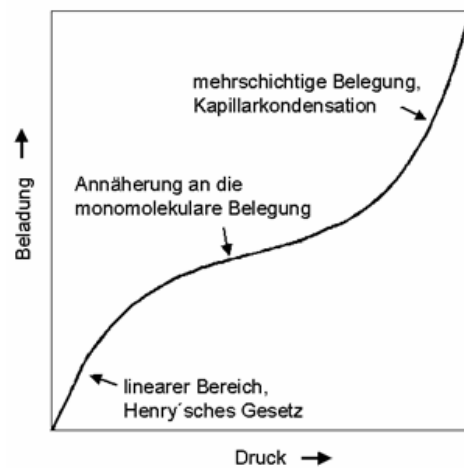


Abbildung 5.1: Allgemeine Adsorptionsisotherme

Mit steigendem Druck strebt die Bedeckung zunächst einem Grenzwert zu, der nach Langmuir als vollständige monomolekulare Bedeckung bezeichnet wird. An diesen Bereich schließt sich die durch das BET-Modell beschriebene mehrmolekulare Adsorption an. Die Bedeckung steigt also mit steigendem Druck weiter an und der Kurvenverlauf weist einen Wendepunkt auf. An die Mehrschichtenadsorption schließt sich, wie für alle Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen, fließend die Kapillarkondensation an.

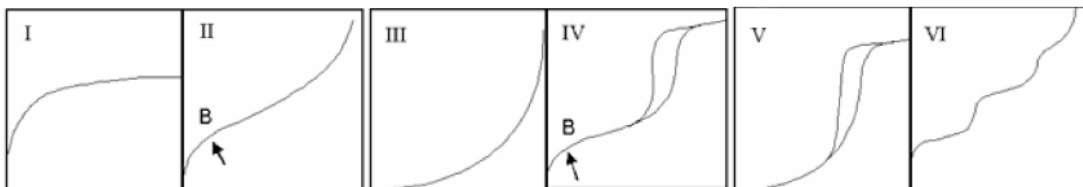


Abbildung 5.2: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC: I Langmuir-Isotherme, II Mehrschichtenadsorption, III schwache WW zwischen Adsorbens und Adsorptiv, IV Mehrschichtisorption und Kapillarkondensation, V Mehrschichtisorption und Kapillarkondensation bei schwachen WW zwischen Adsorbens und Adsorptiv, VI stufenförmige Mehrschichtisorption

Nach IUPAC bzw. Brunauer existieren sechs unterschiedliche Typen von Adsorptionsisothermen (Abbildung 5.2) ^[333,334]. Die reversible Isotherme des Typs I ist vor allem für mikroporöse Materialien charakteristisch, die sich durch relativ kleine äußere Oberflächen auszeichnen (Aktivkohlen, Zeolithe, einige poröse Oxide). Wenn die Mikroporen des Adsorbens vollständig mit Adsorptivteilchen befüllt sind, kommt es bei weiter steigendem Druck und, selbst bei Erreichen des Sättigungsdampfdruckes, nur zur Ausbildung einer Monolage auf der Substratoberfläche. Diese Art der Adsorption wird gut durch das Modell von Langmuir beschrieben, dem Namensgeber dieses Isothermentyps. Das Adsorptionsverhalten der meisten nichtporösen oder makroporösen Materialien wird durch den reversiblen Isothermentyp II beschrieben. Nachdem die erste Monolage im Bereich B vollständig bedeckt ist, erfolgt zunächst bei fortschreitendem Druckanstieg keine weitere Adsorption (linearer Bereich). Erst bei sehr hohen Drücken tritt eine Mehrschichtenadsorption auf, wie zum Beispiel bei der Adsorption von Stickstoff auf Silica-Gel. Die Typ-III-Isotherme ist selten zu beobachten und zeichnet sich durch das Fehlen eines Wendepunktes (B) im Kurvenverlauf aus. Die Identifikation einer vollständig adsorbierten Monolage ist demnach nicht möglich. Das Adsorptionsverhalten ist durch die schwachen Wechselwirkungen der beiden Reaktionspartner bestimmt, die die Adsorption einer Monolage erschweren. Erst bei sehr hohen Partialdrücken kommt es zu nennenswerter Adsorption. Der Kurvenverlauf ähnelt hier dem von Typ II in dem betrachteten Druckbereich. Die Isotherme des Typs IV ist durch das Auftreten einer Hysterese gekennzeichnet. Diese wird durch Kapillarkondensation des Adsorptivs in den Mesoporen des Adsorbates erzeugt. Der Kurvenverlauf weist - wie bei II - einen Wendepunkt (B), also eine vollständig bedeckte Monolage und das Streben gegen einen Grenzwert auf, der als Zeichen für vollständig gefüllte Poren gedeutet werden kann. Dieser Isothermentyp ist für viele technische mesoporöse Materialien gültig. Ein Beispiel dafür bildet die Adsorption von Wasser an Silica-Gel. Typ V tritt äußerst selten auf und entspricht Typ III nur für poröse Materialien. Bereits adsorbierte Teilchen begünstigen die Adsorption weiterer, worin der steile

Anstieg bei niedrigen Drücken begründet ist. Nach vollständiger Befüllung der Poren erfolgt keine weitere Adsorption (Grenzwert). Bei Kapillarkondensation kann es zur Erniedrigung des Sättigungsdampfdruckes des Adsorbens kommen. Dies führt zur verzögerten Desorption und Ausbildung einer Hystereseschleife. Typ VII zeigt den selten auftretenden idealisierten Verlauf einer mehrmolekularen Adsorption. Die Belegung jeder neuen Schicht ist durch einen Wendepunkt im Kurvenverlauf gekennzeichnet. Ein Beispiel für Typ VII ist die Adsorption von Krypton oder Stickstoff auf graphitischem Ruß. Für die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens bei MOFs haben sich das Langmuir- aber vor allem auch das BET-Modell etabliert.

Langmuir-Modell für mikroporöse Stoffe

Mit dem von I. Langmuir entwickelten Modell^[335,336] ist es möglich, monomolekulare Adsorptionsvorgänge bei vielen mikroporösen Materialien mit Porendurchmessern $< 10 \text{ \AA}$ mathematisch zu beschreiben. Hierbei werden folgende Bedingungen aufgestellt:

- a) Es existiert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption.
- b) Es handelt sich um eine monomolekulare Adsorption, die maximal zur Ausbildung einer Monolage führt.
- c) Die Adsorptionsenthalpie ist unabhängig von der Bedeckung. Es treten keinerlei Wechselwirkungen der Teilchen untereinander auf und die Wahrscheinlichkeit der Adsorption bzw. Desorption eines Teilchens ist nicht von den Belegungszuständen benachbarter Plätze abhängig.
- d) Alle Adsorptionsstellen sind gleichwertig. Die Teilchen werden demnach lokal auf der Oberfläche adsorbiert und sind auf dieser nicht beweglich.

Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen kann die Beziehung abgeleitet werden, welche als Langmuir-Isotherme bekannt ist. Da im dynamischen Gleichgewicht im Mittel pro Zeiteinheit gleich viele Teilchen adsorbiert und

desorbiert werden, sind auch die Geschwindigkeiten v_{Ad} und v_{De} dieser Vorgänge gleich.

$$v_{Ad} = \frac{d\theta}{dt} = k_{Ad} \cdot p \cdot N(1 - \theta) \qquad v_{De} = \frac{d\theta}{dt} = -k_{De} \cdot N\theta$$

Abbildung 5.3: Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten, mit Bedeckungsgrad θ , Druck p und den Geschwindigkeitskonstanten k_{Ad} und k_{De}

Aus der Gleichsetzung der beiden Terme (Abbildung 5.3) und Auflösen nach dem Bedeckungsgrad θ ergibt sich die Langmuir-Isotherme (Abbildung 5.4).

$$\theta = \frac{n_A}{n_{mono}} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

Abbildung 5.4: Langmuir-Isotherme, mit Bedeckungsgrad θ , n_A der Stoffmenge an Adsorbat, n_{mono} benötigte Stoffmenge zur Ausbildung einer Monolage, Druck p [Pa] und Gleichgewichtskonstante K [Pa⁻¹]

BET-Modell für mehrmolekulare Adsorption

Für den Fall der mehrmolekularen Adsorption, also der Ausbildung mehrerer übereinander liegender Adsorbatschichten, haben S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller^[337,338] eine verallgemeinerte Gleichung aufgestellt (Abbildung 5.5). Mittels dieser lässt sich das Adsorptionsverhalten von Stoffen, die den Isothermen Typ I-III folgen, gut beschreiben. Der große Vorteil dieses Modells liegt darin, dass damit die Oberflächenbestimmung poröser Materialien möglich wird.^[332]

$$\theta = \frac{z}{1 - z} \cdot \frac{b}{1 + (b - 1) \cdot z}$$

Abbildung 5.5: BET-Gleichung, mit
 $z = p/p^*$: relativer Gleichgewichtsdruck des Adsorptives
 p^* : Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases
 V_m : Sorbatvolumen einer monomolekularen Schicht

$$b \approx e^{\frac{\Delta_{De}H^\circ - \Delta_vH^\circ}{RT}}$$

$\theta = V/V_m$: Bedeckungsgrad

Für die beiden Extremfälle $b > 1$ und $b < 1$ werden unterschiedliche Isothermentypen erhalten. Mit $b > 1$ können Isothermen des Typs II und mit $b < 1$ des Typs III beschrieben werden. Letztere treten bei mikro- und mesoporösen Materialien nicht auf. Der Gedankengang, der der BET-Gleichung zugrunde liegt, kann eigentlich als eine Verallgemeinerung der ideal lokalisierten Monoschichtadsorption nach Langmuir verstanden werden. Auch in diesem Modell werden wieder einige Annahmen getroffen, die erfüllt sein müssen, um das Modell erfolgreich anwenden zu können:

- a) Es existiert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption.
- b) Alle Adsorptionstellen sind identisch, d.h. die Adsorptionseenthalpie ist für alle Plätze gleich und es bestehen keinerlei Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen.
- c) Die Adsorptionseenthalpie der ersten Schicht ist von den darüber liegenden verschieden.
- d) Jedes adsorbierte Teilchen dient als Zentrum für weitere Adsorptionen (in Form von Säulen).

Spezifische Oberfläche poröser Materialien

Prinzipiell können spezifische Oberflächen von Pulvern auf drei unterschiedliche Arten bestimmt werden. Bei den photometrischen Verfahren und dem Durchströmungsverfahren kann allerdings nur die Grobstruktur der Festkörperoberfläche also die äußere Oberfläche bestimmt werden. Mittels Sorptionsverfahren ist es möglich, auch die Mikrostruktur, die innere Oberfläche von porösen Materialien zu ermitteln. Die untere Bestimmungsgrenze wird durch die Größe des verwendeten Adsorbates bedingt. Es können also nur Poren und Geometrien detektiert werden, deren Abmessungen größer als die der Adsorbateilchen sind. Da ein adsorbiertes Teilchen eine bestimmte Fläche auf der Oberfläche einnimmt, kann die innere Oberfläche durch Annahme einer vollständigen monomolekularen Bedeckung (bei ca. $p/p^* = 0.15$) durch Umformung, Linearisierung ($f(x)=ax + c$)

der Langmuir- oder BET-Isotherme und unter Einbezug des idealen Gasgesetzes berechnet werden.

$$\frac{p}{V \cdot (p^* - p)} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{b-1}{V_m \cdot b} \cdot \frac{p}{p^*} \quad a = \frac{b-1}{V_m \cdot b} \quad c = \frac{1}{V_m \cdot b}$$

Abbildung 5.6: Geradengleichung

Durch Analyse der Steigung und des Achsenabschnittes der resultierenden Geraden werden die Konstante b und das Volumen einer Adsorbatmonolage V_m erhalten (Abbildung 5.6). Wenn auch noch der Platzbedarf der adsorbierten Teilchen bekannt ist, kann so mit der in Abbildung 5.7 dargestellten Gleichung die spezifische Oberfläche des untersuchten Materials berechnet werden.

$$O_{\text{spez.}} = \frac{N_A \cdot A_m \cdot V_m}{m_p \cdot V_{\text{mol}}} = \frac{N_A \cdot A_m \cdot m_m}{m_p \cdot M} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right]$$

Abbildung 5.7: Berechnung spezifischer Oberflächen poröser Materialien
 V_m : Volumen des Adsorbates
 m_m : Masse des Adsorbates
 V_{mol}, M : molares Volumen und Molmasse des Adsorbats
 m_p : Masse des Probenmaterials
 A_m der Platzbedarf eines Adsorbatteilchens^[339]

Anhand der linearisierten Funktionen kann auch die Güte sowie die allgemeine Gültigkeit des verwendeten Modells (Langmuir, BET, Freundlich, Temkin oder ähnliche) im Falle der MOFs bestimmt und verifiziert werden. Je besser die gemessenen Daten mit denen der Regressionsgeraden übereinstimmen, desto besser passt die gewählte Analyseverfahren auf das untersuchte Material. In der Literatur werden BET-Oberflächen als Standardmessung angegeben, in vielen Fällen zusätzlich auch die entsprechenden Langmuir-Werte. Die Anwendbarkeit der BET-Methode bei der Oberflächenbestimmung von MOFs wird durch die theoretischen Arbeiten von Walton und Snurr zusätzlich unterstützt. Hier wurden durch Grand Canonical Monte Carlo Simulation Adsorptionsisothermen simuliert

und diese als pseudo-experimentelle Daten eingesetzt, um die BET-Oberflächen einer Reihe von MOFs zu berechnen. Die daraus erhaltenen simulierten Oberflächen (OF) stimmen sehr gut mit den direkt aus Kristalldaten berechneten und auch den experimentell erhaltenen Werten überein.

5.2 Sorptionsversuche

Von MOF-5 und dessen interpenetrierenden Varianten wurden mittels Stickstoff- und Argonsorptionsmessungen die spezifischen inneren Oberflächen und die Porengrößen bestimmt. Ebenso wurden die TDC-MOFs sowie die Triptycendicarbonsäure-BiPy-MOFs der unterschiedlichen Metalle (Zink, Cobalt) auf ihre Fähigkeiten hin untersucht, Gase und andere kleine Moleküle reversibel zu speichern.

Für die Gassorptionsmessungen wurde eine Autosorb-1 der Firma Quantachrome mit je zwei Ausheiz- und Messstationen verwendet. Die Proben wurden hierbei alle auf identische Weise vorbereitet, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können. Es wurden 30 bis 80 mg des zu untersuchenden MOFs eingewogen und 3 h bei 180 °C evakuiert. Nach Rückwägung wurde die Zelle von der Ausheizstation an die Messstation überführt und der eigentliche Messvorgang gestartet. Die Versuche wurden alle bei -196°C, also unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff, durchgeführt. Die Berechnung der spezifischen Oberflächen erfolgte in allen Fällen sowohl durch das Langmuir- als auch durch das BET-Verfahren. Im Fall der porösen MOF-Strukturen, wie sie bei MOF-5, aber auch bei den 2D-TDC-Schichtstrukturen vorliegen, wurden Isothermen vom Typ I und das Auftreten von Hystereseschleifen beobachtet. Die Gültigkeit eines Oberflächenmodells für das vorliegende Material kann durch die linearisierte Plotfunktion überprüft werden. Hier wurden für MOFs, die sich durch Isothermen des Typs I auszeichnen sehr gute Übereinstimmungen mit dem Langmuirmodell, aber auch annähernd identische Werte für das BET-Modell

gefunden. Aus diesem Grund wurden - zu Vergleichszwecken - immer beide Modelle angewendet. Für die reinen TDC-Zink-Systeme konnten Isothermen des Typs II nachgewiesen werden. Dies war ein erster Hinweis darauf, dass es sich bei diesen Materialien um dichtgepackte nicht poröse Stoffe handelt. Diese Vermutungen konnten durch Einkristallstrukturanalysen der betreffenden MOFs bestätigt werden (vgl. Kapitel 4.1).

Tabelle 5.1: Spezifische Oberflächen ausgewählter MOFs

untersuchter MOF	BET-Oberfläche [m ² /g]
Zn-TDC- MOF	2-20
Zn-TDC-BiPy-MOF	520-600
MOF-5	2700-2900
intMOF-5	400-450
MOF-5@Co ₂ (CO) ₈	530-550
MOF-5@Mo(CO) ₆	570-590
MOF-5@Fe(CO) ₅	410-450

Anhand der Sorptionsuntersuchungen wurde deutlich, dass das Prinzip der gezielten Porenfüllung durch Interpenetration mehrerer Gitter oder aber postsynthetische Reaktion in den Poren, z.B. an den aromatischen Einheiten der Linker, die Größe der inneren Oberfläche maßgeblich beeinflussen kann (Tabelle 5.1). Im Fall des Triptycendicarbonsäuresystems konnte durch Anwendung des Pillar-Prinzipes aus anfänglich nicht porösen Materialien eine, in der Porengröße flexibel, gestaltbare MOF-Klasse erhalten werden.

Der logisch folgende Schritt wäre nun die Durchführung von Tests bezüglich der Wasserstoffspeicherkapazitäten. Zum einen sind hierbei die Absolutwerte an Speicherkapazität interessant. Andererseits ist es äußerst fraglich, ob eine große innere Oberfläche auch mit großen Wasserstoffspeicherkapazitäten einhergeht. Dies könnte durch den direkten Vergleich der Aufnahmevermögen von MOF-5, intMOF-5 und den MOF-5@M(CO)_x aufgeklärt werden. Hier wird erneut die Frage bezüglich des Speicherortes und der Speicherart des Wasserstoffs in MOFs aufgeworfen. Antworten auf diese Frage werden hoffentlich zukünftige Untersuchungen liefern, da im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Versuche zur Speicherung von Wasserstoff durchgeführt worden sind.

Neben der Fähigkeit, reversibel Gase speichern zu können, ist es von besonderem Interesse, ob dieses Verhalten auch auf die Speicherung kleiner Moleküle wie Aroma-, Farb- oder Arzneistoffe übertragbar ist. Hierzu wurden erste Versuche zum „proof of principle“ durchgeführt. Getrocknete evakuierte Zn-TDC-BiPy-MOFs wurden hierbei bei Raumtemperatur unterschiedlichen Chemikalien ausgesetzt. Die MOFs standen mit diesen aber ausschließlich über die Gasatmosphäre, und niemals direkt mit den Lösungen der Chemikalien, in Kontakt. Nach einer Expositionszeit von 24 h wurden die MOFs aus den Exikkatoren entnommen und analysiert. Als Testsubstanzen wurden Diacetyl und Isoamylacetat aufgrund des intensiven Geruches und der im Fall des Diacetyl ebenso intensiven Farbe ausgewählt. Nach Beenden der Exposition konnte in beiden Fällen eindeutig der Geruch der Testsubstanzen detektiert werden. Dieser war innerhalb der ersten 24 h stark vorhanden und wurde dann langsam schwächer, bis er nach ca. 3 Tagen bis hin zu einer Woche völlig verschwunden war. Optisch konnte die Aufnahme von Diacetyl in den MOF durch Diffusionsprozesse auch anhand der Farbänderung des MOFs von farblos-beige zu gelb beobachtet werden. Diese grundlegenden Beobachtungen zur reversiblen Speicherung kleiner Moleküle in den TDC-MOFs konnte analytisch durch IR-Untersuchungen gestützt werden. In den Spektren sind eindeutig die Schwingungen der Ketogruppen des Diacetyls sowie die der Estergruppe des Isoamylacetates (1730 cm^{-1}) erkennbar, die in dem Vergleichsspektrum des reinen MOFs nicht vorhanden sind.

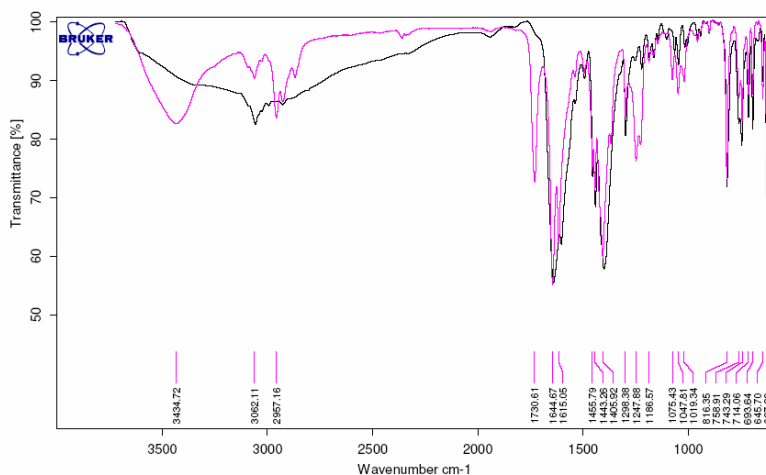


Abbildung 5.8: IR-Spektrum des reinen MOFs (schwarz) und des MOF@Isoamylacetat (rosa)

Es ist also, wie anhand der diskutierten Beispiele gezeigt werden konnte, prinzipiell möglich, kleine Moleküle und Geruchsstoffe reversibel in MOFs zu speichern. Allerdings war es allein durch diese Versuche nicht möglich, Aussagen über die quantitativen Mengen an gespeicherter Substanz pro Formeleinheit MOF zu treffen. Ebenso verhält es sich mit der Abgabezeit der Stoffe aus dem MOF. Hierzu wären detailliertere gravimetrische oder volumetrische Untersuchungen und vor allem entsprechende Analysemethoden notwendig.

Die hier vorgestellten Beispiele der Speicherung von kleinen Molekülen in MOFs eröffnen ein weiteres Anwendungsfeld. Sie könnten überall dort eingesetzt werden, wo unerwünschte Gerüche oder Stoffe entstehen, um diese direkt an ihrem Entstehungsort aufzunehmen. Weiterhin könnten sie im Austausch wohltuende Aromastoffe in die Umgebung freisetzen. Hier sei vor allem auf die Zersetzungsprodukte in polymeren Materialien z.B. im Automobilsektor verwiesen.

5.3 Katalyse

Zwei TDC-MOFs, nämlich der Cobalt-TDC-BiPy-MOF (TUM-1) und das Zink-Analogon (TUM-2) wurden auf die Fähigkeit untersucht, die Polymerisation von Propylenoxid (PO) zu katalysieren. PO wird zu Polypropylenglykolen (PPG) polymerisiert, die wiederum als Polyolkomponente in der Polyurethanherstellung Verwendung finden. Polyetherpolyole werden hauptsächlich aus Epoxiden (1,2-Propylenoxid, Ethylenoxid, THF) hergestellt. Allgemein können Alkylenoxide auf drei unterschiedliche Arten erhalten werden, nämlich durch anionische (Abbildung 5.9), kationische und koordinative Polymerisation. Industriell werden Polyetherpolyole unterschiedlicher Struktur und Eigenschaften meist durch anionische Ringöffnungspolymerisation erhalten. Als Starter wird ein Alkohol eingesetzt, aus dem unter basenkatalysierter (z.B. KOH) Deprotonierung ein Alkoholat erzeugt wird, welches das erste PO-Monomer an der sterisch günstigeren unsubstituierten Seite öffnet und so die Polymerisation durch Bildung dieses

sekundären Alkoholates startet. Setzt man Wasser oder Ethylenglykol als Starterspezies ein, so werden lineare, bei Verwendung von Glycerin, Pentaerythriol, Sorbitol oder anderen mehrfunktionellen Alkoholen verzweigte PPGs erhalten.

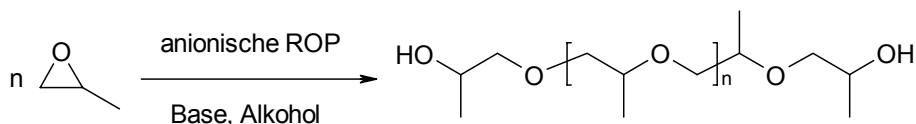


Abbildung 5.9: anionische ROP von PO

Vor ungefähr 60 Jahren wurden die ersten Katalysatoren für die Polymerisation von Alkylenoxiden auf koordinativem Mechanismus basierend vorgestellt. Diese zeichneten sich allerdings durch lange Reaktionszeiten und das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen aus. Unter den vielen mittlerweile untersuchten Katalysatorsystemen sind die so genannten Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC) besonders interessant. Ein typischer DMC-Katalysator ist das nichtstöchiometrische $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot x(ZnCl_2) \cdot y(H_2O) \cdot z(Ligand)$. Diese Verbindungen können durch Mischen zweier wässriger Lösungen eines Metallsalzes (Zinkchlorid) und einer Metallcyanidsalzlösung (Kaliumhexacyanocobaltat) erhalten werden, da das wasserunlösliche DCM ausfällt. Die so erhaltene Katalysatorvorstufe wird anschließend mit niedermolekularen Liganden wie Ethern oder Alkoholen in die eigentlich katalytisch aktive Spezies umgewandelt. Der genaue Mechanismus der Polymerisation ist noch nicht völlig aufgeklärt. Ein möglicher Mechanismus ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Die aktive Katalysatorspezies besteht aus einem pentakoordinierten Zinkatom, welches von drei Sauerstoffatomen, die aus dem Liganden stammen, äquatorial koordiniert wird, während die axialen Koordinationsstellen von Stickstoffatomen der Cyanoanteile des $[Co(CN)_6]^{3-}$ besetzt sind. Die verbleibende freie Koordinationsstelle am Zink kann durch ein Monomer abgesättigt werden.

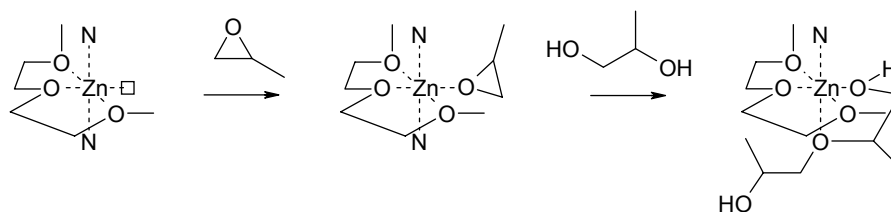


Abbildung 5.10: Möglicher Insertionsmechanismus bei einem Zn/Co-DMC, Diglyme und Cyanogruppen (N) als Liganden, Initiator: 1,2-Propaniol

In den zu untersuchenden MOFs liegen ebenfalls Zinkmetallzentren vor. Die paddle-wheel-Struktur wird aus dinuklearen Zinkkomplexen gebildet, in denen die Metallatome von je vier Sauerstoffatomen zweier Triptycensäurelinker quadratisch planar koordiniert werden. Die axialen Positionen sind hier ebenso wie im Fall der DMC von Stickstoffatomen abgesättigt. Die Spacerlinker, die die axialen Positionen besetzen, können entfernt werden und so eine freie Koordinationsstelle für das Monomer bilden. Allerdings würde in diesem Szenario immer nur eine Koordinationsstelle pro Zinkatom generiert werden. Es müsste also zu einem Zusammenwirken von zwei freien Koordinationsstellen unterschiedlicher Zinkatome kommen oder zur Erzeugung einer weiteren an ein und demselben Zinkatom durch Aufbruch einer Zn-O-Bindung, da sonst kein Polymerisationsmechanismus denkbar ist. Die Versuche wurden bei BayerMaterialScience in Leverkusen von der Abteilung BMS-PUR durchgeführt. Von jedem der beiden MOFs wurden drei Ansätze unter Standardbedingungen in einem 500 mL-Glasdruckreaktor unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt. Hierbei werden 0.3 g der zu untersuchenden Substanz in 30 g Lösungs- bzw. Dispergiermittel vorgelegt und mit einem Starterpolyol versetzt. Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen eine Mischung aus Toluol und DMF, sowie PPG 1000 als Starterpolyol verwendet. Anschließend wird der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt (hier 105 °C) und dann über eine druckregelbare Pumpe ca. 10 g Propylenoxid zudosiert, bis ein Innendruck von 3.5 bar erreicht ist. Würde es sich bei den untersuchten MOFs um polymerisationsaktive Katalysatoren handeln, so müsste nun eine Druckabnahme zu beobachten sein, da PO zu dem gewünschten Polymer

umgesetzt werden würde. Diese Druckabnahme ist mit dem Maß der PO-Polymerisation korreliert. Es konnte allerdings in keinem der sechs Versuche eine Druckabnahme beobachtet werden. Demnach liegt keine katalytische Aktivität der beiden untersuchten Cobalt- und Zink-TDC-BiPy-MOFs für die Polymerisation von Propylenoxid vor. Wahrscheinlich können nicht genügend freie Koordinationsstellen an einem Zinkatom erzeugt werden, um eine Polymerisation zu ermöglichen. Fraglich ist, ob ein mixed-metal-MOF aus Zink und Cobalt befähigt wäre, die Polymerisation von PO zu katalysieren.

Als weitere Testreaktion zur Untersuchung der Redoxaktivität der TDC-MOF-4, -6 und TDC-MOF-Zn/Co wurde die katalytische Oxidation von Cyclohexen mit Tertiärbutylhydroperoxid (TBHP) vorgenommen (Abbildung 5.11). Diese Reaktion wurde ausgewählt, da bereits Untersuchungen zur katalytischen Wirkung von Cobalt-MOFs in der Abteilung von Prof. Volkmer an der Universität Ulm vorlagen. Die dort untersuchten Systeme MFU-1 und MFU-2 zeigen beide aber unterschiedliche Aktivitäten mit Tertbutyl-2-cyclohexyl-1-peroxid als Hauptprodukt. Neben diesem konnten als Nebenprodukte noch 2-Cyclohexenon und Cyclohexenoxid nachgewiesen werden.

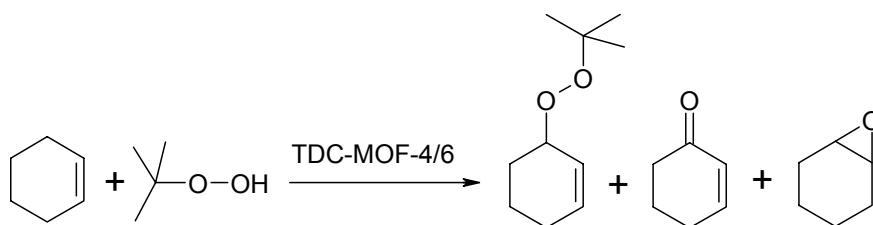


Abbildung 5.11: Katalytische Oxidation von Cyclohexen

Hierzu wurden je 95 mg des zu untersuchenden, in 10 mL DMF suspendierten, MOFs mit 1.600 μ L Cyclohexen, 800 μ L absolutiertem Tertiärbutylhydroperoxid (TBHP) und 247 μ L 1,2,4-Trichlorbenzol versetzt (2:1:0.25). Letzteres dient als externer Standard bei den GPC-Analysen. Die Reaktionsgefäße wurden in ein auf 70 °C vorgeheiztes Ölbad gebracht und nach bestimmten Zeitabständen (2 und 4 h) Proben entnommen. Diese wurden filtriert, um MOF-Reste zu entfernen und gaschromatographisch analysiert. Unter denselben Reaktionsbedingungen konnte ohne Anwesenheit des MOFs als Katalysator kein Umsatz beobachtet werden. Im

Fall des TDC-MOF-4 konnte nach 2 h eine Cyclohexenkonversion von ca. 70% beobachtet werden, bei der Tertbutyl-2-cyclohexyl-1-peroxid als Hauptprodukt sowie Cyclohexenon und Cyclohexenoxid in geringen Anteilen als Nebenprodukte detektiert werden konnten (Abbildung 5.12). Interessanterweise ist nach weiteren 2 h quasi kein zusätzlicher Umsatz beobachtbar. Es ist zu vermuten, dass der Katalysator einen Turnover durchläuft und danach in eine inaktive Spezies übergeht. In diesem Fall wäre es also unangebracht, von wirklicher katalytischer Aktivität zu sprechen.

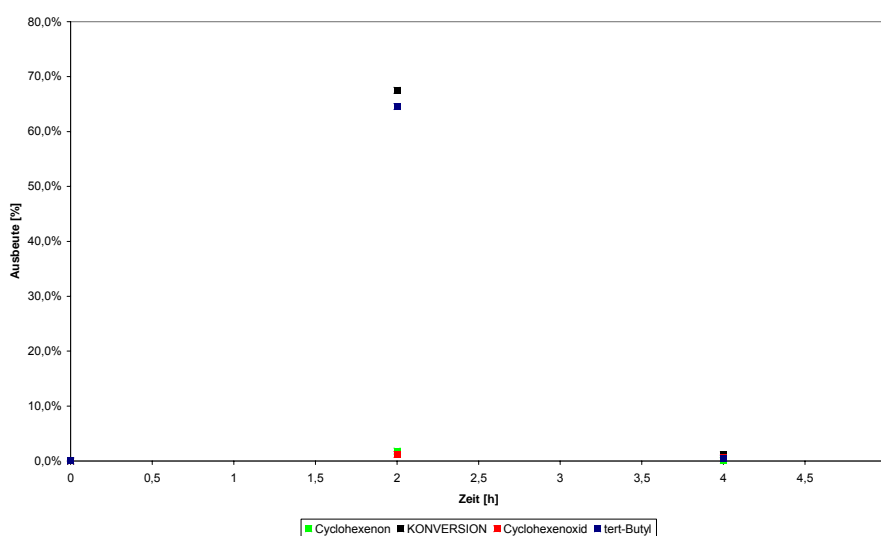


Abbildung 5.12: Katalytische Aktivität des TDC-MOF-4 bei der Konversion von Cyclohexen zu Cyclohexenon, Cyclohexenoxid und Tertbutyl-2-cyclohexyl-1-peroxid.

Der analoge Cobalt-MOF TDC-MOF-6 verhält sich anders. Zum einen sind hier generell viel geringere Umsätze zu verzeichnen und zum anderen liegt auch nach 4 h noch Aktivität vor. Nach 2 h ist eine Gesamtkonversion von 4% sichtbar, die sich aus 2% Tertbutyl-2-cyclohexyl-1-peroxid, 1,25% Cyclohexenoxid und 0,75% Cyclohexenon zusammensetzt (Abbildung 5.13). Es liegt keine eindeutige Selektivität gegenüber einem der drei potentiellen Produkte vor, wie es im Fall des TDC-MOF-4 der Fall ist. Nach insgesamt 4 h Reaktionszeit sinkt der Umsatz auf ca. 3,5% ab und somit auch der der einzelnen Produkte.

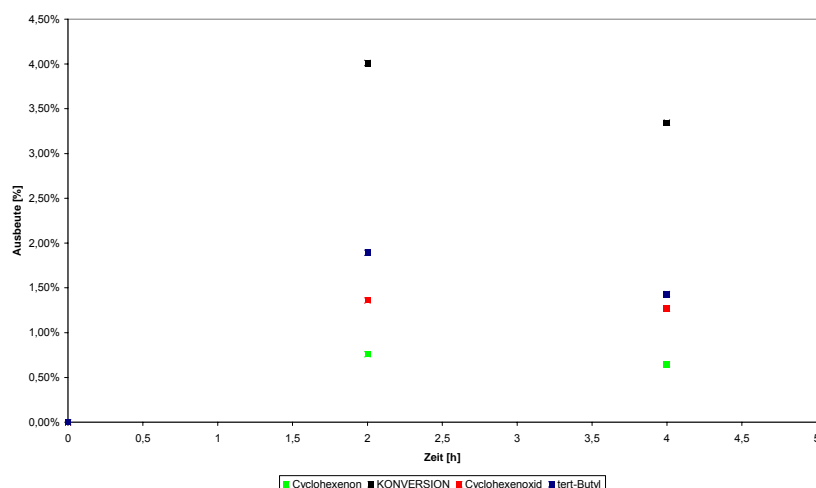


Abbildung 5.13: Katalytische Aktivität des TDC-MOF-6 bei der Konversion von Cyclohexen zu Cyclohexanon, Cyclohexenoxid und Tertbutyl-2-cyclohexyl-1-peroxid.

Der dritte untersuchte MOF, bei dem es sich um einen mixed-metal-MOF handelt, zeigt wiederum ein anderes Verhalten. Die Umsätze nach 2 und 4 h liegen mit 3.5 und 4.5% in der Größenordnung, die auch beim TDC-MOF-6 beobachtet werden konnten. Ebenso liegt hier Tertbutyl-2-cyclohexyl-1-peroxid als Hauptprodukt vor. Allerdings ist mit fortschreitender Reaktionszeit eine Verschiebung hin zu vermehrter Cyclohexenoxid- und Cyclohexanon-Bildung beobachtbar. Erstaunlich ist, dass die Kombination aus Zink- und Cobaltzentren in dem MOF zu einer verbesserten katalytischen Aktivität führt (Abbildung 5.14).

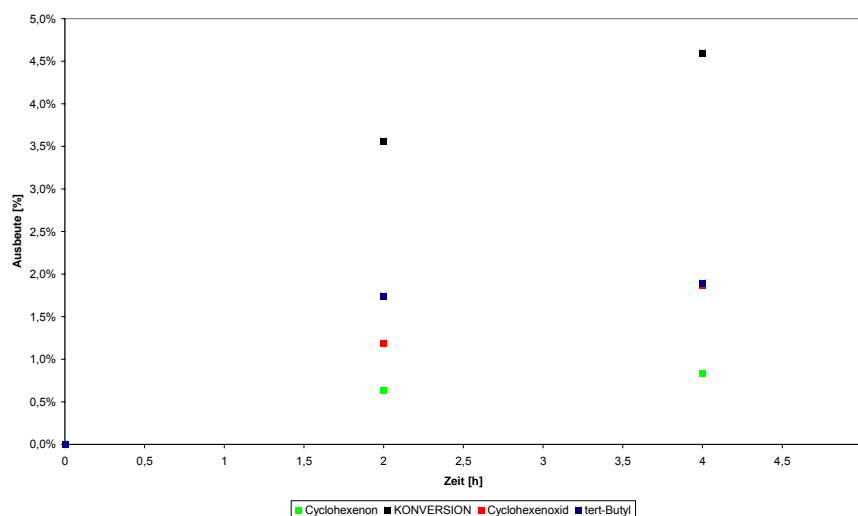


Abbildung 5.14: Katalytische Aktivität des TDC-MOF-Co/Zn bei der Konversion von Cyclohexen zu Cyclohexanon, Cyclohexenoxid und Tertbutyl-2-cyclohexyl-1-peroxid.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus wird von Volkmer et. al ein Radikalmechanismus postuliert, der von der reduktiven Bildung eines Tertiärbutoxyradikals ausgeht. Hierbei wird Cobalt(II) zu Cobalt(III) oxidiert und eine Cobalthydroxidspezies gebildet (Abbildung 5.15). Im Folgenden reagiert das Radikal mit einem Cyclohexenmolekül unter Protonenübertragung zu *tert*-Butanol und einem Cyclohexenradikal (2). Um das gewünschte Produkt zu erhalten, ist die Existenz eines Tertiärbutylperoxidradikals notwendig, welches - wie in Gleichung (5) der Abbildung angedeutet - mit dem Cyclohexylradikal unter Rekombination zu Tertbutyl-2-cyclohexyl-1-peroxid reagiert.

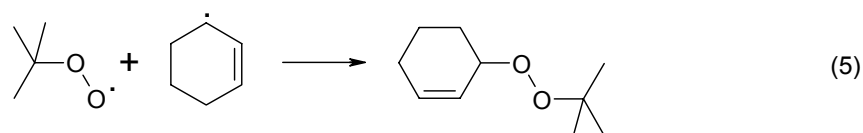
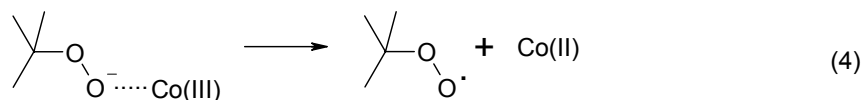
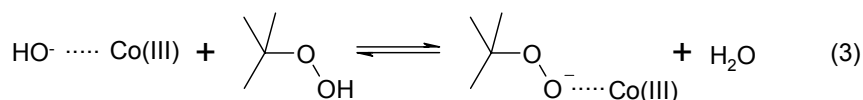
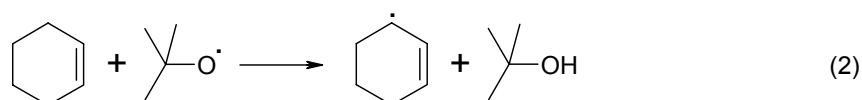
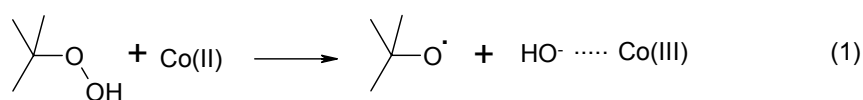


Abbildung 5.15: Postulierter Reaktionsmechanismus der katalytischen Cyclohexenumsetzung mit einem Co(II)-Katalysator.

Die Bildung des Peroxidradikals erfolgt in zwei Stufen. Zunächst findet eine Art Ligandenaustausch an der Hydroxid-Cobalt(III)spezies statt, in der ein Hydroxo- durch einen Tertiärbutylhydroperoxoliganden ausgetauscht wird. Diese Komplexeinheit zerfällt in einem anschließenden Schritt. Dies erfolgt unter Reduktion des Cobalts von der formalen Oxidationsstufe III zu II und der Bildung des gewünschten Peroxoradikals. Wie schon erwähnt wird das Hauptprodukt durch Radikalrekombination erhalten (5). Das Nebenprodukt Cyclohexenon entsteht vermutlich durch thermische Zersetzung des Tertbutyl-2-cyclohexyl-1-peroxid. Das Cyclohexenoxid wird durch

metallkatalysierte Reaktion des Cyclohexens mit dem Tertbutylperoxid gebildet. In beiden Nebenreaktionen wird als weitere Spezies Tertbutylalkohol freigesetzt.

Ebenso wie bei den Lumineszenzuntersuchungen ist es fraglich, ob es sich bei der Katalyse um einen reinen Oberflächenprozess oder auch um eine Reaktion im Inneren des MOFs handelt. Dies nachzuweisen ist keinesfalls trivial. Volkmer et. al. gehen davon aus, dass es sich in ihrem System um einen Prozess im Inneren der MOF-Kristallite handelt. In dem hier beschriebenen Fall der TDC-MOFs ist allerdings ein Oberflächenprozess wahrscheinlicher. Katalytische Konversion des Cyclohexens in den MOF-Poren ist eher als Nebenerscheinung zu nennen. Da alleine der komplette Austausch des Lösungsmittels (DMF, DEF) mit einem alternativen Solvent wie Chloroform oder Dichlormethan ein bis zwei Tage in Anspruch nimmt, ist es unwahrscheinlich, dass innerhalb von 2 h beide Reagenzien in die MOF-Pore hineindiffundiert sind und dort reagieren. Vielmehr wird sich ein Konzentrationsgradient ausbilden, der mit zunehmender Tiefe stark abnimmt. Es laufen also zwei zeitlich konkurrierende Prozesse ab. Die Diffusion der Reaktanden in den jeweiligen MOF und das Abreagieren dieser bereits an der Materialoberfläche. Zunächst wird die Reaktion nur an der Oberfläche ablaufen und dann mit zunehmender Reaktionszeit auch vermehrt im Inneren auftreten. Da bei den untersuchten MOFs die Reaktionszeiten aber nur bis 4 h betragen, sind hier die Oberflächenreaktionen als maßgeblich anzunehmen. Die Reaktionen im MOF-Bulk sind zu vernachlässigen. Dies sind zwar im Wesentlichen theoretische Annahmen, sie werden aber durch das Diffusionsverhalten bei Lösungsmittel- bzw. Gastaustausch stark gestützt. Die Frage ist aufgeworfen, ob der Nachweis erbracht werden kann, um welchen der beiden Reaktionsorte es sich handelt und zu welchen Anteilen die Reaktionen dort jeweils ablaufen. Ein Ansatz geht über die Kristallitgröße der eingesetzten MOFs: Bei dem Vergleich mehrerer Versuche, bei denen MOFs mit einheitlicher definierter Kristallgröße eingesetzt werden, könnten anhand der Umsatzanalyse Informationen über die Diffusionsgeschwindigkeit und den Gradienten der Reaktanden gewonnen werden. Eine andere

Möglichkeit wäre, die MOFs nach einer bestimmten Zeit von der Reaktionslösung zu filtrieren, diese oberflächlich leicht zu trocknen und anschließend mittels TGA-MS zu untersuchen. Auf diese Weise könnte ermittelt werden, wie viele Reaktanden nach verschiedenen Zeitspannen in den MOF hineindiffundiert sind. Weiterhin können durch die TGA-MS-Analyse auch in dem MOF gebildete Produkte nachgewiesen werden, die den Ablauf eines internen katalytischen Prozesses beweisen würden. Wenn es sich nur oder mehrheitlich um Oberflächenprozesse handelte, so sollten in den TGA-MS-Daten keine oder nur Spuren der Reaktionsprodukte nachzuweisen sein.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die untersuchten Cobalt- und Zink- sowie der mixed-metal-MOF als sogenannter „proof of principle“ katalytische Aktivität bei der Konversion von Cyclohexen mit Tertiärbuthydroperoxid aufweisen.

5.4 Lumineszenz und Sensorik

In Kapitel 4.3.2 wurde die erfolgreiche Anwendung des Pillar-Prinzipes auf das Zink-TDC-MOF-System vorgestellt. Der TDC-MOF-7 besitzt den Pillar Bis(4-pyridyl)-para-phenylendivinylen (PyPV), der schon als reiner Linker lumineszente Eigenschaften (gelb) im UV-Licht (366 nm) aufweist. Auch der resultierende TDC-MOF-7 weist starke Lumineszenz im UV-Licht auf. Die Farbe verschiebt sich im MOF verglichen mit der des freien Linkers allerdings von gelb nach blau-grünlich (Abbildung 4.44). Lumineszenz von Materie tritt auf, wenn diese durch Photonen zum Beispiel des sichtbaren oder des UV-Lichtes angeregt werden. Es wird dabei zwischen zwei unterschiedlichen Phänomenen unterschieden: Der Fluoreszenz, die direkt während des Beleuchtens beobachtet wird und der Phosphoreszenz (Nachleuchten), welche noch einige Sekunden nach Beenden des Beleuchtens sichtbar ist.

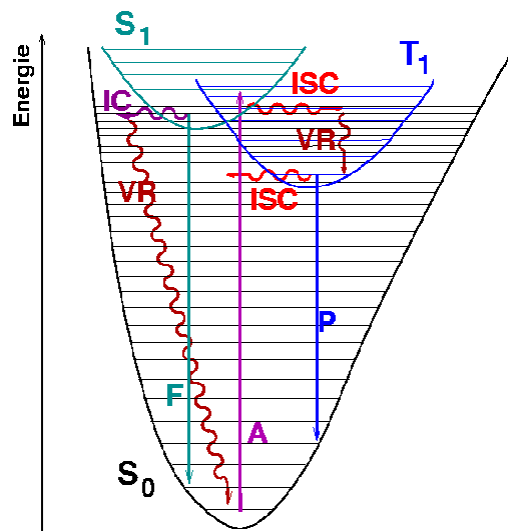


Abbildung 5.16: Jablonski-Diagramm: schematische Darstellung der Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand (S_0), dem ersten angeregten Singulett- (S_1) und dem niedrigsten Triplettzustand (T_1).
 A = Absorption, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, IC = Interne Konversion, ISC = Intersystem-Crossing, VR = Schwingungsrelaxation.

Die quantenphysikalischen Hintergründe dieser Vorgänge sind sehr komplex, und werden im Folgenden nur vereinfacht zusammengefasst (Abbildung 5.16): Durch die Anregung einzelner Elektronen der Materie aus ihrem elektronischen Grundzustand S_0 mit Photonen bestimmten Energiegehaltes werden diese in angeregte energiereichere Zustände S_1 angehoben. Nun können diese angeregten Elektronen prinzipiell auf drei unterschiedliche Weisen in den Grundzustand zurückkehren. Es kann ein strahlungsloser Übergang - interne Konversion (IC) - in ein höher gelegenes Energieniveau des S_0 -Zustandes erfolgen, an die sich eine Schwingungsrelaxation mit eventuell auftretender Wärmestrahlung in den Grundzustand S_0 anschließt. Aus dem S_1 -Zustand erfolgt unter Abgabe von Strahlung die Rückkehr in den Grundzustand S_0 . Dieser Vorgang wird als Fluoreszenz bezeichnet. Schließlich können inter-system-crossing (ISC) Mechanismen unter Spinumkehr in den niedrigsten Triplettzustand T_1 auftreten, an die sich ein strahlungsbehafteter Rückfall in den Grundzustand des Systems anschließt. Die Strahlungsabgabe erfolgt hierbei auch noch zeitlich verzögert nach

Beenden der eigentlichen Anregung, so dass diese Strahlung als Phosphoreszenz oder Nachleuchten bezeichnet wird.

Im Fall des vorliegenden TDC-MOF-7 endete die Lumineszenz immer sofort mit Beenden der UV-Bestrahlung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich hier um eine reine Fluoreszenzerscheinung handelt. Um die Fluoreszenz des TDC-MOF-7 für Anwendungen als Sensormaterial nutzbar machen zu können, wird das Prinzip des Quenchens untersucht. Beim Quenchen der Fluoreszenz wird diese vermindert oder verschwindet völlig, wenn die fluoreszierende Substanz mit bestimmten weiteren Verbindungen in Kontakt gebracht wird. Die Substanz ist in diesen Fällen ein Sensor für die Anwesenheit der jeweiligen quenchenden Verbindungen. Unter Quenchen wird allgemein die Deexzitation angeregter Atome oder Moleküle durch Stöße mit anderen Molekülen verstanden, die Energie- und/oder Elektronentransfers zur Folge haben. Weiterhin werden Spinwechsel durch Stöße mit Triplettmolekülen (Sauerstoff) und extreme Schweratomeffekte (Stöße I-Ionen) unter dem Oberbegriff Quenchen zusammengefasst.



Da es sich um bimolekulare Prozesse handelt, hängt der Vorgang von der Konzentration des Quenchers ab. Dieser wird meist in großem Überschuss zugegeben, da der Prozess dann einer Kinetik pseudo-erster Ordnung folgt (Stern-Volmer-Kinetik).

Zur Untersuchung des Fluoreszenzquenchens bei TDC-MOF-7 wurden Suspensionen von diesem in DMF im UV-Licht mit DMF-Lösungen unterschiedlicher Verbindungen versetzt. Weiterhin wurden als Referenz Lösungen des freien PyPV Linkers in analoger Weise behandelt. Als Testverbindungen wurden vor allem halogenierte und nitrierte Aromaten und andere halogenierte Verbindungen verwendet. Der selektive Nachweis von Nitroaromaten wie z.B. Trinitrotoluol (TNT) sowie der von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) ist aus sicherheits- und umweltpolitischen Gründen von besonderem Interesse.

Als Testsubstanzen wurden Chlorbenzol (1), Iodmethan (2), Nitrobenzol (3), Octafluorotoluol (4), Tetrachlormethan (5), Resorcin (6), 1-Chlor-4-nitrobenzol

(7), 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol (8), Phenol (9), 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (10), 2,4-Dinitrophenylhydrazin (11) und Chloressigsäure (12) verwendet. Die Ziffern repräsentieren die Plätze der Reagenzgläser in den Abbildungen von links beginnend.

Für die Referenzversuche wurden 0.1 mmol des Linkers in je 7 mL DMF gelöst. Im UV-Licht ist in allen Ansätzen die charakteristische bläulich-türkise Fluoreszenz sichtbar. Anschließend werden zu allen 12 Proben je fünf Tropfen konzentrierter Testsubstanzlösungen hinzugefügt (Abbildung 5.17).



Abbildung 5.17: Referenzversuche mit freiem PyPV: (von links) reiner Linker, Linker direkt nach Zugabe der Testverbindungen, 10 min nach Zugabe.

In dem dritten Ansatz von links ist die Fluoreszenz sofort nach Zugabe des Nitrobenzols verschwunden. In 7, 8, und 10, die ebenfalls Nitroaromaten enthalten, ist die Fluoreszenz deutlich abgeschwächt. Es kann anhand dieser Vorversuche eindeutig belegt werden, dass Nitroaromaten und halogenierte Nitroaromaten die Fluoreszenzeigenschaften des freien gelösten PyPV in der Weise beeinflussen, dass es zu einer völligen Auslöschung oder aber zu einer Abminderung kommt. Je substituierter die Nitrobenzole sind, desto schwächer scheint ihr Einfluss zu sein. Die Zugabe von Iodmethan (2) führt zur Verfärbung der zuvor farblosen Lösung ins orange-rötliche. Die Fluoreszenz wird hierbei nicht völlig zerstört, sondern scheint ins Gelbe verschoben zu sein. Ebenso ist eine eher gelbe Fluoreszenz nach Zugabe von Chloressigsäure (12) zu beobachten. 2,4-Dinitrophenylhydrazin (11) löscht die Fluoreszenz aus und die Lösung schwärzt sich deutlich. Reine halogenierte Aromaten und Alkane haben keine Auswirkungen auf die Fluoreszenz des PyPV. Es ist in diesen Fällen deshalb auch keine Reaktion mit dem TDC-MOF-7 zu erwarten. In allen 12 Versuchen traten, falls

vorhanden, die Reaktionen sofort ein. Die Aufnahmen nach 0 min und nach 10 min weisen keine Unterschiede auf. Die Reaktionen sind also sofort vollständig abgelaufen. Die MOF-Proben werden analog vorbereitet und liegen als Suspension in DMF vor (Abbildung 5.18).

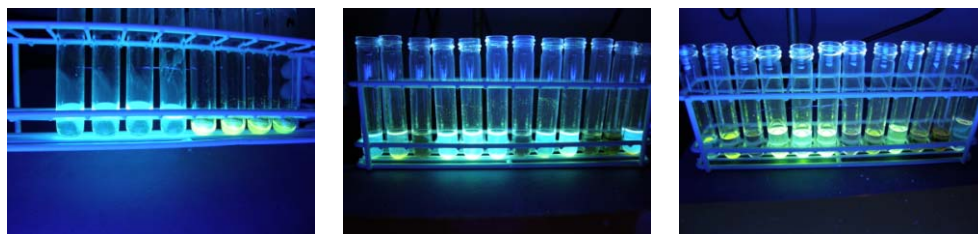


Abbildung 5.18: TDC-MOF-7 (die vier linken Gläschen) vor Zugabe der Testsubstanzen (links), sofort nach Zugabe (Mitte), 10 min nach der Zugabe (rechts).

In dem linken Bild der Abbildung 5.18 ist gut die blautürkise Fluoreszenz des suspendierten TDC-MOF-7 verglichen mit der gelblichen des freien PyPV zu erkennen. Diese ist sofort nach der Zugabe der Testsubstanzen in den Ansätzen mit Nitrobenzol (3), mit 1-Chlor-4-nitrobenzol (7) und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (10) vollständig gequenchet. Auch nach weiteren 10 min (Abbildung 5.17, rechts) verändern sich die drei Ansätze nicht mehr. Nach den Ergebnissen der Vorversuche mit PyPV, welches auch am stärksten auf diese drei Verbindungen reagiert hat, passt das Verhalten des MOFs genau in dieses Schema. Auch in Ansatz (10) ist das sofortige Quenchen der Fluoreszenz nach Zugabe von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol zu beobachten, ähnlich wie es bei PyPV der Fall war. Vergleicht man die Bilder, die 10 min nach der Zugabe von dem freien Linker und dem TDC-MOF-7 aufgenommen wurden, so zeigen sich starke Differenzen, die in den Ansätzen Chlorbenzol (1), Iodmethan (2), 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol (8) und Chloressigsäure (12) am deutlichsten sichtbar sind. Sofort nach Zugabe der Testsubstanzen zu den vier genannten MOF-Proben ist keine oder nur geringste Quenchung der Fluoreszenz beobachtbar. Nach 10 min hat sich die Situation hingegen völlig verändert, denn die Fluoreszenz ist nun merklich abgeschwächt oder vollkommen verschwunden. Bei dem TDC-MOF-7 tritt also in diesen

Ansätzen ein zeitlich verzögerter Prozess des Quenchens auf. Ein Erklärungsversuch dieser zeitlichen Verzögerung beschäftigt sich mit der Frage, ob es sich bei dem Quenchen der Fluoreszenz des TDC-MOF-7 generell um einen reinen Oberflächenprozess oder um eine Mischung aus Oberflächen- und Bulk-Phänomenen handelt.

Durch die hier dargestellten Ergebnisse wird eindeutig bewiesen, dass die Fluoreszenz des TDC-MOF-7 durch verschiedene Nitroaromaten, aber auch einige andere untersuchte Verbindungen gequenchet werden kann. Der TDC-MOF-7 ist also als Sensormaterial für diese Substanzklasse geeignet. Eine wichtige Frage in diesem Zusammenhang ist die Reversibilität des Quenchens. Ist es möglich, den MOF nach Gebrauch zu regenerieren und erneut als Sensor einzusetzen?

Um diese Frage beantworten zu können, wurden alle 12 mit Testsubstanz versetzten Ansätze filtriert und die MOFs anschließend in je 10 mL frischem DMF suspendiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt.

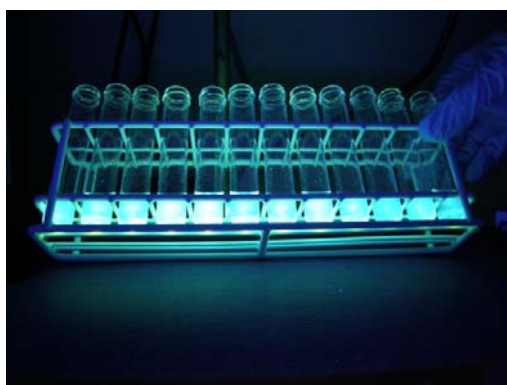


Abbildung 5.19: TDC-MOF-7 nach Reinigungsvorgang, erneute Fluoreszenz

In Abbildung 5.19 ist die erneute Fluoreszenz der gewaschenen TDC-MOF-7 Proben deutlich zu erkennen. Das Quenchen scheint also im Fall des untersuchten MOF ein reversibler Prozess zu sein, so dass es tatsächlich möglich ist, den MOF zu recyceln. Bei kritischer Betrachtung all der genannten Phänomene drängt sich erneut die Frage nach dem eigentlichen Ort der ablaufenden Reaktionen auf. Liegen wirklich Oberflächen- und Bulkanteile vor, oder handelt es sich um Abläufe, die rein auf der MOF-Oberfläche stattfinden? Da die Zusammensetzung des TDC-MOF-7 mit $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{PyPV})]$ bekannt ist, könnte man unter der Annahme, dass pro

PyPV-Pillar ein Quencher-molekül notwendig ist, die genaue Menge an benötigtem Quencher berechnen, damit die Fluoreszenz vollkommen aufgehoben wird. Da aber der genaue Mechanismus und damit auch die pro PyPV-Molekül benötigte Anzahl an Quencher-molekülen nicht bekannt ist, erweist sich dieser Ansatz als äußerst problematisch. Hinzu kommt weiterhin, dass es sich bei den bisher durchgeführten Experimenten mehr um qualitative als um quantitative Versuchsssetups handelt, anhand derer quantitative Aussagen über den genauen Prozentanteil gequenchter Pillar nicht möglich sind.

Um genauere Informationen über den Einfluss der Konzentration des Quenchers zu erhalten, wurde eine Verdünnungsreihe mit Nitrobenzol durchgeführt. Hierzu wurden jeweils ca. 5 mg des TDC-MOF-7 in DMF suspendiert und anschließend je 0.1 mL einer Nitrobenzollösung bestimmter Konzentration in DMF zugetropft (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Verdünnungsreihe zur Lumineszenz des TDC-MOF-7 mit Nitrobenzollösungen unterschiedlicher Konzentration

Ansatz- Nr.	TDC-MOF-7 [mg+mLDMF]	Konz. C ₆ H ₅ NO ₂ [mol/L]	V _(C₆H₅NO₂) [mL]	N _{C₆H₅NO₂} [mmol] im Ansatz	Lumineszenz sofort	10min
0	7mg + 1.7mL	9.75	0.1	0.975	-	-
1	7mg + 1.7mL	0.975	0.1	9.75*10 ⁻²	-	-
2	7mg + 1.7mL	9.75*10 ⁻²	0.1	9.75*10 ⁻³	-/+	-/+
3	7mg + 1.8mL	9.75*10 ⁻³	0.1	9.75*10 ⁻⁴	+	+
4	7mg + 1.8mL	9.75*10 ⁻⁴	0.1	9.75*10 ⁻⁵	+	+
5	7mg + 1.9mL	9.75*10 ⁻⁵	0.1	9.75*10 ⁻⁶	+	+
6	7mg + 1.8mL	9.75*10 ⁻⁶	0.1	9.75*10 ⁻⁷	+	+

mit: - Fluoreszenz verschwunden, + Fluoreszenz weiterhin unverändert vorhanden, -/+ Abschwächung der Fluoreszenz

In den beiden ersten Ansätzen (Nr. 0, 1), also bei Zugabe von 0.975 mmol Nitrobenzol, verschwindet die Fluoreszenz innerhalb von Sekundenbruchteilen völlig. In Versuch 2 (9.75*10⁻³ mmol) ist die Schnittstelle zu sehen,

bzw. die kritische Konzentration zum Quenchen der Fluoreszenz schon leicht unterschritten, denn diese wird nicht mehr völlig ausgelöscht, sondern nur leicht abgeschwächt. Ab einer Nitrobenzol-Stoffmenge von $9.75 \cdot 10^{-4}$ mmol ist kein Quenchen mehr beobachtbar (Abbildung 5.20).

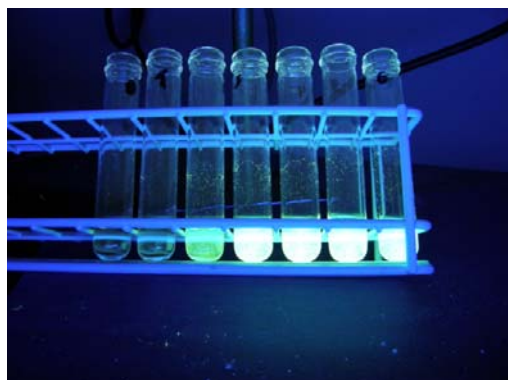


Abbildung 5.20: Verdünnungsreihe 10 min nach Zugabe der Nitrobenzollösungen

Eine Menge von 7 mg TDC-MOF-7 mit der Zusammensetzung $[\text{Zn}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2)]$ besitzt ein Molekulargewicht von 1154 g/mol. Die Stoffmenge an PyPV lässt sich daraus zu $6.06 \cdot 10^{-6}$ mol berechnen. Die TDC-MOF-7-Probe enthält also ungefähr $3.65 \cdot 10^{18}$ Teilchen PyPV. In den beiden ersten Versuchen 0 und 1 liegen mehr als doppelt so viele Nitrobenzolküme pro PyPV vor. In Ansatz 2 hat sich das Verhältnis von PyPV zu Nitrobenzol auf 1:1.6 reduziert und die Fluoreszenz wird nur noch abgeschwächt, jedoch nicht völlig ausgelöscht. Dies könnte darauf hindeuten, dass zwei Nitrobenzoluteilchen nötig sind, um die Fluoreszenzeigenschaften eines PyPV im TDC-MOF-7 zu quenchen. Als zweites legen diese Betrachtungen den Schluss nahe, dass es sich sowohl um Oberflächenprozesse als auch um Reaktionen im Inneren des MOFs handelt. Dagegen spricht allerdings die für das TDC-MOF-System allgemeingültige Beobachtung, dass alleine der Austausch aller Lösungsmittelmoleküle gegen leichter flüchtige Substanzen wie Chloroform oder Dichlormethan einige Zeit (mehrere Stunden) in Anspruch nimmt. Übertragen auf die Quenchungsversuche bedeutet dies, dass es einige Stunden beanspruchen würde, bis das Nitrobenzol in den MOF hineindiffundiert wäre und alle PyPV-Einheiten erreicht hätte. Dabei hängen

die hier angesprochenen Diffusionsprozesse stark von den Konzentrationen der Reagenzien und der Größe der MOF-Kristallite ab. Da sich letztere aber in den Gastaustausch- und in den Lumineszenzversuchen in derselben Größenordnung von 10 bis 100 μm befinden, wäre ein eher langsames Abschwächen der Fluoreszenz zu erwarten gewesen. Ebenso verhält es sich bei einem Konzentrationsvergleich. Bei einem angestrebten Austausch der Gastmoleküle wird der MOF in der neuen Substanz (CHCl_3 , DCM) suspendiert. Diese liegt hierbei im extremen Überschuss vor. Der Konzentrationsgradient und damit auch die Diffusionsgeschwindigkeit in den MOF ist also viel größer als in den Versuchen mit Nitrobenzol. Dies alles spricht dagegen, dass das Nitrobenzol so schnell auch im Inneren des TDC-MOF-7 mit PyPV reagieren kann. Es kann sich somit eigentlich nicht um Prozesse im MOF-Inneren handeln.

Weiterhin ist fraglich, ob die Fluoreszenz selbst nicht auch nur ein Effekt in den oberen Schichten der MOF-Kristallite ist, weil das anregende UV-Licht gar nicht in der Lage ist, den gesamten MOF zu durchdringen. Wenn dies der Fall wäre, so müsste aber bei niedrigeren Nitrobenzolkonzentrationen eine mit fortschreitender Zeit korrelierte Abnahme der Fluoreszenz sichtbar sein.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass der TDC-MOF-7 als reversibles Sensormaterial für Nitroaromaten einsetzbar ist. Der Prozess des Quenchens ist von der Expositionszeit und Konzentration des Quenchers abhängig. Ab einem Verhältnis von PyPV zu Nitrobenzol von 1:1.6 ist eine Minderung der Fluoreszenz und ab 6.2 :1 keine Auslöschung mehr zu beobachten. Über den genauen Ort und Mechanismus des Quenchens konnten nur Vorüberlegungen im Rahmen dieser Arbeit angestellt werden.

6. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, neue funktionalisierte metal-organic frameworks herzustellen, zu charakterisieren und auf ihre Anwendungsmöglichkeiten hin zu untersuchen. Im Vordergrund stand die Kontrolle über die betrachteten Systeme, um eine gezielte Maßschneidung der MOFs als solche und deren Eigenschaften zu ermöglichen. Um dies zu erreichen, wurden unterschiedliche Herangehensweisen ausgetestet. Zum einen ist der Ansatz über die Linker als Variationsmöglichkeit durch Darstellung und Verwendung neuer funktionalisierter Linker mit spezifischen Eigenschaftsprofilen untersucht worden. Zum anderen konnte durch die Variation der Konnektorspezies, also der Metallkomponente der MOFs, sowie durch den Einbau mehrerer Metalle in ein Netzwerk die Optimierung einiger Eigenschaften erreicht werden. Neben den 3D-Netzwerken, die auf ihre Stabilität, Reproduzierbarkeit in der Synthese und auf ihre Fähigkeit hin, interpenetrierende und ineinander verschachtelte Gitter zu bilden, untersucht wurden, lag der Schwerpunkt in der Betrachtung neuer 2D-Schichtstrukturen. Hier konnte das Prinzip der Pillarlinker erfolgreich angewendet und erweitert werden. Als neue Linkertypen (Abbildung 6.1) wurden in Anlehnung an die Terephthalsäure des klassischen MOF-5 para-Cyclophandicarbonsäuren (Porensegmentierung Phase II) und Triptycendicarbonsäuren (Porensegmentierung Phase III) hergestellt, untersucht und charakterisiert.

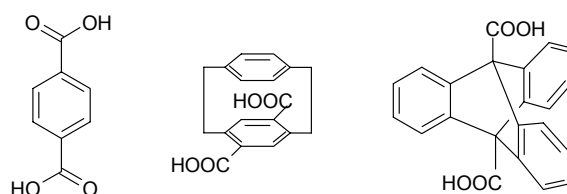


Abbildung 6.1: Entwicklung der aromatischen Linker (BDC, CDC, TDC) zur Erzeugung segmentierter Hohlräumstrukturen in MOFs

Motivation für die Entwicklung dieser Linkerstrukturen war einerseits die Erhöhung der aromatischen Anteile in den Molekülen, da diese als einer der bevorzugten Aufenthaltsorte für Gastmoleküle wie zum Beispiel Wasserstoff

angesehen werden. Andererseits wurde durch die zusätzlichen Phenylringe die Geometrie dieser Linker im Vergleich zur einfachen Terephthalsäure maßgeblich verändert. Durch den Einbau der Linker in ein mehrdimensionales Netzwerk wurden segmentierte Hohlräume erzeugt, genauer gesagt, es wurde eine Unterstrukturierung der Porenform erzielt. Die Bildung von Kavitäten und „Taschen“ (ähnlich wie bei der Struktur von Enzymen) bedingt eine verbesserte Wechselwirkung des Wirtsgitters mit potentiellen Gastmolekülen (Gase und kleine Moleküle). Gleichzeitig sinkt mit steigender Voluminosität der Linker die innere Oberfläche (BET-Oberfläche) der MOFs. Das vorgestellte Cyclophan-Zink-System erwies sich aufgrund der struktureigenen Chiralität als äußerst anspruchsvoll in Bezug auf Synthese, Reproduzierbarkeit und Analyse der Produkte. Eine Ursache dafür ist die starke Fehlordnung der Linkeranteile im Kristallgitter. Dies war auch ein Grund dafür, weshalb es nicht möglich war, Einkristallstrukturmessungen durchzuführen. Die kubische Kristallform und die Pulverdiffraktogramme deuten allerdings auf eine MOF-5 analoge Gitterstruktur hin. Wie genau die Cyclophaneinheiten räumlich angeordnet sind, kann jedoch nur vermutet werden. Durch die Einführung eines weiteren aromatischen Ringes - im Vergleich zur Terephthalsäure von MOF-5 - wird die Porengeometrie deutlich verändert. Dies manifestiert sich in BET-Oberflächen von 80-100 m²/g (Kapitel 4.2). Aufgrund der geschilderten analytischen Unwägbarkeiten wurde das Linkersystem der Cyclophandicarbonsäure weiterentwickelt. Die Einführung einer dritten aromatischen Einheit führte zur Triptycendicarbonsäure. Durch die drei propellerartig angeordneten Benzoleinheiten wird die Symmetrie soweit erhöht, dass die bei der zuvor betrachteten Cyclophandicarbonsäure auftretenden Schwierigkeiten vor allem mit Fehlordnungen vermieden werden können. Weiterhin wird eine noch stärkere Segmentierung der Poren erzielt. Im Kern befasst sich diese Arbeit demgemäß mit den mehrdimensionalen Netzwerken, die Triptycendicarbonsäure und ihre Derivate mit unterschiedlichen Konnektoren unter verschiedenen Synthesebedingungen ausbilden (Kapitel 4.3). Die Triptycendicarbonsäure wurde ausgehend von Anthracen in einer

fünfstufigen Synthese dargestellt. Die korrespondierenden MOFs wurden durch drei der vier existierenden MOF-Synthesemethoden (Solvothermal-synthese, diffusionskontrollierte Synthese bei RT oder durch direkten Basenzusatz, Mikrowellensynthese und der elektrochemischen Synthese) hergestellt. Die Reaktionen unter Solvothermalbedingungen wurden in einem speziellen Heizblock durchgeführt, in dem bis zu 18 Ansätze mit einem Reaktionsvolumen von je 20 mL gleichzeitig unter identischen Bedingungen parallelsynthetisch durchführbar sind. Dadurch konnte ein viel höherer Probendurchsatz als bei der Verwendung eines Handautoklaven erzielt werden. Die Vorteile der Solvothermalsynthese bilden neben der Hochdurchsatzparallelsynthese der weite Reaktionstemperaturbereich (50 – 170 °C), große Kristallitgrößen (bis zu einigen 100 µm) und die großen Ansatzmengen. Nachteilig ist jedoch, dass empfindliche organische Moleküle nicht als Linker oder Pillar (z.B. BiPyTz) eingesetzt werden können, da sie sich bei den harschen Bedingungen zersetzen. Um dennoch MOFs mit solchen Linkern erzeugen zu können, bediente man sich des Prinzips der Raumtemperatursynthese. Hier wurde die von Yaghi patentierte Variante optimiert. Die ursprüngliche Synthese bei RT geht von dem direkten Zusatz einer Base in die Reaktionslösung aus, worauf ein sofortiger Ausfall des gewünschten MOFs in Form eines feinen Pulvers erfolgt. Um auch bei RT-Synthesen kristallographisch analysierbare Kristalle zu erhalten, wurde die Synthese „diffusionskontrolliert“ durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde dabei in einem offenen Gefäß in einen Exikkator gestellt, der weiterhin eine Schale mit einer Lösung aus Diethylamin (DEA) als Base und dem jeweiligen Lösungsmittel des MOF-Ansatzes enthielt. Durch langsames Eindiffundieren des leicht flüchtigen DEA in die Reaktionslösung wurde die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem direkten Basenzusatz stark verlangsamt. Innerhalb mehrerer Tage konnten so Einkristalle gezüchtet werden. In der Exikkatorvariante sind zwar nur kleine Ansatzgrößen realisierbar, die Qualität der Kristalle sowie die Möglichkeit von Parallelreaktionen sind aber eindeutig als Vorteil zu werten. Einziger wirklicher Gewinn des direkten Basenzusatzes ist die Nutzung dieser

Methode als MOF-Schnelltest. Auf diesem Wege konnte sofort eine Aussage darüber getroffen werden, ob sich ein Linker-Konnektorsystem prinzipiell zur MOF-Bildung eignet oder nicht. Bei der dritten in der vorliegenden Arbeit erörterten und angewendeten Methode handelt es sich um die mikrowellenassistierte Synthese. Als Vorteile können hier die enorm kurzen Reaktionszeiten von einigen Sekunden bis hin zu 30 Minuten, schmale Kristallitgrößenverteilungen, kleine einheitliche Kristallgrößen (NanoMOFs), extrem variierbare Reaktionsbedingungen und die Eignung als Schnelltest aufgezeigt werden. Jedoch konnten mit der verwendeten Synthesemikrowelle nur kleine Ansatzgrößen von 5 bis 20 mL Gesamtreaktionsvolumen realisiert werden. Weiterhin bestand bei dieser Methode die Möglichkeit der Parallelsynthese nicht. Die bei Solvothermalbedingungen auftretenden Phänomene der Kristallalterung, des Kristallzerfalls und der Ablagerung von Nebenprodukten auf den Oberflächen der MOF-Kristalle konnten weder bei den RT- noch bei den Mikrowellenversuchen beobachtet werden.

Die Triptycendicarbonsäure wurde zunächst mit Zink als Konnektor zu einem MOF umgesetzt. Unter MOF-5-Reaktionsbedingungen wurde keine, wie zunächst erwartet, kubische Struktur erhalten, sondern ein Gemisch zweier unterschiedlicher Kristallstrukturen. Bei der einen handelte es sich um eine dichtgepackte dreidimensionale hexagonale Struktur (TDC-MOF-2). Die plättchenartigen Kristalle setzen sich aus einer zweidimensionalen Schichtstruktur zusammen, in der dinukleare Zink-paddle-wheel-Cluster von je vier TDC-Einheiten koordiniert werden und so eine Ebene bilden. Diese sind über Lösungsmittelmoleküle, die die axialen Positionen der Zinkatome besetzen, miteinander verknüpft. Der Schichtabstand beträgt die Länge eines Lösungsmittelmoleküls und die innere Oberfläche dieses TDC-MOF-1 ist mit 5-15 m²/g sehr gering. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnten beide MOFs in reiner Phase erhalten werden, da sich die Plättchen (TDC-MOF-1) vornehmlich bei niedrigen Temperaturen (80-100 °C) und geringen Konnektorkonzentrationen bilden. Für die hexagonale Struktur des TDC-MOF-2 gilt Umgekehrtes (140-160 °C und hohe Metallkonzentrationen).

Weiterhin konnte ein Lösungsmittelleffekt beobachtet werden. Unter Verwendung von DEF liegen nur koordinierte Lösungsmittelmoleküle vor. Bei DMF als Reaktionsmedium konnten neben den koordinierten auch in der Struktur frei bewegliche Moleküle beobachtet werden. Diese befinden sich vornehmlich in den Kavitäten, die durch die aromatischen Bereiche der TDC gebildet werden. Somit wurde die Theorie bestätigt, dass die Segmentierung der MOF-Poren positive Auswirkungen auf die Wechselwirkungen des Wirtsgitters mit den Gastmolekülen hat und die Speicherkapazitäten dadurch voraussichtlich verbessert werden können.

Weiterhin bietet die Flexibilität der 2D-Schichtstruktur Ansatzpunkte für die Prinzipien des crystal engineering. Der Abstand der einzelnen Schichten im Kristallgitter konnte durch Verwendung spezieller Pillar-Linker gezielt eingestellt werden (Pillar-Prinzip). So konnte eine Reihe neuer funktionalisierter TDC-MOFs (TDC-MOF-4, -5, -7) mit maßgeschneidertem Schichtabstand ausgehend vom TDC-MOF-1 erhalten werden. Der einstellbare Schichtabstand könnte für die selektive Trennung von Gas- oder Flüssigkeitsgemischen mittels Schicht-TDC-MOFs interessant sein. Durch die Verwendung farbiger, fluoreszierender oder gar elektrisch leitfähiger Pillar konnten die TDC-MOFs mit völlig neuartigen Eigenschaften ausgestattet werden, die sie nun für Anwendungen in der Sensorik oder Mikroelektronik interessant werden lassen. Das Prinzip der Pillar-Linker zeigt hier sein volles Potential: Aus starren eigenschaftslosen MOFs konnten vielfältig funktionalisierte und anwendbare schaltbare Systeme erhalten werden (Kapitel 4.3.2 und 4.3.3). Neben der Variation der Linkerkomponente und der erfolgreichen Anwendung des Pillar-Prinzipes auf das Standard-TDC-Zink-MOF-System wurde zusätzlich die Konnektorspezies ausgetauscht. So konnten Cobalt-, Kupfer- und Cadmiumanaloga des TDC-BiPy-Zn-MOF (TDC-MOF-4) dargestellt und charakterisiert werden (Kapitel 4.3.5).

Mixed-metal-MOFs, die sich durch das Vorliegen zweier unterschiedlicher Konnektoren in einem MOF auszeichnen, sind mit dem TDC-System ebenfalls erhältlich und konnten anhand des Beispiels Cobalt/Zink beschrieben werden (Kapitel 4.3.4).

Potentielle Anwendungsgebiete der neuen TDC-MOFs könnten für die fluoreszierenden und farbigen Vertreter beispielsweise im Bereich der Sensorik und in der molekularen Erkennung liegen (vgl. Kapitel 5.4). Die cobalthaltigen sowie die mixed-metal TDC-MOFs könnten von katalytischem Interesse sein. So wurden einige von ihnen in unterschiedlichen Testreaktionen auf ihre katalytischen Aktivitäten hin untersucht. In der Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid zeigte sich zwar keinerlei Potential, aber die Oxidation von Cyclohexen mit Tertbutylhydroperoxid konnte durch die Anwesenheit verschiedener TDC-MOFs merklich katalysiert werden. Die Bestrebungen, Metallolinker in Form von Salophen-, Diimin- oder Kupferacetylacetonatlinkern in MOF-Gitter einzubauen, waren in den ersten Testversuchen zwar erfolglos, aber diese Linkersysteme sollten aufgrund ihres großes Potentials in dem Gebiet der Katalyse weiter verfolgt werden. Die generellen Probleme der vorgestellten Metallolinker konnten identifiziert werden. Durch leichte Variationen sollte es möglich sein, sie als Linker, aber auch gerade als Pillar in der TDC-MOF-Synthese einzusetzen.

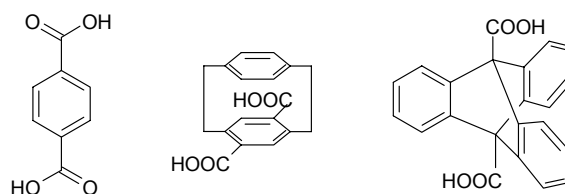
Zusammenfassend wurden in der vorliegenden Arbeit neue Klassen segmentierter MOFs, ausgehend von der Terephthalsäure und der Cyclophandicarbonsäure, erfolgreich entwickelt und charakterisiert. Es handelt sich hierbei vor allem um Triptycendicarbonsäure-MOFs, die eine definiert segmentierte Porengeometrie und ein variabel schaltbares 2D-Schichtsystem aufweisen. Auf dieses konnte das Pillar-Prinzip mit dem Ziel funktionalisierter TDC-MOFs erfolgreich angewendet werden. Weiterhin ist das vorgestellte System in der Lage, mixed-metal-MOFs auszubilden, was auf dem Gebiet der MOFs eine Rarität darstellt.

Zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der mixed-metal-MOFs mit weiteren Metallkombinationen und der genauen Untersuchung der Eigenschaften dieser Materialien wären ebenso essentiell, wie der Ausbau der Pillareigenschaften in Bezug auf schaltbare elektrische und ionische Leitfähigkeit.

6.1 Summary – English version

The aim of this work was to develop and characterize new functionalized metal-organic frameworks designed for possible new applications. Controlling the evaluated systems and the tailoring of property portfolio were in the main focus. To achieve these challenges different approaches were tested. The first approach was concerned with the linker species. By functionalization of these materials in order to introduce special characteristics and product properties functionalized MOFs can be obtained. The other approach is to alter the connector species, thus the metal component. By using metal-complex-linkers additional metal content was introduced. Both pathways led to novel MOFs with optimized material properties.

Beside the 3D networks which were investigated focussing on their stability, reproducibility and their ambition to create interpenetrated and interwoven coordination structures, the other main topic were new 2D layer structures. In the last case the pillar principle was successfully applied and enhanced. The new types of linkers were selected according to the terephthalic acid chemical lead of the classical MOF-5 system. As two main classes the paracyclophane system (segmentation of pores phase I) and the triptycenedicarboxylic acid system (segmentation of pores phase II) were chosen and investigated in detail.



Scheme 6.2: Development of polyaromatic linker (BDC, CDC, TDC) for generation of segmented pore structures in MOFs

The motivation for this linker types was driven by the increase of aromatic portions in the molecules because of the discussed preference of habitation for hydrogen and other guest species next to aromatic rings. Additionally, the increase of these proportions led to a modified geometry of the linker in

comparison to the initial terephthalic acid system. By emplacement of these linkers into multi-dimensional networks it was possible to create segmented pore geometry, more precisely a sub-structuring of the pore shape. The creation of cavities and some kind of pockets (similar to the structure of enzymes) causes an improved interaction of the host lattice with suggested guest species (gases or other small molecules). Coincidentally, a decrease of specific inner surface area can be observed with enlarged bulky substituents in the organic linker. The introduced cyclophane zinc system turned out to be very challenging with reference to synthesis strategy, reproducibility and product analysis because of the structural features. One reason for this is the great disorder of the linker portions in the lattice. Therefore it was not possible to receive single x-ray structures. The cubic shape of crystals and the powder XRD data indicated a MOF-5 like crystal structure. About the precise steric arrangement of the cyclophane linker can only be speculated. By introducing a further aromatic ring – in comparison with the terephthalic acid – the pore geometry is strongly altered. This is manifested in the BET surface areas of about 80 to 100 m²/g (see chapter 4.2).

The described imponderables led to further development of the cyclophane system. As a result the triptycenedicarboxylic acid was obtained by adding of one more aromatic portion. The three paddle-wheel-like oriented benzene rings enhance the symmetry elements so much that the problems of lattice-defects known from the former structure do not occur any more. Additionally, the segmentation undergoes a further improvement. Consequently, the main focus of this work lies on multidimensional networks and coordination polymers which can be achieved by triptycenedicarboxylic acid and its derivatives with various types of connector species and under different synthetic conditions/synthetic routes (see chapter 4.3). The triptycenedicarboxylic acid can be obtained in a five step synthesis. To achieve the corresponding MOFs three different strategies have been applied (solvothermal-synthesis, diffusion-controlled synthesis at room temperature with or without addition of a base and a microwave assisted procedure). The solvothermal-synthesis took place in a special heating block. This enabled

parallel synthetic working. Up to 18 reactions with 20 mL reaction volume can be performed at the same time under exactly equal conditions. The result is a significantly higher throughput of samples than a normal hand autoclave could ever achieve. Further advantages of the solvothermal method are the broad range of reaction temperature (50 – 170 °C), huge crystal sizes (up to some 100 µm) and big scales. Unfortunately, this method is not applicable for fragile organic linker molecules neither pillar species (e.g. BiPyTz) because the harsh conditions simply destroy these materials. To get MOFs containing fragile organic species anyhow different types of room temperature synthesis strategies can be used. Yaghi's method has been optimized. The original synthesis operates with direct addition of a base with the consequence of immediate precipitation of the desired MOF in form of smooth powders. In order to get analyzable crystals by this method a controlled diffusion process has to be used. The reaction solution was therefore placed in an exsiccator containing an additional vessel filled with a solution of diethylamine (DEA) and the used solvent. Slow diffusion of volatile DEA into the MOF reaction media caused decelerated crystal growth. In conclusion it was possible to raise crystals suitable for single x-ray analysis. The exsiccator version only allows the conversion of small reactant amounts but in return the crystal quality is very appealing. Furthermore, this allows parallel synthesis. The last two aspects are definitely big advantages of this synthesis method. Exclusive benefit of direct addition of base is the opportunity to use this as a kind of quick test for novel linker or generally MOF systems. Through this route it is possible to get a quick indication whether a system is able to produce MOFs or not. The third method, considered in this work, was the quite new microwave assisted synthesis. Evident advantages of this method are the short reaction time (several seconds up to 30 min) - especially in comparison to the RT diffusion controlled routes - narrow crystal size distributions, small identical crystal sizes (nano MOFs), extremely variable reaction conditions and the possible use as quick-test for new MOF systems. Unfortunately, only small amounts could be realized (5 to 20 mL). Furthermore the reaction setup did not allow

any kind of parallel- or high-throughput experiments. The phenomena of crystal decay, crystal weathering and accumulation of side products on the MOF crystallites, was only detectable in case of the solvothermal synthesis. It was never observed during diffusion or microwave assisted reactions.

The triptycenedicarboxylic acid was primarily converted to a TDC-MOF with a zinc connector species. By use of MOF-5 reaction conditions no cubic structures - as it would be estimated - were obtained but therefore a mixture of two different crystal structures. The first was identified as a closed compact three dimensional hexagonal structure (TDC-MOF-2) macroscopically shaped as well as hexagonal columns. The other fraction shaped as plates consists of a two dimensional layer structure, which is constructed via dinuclear zinc-paddle-wheel-clusters. Each of these is coordinated by four TDC units to create a plane. The several layers are linked via solvent molecules which coordinate the axial positions at the metal centers. Thus the interlayer distance corresponds to the length of the used solvent molecule. The specific inner surface of this TDC-MOF-1 can only be assigned to 5 – 15 m²/g. By variation of the reaction conditions it was possible to achieve both TDC-MOF types in pure phase. It was possible to prove that the plates are dominantly achieved at lower temperatures (80 – 100 °C) and diluted connector concentrations. The contrary is valid for the hexagonal structure of TDC-MOF-2 (140 -160 °C, and high metal amount). Accessorily a solvent effect was observed. By application of diethylformamide only coordinated solvent molecules are detectable as guest species. In contrast to this, the use of dimethylformamide leads to a system which not only contains connected but also a quite big amount of free solvent molecules. These are predominantly located in the cavities produced by the aromatic portions of the linker structure. So the theory that segmentation of the MOF-pores arouses positive effects on the interaction of host lattice and guest species was proved. Following this idea improving the storage capacity of MOFs in general via this new class of TDC-2D-layer-MOFs appears to be promising. The flexibility of the 2D layer structure is a purchase for the principles of crystal engineering. The interlayer distance can be variably adjusted by

changing the pillar species (pillar method). Thereby it was possible to generate some new TDC-MOFs (TDC-MOF-4, -5, and -7) characterized by tailored distances. This tunable interlayer distance enables the MOFs to separate gas or liquid mixtures. By introduction of colored, fluorescent or electric conducting pillars MOFs with totally new properties can be achieved. These could be interesting for sensor devices or microelectronics. Here the entire potential of the pillar method becomes evident: Starting with rigid, non functionalized MOFs several various functionalized tailored systems were designed (chapter 4.3.2 and 4.3.3). Besides the variation of the organic linker component and the successful appliance of the pillar principle onto the basic TDC-MOF-system it was also feasible to exchange the connector species. Similarly cobalt-, copper- and cadmium-analogons of the TDC-BiPy-Zn-MOF (TDC-MOF-4) (chapter 4.3.5) were generated and characterized.

Mixed-metal-MOFs, which are marked by the existence of several different connector species in one coordination network, are also accessible. This was proved by the example of mixed zinc/cobalt-TDC-MOFs (see chapter 4.3.4).

Prospective new applications of for example fluorescent or colored exemplars could exist in sensors or in molecular recognition (see chapter 5.4). The cobalt-containing as well as the mixed-metal MOFs could be of catalytic interest. Some of them were tested in this work. The examined MOFs were regrettably not active for the ring opening polymerization of propylene oxide. In contrast to that in the oxidation of cyclohexene with tertiarybutylhydroperoxide in the presence of these MOFs catalytic activity is detectable.

Although the first reactions and efforts to gain the idea to incorporate metalo-linker as salophene-, diimine- or copperacetylacetonato-linker in MOF-lattices failed, they have a great potential for catalytic applications and should therefore be observed in further research projects. The general challenges were identified and a procedure for solving was planned. Slightly variation should yield in suitable linker- and respectively pillar-species for MOF-synthesis.

In final conclusion, a new class of segmented MOFs was successfully introduced. In the beginning the terephthalic acid was transferred to the cyclophane system to end up in the triptycenedicarboxylic acids. The main focus lied on the last one because of the ability to generate tailored pore-segmentation in 2D layer systems. Furthermore, the pillar principle was effectively applied on this two dimensional structure to generate functionalized TDC-MOFs. In addition, the introduced system is able to create so called mixed-metal-MOFs, which are in general rarely known for this type of coordination networks. Further research on the field of this multi metal MOFs is as important as the further extension of pillar-properties regarding to switchable electric and ionic conductivity.

The research topic MOFs is one of the most promising once in the present time. Lots of impressive properties of these materials lead to possible interesting applications. But it has to be emphasized that it is still essential to do a lot of further fundamental research.

7. Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Hinweise zu Arbeitsweise und Synthese- und Analysegeräten

Arbeitstechnik

Die Synthese der Linkerverbindungen sowie einiger MOF-Stufen wurden unter Schutzgas (4.8 Argon, d.h. 99.998%) und Anwendung der Standard-Schlenktechnik hergestellt.

Heizblöcke

Es wurden zwei unterschiedliche Heizblocktypen zur MOF-Synthese eingesetzt: Ein Heizblock der Firma Barkey mit Typbezeichnung Barkey labotherm s SN 3104565. Dieser bietet je nach Einsatz die Möglichkeit, folgende Kombinationen von Reaktionsansätzen und Reaktionsgrößen durchzuführen:

10 Ansätze a max. 200 mL

20 Ansätze a max. 45 mL

18 Ansätze a max. 45 mL, 7 Ansätze a max. 10 mL

16 Ansätze a max. 45 mL, 8 Ansätze a max. 10 mL, 2 Ansätze a max. 200 mL

Der andere Heizblock stammt von der Firma HLC Bio Tech. Es handelt sich um ein Modell TH 20, mit dem es möglich ist, 48 Ansätze a maximal 10 mL durchzuführen.

Autoklaven

Zur MOF-Synthese wurde weiterhin ein Handautoklav mit einem Fassungsvermögen von 100 mL der Firma Parr verwendet. Hier wurden Glasinlays als Reaktionsgefäß verwendet. Die Wärmezufuhr erfolgte über einen externen Heizmantel der Firma Roth.

Mikrowelle

Zur mikrowellen-unterstützten MOF-Synthese wurde eine Synthesemikrowelle des Typs Discover der Firma CEM verwendet. Gerätekenndaten: 2,45 GHz ($\lambda = 12,5$ cm), 0-300 W, 0-20 bar, 25-250 °C, Druckluftkühlung, 5-125 mL Gefäßgröße.

Chemikalien/Lösungsmittel

Die Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Aldrich, Fluka, Lancaster und Merck bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Bei der Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck und bei der Komplexaufreinigung Aluminiumoxid 90 aktiv neutral eingesetzt.

Analytik

Elementaranalyse (EA) Die EA wurden von der Abteilung Analytik der Universität Ulm an einem CHNO-Rapid Gerät der Firma Heraeus durchgeführt. An der TU-München erfolgten die Analysen mit einem Gerät der Firma EA Euro 3000 (Kehatech); Elementar Vario EL.

Einkristallanalyse Die Einkristallmessungen wurden von der Abteilung Anorganische Chemie I der Universität Ulm unter Verwendung eines Rigaku AFC 7S Diffraktometers mit Mo- α -Quelle (Graphitmonochromator) durchgeführt. An der TU-München wurden die Kristallstrukturuntersuchungen an einem Xcalibur Diffractometer (Oxford Diffraction, Ruby CCD) durchgeführt. Es wurde CuK α ($\lambda = 1,54178$ Å) als Strahlenquelle eingesetzt sowie „Osmic“-Spiegel bei T = 100 K mit Datenerfassung der gesamten Phase und Omega- and Phi-Scans. Für die Datenauswertung

wurde das CrysAlis Programm benutzt. Unter Zuhilfenahme der sphärischen harmonischen Oberwelle (SCALE3 ABSPACK Algorithmus) konnten semiempirische Absorptionskorrelationen erzeugt werden. Lösungen für die Kristallstrukturen wurden durch direkte Methoden und Verfeinerungen erhalten (SHELXTL Version 6.10.). Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden einschließlich der anisotropen Displacement-Parameter verfeinert. In einigen Fällen trat eine so starke Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle auf, dass keine verlässliche Verfeinerung möglich war. Aus diesem Grund wurden die betreffenden Moleküle unter Verwendung der SQUEEZE-Routine (Teil des PLATON Softwarepaketes) entfernt.

PXRD

Die PXRD-Messungen konnte ich an folgendem Gerät PANalytical X'Pert PRO MPD system; STOE STADI P System mit einem IP-PSD Detektor in der Abteilung Anorganische Chemie – Neue Materialien der Technischen Universität München durchführen.

BET

Die Proben wurden mit einer Autosorb I der Firma Quantachrome mit Argon oder Stickstoff vermessen und mittels AS1 Win Version 1.50 ausgewertet.

IR

Die Messungen erfolgten an KBr-Presslingen in der AC II an einem Bruker Gerät der Bauart IFS 113v. An der TU München erfolgte dies am

WACKER-Lehrstuhl an einem Gerät der Firma Bruker FT-IR IFS-55. DRIFT/DRAFT Messungen: Diffuse-Reflektions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie mit einem SpectraTech-Kollektor wurde für reine Pulverproben in einigen Fällen als Alternative zu der herkömmlichen KBr-Pressling-Methode eingesetzt. Hierdurch wurden Sensibilität und Intensität der teilweise schwachen Adsorptionsbanden in MOFs ebenso erhöht, wie die Gefahr der Probenzersetzung und Kristallitdekomposition durch die KBr-Pressling-Methode (Zermahlen der Probe mit KBr) verhindert. Weiterhin erlaubt ein solches Verfahren die Beobachtung der Wasseraufnahme der Proben. Dies ist bei der KBr-Methode nicht möglich, da das im KBr enthaltene Wasser alles überlagert und verdeckt.

Massenanalyse

Die Sektion Massenspektroskopie der Universität Ulm übernahm die Massenbestimmungen unter Verwendung folgender Spektrometer: Finnigan MAT, TSQ-7000 (1997), μ LC-ESI-MS Triple-Quadrupol-System, (CI); Bruker Daltonics REFLEX III (1998), N_2 -Laser (337 nm), HIMAS-Detektor, (MALDI-TOF).

NMR

Die NMR-Messungen erfolgten in der Abteilung Organische Chemie I der Universität Ulm an AMX500 und AC400 Geräten der Firma Bruker. An der TU München wurden die Proben am WACKER-Lehrstuhl an einem Gerät ARX300 der

Firma Bruker (300.13 MHz for ^1H and 75.45 MHz for ^{13}C) vermessen.

Der interne Standard erfolgte durch nachstehende deuterierte Lösungsmittel:

^1H -NMR: Brombenzol- d_5 ($\delta=7,297$ ppm);
Methanol- d_4 ($\delta=3,35$ ppm), Tetrachlorethan- d_2
($\delta=6,0$ ppm).

^{13}C -NMR: Brombenzol- d_5 ($\delta=122,18$ ppm);
Methanol- d_4 ($\delta=49,3$ ppm); Tetrachlorethan- d_2
($\delta=74,0$ ppm).

^{19}F -NMR: CCl_3F ($\delta=0,0$ ppm), C_6F_6 ($\delta=162,9$ ppm).

REM

Die r sterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden unter Zuhilfenahme eines Hitachi TM-1000 tabletop microscope durchgeführt.

TGA

Die TGA-Messungen wurden an der Universität Ulm mit einem Gerät der Firma Mettler Toledo TGA/SDTA 851 durchgeführt. An der TU-München wurde ein Netzsch STA 409 PC Luxx verwendet, der mit einemh Aeolos QMS 403 C (Ar or synthetic air, 60 ml/min; 10 °C/min) gekoppelt war.

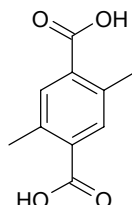
EDX

Die EDX-Messungen wurden mit einem SwiftED-TD Gerät der Firma Hitachi High Technoloies durchgeführt.

7.2 Linkersynthesen

7.2.1 Cyclophanlinker

7.2.1.1 2,5-Dimethylterephthalsäure



Unter Argon wurden in einem 1000 mL Zweihals-Schlenk Kolben 15.8 g (60.0 mmol) 1,4-Dibrom-p-xylol in 240 mL absolutiertem THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach portionierter Zugabe von 150 mL (240 mmol) n-BuLi wurde 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend die Reaktion mit einem Überschuss von Trockeneis gequenched. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 3 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor die Kältemischung entfernt und auf RT erwärmt wurde. Die Lösung wurde mit 200 mL 2 molarer HCl angesäuert und mit 200 mL Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CHCl_3 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum (mbar) wurde ein weißlich-farbloses festes Produkt erhalten, welches aus Ethylacetat umkristallisiert wurde.

Alternative Synthesemethode mit CO_2 (g): Alternativ zum Quenchen mit Trockeneis, kann die Reaktion auch mit gasförmigem CO_2 beendet werden. Hierbei wird das Gas bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3 h durch die Reaktionslösung geleitet, solange bis die Lösung gesättigt ist und merkliche Mengen entweichen. Die Aufarbeitung der Reaktion erfolgt analog zu der oben genannten Verfahrensweise.

Ausbeute: 10.5 g (91%)

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, DMSO-d_6) [ppm]: 2.48 (6H, s, $-\text{CH}_3$); 7.68 (2H, s, Ar-H); 12.94 (2H, s, $-\text{OH}$).

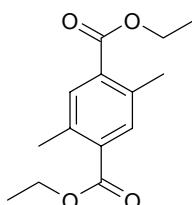
$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, DMSO-d_6) [ppm]: 20.29 ($-\text{CH}_3$), 132.3, 132.7, 135.8 (Ar-C), 168.1 ($-\text{COOH}$).

MS (Cl): (berechnet für $C_{10}H_{11}O_4^+$: 152.2) gefunden: $M/z = 152$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 61.85, H: 5.19, O: 32.96), erhalten: C: 60.45, H: 5.39.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 2963.33 (w) (C-H), 2931.76 (w), 1695.16 (s) (COOH), 1415.46 (m), 1302.99 (m), 1264.03 (m) (C-O), 913.03 (w), 746.80 (w) (Ar-H).

7.2.1.2 2,5-Dimethylterephthalsäurediethylester



1.95 g (10.04 mmol) 2,5-Dimethylterephthalsäure wurden in 60 mL Ethanol vorgelegt und mit 2 mL Schwefelsäure, sowie 5 mL Benzol versetzt. Die milchig trübe Reaktionslösung wurde für 48 h unter Rückfluss (Ölbadtemperatur: 110 °C) am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wurde das Ölbad entfernt und die klare farblose Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Erst beim Einengen des Lösungsmittels fiel das Produkt aus. Der gebildete feine nadelige Feststoff wurde filtriert, gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.14 g (85%)

1H -NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) [ppm]: 1.38-1.42 (6H, t, $-CH_2CH_3$); 2.56 (6H, s, $-CH_3$); 4.36-4.39 (4H, q, $-CH_2CH_3$); 7.74 (2H, s, Ar-H).

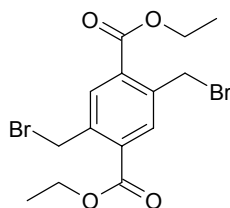
^{13}C -NMR: δ_C (100.6 MHz, $CDCl_3$) [ppm]: 14.31 ($-CH_2CH_3$); 20.93 ($-CH_3$); 61.02 ($-CH_2CH_3$); 132.74, 133.35, 136.82 (Ar-C); 167.19 ($-COOH$).

MS (Cl): (berechnet für $C_{14}H_{19}O_4^+$: 251.1) gefunden: $M/z = 251.0$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 67.18, H: 7.25, O: 25.57), erhalten: C: 66.6, H: 7.27.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 1.56 (w), (O-H); 2977.48 (m), 2930.88 (w), 1716.14 (s), (C=O), 1258.72 (w), 1100.87 (s), (C-O), 1026.41 (m), (COOEt), 772.45 (s), (Ar-H), 554.44.

7.2.1.3 2,5-Bisbrommethylterephthalsäurediethylester



Die 2.0 g (7.99 mmol) 2,5-Dimethylterephthalsäurediethylester wurden zusammen mit 2.85 g (15.99 mmol) N-Bromsuccinimid (NBS) und einer katalytischen Menge Benzoylperoxid in 60 mL Tetrachlorkohlenstoff für 1,5 h bei 85 °C unter Rückfluss gerührt. Währenddessen wurde die Reaktionslösung mit einer 500 W Halogenlampe belichtet. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt. Der weiß-gelbliche Feststoff wurde in etwas Ethanol aufgenommen und umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,01 g (62%)

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃) [ppm]: 1.43 (6H, t, -CH₂CH₃); 4.44 (4H; q, -CH₂CH₃); 4,92 (4H, s, -CH₂Br); 7.99 (2H,s, Ar-H).

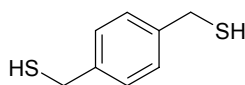
¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl₃) [ppm]: 14.36 (-CH₂CH₃); 30.66 (-CH₂Br); 61.36 (-CH₂CH₃); 132.79; 134.38; 139.19 (Ar-C); 165.48 (COOEt).

MS (Cl): (berechnet für C₁₄H₁₆Br₂O₄⁺: 409.09) gefunden: M/z = (MH⁺).

CHN: (berechnet: C: 41.21, H: 3.95, Br: 39.16, O: 15.68), erhalten: C: 43.18, H: 4.30.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3413.01 (w) (OH), 3058.50 (w), 2984.00 (s), 2935.13 (w) (C-H), 1719.27 (s) (C=O), 1268.75 (s), 1101.01 (s), 1023.54 (m) (C-O), 648.54 (m) (Ar-H).

7.2.1.4 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol



In einem 1000 mL Rundkolben wurden 30.0 g (0.12 mol) α,α' -Dibrom-p-xylyl und 17.1 g (0.24 mol) Thioharnstoff in 600 mL Ethanol vorgelegt und 18 h bei

RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Bad 70 °C, Druck: 450 mbar) entfernt. Als Feststoff blieb das weißlich-farblose Thiuroniumsalz zurück. Dieses wurde in einen 300 mL Schlenkkolben überführt und mit NaOH-Lösung (18.3 g; 0.465 mol in 300 mL Wasser) versetzt. Das Gemisch wurde 5 h unter Rückfluss (Ölbadtemperatur: 110 °C) gekocht. Die Lösung wurde dann auf 0 °C abgekühlt und mit 60 mL 2 molarer HCl angesäuert (ca. pH = 2). Die gelbliche Lösung wurde dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 18.4 g (90%)

¹H-NMR: δ_H (400 MHz, CDCl₃) [ppm]: 1.72-1.75 (2H, t, -CH₂SH); 3.70-3.71 (4H, d, -CH₂SH); 7.24 (4H, s, Ar-H).

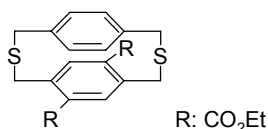
¹³C-NMR: δ_C (100.6 MHz, CDCl₃) [ppm]: 28.53 (-CH₂SH); 128.27; 139.78 (Ar-C).

MS (CI): (berechnet für C₈H₁₀S₂⁺: 171.30) gefunden: M/z = 170 (MH⁺), 137 (-H₂S), 105 (-2 H₂S).

CHN: (berechnet: C: 56.42, H: 5.92, S: 37.66), erhalten: C: 56.45, H: 5.97.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] 3432.72 (w), 2926.89 (m) (C-H), 2546.50 (m) (S-H), 1510.10 (w), 1417.91 (m), 1253.97 (w) (C-H), 837.98 (s), 669.02 (s) (Ar-H), 514.18.

7.2.1.5 5,8-Bis(ethoxycarbonyl)-2,11-dithia[3.3]paracyclophan



Die Apparatur wurde ausgeheizt und 20 min evakuiert. In einem 2 L Dreihalschlenkkolben wurden in 1.2 L Ethanol 0.359 g (6.4 mmol) KOH unter Schutzgas gelöst und auf Rückflusstemperatur (90 °C Ölbad) erhitzt. Zu der siedenden Lösung wurde eine Lösung der beiden Edukte, also 0.382 g (2.24 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol und 0.811 g (2 mmol) Diethyl-2,5-bis(brommethyl)terephthalat in 250 mL Benzol gelöst, zugetropft. Das

Zutropfen dauerte 5 Tage. Anschließend wurde noch 4 h weiter unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wurde der erhaltene Feststoff mit Wasser gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 0.44 g (53%)

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 1.47 (6H, t, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.69 (2H, d, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 3.75 (2H, d, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 4.44 – 4.45 (4H, q, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.61 (2H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 4.65 (2H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 6.85 – 6.87 (2H, d, Ar-H), 6.96 – 6.98 (2H, d, Ar-H), 7,4 (2H, s, Ar-H).

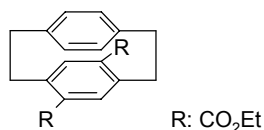
$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 14.45 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.28, 36.15, 36.22, 38.03 ($-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 61.56 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 129.09, 129.90, 135.16, 135.72, 137.71 (Ar-C), 167.06 (COOEt).

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2^+$:417.5) gefunden: $M/z = 417$ (MH^+), 371 (-Acetat)

CHN: (berechnet: C: 63.43, H: 5.81, O: 15.36, S: 15.39), erhalten: C: 62.59, H: 5.92.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3405 (w), 2979 (m), 2931 (w), 1711 (s), 1295 (w), 1255 (m), 1240 (m), 1117 (m), 1103 (m), 1101 (m), 724 (m).

7.2.1.6 3,7-Bis(ethoxycarbonyl)[2.2]paracyclophan



Eine Suspension von 0.81 g (2.0 mmol) 5,8-Bis(ethoxycarbonyl)-2,11-dithia [3.3] paracyclophan in 40 mL Benzol wurden unter Schutzgas mit 140 mL Triethylphosphit versetzt und 24 h bei RT mit einer Quecksilbergaslampe (400 W) bestrahlt. Das Ende der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie ermittelt. Anschließend wurden 450 mL Wasser auf die gelbliche Reaktionslösung gegeben und noch weitere 24 h gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel: Toluol, R_f : 0,21).

Ausbeute: 0.25 g (36%)

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 1.47 (6H, t, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.84 – 2.91 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{Ar}$), 3.03 – 3.11 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{Ar}$), 4.05 – 4.11 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{Ar}$), 4.43 (4H, q, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.51 (4H, m, Ar-H), 7.16 (2H, s, Ar-H).

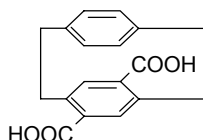
¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 14.4 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.9, 35.9 (Ar- CH_2), 38.03, 60.9 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 131.5, 132.1, 133.9, 137.9, 139.8, 142.2 (Ar-C), 166.4 (COOEt).

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4^+$:353.2) gefunden: $M/z = 353.2$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 72.96, H: 5.44, O: 21.60), erhalten: C: 73.43, H: 7.87.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3029 (w) (Ar-H), 2958 (m), 2925 (s), 2854 (m) (C-H), 1721 (m), 1699 (s) (C=O), 1260 (s), 1224 (s) (C-O), 798 (m) (Ar-H).

7.2.1.7 [2.2]Paracyclophan-4,7-dicarbonsäure



Es wurden 0.25 g (0.71 mmol) 3,7-Bis(ethoxycarbonyl)[2.2]paracyclophan in 35 mL Ethanol mit KOH-Lösung versetzt (0.14 g, 2.5 mmol in 30 mL Wasser) und 25 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel eingengt und der erhaltene Niederschlag mit 25 mL H_2O und konzentrierter HCl versetzt, so dass ein pH-Wert von 1 erhalten wurde. Die Suspension wurde mit Diethylether dreimal extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Produkt wurde aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 0.22 g (97%)

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) [ppm]: 2.83 – 2.95 (4H, m, Ar- CH_2), 3.12 – 3.15 (2H, m, Ar- CH_2), 6.47 (4H, m, Ar-H), 7.12 (2H, s, Ar-H), 12.9 (2H, breites s, COOH).

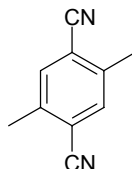
¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) [ppm]: 33.7, 34.6 (Ar- CH_2), 131.4, 137.2, 138.9, 141.3 (Ar-C), 166.8 (COOH).

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4^+$:297.3) gefunden: $M/z = 297.2$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 72.96, H: 5.44, O: 21.6).

IR (KBr) ν [cm^{-1}]: 3446 (w) (OH), 2962 (m), 2853 (w) (C-H). 1686 (s) (COOH), 1261 (s), 1094 (s), 1021 (m) (Ar-H).

7.2.1.8 2,5-Dicyanoparaxylol



17.056 g (65 mmol) 2,5-Dibromparaxylol wurden in 105 mL DMF in einem 250 mL Einhalsschlenkkolben vorgelegt und gelöst. Anschließend wurden die 28.90 g (323 mmol) Cupfercyanid zugegeben. Die Lösung war klar und färbte sich grün. Beim Hochheizen auf 140 °C färbte sich die Lösung langsam braun. Später schied sich gelber Feststoff ab. Die Reaktionslösung wurde nach 24h leicht abgekühlt, auf 200 mL Wasser gegossen und 1-2 h gerührt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert. Ein Becherglas wurde mit 200 mL Wasser und 100 mL 65%iger HNO_3 vorbereitet. Der Feststoff wurde langsam unter Rühren zugegeben (Achtung: Nitrose Gase und HCN). Die Lösung färbte sich dabei blau und es fiel weißes Produkt aus. Dieses wurde abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.12 g (90%)

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 2.54 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 7.559 (2H, s, Ar-H).

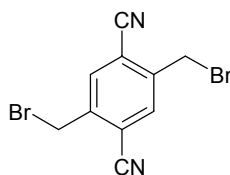
$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 19.94 ($-\text{CH}_3$), 116.84, 116.88, 133.89 (Ar-C), 140.02 ($-\text{CN}$).

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2^+$: 157.1) gefunden: $M/z = 157.0$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 76.90, H: 5.16, N: 17.94), erhalten: C: 77.54, H: 5.41, N: 18.15.

IR (KBr) ν [cm^{-1}]: 3415.17, 3115.96, 3038.85; 2928.43, 2769.30, 2469.67, 2226.92, 1804.47, 1655.16, 1493.73, 1445.58, 1388.30, 1280.37, 1190.30, 1036.49, 982.14, 905.41, 463.98.

7.2.1.9 1,4-Bisbrommethyl-2,5-dicyanobenzol



Die 4.69 g (30.0 mmol) 2,5-Dicyanop-xylol wurden zusammen mit 11.27 g (63.3 mmol) N-Bromsuccinimid (NBS) und einer katalytischen Menge Benzoylperoxid in 750 mL Tetrachlorkohlenstoff für 1,5 h bei 85 °C unter Rückfluss gerührt. Während dessen wurde die Reaktionslösung mit einer 500 W Halogenlampe belichtet. Nach Abkühlen wurde die Lösung vom ausgefallenen Succinimid abdekantiert und das Lösungsmittel entfernt. Der weiß-gelbliche Feststoff wurde in etwas Ethanol aufgenommen und umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.1 g (90%)

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 4.62 (4H, s, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 7.67 (2H, s, Ar-H).

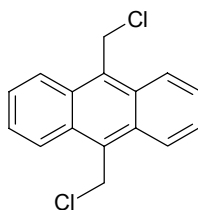
$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 27.54 ($-\text{CH}_2\text{Br}$) 115.00; 116.95; 134.79 (Ar-C), 142.04 ($-\text{CN}$).

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2^+$:314.9) gefunden: $M/z = 314.0$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 38.25, H: 1.93, Br: 50.90, N: 8.92), erhalten: C: 38.19, H: 1.85, N: 8.85.

7.2.2 Triptycendicarbonsäure

7.2.2.1 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen



Eine Lösung aus 720 mL Dioxan und 120 mL konzentrierter HCl wurden mit HCl- Gas gesättigt. Anschließend wurden zu dieser 90 g (0.5 mol) Anthracen

und 72 g (2.53 mol) Formaldehyd zugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei 85°C unter Rückfluss erhitzt und währenddessen noch 2 h mit HCl-Gas durchströmt (Lösung färbte sich bräunlich, gelber Feststoff fällt aus). Anschließend wurde noch weitere 3 h bei Rückfluss und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit Dioxan aufsuspendiert und erneut filtriert. Der Waschvorgang erfolgte noch zweimal. Das wurde das Produkt an Luft und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 79.5 g (57%)

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, C₂D₂Cl₄) [ppm]: 5.63 (4H,s, -CH₂), 7.67 – 7.71 (4H, dd, Ar-H), 8.37 – 8.41 (4H, dd, Ar-H).

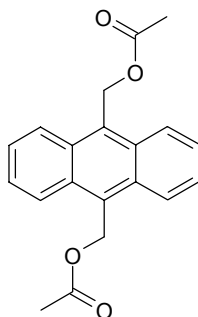
¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, C₂D₂Cl₄) [ppm]: 40.88 (-CH₂Cl), 126.09, 128.72, 131.38, 131.98 (Ar-C).

MS (EI): (berechnet für C₁₆H₁₂Cl₂: 274.0) gefunden: M/z = 237.9 (M), 239.0 (-Cl) 204.0 (- 2 Cl).

CHN: (berechnet: C: 69.84, H: 4.40, Cl: 25.77), erhalten: C: 70.01, H: 4.35, Cl: 25.39.

IR (KBr) ν [cm⁻¹]: 3100 (w) (Ar-H), 2998 (w), 1731.38 (m), 1476.91 (C=C), 1445.10, 1246.24 (s), 1183.47, 782.38, 765.06 (s) (C-Cl), 690.36 (m) (C-H), 622.22 (m).

7.2.2.2 9,10-Anthracendimethanoldiacetat



30 g (0.11 mol) 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen wurden mit 36 g (0.44 mol) Natriumacetat in 600 mL Eisessig 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mehrfach mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 30.2 g (85%)

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 2.09 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 6,17 (4H, s, $-\text{CH}_2$), 7,62-760 (4H, q, Ar-H), 8,41-8,39 (4H, q, Ar-H).

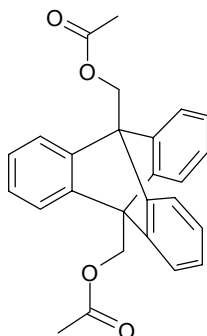
$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 20.42 ($-\text{CH}_2$), 58.28 ($-\text{CH}_3$), 124.15, 125.83, 128.20 130.25, 170.63.

MS (EI): (berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$: 322.0) gefunden: $M/z = 321.9$ (M), 263.0 (- 1x Acetat), 220.0 (- $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$).

CHN: (berechnet: C: 74.52, H: 5.63, O: 19.85), erhalten: C: 72.80, H: 5.23.

IR (KBr) ν [cm^{-1}]: 3082 -2989 (w), 1728.74 (vs) ($\text{C}=\text{O}$), 1527.10 (w), 1495.54 (w), 1396.82 (w), 1368.25 (m), 1282.70 (w), 1246.64 (s), 1062.99 (w), 1041.18 (m), 1018.59 (m), 955.15 (m), 918.54 (w), 756.34 (m), 659.50 (w).

7.2.2.3 9,10-Triptycendimethanoldiacetat



37.4 g (0.116 mol) 9,10-Anthracendimethanoldiacetat wurden in 300 mL Dimethoxyethan (DME) aufsuspendiert. 23.9 g (0.174 mol) Anthranilsäure wurden in 150 mL Dimthoxyethan gelöst und filtriert um Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurden pro 5 mL Anthranilsäurelösung 1 mL Isopentylnitrit langsam in die Reaktionslösung aus 9,10-Anthracendimethanoldiacetat in Dimethoxyethan getropft. Die Lösung färbte sich dabei rot und wurde klar. Weiterhin war eine Gasentwicklung (N_2 und CO_2) beobachtbar. Nach vollständiger Zugabe der beiden Lösungen wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 20 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel abdestilliert und dem entstandenen Feststoff 13 g Maleinsäureanhydrid zugesetzt. Das Gemisch wurde zweimal

mit 500 mL 15% iger KOH und zweimal mit wässrigem Methanol gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 37.1 g (80,1%)

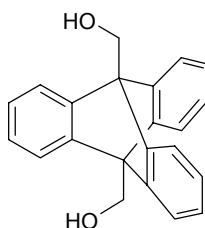
$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 2.25 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 5.68 (4H, s, $-\text{CH}_2-$); 7,05-7,08 (6H, m, Ar-H), 7,32-7,34 (6H, m, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 21.08, 51.66, 62.41, 121.74, 121.88, 122.88, 125.23, 145.12, 171.35.

MS (EI): (berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4^+$: 398.5) gefunden: $m/z = 399.0$ (MH^+), 280 ($-2x$ Acetat).

CHN: (berechnet: C: 78.37, H: 5.57, O: 16.06), erhalten: C: 77.50, H: 5.55.

7.2.2.4 9,10-Bis(hydroxymethyl)tritypcen



Zu 37.1 g (0.093 mol) 9,10-Triptycendimethanoldiacetat wurden 500 mL Methanol und 86 g 85%ige KOH gegeben und alles zusammen 2h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt. Der entstandene beige-gelbe Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 27.9 g (95%)

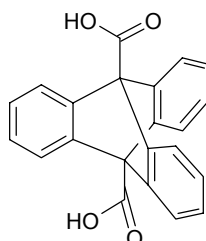
$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, THF-d) [ppm]: 4,41 (2H, t, $-\text{OH}$), 5,18-5,19 (4H, d, $-\text{CH}_2$), 6,90-6,92 (6H, m, Ar-H), 7,53 (6H, s, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, THF-d) [ppm]: 51.65, 58.44, 122.16.

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2^+$: 315.4) gefunden: $m/z = 315.0$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 84.05, H: 5.77, O: 10.18), erhalten: C: 84.18, H: 5.81.

7.2.2.5 Triptycendicarbonsäure



Zu einer Lösung aus 27.9 g (0.089 mol) 9,10-Bis(hydroxymethyl)triptycen in 1,3 L Aceton wurde langsam eine Lösung aus 28 g CrO_3 , 260 mL Wasser und 30 mL konz. H_2SO_4 hinzutropft. Dabei färbte sich die Lösung dunkelgrün. Nach Beenden des Zutropfens wurde die Lösung 30 min unter Rückfluss erhitzt und anschließend in 2 L Eiswasser gegossen, wobei sich das beige Produkt bildete. Dieses wurde abfiltriert, dreimal mit viel Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25.8 g (93%)

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, DMSO-d_6) [ppm]: 7.12 (6H, m, AA'BB'), 7.88 (6H, m, AA'BB').

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, DMSO-d_6) [ppm]: 61.9, 124.7, 126.4, 144.8, 171.9.

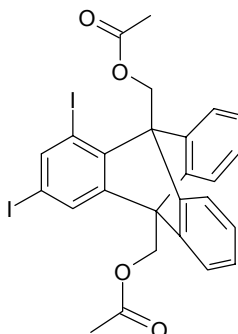
MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4^+$: 343.4) gefunden: $m/z = (\text{MH}^+)$.

CHN: (berechnet: C: 77.18, H: 4.12, O: 18.69), erhalten: C: 77.07, H: 4.20.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3060 – 2520 (v. br. medium-intensity peak with multiple weak maxima), 1705 (vs), 1598 (w), 1453 (s), 1405 (m), 1317 (m), 1270 (s), 1215 (w), 1175 (w), 1144 (vw), 1048 (w), 1007 (w), 931 (m), 855 (vw), 772 (w), 754 (s), 684 (m), 642 (m), 606 (w), 524 (w), 480 (m), 440 (w).

TGA (N_2 Strom): Masseverlust bei 360-410 °C (97%).

7.2.2.6 1,4-Diiodo-9,10-Triptycendimethanoldiacetat



1.4 g (4.3 mmol) 9,10-Anthracendimethanoldiacetat wurden in 10 mL DME bei Rückfluss 45 min suspendiert. Währenddessen wurden 2.5 g (6.5 mmol) 3,5-Diiodoanthranilsäure bei RT in 20 mL DME gelöst und in 1-2 mL Portionen zu der Reaktionslösung zugetropft. Gleichzeitig mit diesen Portionen wurde eine entsprechende Menge der insgesamt 1.1 mL Isopentylnitrit zugefügt. Nach vollständiger Zugabe aller Reaktanden wurde noch 1.5 h unter Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.47 g (17%)

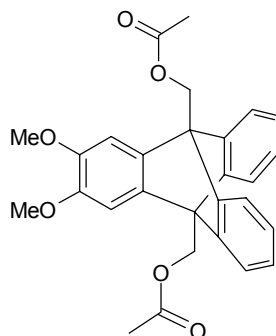
$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 2.09 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 6.18 (4H, s, $-\text{CH}_2$), 7.59 – 7.63 (5H, m, Ar-H), 8.38 – 8.41 (5H, m, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 20.97, 58.81, 123.36, 124.63, 126.35, 128.65, 130.72, 138.22, 171.26.

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{O}_4$: 650.26) gefunden: $M/z = 651.0$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 48.03, H: 3.10, I: 39.03, O: 9.84), erhalten: C: 48.14, H: 3.16.

7.2.2.7 2,3-Dimethoxy-9,10-Triptycendimethanoldiacetat



1.4 g (4.3 mmol) 9,10-Anthracendimethanoldiacetat wurden in 10 mL DME bei Rückfluss 45 min suspendiert. Währenddessen wurden 1.28 g (6.5 mmol) 2-Amino-4,5-dimethoxybenzoesäure bei RT in 20 mL DME gelöst und in 1-2 mL Portionen zu der Reaktionslösung zugetropft. Gleichzeitig mit diesen Portionen wurde eine entsprechende Menge der insgesamt 1.1 mL Isopentylnitrit zugefügt. Nach vollständiger Zugabe aller Reaktanden wurde noch 1.5 h unter Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.18 g (9%)

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 2.08 (6 H, s, $-\text{CH}_3$), 3.51 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 5.52 (4H, s, $-\text{CH}_2-$), 7.26 (2H, s, Ar-H), 7.13-7.20 (5H, m, Ar-H), 7.41-7.44 (5H, m, Ar-H).

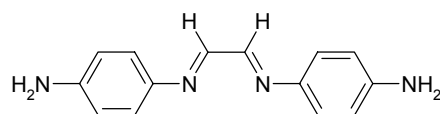
¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 20.90, 52.96, 55.90, 69.20, 108.85, 123.12, 124.72, 136.00, 144.01, 145.32, 170.15.

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6^+$: 459.5) gefunden: $m/z = 459.0$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 73.35, H: 5.72, O: 20.94), erhalten: C: 72.99, H: 5.70.

7.2.3 Diiminlinker

7.2.3.1 1,4-Bis(4-aminobenzyl)-1,4-diazabutadien



11.9 g (110.4 mmol) 1,4-Phenylendiamin wurden in 500 mL Ethanol gelöst und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde tropfenweise eine Lösung aus 4.0 g (27.56 mmol) Glyoxal in 50 mL Ethanol zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wurde der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dieser Diiminligand wird als L1 definiert.

Ausbeute: 5.4 g (82%,) orange-gelbe Kristalle

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: 5.48 (4H, s, -NH₂), 6.58 -6.61 (4H, d, Ar-H), 7.19 – 7.21 (4H, d, Ar-H), 8.35 (2H, s, -CH im backbone).

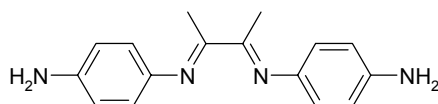
¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: 113.9 (Ar-C), 123.2 (Ar-C), 138.2 (-C=N-), 149.3 Ar-C, quartär), 153.5 (Ar-C-NH₂).

MS (CI): (berechnet für C₁₄H₁₅N₄⁺: 238.3) gefunden: m/z = 283.3 (MH⁺).

CHN: (berechnet: C: 70.57, H: 5.92, N: 23.51), erhalten: C: 69.96, H: 5.81, N: 23.12.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3417.56 (br, w), 3319.07 (br, w), 3211.68 (br, w), 3100 – 2960.12 (w), 1637.17 (m), 1602.52 (m), 1565.47 (m), 1505.23 (m), 1301.30 (w), 1281.95 (m), 1164.38 (m), 830.36 (m), 643.40 (w).

7.2.3.2 1,4-Bis(4-aminobenzyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien



5.96 g (55.2 mmol) 1,4-Phenylendiamin wurden bei RT in 200 mL Ethanol gelöst und 1 h gerührt. Bei langsamen Zutropfen der 1.2 g (13.8 mmol) Diacetyl färbte sich die orangefarbene Lösung dunkel. Nach 24 h Rühren bei RT wurde der gelbe Feststoff abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dieser Diiminligand wird im Weiteren als L2 bezeichnet. Die Ausbeuten können bei noch höheren Überschüssen des 1,4-Phenylendiamins weiter gesteigert werden, da der Anteil an Monoadditionsprodukt vermindert wird. Die Unterscheidung von Mono- und Dikondensat ist schnell durch Analyse der ¹H-NMR-Spektren möglich. Im Fall des Monokondensates treten zwei Signale im Bereich der aliphatischen Protonen (zwei unterschiedliche -CH₃-Gruppen) auf. Im Fall des Dikondensates sind die beiden Methylgruppen chemisch identisch und liefern daher auch nur ein Signal.

Ausbeute: 0.92 g (25%), gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: 2.11 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 5.07 (4H, s, $-\text{NH}_2$), 6.59-6.61 (4H, m, Ar-H), 6.66-6.69 (4H, m, Ar-H); im Fall des Monokondensates: 2.13 (3H, s $-\text{CH}_3$) und 2.18 (3H, s $-\text{CH}_3$).

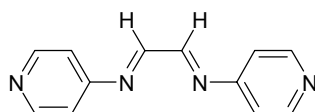
$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: 15.27 ($-\text{CH}_3$), 113.87 ($-\text{CH-Ar}$), 119.72 ($-\text{CH-Ar}$), 145.98 (quartäre Ar-C-N-), 146.66 (quartäre Ar-C-NH $_2$), 168.29 (quartäre $-\text{C}$ im backbone).

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_4^+$: 267.4) gefunden: $m/z = 267.1$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 72.15, H: 6.81, N: 21.04), erhalten: C: 73.25, H: 6.41, N: 19.51.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3382.72 (w), 3285.40 -3100 (br, w), um 3000 (w, mehrere Banden), 1632.35 (s), 1503.62 (s), 1430.59 (w), 1364.92 (m), 1355.08 (m), 1252.77 (m), 1207.07 (m), 1114.55 (m), 1008.25 (w), 851.80 (m), 833.00 (m), 742.96 (m), 629.07 (w).

7.2.3.3 1,4-Bis(4-pyridyl)-1,4-diazabutadien



5.12 g (55.2 mmol) 4-Aminopyridin wurden in 200 mL Ethanol gelöst und 2 h bei RT (oder auch unter Rückfluss und unter Verwendung eines Wasserabscheiders) gerührt. Anschließend wurde tropfenweise eine Lösung aus 2.0 g (13.78 mmol) Glyoxal in 50 mL Ethanol zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wurde der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Alternativ kann auch Benzol als Lösungsmittel eingesetzt werden und die Reaktionszeiten auf bis zu 24 h ausgedehnt werden.

Ausbeute: 0.52 g (18%)

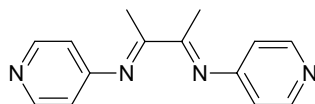
$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: 4.21 (2H, s, $-\text{CH- backbone}$), 6.49-6.52 (4H, m, Ar-H), 8.16-8.18 (4H, m, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: 115.70, 142.86, 151.73, 159.76.

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4^+$: 211.2) gefunden: $m/z = 211.0$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 68.56, H: 4.79, N: 26.65), erhalten: C: 68.63, H: 4.70, N: 26.35.

7.2.3.4 1,4-Bis(4-pyridyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien



5.12 g (55.2 mmol) 4-Aminopyridin wurden in 200 mL Ethanol gelöst und 2 h bei RT (oder auch unter Rückfluss und unter Verwendung eines Wasserabscheiders) gerührt. Anschließend wurde tropfenweise eine Lösung aus 1.2 g (13.78 mmol) Diacetyl in 50 mL Ethanol zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wurde der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Alternativ kann auch Benzol als Lösungsmittel eingesetzt werden und die Reaktionszeiten auf bis zu 24 h ausgedehnt werden.

Ausbeute: 0.89g (27%)

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: 2.13 (6H, s, -CH₃), 7.35 (4H, dd, Ar-H), 8.31 (4H, dd, Ar-H).

¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: 13.45, 115.40, 150.23, 158.97, 168.53.

MS (CI): (berechnet für C₁₄H₁₅N₄⁺: 239.3) gefunden: m/z = 239.0 (MH⁺).

CHN: (berechnet: C: 70.57, H: 5.92, N: 23.51), erhalten: C: 70.49, H: 5.84.

7.2.3.5 Amino-Diimin-Nickel(II)(acac)komplexe

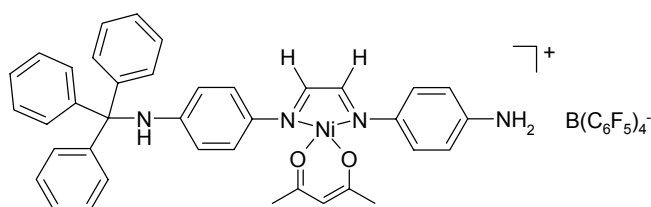
Die Komplexierungen wurden unter Schutzgas (Argon) und unter Verwendung der allgemein standatisierten Schlenktechnik durchgeführt.

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 0.5 g des α -Diiminliganden und die äquivalente Menge an wasserfreiem Nickel(II)acetylacetonat vorgelegt, in 40 mL absolutem Dichlormethan gelöst und ca. 10 min. bei RT gerührt. In einem weiteren 50 mL Schlenkkolben wurde analog mit der äquimolaren Menge

eines Trakis(pentafluorophenyl)borates verfahren. Anschließend wurden beide Lösungen vereinigt und über Nacht bei RT gerührt.

Die Lösung wurde etwa auf die Hälfte des Ausgangsvolumens im Vakuum eingengt, in einer Schutzgasfritte über eine kurze Aluminiumoxidsäule filtriert und mit DCM nachgewaschen. Die erhaltene Lösung wurde erneut so eingengt, dass sich der Komplex gerade noch in Lösung befand und dann mit n-Pentan gefällt. Dieses wurde anschließend mit einer Spritze entfernt und der Komplex am Vakuum getrocknet. Dieser Waschvorgang wurde mehrmals wiederholt.

7.2.3.5.1 L1-Nickel(acac)komplex mit $\text{C}(\text{Ph})_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$



Substanz	Menge [mg]	M [g/mol]	n [mmol]	Äquivalente	Quelle
L1	200	238.3	0.84	1	OTA-1
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	216	256.93	0.84	1	Merck
$\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$	775	922.36	0.84	1	

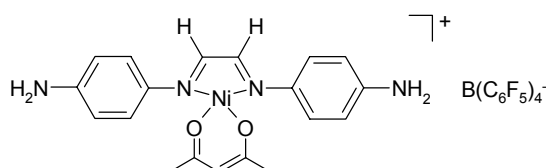
Ausbeute: 1.02 g (92%)

Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{NiO}_2^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$

MS (MALDI): 638.3 (ohne Gegenion)

Molekulargewicht: 638.5 g/mol (ohne Gegenion); 1317.55 g/mol (mit Gegenion)

7.2.3.5.2 L1-Nickel(acac)komplex mit $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$



Substanz	Menge [mg]	M [g/mol]	n [mmol]	Äquivalente	Quelle
L1	200	238.3	0.84	1	OTA-1
Ni(acac) ₂	216	256.93	0.84	1	Merck
C ₈ H ₁₂ NB(C ₆ F ₅) ₄	673	801.23	0.84	1	ABCR

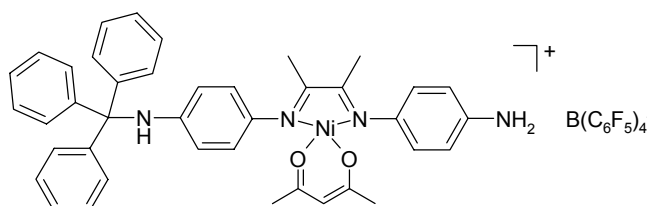
Ausbeute: 0.68 g (75%)

Summenformel: C₁₉H₂₁N₄NiO₂⁺ B(C₆F₅)₄⁻

MS (EI): 397.0 (MH⁺)(ohne Gegenion)

Molekulargewicht: 396.13 g/mol (ohne Gegenion); 1075.18 g/mol (mit Gegenion)

7.2.3.5.3 L2-Nickel(acac)komplex mit C(Ph)₃⁺B(C₆F₅)₄⁻



Substanz	Menge [mg]	M [g/mol]	n [mmol]	Äquivalente	Quelle
L2	224	266.35	0.84	1	OTA-4
Ni(acac) ₂	216	256.93	0.84	1	Merck
CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	775	922.36	0.84	1	

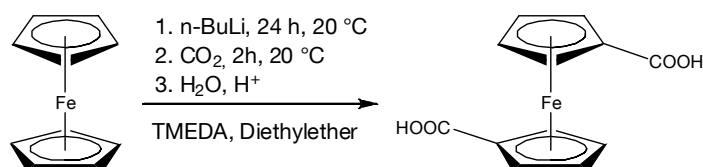
Ausbeute: 0.88 g (78%)

Summenformel: C₄₀H₃₉N₄NiO₂⁺ B(C₆F₅)₄⁻

MS (MALDI): 666.87 (ohne Gegenion)

Molekulargewicht: 666.51 g/mol (ohne Gegenion); 1345.56 g/mol (mit Gegenion)

7.2.4 1,1'-Ferrocendicarbonsäure



Unter Argon wurden 7.9 g (42.2 mmol) Ferrocen in 15.7 mL TMEDA und 250 mL Diethylether vorgelegt. Anschließend wurden langsam 64 mL (0.102 mmol) n-BuLi zugetropft. Nach 24 h Rühren bei RT wurde 2h CO₂ (g) in die Reaktionslösung eingeleitet. Die Lösung wurde mit 20 mL Wasser verdünnt, mit 3 mL HCl (32%ig) angesäuert und diese dreimal mit CHCl₃ extrahiert. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.78 g (60%) Fe(C₆H₅O₂)₂

¹H-NMR: δ_H (400 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: 4.45 (4H, t, Cp-H), 4.49 (4H, t, Cp-H), 12.30 (2H, s, -COOH).

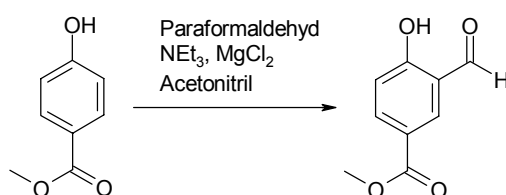
¹³C-NMR: δ_C (100.6 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: 70.99, 72.29, 73.17, 170.66.

MS (EI): (berechnet für Fe(C₆H₅O₂)₂: 274.07) gefunden: M/z = 275 (M⁺), 257.0 (M – OH),

CHN: (berechnet: C: 52.54, H: 2.19, O: 23.25, Fe: 20.38), erhalten: C: 51.91, H: 2.01.

7.2.5 Salophendicarbonsäure

7.2.5.1 Methyl-3-formyl-4-hydroxybenzoat



Unter Schutzgas wurden 12.25 g (80 mmol) Methyl-4-hydroxybenzoat, 11.45 g (120 mmol) Magnesium(II)chlorid und 30.89 g (305 mmol) Triethylamin (über Natrium getrocknet) in Acetonitril vorgelegt. Nach Zugabe von 16.21 g (540 mmol) Paraformaldehyd wurde das Gemisch 90 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe 5 %-iger HCl-Lösung gequenchet, dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Petrolether: Essigsäureethylester von 90:10).

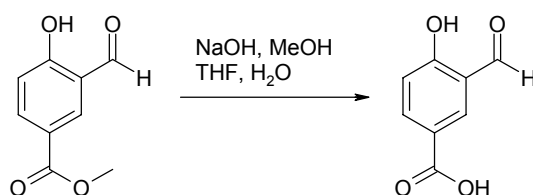
Ausbeute: 4.26 g (35 %), gelblicher Feststoff

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 3.92 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 7.03 (1H, d, $J = 8.78$ Hz), 8.18 (1H, dd, $J = 2.15$ Hz, 8.77 Hz), 8.32 (1H, d, $J = 2.13$ Hz), 9.95 (d, $J = 0.48$ Hz, 1 H), 11.39 (1H, s).

¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 52.26, 117.9, 120.2, 122.2, 136.1, 137.8, 165.0, 165.5, 169.3.

CHN: (berechnet: C: 60.00, H: 4.48, O: 35.52), erhalten: C: 59.21, H: 4.37.

7.2.5.2 3-Formyl-4-hydroxybenzoessäure



16.69 g (417.3 mmol) NaOH wurden in 250 mL MeOH, 117 mL Wasser und 83 mL THF gelöst. Danach wurden 5.01 g (27.8 mmol) Methyl-3-formyl-4-hydroxybenzoat dazugegeben, bei RT 30 min gerührt, eingengt und der Rückstand erneut in 335 mL MeOH, 83 mL Wasser und 337 mL THF gelöst. Nach 24h Rühren wurde das Gemisch in verdünnte HCl gegeben, 5-mal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet.

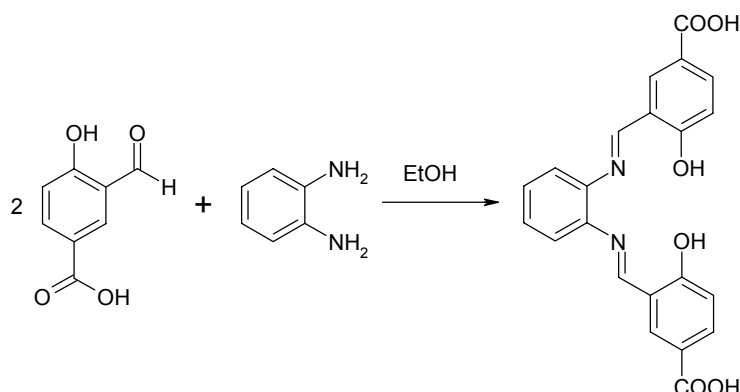
Ausbeute: 4.1 g (88%), bräunlich-gelber Feststoff

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 7.10 (1H, d, $J = 8.73$ Hz), 8.21 (1H, dd, $J = 2.17$ Hz, 8.73 Hz), 8.48 (1H, d, $J = 2.14$ Hz), 10.16 (1H, s), 11.41 (1H, s).

¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 119.4, 122.4, 124.4, 137.8, 139.5, 166.5, 167.3, 198.9.

CHN: (berechnet: C: 57.84, H: 3.64, O: 38.52), erhalten: C: 57.01, H: 3.58.

7.2.5.3 3,3'-(1E,1'E)-(1,2-phenylenbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(methan-1-yl-1-yliden)bis(4-hydroxybenoesäure)



4.08 g (24.6 mmol) 3-Formyl-4-hydroxybenzoessäure und 1.31 g (12.1 mmol) o-Phenyldiamin wurden in 65 mL Ethanol gelöst und bei 70 °C 12 h unter Rückfluss gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,3 g (85%), gelber Feststoff

¹H-NMR: δ_H (400 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: 7.04 (2H, d, J = 8.68 Hz), 7.45 (2H, dd, J = 3.40 Hz, 5.91 Hz), 7.60 (2H, dd, J = 3.46 Hz, 5.88 Hz), 8.03 (2H, dd, J = 2.13 Hz, 8.67 Hz), 8.38 (2H, d, J = 2.10 Hz), 9.14 (2H, s).

¹³C-NMR: δ_C (100.6 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: 117.7, 119.8, 120.7, 122.9, 128.9, 135.2, 135.6, 142.8, 165.3, 165.5, 167.3.

MS (EI): (berechnet für C₂₂H₁₆N₂O₆: 404.38) gefunden: M/z = 403.8, 253.8 (- C₈H₆O₃), 208.9 (-COOH), 199.0 (-C₆H₄N).

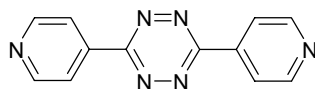
CHN: (berechnet: C: 65.35, H: 3.99, O: 23.74, N: 6.93), erhalten: C: 64.65, H: 4.38, N: 7.23.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3059.43 (br., w), 1695.94 (s), 1610.52 (s), 1512.88 (m), 1378.16 (m), 1281.64 (s), 1233.64 (s), 1164.97 (m), 1135.86 (m), 1118.02 (m), 1045.39 (m), 946.08 (w), 876.95 (w), 876.95 (w), 849.71 (w), 786.25 (m), 771.57 (m), 753.21 (m), 690.04 (w), 656.85 (w), 628.49 (w).

7.3 Spacerlinker

7.3.1. Tetrazin-Linker

7.3.1.1 Bipyridyltetrazin (Di-3,6-(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin)



6.3 g (60 mmol) 4-Cyanopyridine, 28.5 mL Hydrazinhydrat und 5.7 mL Wasser wurden 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration des Niederschlages wurde dieser in 210 mL Eisessig gelöst und dazu tropfenweise 40 mL einer 30%igen HNO₃-Lösung gegeben (Lösung färbte sich von braun nach violett). Das Produkt wurde als HNO₃-Salz erhalten, filtriert und aus Pyridin umkristallisiert.

Ausbeute: 4.1 g (58%)

¹H-NMR: δ_H (400 MHz, CDCl₃) [ppm]: 8.76 – 8.78 (4H, d, Ar-H), 9.11 – 9.14 (4H, d, Ar-H).

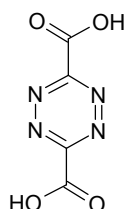
¹³C-NMR: δ_C (100.6 MHz, CDCl₃) [ppm]: 122.89 (A-C), 142.43 (Ar-C), 147.87 (Ar-C_{quartär}), 162.29 (Ar-C_{quartär}).

MS (EI): (berechnet für C₁₂H₈N₆: 236.2) gefunden: M/z = 236.1 (M), 104 (C₆H₄N₂).

CHN: (berechnet: C: 61.01, H: 3.41, N: 35.57), erhalten: C: 39.72, H: 2.84, N: 30.98.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3108-67 (w), 3073.76 (w), 3050.59 (w), 2575 (br, w), 2153.26 (w), 2063.71 (w), 1634.05 (m) (C=C), 1596.98 (m) (C=N), 1499.98 (m) (C=N), 1384.90 (s), 1351.70 (s), 1311.21 (s), 866.45 (m), 834.64 (m), 815.36 (m), 721.68 (m) (Pyridine), 653.58 (m).

7.3.1.2 1,4-Tetrazindicarbonsäure



114 g (1.0 mol) Ethyldiazaacetat wurden tropfenweise zu einer Lösung aus 180 g (4.5 mol) NaOH in 265 mL Wasser gegeben, wobei die Temperatur zwischen 60 bis 80 °C gehalten wurde ca. 1,5 h Zutropfzeit). Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung in 1 L Ethanol gegeben, gut geschüttelt und anschließend der Ethanol abdekantiert. Dieser Waschvorgang wurde fünfmal wiederholt, dann einmal mit 1.5 L Diethylether gewaschen und das Produkt (Natriumdihydrotetrazin-3,6-dicarboxylat) an Luft getrocknet.

40 g (0.19 mol) Natriumdihydrotetrazin-3,6-dicarboxylat wurden zusammen mit 41 g (0.5 mol) Natriumacetat in 300 mL Wasser gelöst und das Reaktionsgemisch auf 10 °C abgekühlt. Zu dieser wurde eine Lösung aus 45 g (0.65 mol) Natriumnitrit in 100 mL Wasser portionsweise zugefügt und 1 h gerührt. Anschließend wurden 40 mL 10%ige Essigsäure zugesetzt, eine weitere Stunde gerührt und dann das Reaktionsgemisch auf 2 L Ethanol gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol mehrfach gewaschen und im Vakuum getrocknet.

50 g des Dinatriumsalzes der Tetrazin-3,6-dicarbonsäure wurden in 700 mL Wasser gelöst, auf 10 °C abgekühlt und unter Rühren mit 120 mL kalter 6 N Salzsäure versetzt (Achtung !). Der Niederschlag wurde sofort filtriert, mit je 10 mL H₂O/Eis dreimal gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19.7 g (61%)

¹H-NMR: δ_H (400 MHz, CDCl₃) [ppm]: 12.57 (2H, s, -COOH).

¹³C-NMR: δ_C (100.6 MHz, CDCl₃) [ppm]: 163.85, 172.58.

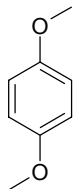
MS (EI): (berechnet für C₄H₂N₄O₄: 170.08) gefunden: M/z = 169.9 (M), 126.0 (-COOH), 82 (-COO), 54.0 (-N₂).

CHN: (berechnet für C₄N₄Na₂O₄: C: 22.45, N: 26.17, O: 29.90, Na: 21.48), erhalten: C: 23.40, N: 27.44.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3494.01 (br., m), 2851.22 (w), 1964.70 (m), 1684.85 (s), 1497.22 (s), 1358.38 (s), 1306.32 (m), 1237.59 (m), 10.69.31 (m), 925.39 (w), 786.92 (m).

7.3.2 2,5-Dimethoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol

7.3.2.1 1,4-Dimethoxybenzol (Hydrochinondimethylether)



In einer Lösung aus 32.2 g (804.1 mmol) NaOH in 229 mL Wasser wurden 27.5 g (250 mmol) Hydrochinon bei 40 °C gelöst. Zu dieser wurden 136.7 g (1000 mmol) Dimethylsulfat so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 45 °C anstieg. Es bildete sich dabei ein gelber Feststoff und die Reaktion wurde nach vollständigem Zutropfen weitere 30 min bei 100 °C gerührt. Der Feststoff wurde nach Erkalten filtriert, mit Wasser gewaschen, destilliert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 24.5 g (70%)

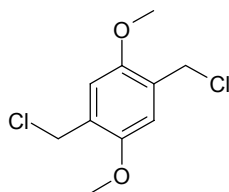
¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃) [ppm]: 3.77 (6H, s, -CH₃), 6.84 (4H, s, -Ar-H).

¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl₃) [ppm]: 55.60 (-CH₃), 114.80, 154.10.

MS (CI): (berechnet für C₈H₁₁O₂⁺: 139.2) gefunden: m/z = 139.0 (MH⁺).

CHN: (berechnet: C: 69.55, H: 7.30, O: 23.16), erhalten: C: 69.53, H: 7.25.

7.3.2.2 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dimethoxybenzol



20.7 g (150 mmol) 1,4-Dimethoxybenzol wurden in einer Lösung aus 200 mL Dioxan und 22.9 mL HCl (37%) gelöst. Diese wurde mit HCl-Gas gesättigt, mit 11.1 g (368 mmol) Paraformaldehyd versetzt und 4 h bei HCl-Strom und 40 °C gerührt. Die Reaktionslösung noch 20 h bei RT belassen, dann der Feststoff filtriert und solange mit Wasser gewaschen, bis sich kein

Niederschlag mehr bildete. Es erfolgte Umkristallisation aus Aceton und Trocknung im Vakuum.

Ausbeute: 20.5 g (58%)

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃) [ppm]: 3.86 (6H, s, -CH₃), 4.64 (4H, s, -CH₂Cl) 6.93 (2H, s, -ArH).

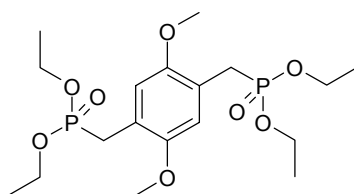
¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl₃) [ppm]: 41.26 (-CH₂), 56.23 (-CH₃), 113.36 (Ar-C), 126.81 (Ar-C), 151.98 (Ar-C_{quartär}).

MS (EI): (berechnet für C₁₀H₁₂Cl₂O₂: 234.0) gefunden: M/z = 233.9 (M), 199 (-Cl).

CHN: (berechnet: C: 51.09, H: 5.14, Cl: 30.16, O: 13.61), erhalten: C: 52.05, H: 5.01.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3018.50 (w) (aryl-CH), 2966.02, 2937.26 (w) (alkyl-CH), 2837.26 (w) (-O-CH₃), 1512.59 (s) (C=C), 1463.07 (s), 1432.08 (s), 1258.77 (w), 1224.47 (s), 1040.92 (s), 912.88 (w), 876.88 (m), 832.59 (w) (C-Cl), 736.53 (s), 679.84 (s) (C-Cl), 609.92 (m).

7.3.2.3 2,5 Bis(diethoxyphosphorylmethylen)-1,4-dimethoxybenzol



8.2 g (35 mmol) 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dimethoxybenzol wurden in 11.6 g (70 mmol) Triethylphosphit bei 160 °C gelöst und 17 h refluxiert. Die Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 14.3 g (93%)

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃) [ppm]: 1.23 (12H, t, -CH₂CH₃), 3.21 (4H, d, -CH₂-), 3.79 (6H, s, -CH₃), 4.01 (8H, -CH₂CH₃), 6.09 (2H, d, Ar-H).

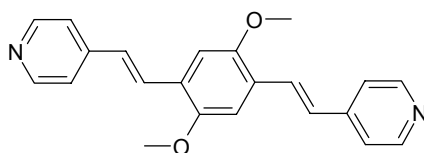
^{13}C -NMR: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 16.01 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25.49 ($-\text{CH}_2-$), 27.34 ($-\text{CH}_2-$), 56.09 ($-\text{OCH}_3$), 61.85 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 113.98 (Ar-C), 119.35 (Ar-C- CH_2P -), 150.95 (Ar-C- OCH_3).

MS (EI): (berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{P}_2$: 438.0) gefunden: $M/z = 437.9$ (M), 301.0, 212.9.

CHN: (berechnet: C: 49.32, H: 7.36, O: 29.20, P: 14.13), erhalten: C: 49.48, H: 7.25, P: 13.95.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3050.03 (w) (aryl C-H), 2985.14, 2903.53 (br, s) (alkyl C-H), 2867.06 (s), 2839.32 (m) ($-\text{O}-\text{CH}_3$), 2737.17 (m), 1520.55 (s) (aryl C=C), 1477.13 (m), 1415.55 (m), 1367.53 (m), 1316.94 (s) ($\text{P}=\text{O}$), 1267.40 (s), 1037.84 (s) ($\text{P}-\text{O}$ -alkyl), 964.86 (s), 880.31 (m), 819.03 (m), 766.46 (m), 699.64 (m), 632.53 (m).

7.3.2.4 2,5-Dimethoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol



Zu einer Lösung aus 3.42 g (30.6 mmol) Kaliumtertiärbutanolat in 300 mL *t*-BuOH wurden 4.4 g (10.0 mmol) 2,5 Bis(diethoxyphosphorylmethylen)-1,4-dimethoxybenzol gegeben und diese auf 60 °C erwärmt. Nach Zugabe von 3.3 g (31.0 mmol) 4-Pyridincarbaldehyd wurde der entstandene Niederschlag nach weiteren 2 h Reaktionszeit filtriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.6 g (45%)

^1H -NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 3.95 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 7.07 (2H, d, $J = 16.6$ Hz), 7.14 (2H, s, Ar-H), 7.41 (4H, d, $\text{Ar}_{\text{pyridyl}}\text{-H}$), 7.68 (2H, d, $J = 16.4$ Hz,), 8.58 (4H, d, $\text{Ar}_{\text{pyridyl}}\text{-H}$).

^1H -NMR: δ_{H} (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) [ppm]: 3.93 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 7.35- 7.41 (2H, dd, H_{olefin} , $J = 16.6$ Hz), 7.14 (2H, s, Ar-H), 7.41 (2H, s, Ar-H), 7.53 – 7.55 (4H, dd, $\text{Ar}_{\text{pyridyl}}\text{-H}$), 7.65 – 7.71 (2H, dd, H_{olefin}), 8.54- 8.56 (4H, dd, $\text{Ar}_{\text{pyridyl}}\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100.6 MHz, DMSO-d_6) [ppm]: 55.62, 110.35, 121.17, 127.36, 127.49, 144.89, 150.48, 151.74.

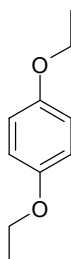
MS (EI): (berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$: 344.4) gefunden: $M/z = 344.0$ (M).

CHN: (berechnet: C: 76.72, H: 5.85, N: 8.13, O: 9.29), erhalten: C: 76.57, H: 5.83, N: 8.18.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3067.21 (w), 3032.73 (w), 2938.95 (w), 2828.67 (w), 1625.30 (m), 1592.13 (s), 1548.10 (m), 1492.28 (m), 1462.63 (m), 1407.22 (s), 1349.71 (w), 1322.00 (s), 1268.22 (m), 1211.44 (s), 1034.23 (s), 954.17 (m), 853.37 (m), 806.22 (m), 643.62 (w), 632.56 (w).

7.3.3 2,5-Diethoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol

7.3.3.1 1,4-Diethoxybenzol (Hydrochinondiethylether)



In einer Lösung aus 32.2 g (804.1 mmol) NaOH in 229 mL Wasser wurden 27.5 g (250 mmol) Hydrochinon bei 40 °C gelöst. Zu dieser wurden 154.20 g (1 mol) Diethylsulfat so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 45 °C anstieg. Es bildete sich dabei ein gelber Feststoff und die Reaktion wurde nach vollständigem Zutropfen weitere 30 min bei 100 °C gerührt. Der Feststoff wurde nach Erkalten filtriert, mit Wasser gewaschen, destilliert und im Vakuum getrocknet.

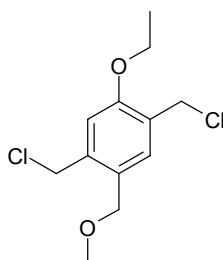
Ausbeute: 29.1 g (70%)

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 1.36-1.42 (6H, t, $-\text{CH}_3$), 3.94-4.02 (4H, q, $-\text{CH}_2-$), 6.83 (4H, s, Ar-H).

MS (CI): (berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ mit 166.22 g/mol) gefunden: $m/z = 166.0$ (MH^+).

CHN: (berechnet: C: 72.26, H: 8.49, O: 19.25), erhalten: C: 72.19, H: 8.45.

7.3.3.2 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-diethoxybenzol



24.9 g (150 mmol) 1,4-Diethoxybenzol wurden in einer Lösung aus 200 mL Dioxan und 22.9 mL HCl (37%) gelöst. Diese wurde mit HCl-Gas gesättigt, mit 11.1 g (368 mmol) Paraformaldehyd versetzt und 4 h bei HCl-Strom und 40 °C gerührt. Die Reaktionslösung noch 20 h bei RT belassen, dann der Feststoff filtriert und solange mit Wasser gewaschen, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Es erfolgte Umkristallisation aus Aceton und Trocknung im Vakuum.

Ausbeute: 20.13 g (51%)

¹H-NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) [ppm]: 1.39-1.44 (6H, t, $-\text{CH}_3$), 4.03-4.09 (4H, q, $-\text{CH}_2-$), 4.64 (4H, s, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 6.92 (2H, s, Ar-H).

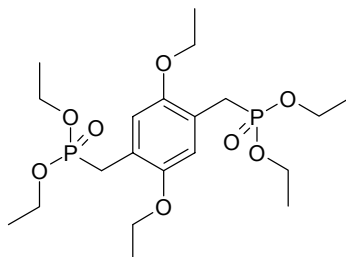
¹³C-NMR: δ_{C} (100.6 MHz, CDCl_3) [ppm]: 14.84, 41.26, 64.69, 114.42, 127.04, 150.35.

MS (EI): (berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$ mit 263.17 g/mol) gefunden: $m/z = 263.0$ (M^+).

CHN: (berechnet: C: 54.77, H: 6.13, Cl: 26.94, O 12.16:), erhalten: C: 54.72, H: 6.11.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3055.80 (w), 2981.67 (s), 2929.89 (m), 2889.48 (m), 1517.14 (s), 1475.05 (m), 1439.79 (m), 1414.16 (s), 1398.75 (s), 1314.47 (m), 1261.06 (s), 1221.45 (s), 1187.55 (m), 1152.91 (m), 1135.01 (m), 1108.04 (m), 1048.83(s), 951.20 (m), 894.68 (m), 876.02 (m), 838.87 (m), 736.93 (m), 698.98 (s), 608.79 (m).

7.3.3.3 2,5 Bis(diethoxyphosphorylmethylen)-1,4-diethoxybenzol



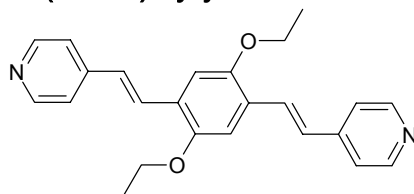
g (35 mmol) 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dieethoxybenzol wurden in g (70 mmol) Triethylphosphit bei 160 °C gelöst und 17h refluxiert. Die Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.34 g (33%)

¹H-NMR: δ_H (400 MHz, CDCl₃) [ppm]: 1.22 (12H, t, -CH₂CH₃), 1.41 (6H, t, -CH₃) 4.05 (4H, t, -CH₂-), , 4.10-4.20 (8H, m, -CH₂CH₃), 7.01 (2H, d, Ar-H).

¹³C-NMR: δ_C (100.6 MHz, CDCl₃) [ppm]: 15.10 (-CH₃), 16.60 (-CH₂CH₃), 62.10, 64.40, 116.56 (Ar-C), 117.11 (Ar-C-CH₂P-), 155.36 (Ar-C-OCH₃).

7.3.3.4 2,5 Diethoxy-1,4-di(4'-aza)styrylbenzol



Zu einer Lösung aus 3.42 g (30.6 mmol) Kaliumtertiärbutanolat in 300 mL *t*-BuOH wurden 4.63 g (10.0 mmol) 2,5 Bis(diethoxyphosphorylmethylen)-1,4-diethoxybenzol gegeben und diese auf 60 °C erwärmt. Nach Zugabe von 3.3 g (31.0 mmol) 4-Pyridincarbaldehyd wurde der entstandene Niederschlag nach weiteren 2 h Reaktionszeit filtriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

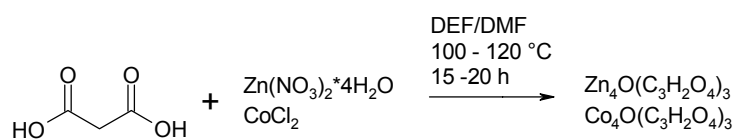
Ausbeute: 3.6 g (25%)

$^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: 1.45 (6H, t, $-\text{CH}_3$), 4.1-4.15 (4H, q, $-\text{CH}_2-$), 6.85 (2H, Ar-H), 7.69 (2H, m, Olefin-H), 7.72 (2H, m, Olefin-H), 7.7-7.9 (4H, m, Ar-H), 8.76-8.92 (4H, m, Pyridyl-Ar-H).

7.4 MOF-Synthesen

7.4.1 MOFs mit aliphatischen Linkern

7.4.1.1 Malonsäure-MOFs



Es wurden 0.104 g (1 mmol) Malonsäure und 0,797 g (3 mmol) Zinknitrattetrahydrat (bzw. 0.39 g (3 mmol) Cobaltchlorid) in je 10 mL DEF oder DMF gelöst, in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt und für 15 bis 20 h bei 100 - 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Beenden der Reaktion erfolgte durch Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.17 g (88%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3$

Ausbeute : 0.31 g (75%) $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3$

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3$ (M = 583.7 g/mol)

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 11.99, 13.05, 19.58, 31.81, 33.18, 33.56, 34.47, 36.02, 36.34, 47.57, 56.62.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3$: C: 18.50, H: 1.03, O: 35.63, Zn: 44.81), erhalten: C: 18.35, H: 1.15.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3435.45 (br, s), 2924.31 (w), 2846.31 (w), 1647.50 (s), 1606.27 (s), 1549.3 (s), 1408.52 (s), 1383.9 (s), 1114.5 (vw), 1012.1 (w), 905.49 (w), 525.88 (m), 467.21 (s).

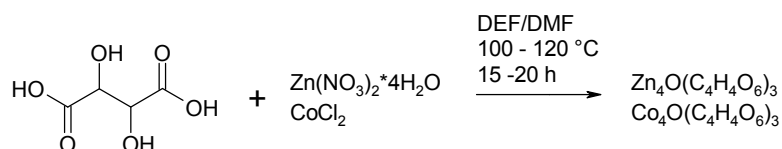
TGA (N_2 -Strom): Masseverlust bei 154.77 °C (- 13.3%), 180.9 °C (- 2.6%), 243.4 °C (- 8.2%), 371.0 °C (- 1.7%), 416.3 (-2.1%).

$\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3$ ($M = 557.9 \text{ g/mol}$)

CHN: (berechnet für $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3$: C: 19.36, H: 1.08, O: 37.28, Co: 42.25 und $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{DEF}$: C: 30.00, H: 3.68, O: 31.58, N: 3.68, Co: 31.02), erhalten: C: 30.18, H: 3.68, N: 3.62.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3433.66 (br., m), 2937.99 (w), 1663.19 (s), 1568.00 (s), 1407.96 (s), 1338.67 (s), 1251.58 (m), 1157.28 (w), 1107.01 (w), 1060.73 (w), 878.82 (w), 785.25 (m), 661.30 (m).

7.4.1.2 Weinsäure-MOFs



Es wurden 0.150 g (1 mmol) Weinsäure und 0.797 g (3 mmol) Zinknitrattetrahydrat (bzw. 0.39 g (3 mmol) Cobaltchlorid) in je 10 mL DEF oder DMF gelöst, in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt und für 15 bis 20 h bei 100 - 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Beenden der Reaktion erfolgte durch Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.89 g (92.5%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$

Ausbeute : 0.54 g (58.9%) $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$ ($M = 721.83 \text{ g/mol}$)

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 9.69, 12.18, 15.23, 15.77, 18.29, 19.23, 20.20, 20.82, 22.27, 24.20, 25.21, 26.43, 26.91, 27.78, 28.96, 29.44, 31.89, 32.75, 33.83, 34.78, 35.44, 36.85, 38.12, 39.15, 40.08, 40.90, 42.17, 43.37, 44.12, 45.27, 46.99, 47.98, 48.79, 49.43, 51.19, 51.89, 54.43, 55.82, 56.35, 57.11, 58.69, 59.36, 62.98, 65.07.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$: C: 19.95, H: 1.66, O: 42.12, Zn: 36.34), erhalten: C: 20.27, H: 1.96.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3425.77 (br., s), 3122.12 (m), 2493.84 (w), 1650.78 (s), 1585.45 (s), 1418.59 (s), 1368.10 (s), 1240.98 (m), 1091.49 (s), 1046.59 (m),

929.46 (w), 887.15 (m), 800.25 (w), 738.09 (m), 641.17 (m), 495.89 (m), 424.27 (w).

TGA (N₂-Strom): Masseverlust bei 204.5 °C (- 9.0%), 273.9 °C - 9.1%), 357.0 °C (- 14.5%), 383.8 °C (- 15.9%), 710.8 °C (- 3.0%).

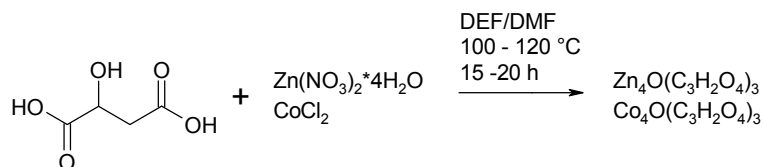
Co₄O(C₄H₄O₆)₃ (M = 695.9 g/mol)

PXRD: (2θ/°): 12.41, 13.25, 15.37, 17.06, 18.04, 18.46, 19.04, 19.58, 20.14, 21.22, 21.95, 22.67, 23.34, 24.18, 24.84, 25.37, 25.96, 27.54, 28.45, 34.53, 35.21, 37.01, 37.98, 39.84, 40.12, 40.78, 42.56, 43.12, 43.79, 44.26, 44.79, 46.64, 47.45, 48.07, 49.55, 51.07, 51.90, 52.60, 54.31, 56.32, 57.69, 58.28, 62.22, 63.15.

CHN: (berechnet für Co₄O(C₄H₄O₆)₃: C: 20.69, H: 1.72, O: 41.38, Co: 33.87), erhalten: C: 20.55, H: 1.74.

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei 361.8 °C (- 34.1), 400.2 °C (- 24.15%), 466.8 °C (- 10.7%).

7.4.1.3 Äpfelsäure-MOFs



Es wurden 0.134 g (1 mmol) Äpfelsäure und 0.797 g (3 mmol) Zinknitrat-tetrahydrat (bzw. 0.39 g (3 mmol) Cobaltchlorid oder 0,698 g (3 mmol) Kupfernitrattetrahydrat) in je 10 mL DEF oder DMF gelöst, in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt und für 15 bis 20 h bei 100 - 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Beenden der Reaktion erfolgte durch Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.77 g (86%) Zn₄O(C₄H₄O₅)₃

Ausbeute : 0.21 g (24%) Co₄O(C₄H₄O₅)₃

Ausbeute : 0.05 g (56%) Cu₄O(C₄H₄O₅)₃

Zn₄O(C₄H₄O₅)₃ (M = 673.3 g/mol)

CHN: (berechnet für Zn₄O(C₄H₄O₆)₃: C: 21.37, H: 1.78, O: 37.99, Zn: 38.12),
erhalten: C: 21.17, H: 1.77.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3435.59 (br., s), 2932.11 (w), 1661.11 (s), 1625.61 (s),
1383.81 (s), 1251.75 (w), 1199.15 (w), 1100.16 (m), 979.14 (w), 895.25 (w),
833.38 (w), 694.98 (m), 547.03 (m), 419.30 (w).

TGA (N₂-Strom): Masseverlust bei 145.6 °C (- 7.6%), 192.0 °C (- 9,8%), 259.3
°C (- 4.7%), 320.7 °C (- 9,0%), 417.0 °C (-11.5%), 680.7 °C (- 3,7%).

Co₄O(C₄H₄O₅)₃ (M = 647.9 g/mol)

CHN: (berechnet für Co₄O(C₄H₄O₆)₃: C: 22.22, H: 1.85, O: 39.51, Co: 36.38
und Co₄O(C₄H₄O₆)₃*DEF: C: 27.20, H: 3.07; N: 1.86), erhalten: C: 27.17, H:
3.17, N: 2.39.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3416.40 (br., w), 2933.10 (w), 1653.63 (s), 1586.18 (s),
1397.18 (s), 1389.91 (s), 1249.66 (m), 1253.92 (m), 1201.25 (w), 1092.81 (m),
1055.84 (w), 898.74 (w), 843.37 (w), 688.37 (m), 613.72 (w), 559.03 (w).

TGA (N₂-Strom): Masseverlust bei 156.52 °C (- 8.2%), 237.8 °C (- 6.5%),
376.2 °C (- 35.0%), 566.2 °C (- 7,5%), 547.3 °C (- 8.9%).

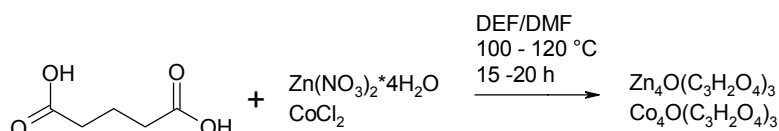
Cu₄O(C₄H₄O₅)₃ (M = 666.5 g/mol)

CHN: (berechnet für Co₄O(C₄H₄O₆)₃: C: 21.61, H: 1.80, O: 38.41, Cu: 38.14),
erhalten: C: 14.93, H: 1.77, N: 2.80.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3426.26 (br., w), 1626.71 (s), 1388.47 (s), 1362.48 (s),
1318.53 (s), 1100.29 (m), 978.97 (w), 894.01 (w), 821.09 (m), 717.21 (w),
614.51 (m), 498.34 (m).

TGA (N₂-Strom): Masseverlust bei 225.5 °C (- 13.1%), 239.3 °C (- 11.3%),
287.5 °C (- 8.4%), 380.1 °C (- 4.5%), 451.7 °C (- 1.3%).

7.4.1.4 Glutarsäure-MOF



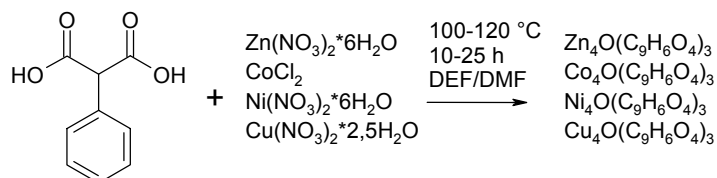
Es wurden 0.132 g (1 mmol) Glutarsäure und 0.797 g (3 mmol) Zinknitrattetrahydrat (bzw. 0.39 g (3 mmol) Cobaltchlorid) in je 10 mL DEF oder DMF gelöst, in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt und für 15 bis 20 h bei 100 - 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Beenden der Reaktion erfolgte durch Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

$\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_3$ (M = 642.1 g/mol)

CHN: (berechnet für $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3$: C: 28.03, H: 2.80, O: 32.39, Co: 36.71), erhalten: C: 29.03, H: 2.98.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3421.11 (br., w), 2933.22 (w), 1659.57 (s), 1587.51 (s), 1388.22 (s), 1345.99 (s), 1103.00 (w), 1059.06 (w), 787.02 (m), 665.39 (m), 615.19 (w).

7.4.1.5 Phenylmalonsäure-Zink/Cobalt/Kupfer/Nickel-MOFs



Es wurden 0.180 g (1 mmol) Phenylmalonsäure und 0.797 g (3 mmol) Zinknitrattetrahydrat (bzw. 0.39 g (3 mmol) Cobaltchlorid, 0,698 g (3 mmol) Kupfernitrattetrahydrat oder 0.872 g (3 mmol) Nickelnitrathexahydrat) in je 10 mL DEF oder DMF gelöst, in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt und für 15 bis 20 h bei 100 - 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Beenden der Reaktion erfolgte durch Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.40 g (65%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$

Ausbeute: 0.34 g (58%) $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$

Ausbeute: 0.39 g (64%) $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$

Ausbeute: 0.42 g (72%) $\text{Ni}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$ ($M = 812.04 \text{ g/mol}$)

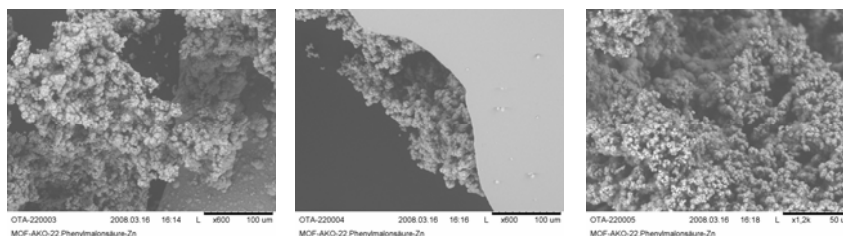
PXRD: ($2\theta/^\circ$): 11.47, 12.95, 18.95, 19.55, 21.58, 23.78, 24.38, 25.32, 27.65, 28.25, 30.72, 31.23, 31.64, 32.69, 33.10, 33.58, 34.64, 35.49, 36.28, 36.94, 38.57, 42.02, 47.43, 57.43, 57.18, 58.49, 59.54, 64.17, 68.65.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$: C: 39.90, H: 2.22, O: 25.61, Zn: 32.21), erhalten: C: 39.12, H: 2.18.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3403.99 (br., w), 2112.93 (w), 1605.88 (s), 1500.03 (s), 1382.59 (s), 1042.60 (m), 946.69 (m), 831.37 (s), 765.92 (w), 736.17 (w), 690.29 (m), 472.09 (m).

TGA (N_2 -Strom): Masseverlust bei 170.6 °C, (- 21.2%), 245.8 °C (- 5.2%), 398.6 °C, (- 1.3%)

REM:



$\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$ ($M = 784.04 \text{ g/mol}$)

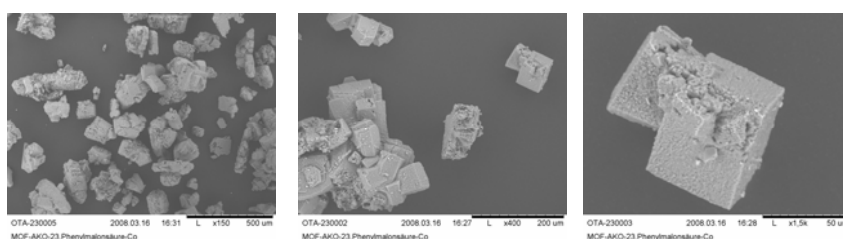
PXRD: ($2\theta/^\circ$): 9.82, 11.62, 12.59, 18.14, 19.47, 20.68, 22.96, 24.19, 24.85, 26.31, 26.89, 28.39, 29.26, 31.78, 32.63, 33.93, 34.75, 36.68, 39.14, 39.61, 40.20, 41.31, 42.27, 43.29, 44.08, 47.19, 47.98, 48.70, 49.49, 50.45, 51.34, 53.94, 54.60, 55.16, 55.71, 56.31, 57.31, 59.44, 60.40, 67.01, 67.53, 68.2869.27.

CHN: (berechnet für $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$: C: 41.32, H: 2.29, O: 26.53, Co: 29.79), erhalten: C: 21.20, H: 2.39, N: 1.27.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3435.59 (w), 2984.44 (w), 2926.08 (w), 2886.87 (w), 2767.47 (vw), 2661.97 (vw), 1646.22 (s), 1582.85 (s), 1401.85 (m), 1328.29 (s), 1111.64 (s), 787.50 (m), 645.69.

TGA (N_2 -Strom): Masseverlust bei 303.76 °C (- 57.2%), 367.1 °C (- 1.2%).

REM:



$\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$ ($M = 804.68 \text{ g/mol}$)

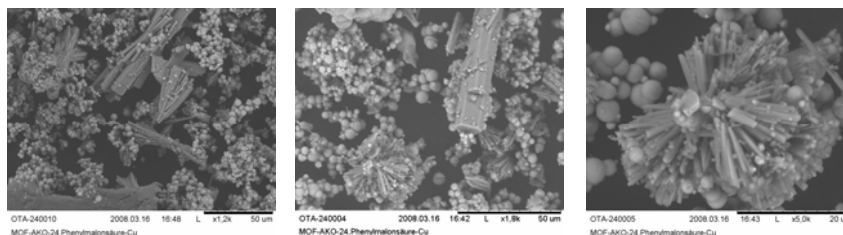
PXRD: 12.98, 25.81, 29.74, 36.60, 42.36, 61.59.

CHN: (berechnet für $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$: C: 40.26, H: 2.24, O: 25.85, Cu: 31.59),
erhalten: C:, H:

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3424.74 (br., m), 1643.29 (s), 1420.30 (s), 1321.53 (s),
1045.31 (m), 893.11 (w), 814.68 (w), 606.19 (s), 508.51 (m), 431.29 (w).

TGA (N_2 -Strom): Masseverlust bei 175.9 °C (- 0.6%), 244.0 °C (- 6.1%),
327.2 °C (- 1.4%), 352.2 °C (- 0.9%), 392.7 °C (- 3.1), 823.0 °C (1.2%).

REM:



$\text{Ni}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$ (mit $M = 785.28 \text{ g/mol}$)

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 12.85, 25.71, 33.61, 35.58, 36.00, 36.89, 43.05, 59.58, 60.58,
61.78.

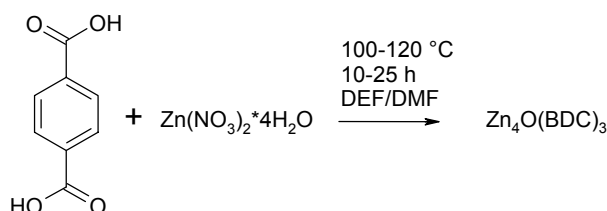
CHN: (berechnet für $\text{Ni}_4\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4)_3$: C: 41.26, H: 2.29, O: 26.49, Ni: 29.90),
erhalten: C:, H:

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3637.12 (br.,s), 2872.18 (w), 1650.60 (s), 1504.60 (m),
1386.80 (w), 1298.69 (s), 992.14 (m), 663.90 (s), 482.02 (m).

TGA (N_2 -Strom): Masseverlust bei 288.1 °C (- 31.4%).

7.4.2 Terephthalsäure-MOFs und Terephthalsäurederivat-MOFs

7.4.2.1 MOF-5



Sowohl die 1.66 g (10 mmol) Terephthalsäure, als auch die 7.97 g (30 mmol) Zinknitrattetrahydrat (oder alternativ Zinknitrathexahydrat) wurden in je 75 mL DMF gelöst und in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt. Dieses

wurde für 20 h bei 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte Filtration und Waschen des Produktes mit DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Zielverbindung konnte ebenso mittels Synthesemikrowelle und bei RT dargestellt werden. Weiterhin wurde eine Modifizierung der Aufarbeitung vorgenommen, um Nebenfällungen von Zinkoxiden und anderen Zersetzungsprodukten zu vermeiden. Hierzu wurden die MOF-Kristallite sofort nach Beenden der Reaktion heiß filtriert und mit frischem Lösungsmittel versetzt. Diese Prozedur erfolgte dreimal.

Ausbeute: 4.90 g (85%)

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 11.5, 13.7, 14.5, 15.4, 17.9, 19.6, 20.2, 22.6, 25.7, 26.4, 27.9, 29.3, 30.3, 31.5, 33.5, 34.6, 36.3, 38.4, 40.3, 41.2, 42.0, 42.9, 43.6, 45.3.

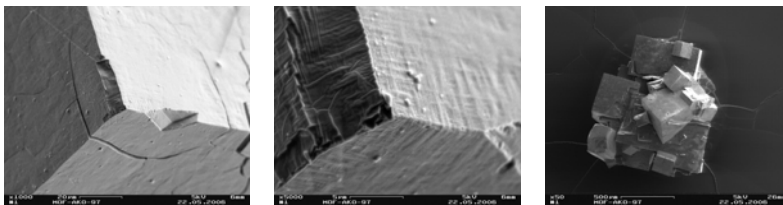
CNH: (berechnet für as synthesized, C: 44.21, H: 5.02, N: 7.64, Zn: 17.82), erhalten: C: 44.77, H: 5.54, N: 5.87.

CHN: (berechnet für $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$: C: 37.45, H: 1.57, O: 26.92, Zn: 33.8), erhalten: C: 37.14, H: 1.61.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3031.02, 2935.28 (w, Ar-H), 1663.36, 1595.99 (s) (ν_{as} COO), 1345.11 (s) (ν_{sym} COO), 1095.98 (w), 1026.52 (m), 897.95 (w), 801.19 (m).

TGA (N₂-Strom): Masseverlust bei 171.80 °C (-26.6%), 266.0 °C (-9,9%), 480.8 °C (-28.7%).

REM:

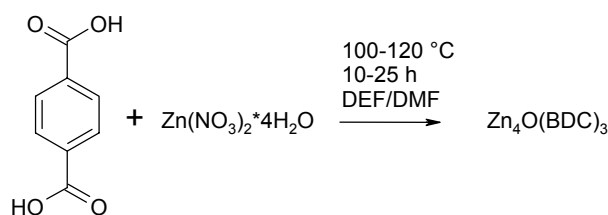


BET: 2320 m²/g.

Lichtmikroskopie:



7.4.2.2 Interpenetrierter MOF-5



Sowohl die 0.665 g (4 mmol) Terephthalsäure, als auch die 3.14 g (12 mmol) Zinknitrattetrahydrat (oder alternativ Zinknitrathexahydrat) wurden in je 10 mL DMF gelöst und in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt. Dieses wurde für 24 h bei 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte Filtration und Waschen des Produktes mit DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Zielverbindung konnte ebenso mittels Synthesemikrowelle und bei RT dargestellt werden. Weiterhin wurde eine

Ausbeute: 0.96 g (93%)

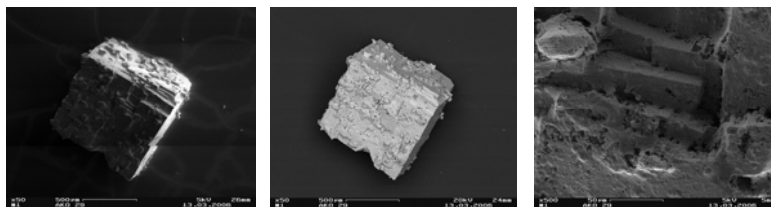
PXRD: ($2\theta/^\circ$): 10.03, 14.02, 21.98, 25.16, 30.15, 32.34, 34.99, 38.99, 38.35, 41.55, 42.94, 44.45, 45.75, 47.31, 53.69, 60.08, 68.27.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$): C: 37.23, H: 1.55, O: 26.92, Zn: 33.8), erhalten: C: 34.71, H: 1.98.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: . 1589.62 (s), 1505.18 (m), 1458.274 (m), 1440.17 (m), 1366.13 (s), 1093.99 (m), 1025.17 (m), 895.31 (w), 801.10 (m) 749.59 (m), 605.54 (w), 507.18 (w), 441.01 (w).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei : 168.3 °C (- 22.8%), 206.9 °C (- 2,6%), 290.4 °C (- 22.5%), 472.3 °C (- 13.0).

REM:

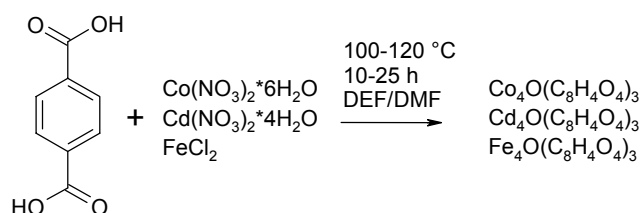


BET: 469 m²/g.

Lichtmikroskopie:



7.4.2.3 Terephthalsäure-Cobalt/Cadmium/Eisen-MOFs



Sowohl 0.166 g (1 mmol) Terephthalsäure, als auch 0.873 g (3 mmol) Cobaltnitrat hexahydrat (oder alternativ Cobalt(II)chlorid), 0.924 g (3 mmol) Cadmiumnitrat hexahydrat und 0.38 g (3 mmol) Eisen(II)chlorid wurden in je 10 mL DMF gelöst und in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt. Dieses wurde für 20 h bei 100 - 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach 10 bis 25 h erfolgte Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.45 g (60.4 %) $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$

Ausbeute: 9.30 g (75%) $\text{Fe}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{DEF}$

Ausbeute: 0.27 g (37%) $\text{Cd}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$

Ausbeute: 0.14 g (24%) $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$

$\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$ (M = 745.53 g/mol)

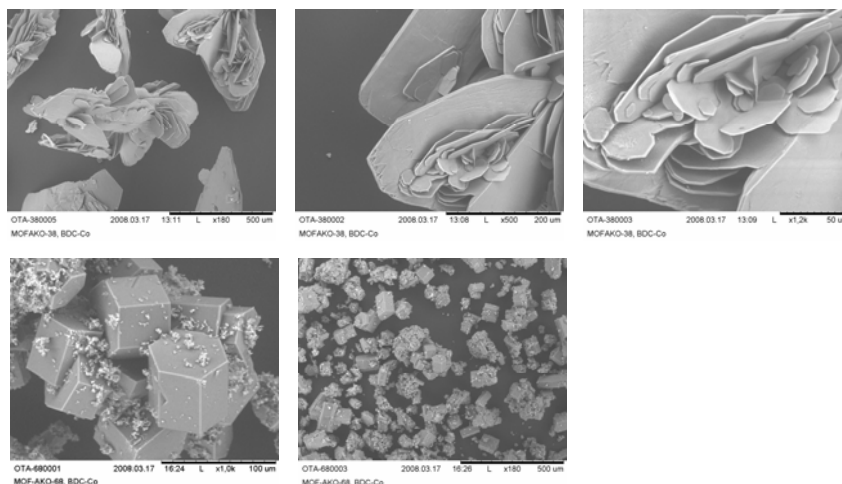
PXRD ($2\theta/^\circ$): 11.6, 13.7, 14.5, 15.5, 17.4, 19.6, 20.1, 22.2, 24.1, 26.4, 27.9, 29.4, 30.2, 31.5, 33.5, 34.6, 36.3, 38.8, 40.3, 41.9, 42.9, 43.6, 45.2.

CHN: (berechnet für $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$: C: 38.72, H: 1.61, O: 27.89, Co: 31.69), erhalten: C: 38.74, H: 1.59.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3052.79 (w), 2932.39 (s), 1649.94 (s), 1616.95 (s), 1556.16 (s), ($\nu_{\text{as}} \text{COO}$), 1500.68 (s) ($\nu_{\text{as}} \text{COO}$), 1373.85 (s) ($\nu_{\text{sym}} \text{COO}$), 1254.48 (m), 1147.19 (w), 1108.51 (m), 1015.61 (w), 884.84 (w), 818.09 (m), 747.77 (m), 673.09 (w), 528.45 (m).

TGA (N_2 -Strom): Masseverlust bei: 150.24 °C (- 10.9%), 256.3 °C (- 14.7%), 501.2 °C (- 36.3%), 542.9 °C (- 5.8%), 558.2 °C (- 6.9%).

REM:



$\text{Fe}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{DEF}$ ($M = 1034.8 \text{ g/mol}$)

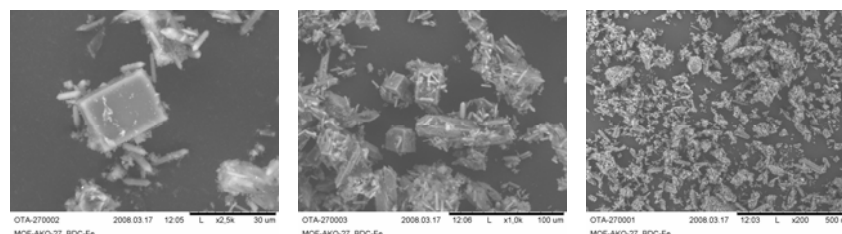
PXRD ($2\theta/^\circ$): 7.67, 9.04, 9.94, 11.49, 12.46, 13.26, 15.38, 16.60, 17.38, 18.22, 18.93, 19.93, 20.87, 22.55, 23.05, 25.18, 27.58, 28.29, 31.58, 32.44, 34.24, 35.91, 40.97, 43.65.

CHN: (berechnet für $\text{Fe}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$): C: 45.22, H: 4.35, O: 24.74, Fe: 21.59, N: 4.06), erhalten: C: 45.67, H: 4.45, N: 4.46.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 2977.83 (w), 2938.81 (w), 1670.91 (s), 1605.31 (s), 1505.06 (m), 1434.75 (s), 1391.63 (s), 1265.06 (m), 1213.59(m), 1158.13 (w), 1107.68 (m), 1017.68 (m), 945.13 (w), 887.13 (w), 823.80 (m), 747.39 (s), 617.56 (w), 550.08 (m).

TGA (N_2 -Strom): Masseverlust bei : 190.9 $^\circ\text{C}$ (- 37.4%), 331.7 $^\circ\text{C}$ (- 4.8%), 398.3 $^\circ\text{C}$ (- 3.7%), 467.3 $^\circ\text{C}$ (- 9.8%), 501.2 $^\circ\text{C}$ (- 9.2%), 632.9 $^\circ\text{C}$ (- 7.1%).

REM:



$\text{Cd}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$ ($M = 959.4 \text{ g/mol}$)

CHN: (berechnet für $\text{Cd}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$): C: 30.07, H: 1.25, O: 21.72, Cd: 46.95), erhalten: C: 29.23, H: 1.21.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3055.17 (w), 2976.02 (w), 2896.70 (w), 1646.73 (s), 1567.62 (s) ($\nu_{\text{as}} \text{COO}$), 1506.28 (s) ($\nu_{\text{as}} \text{COO}$), 1441.92 (s), 1392.57 (s) ($\nu_{\text{sym}} \text{COO}$),

1211.74 (m), 1152.09 (w), 1122.73 (m), 1017.36 (w), 9.44.08 (w), 887.55 (w), 868.93 (m), 784.81 (m), 655.46 (m).

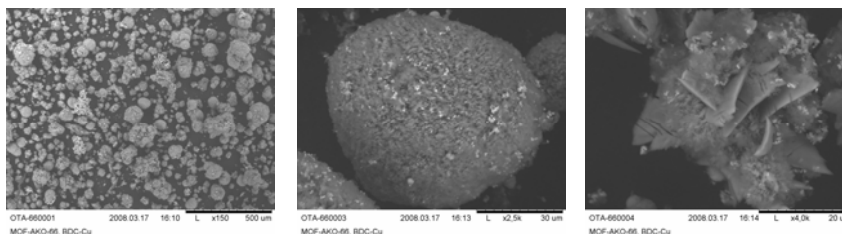
$\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$ ($M = 762.2 \text{ g/mol}$)

CHN: (berechnet für $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$: C: 37.78, H: 1.57, O: 27.29, Cu: 33.35), erhalten: C: 37.21, H: 1.51.

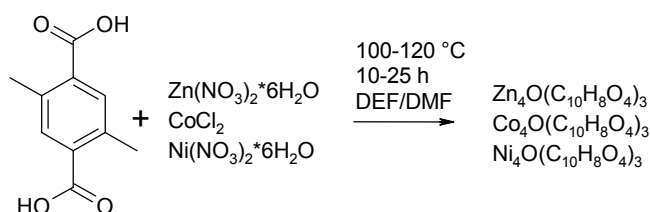
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3429.10 (w), 2978.22 (w), 1976.85 (w), 1657.05 (m), 1628.07 (s), 1507.07 (m), 1387.66 (s), 1015.51 (w), 825,52 (m), 751.20 (m), 570.10 (m).

TGA (N_2 -Strom): Massenverlust bei :143.8 °C (- 48.5%), 420.22 °C (- 23.3%).

REM:



7.4.2.4 2,5-Dimethylterephthalsäure-Zink-MOF



Eine Lösung aus 0.194 g (1 mmol) 2,5-Dimethylterephthalsäure in 10 mL DEF/DMF wurde mit 0.797 g (3 mmol) Zinknitrat tetrahydrat (oder alternativ Zinknitrat hexahydrat), 0.872 g (3 mmol) Nickelnitrat hexahydrat oder 0.39 g (3 mmol) Cobaltchlorid, ebenfalls in je 10 mL DMF gelöst, vermischt, in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt und für 20 h bei 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte Filtration und Waschen des Produktes mit DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.025 g (8.8%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3$

Ausbeute: 0.075 g (27.2%) $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3$

Ausbeute: 0.07 g (25.4%) $\text{Ni}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3$

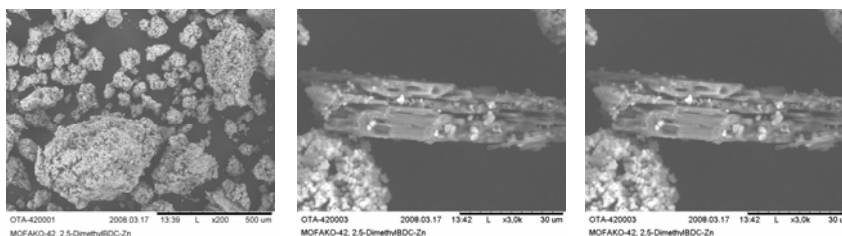
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3$ ($M = 854.13 \text{ g/mol}$)

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 4.74, 7.18, 9.38, 10.08, 11.98, 12.70, 13.84, 16.12, 17.00 18.16, 18.76, 19.62, 19.96, 20.82, 21.88, 22.94, 23.42, 23.94, 24.52, 25.40, 26.68, 27.88, 32.92, 33.28, 34.90, 35.80, 39.84, 40.74, 42.48, 43.18, 43.58, 58.62, 59.62.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3$: C: 42.15, H: 2.81, O: 24.35, Zn: 30.62), erhalten: C: 41.98, H: 2.75.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3436.64 (br., w), 2964.28 (m), 2930.30 (m), 1656.01 (s), 1597.65 (s), 1496.11 (w), 1405.19 (s), 1345.50 (m), 1279.85 (m), 1187.65 (m), 1146.81 (w), 1105.76 (m), 1060.41 (w), 1035.65 (w), 918.84 (m), 874.08 (m), 796.16 (s), 760.40 (m), 688.27 (w), 536.75 (s), 505.07 (m), 467.09 (m).

REM:

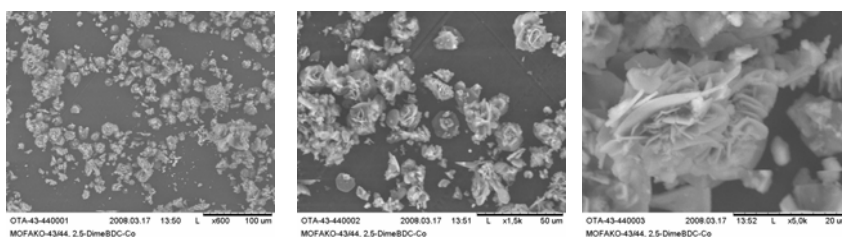


$\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3$ ($M = 828.11 \text{ g/mol}$)

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 6.84, 6.54, 9.10, 9.92, 10.45, 11.20, 11.68, 12.14, 12.76, 13.32, 13.90, 14.44, 14.72, 15.62, 16.20, 16.46, 17.02, 17.42, 18.30, 19.28, 20.62, 21.00, 22.48, 22.56, 23.26, 24.20, 25.06, 25.80, 29.42, 30.46, 31.90, 32.36, 33.04, 35.84, 36.42, 36.88, 39.66, 40.28, 40.70, 41.54, 45.80, 50.98.

CHN: (berechnet für $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3$: C: 43.47, H: 2.90, O: 25.12, Co: 28.47), erhalten: C: 42.26, H: 2.99.

REM:



$\text{Ni}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3$ ($M = 827.19 \text{ g/mol}$)

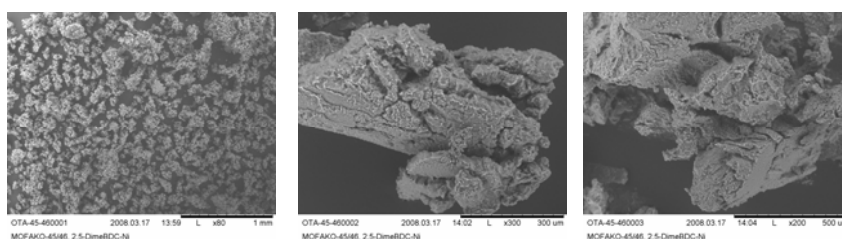
PXRD: ($2\theta/^\circ$): 5.02, 6.78, 7.56, 8.88, 8.92, 11.92, 16.24, 17.02, 16.24, 17.02, 18.26, 19.08, 19.16, 20.12, 20.30, 20.94, 21.38, 21.58, 22.28, 22.68, 23.26, 23.84, 24.60, 25.43, 25.54, 26.02, 26.60, 27.34, 28.44, 29.00, 29.44, 30.64,

31.24, 31.76, 32.76, 33.18, 34.60, 34.66, 35.54, 36.98, 38.48, 39.88, 40.62, 41.68, 42.38, 47.56, 48.38, 49.14, 51.06, 51.58, 52.00, 54.30, 54.86, 57.60, 58.08.

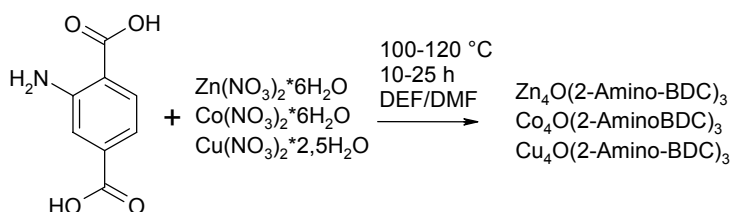
CHN: (berechnet für $\text{Ni}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3$: C: 43.52, H: 2.90, O: 25.12, Ni: 28.39), erhalten: C: 49.87, H: 8.85, N: 11.06.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: . 3432.24 (m), 2927.76 (m), 1662.10 (s), 1626.62 (s), 1496.88 (w), 1384.51 (s), 1349.09 (s), 1254.51, (w), 1189.27 (w), 1148.98 (w), 1106.84 (w), 1062.35 (w), 914.88 (w), 847.57 (w), 799.58 (m), 759.89 (w), 658.56 (m), 660.29 (w), 533.57 (w), 415.98 (w).

REM:



7.4.2.5 2-Aminoterephthalsäure-Zink/Cobalt/Kupfer-MOFs



Es wurde je eine Lösung von 0.166 g (1 mmol) Terephthalsäure, in 10 mL DMF/DEF mit 0.892 g (3 mmol) Zinknitratsexahydrat in 10 mL DMF/DEF, 0.873 g (3 mmol) Cobaltnitratsexahydrat in 10 mL DMF/DEF und 0,697 g (3 mmol) Kupfernitrattpentahemihydrat in 10 mL DMF/DEF vereint und in druckstabile Glasrohre (ACE Glass) gefüllt. Diese wurden für 10 bis 25 h bei 100 - 120 °C in einem Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Beenden der Reaktion erfolgte Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.52 g (85%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3$

Ausbeute: 0.11 g (19%) $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3$

Ausbeute: 0.29 g (47.9%) $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3$

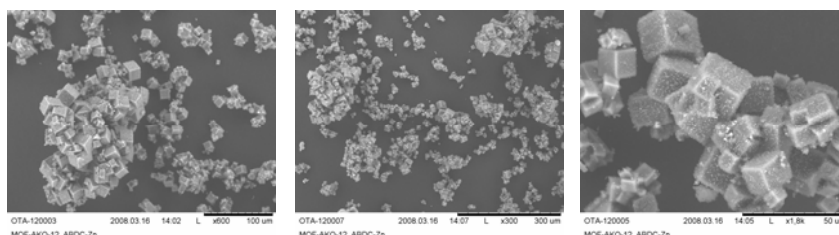
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3$ (M = 815.01 g/mol)

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3$: C: 35.34, H: 1.84, N: 5.15, O: 25.5, Zn: 32.09), erhalten: C: 32.87, H: 1.94, N: 5.37.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 2930.08 (w), 1673.38 (s), 1575.10 (s), 1494.23 (m), 1437.92 (w), 1385.81 (m), 1254.38 (m), 1149.88 (vw), 1094.58 (m), 961.57 (w), 896.03 (w), 829.36 (m), 769.91 (m), 661.69 (w), 562.36 (w).

TGA (N_2 -Strom): Masseverlust bei: 108.1 °C (- 20.8%), 180.6 °C (- 4.9%), 385.1 °C (-6.4%), 481.3 °C (- 11.7%), 669.8 °C (- 4.9%).

REM:



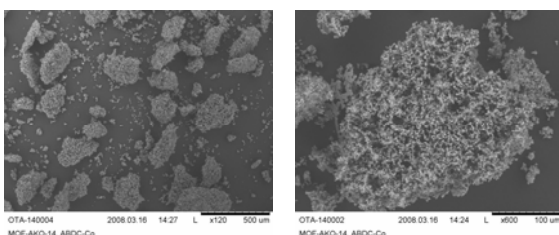
$\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3$ (M = 789.17 g/mol)

CHN: (berechnet für $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3$: C: 36.49, H: 1.90, N: 5.32, O: 26.36, Co: 29.87), erhalten: C: 37.14, H: 2.01, N: 5.46.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 2931.29 (w), 1659.48 (s), 1574.41 (s), 1380.02 (s), 1254.07 (m), 1105.01 (m), 772.47 (m), 681.82 (w), 576.72 (w).

TGA (N_2 -Strom): Masseverlust bei: 138.5 °C (- 18.8%), 454.2 °C (-29.0%), 568.01 °C (- 5.3%), 609.8 °C (- 7.1%), 681.6 °C (- 7.3%).

REM:



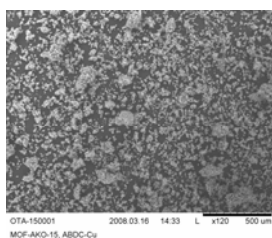
$\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3$ (M = 807.99 g/mol)

CHN: (berechnet für $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3$: C: 35.64, H: 1.68, N: 2.08, O: 25.74, Cu: 31.46), erhalten: C: 35.32, H: 2.05, N: 2.12.

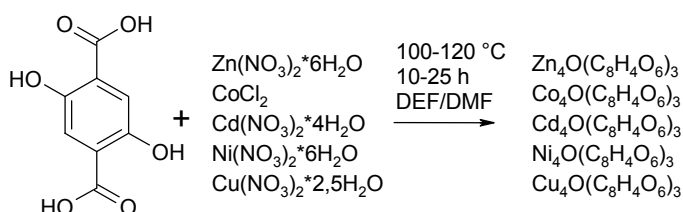
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 2973.99 (w), 1570.83 (s), 1505.25 (m), 1394.46 (s), 1089.34 (w), 1022.21 (w), 877.91 (m), 831.47 (w), 734.05 (m), 576.72 (w), 465.18 (w).

TGA (N₂-Strom): Masseverlust bei: 292.7 °C (- 16.9%), 383.9 °C (- 31.1%), 782.4 °C (- 4.5%).

REM:



7.4.2.6 2,5-DihydroxyterephthalsäureZink/Cobalt/Cadmium/ Nickel/Kupfer-MOFs



Es wurden je eine Lösung von 0.198 g (1 mmol) 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, in 10 mL DMF/DEF mit 0.892 g (3 mmol) Zinknitrat hexahydrat in 10 mL DMF/DEF, 0.390 g (3 mmol) Cobaltchlorid in 10 mL DMF/DEF und 0.872 g (3 mmol) Nickelnitrat hexahydrat in 10 mL DMF/DEF vereint und in druckstabile Glasrohre (ACE Glass) gefüllt. Diese wurden für 10 bis 25 h bei 100 - 120 °C in einem Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Beenden der Reaktion erfolgte Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.33 g (49%) Zn₄O(C₈H₄O₆)₃

Ausbeute: 0.15 g (50%) Co₄O(C₈H₄O₆)₃

Ausbeute: 0.25 g (89%) Ni₄O(C₈H₄O₆)₃

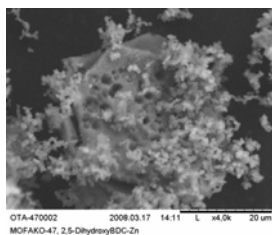
Zn₄O(C₈H₄O₆)₃ (M = 865.56 g/mol)

CHN: (berechnet für Zn₄O(C₈H₄O₆)₃: C: 33.27, H: 1.39, O: 24.03, Zn: 30.22), erhalten: C: 32.07, H: 1.98.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 2973.99 (w), 1570.83 (s), 1505.25 (m), 1394.46 (s), 1089.34 (w), 1022.21 (w), 877.91 (m), 831.47 (w), 734.05 (m), 576.72 (w), 465.18 (w).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 292.7 °C (- 16.9%), 383.9 °C (- 31.1%), 782.4 °C (- 4.5%).

REM:



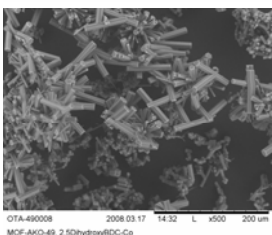
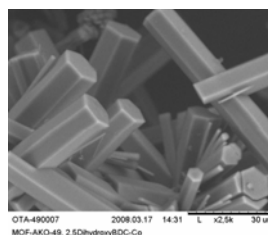
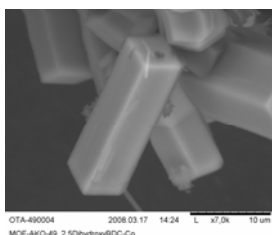
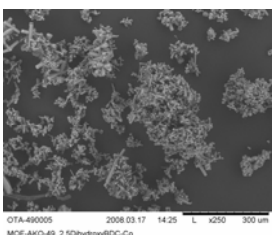
Co₄O(C₈H₄O₆)₃ (M = 840.11 g/mol)

CHN: (berechnet für Co₄O(C₈H₄O₄)₃: C:34.28, H: 1.43, O: 36.19, Co: 28.06),
erhalten: C: 35.69, H: 3.75, N: 6.02.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 344.95 (w), 2925.45 (w), 1654.56 (s), 1555.55 (s), 1448.83 (m), 1412.67 (s), 1236.49 (m), 1197.93 (s), 1100.67 (m), 1058.62 (w), 909.52 (w), 880.14 (m), 812.12 (s), 673.34 (m), 636.85 (w), 579.09 (m), 480.27 (m).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 318.9 °C (-32.5%), 514.5 °C (-21.4%), 556.9 °C (- 16.1%).

REM:



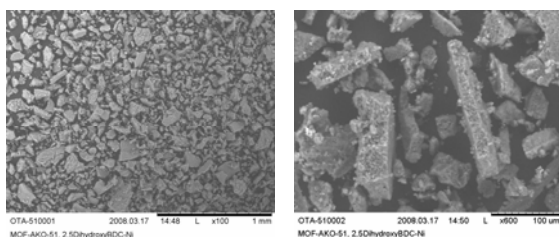
Ni₄O(C₈H₄O₆)₃ (M = 839.19 g/mol)

CHN: (berechnet für Ni₄O(C₈H₄O₄)₃: C: 28.59, H: 1.43, O: 36.23, Ni: 27.98),
erhalten: C: 27.03, H: 1.50.

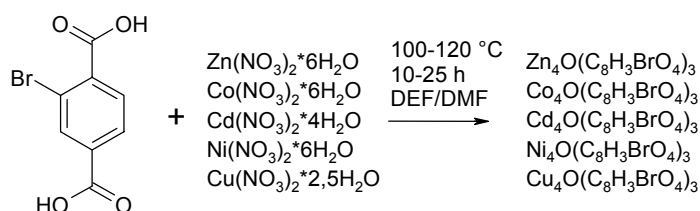
IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3426.27 (br., m), 2935.54 (w), 2167.72 (vw), 1654.96 (s), 1567.64 (s), 1496.21 (m), 1436.69 (m), 1386.10 (s), 1253.03 (w), 1112.16 (m), 1038.06 (w), 803.10 (w), 685.84 (w), 576.55 (w).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 66.2 °C (- 6.4%), 263.3 °C (- 30.9%), 331.3 °C (-12.2%), 400.2 °C (- 21.59).

REM:

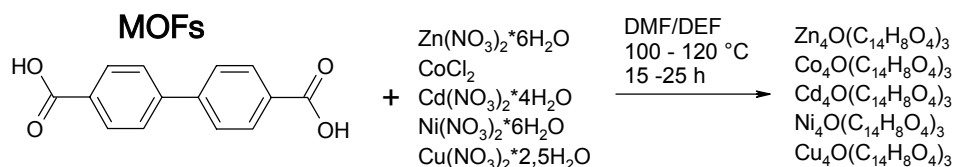


7.4.2.7 2-Bromoterephthalsäure-Zink/Cobalt/Cadmium/Nickel/Kupfer-MOFs



Es wurden je eine Lösung von 0.245 g (1 mmol) 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, in 10 mL DMF/DEF mit 0.892 g (3 mmol) Zinknitrat-hexahydrat in 10 mL DMF/DEF, 0.873 g (3 mmol) Cobaltnitrat-hexahydrat in 10 mL DMF/DEF, 0.697 g (3 mmol) Cadmiumnitrat-tetrahydrat in 10 mL DMF/DEF, 0.872 g (3 mmol) Nickelnitrat-hexahydrat in 10 mL DMF/DEF und 0.697 g (3 mmol) Kupfernitrattetrahydrat in 10 mL DMF/DEF vereint und in druckstabile Glasrohre (ACE Glass) gefüllt. Diese wurden für 10 bis 25 h bei 100 - 120 °C in einem Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Beenden der Reaktion erfolgte Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

7.4.2.8 Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure(BPDC)-Zink/Cobalt/Kupfer/Nickel-MOFs



Es wurden 0.242 g (1 mmol) Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure und 0.892 g (3 mmol) Zinknitrathexahydrat (bzw. 0.39 g (3 mmol) Cobaltchlorid) in je 10 mL DEF oder DMF gelöst, in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt und für 15 bis 20 h bei 100 - 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Beenden der Reaktion erfolgte durch Filtration der heißen Lösung und Waschen des Produktes mit DEF/DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.50 g (66.8%) $Zn_4O(C_{14}H_8O_4)_3$

Ausbeute: 0.19 g (26.1%) $Co_4O(C_{14}H_8O_4)_3$

Ausbeute: 0.29 g (39.0%) $Cu_4O(C_{14}H_8O_4)_3$

Ausbeute: 0.65 g (89.2%) $Ni_4O(C_{14}H_8O_4)_3$

$Zn_4O(C_{14}H_8O_4)_3$ (M = 998.3 g/mol)

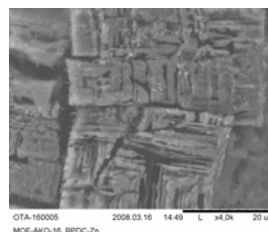
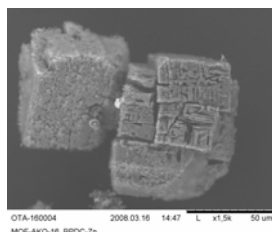
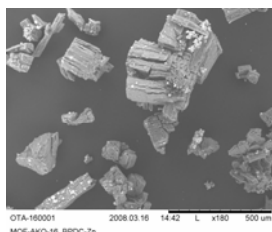
PXRD: ($2\theta/^\circ$): 5.62, 6.26, 7.74, 11.29, 11.82, 12.45, 13.15, 14.22, 15.42, 16.93, 17.65, 18.61, 19.90, 20.44, 22.38, 23.16, 23.60, 24.87, 25.79, 28.63, 29.45, 30.80, 31.36, 31.86, 32.82, 33.88, 34.61, 36.31, 37.25, 40.87, 42.62, 44.78, 47.45, 56.60, 62.68, 63.33.

CHN: (berechnet für $Zn_4O(C_{14}H_8O_4)_3$): C: 50.49, H: 2.40, O: 20.34, Zn: 26.20), erhalten: C: 44.48, H: 4.60, N: 5.97.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 2934.51 (w), 1675.70 (s), 1608.02 (s), 1547.38 (m), 1498.38 (m), 1392.06 (s), 12.54.12 (m), 1177.16 (m), 1091.34 (s), 1005.23 (s), 840 (m), 773.47 (s), 704.92 (m), 682.35 (m), 545.20 (w), 453.82 (m).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 288.0 °C (- 15.3 %), 310.9 °C (-12.9%), 386.9 °C (- 33.7%), 508.6 °C (- 11.7%), 533.5 °C (-4.4%).

REM:



Co₄O(C₁₄H₈O₄)₃ (M = 972.4 g/mol)

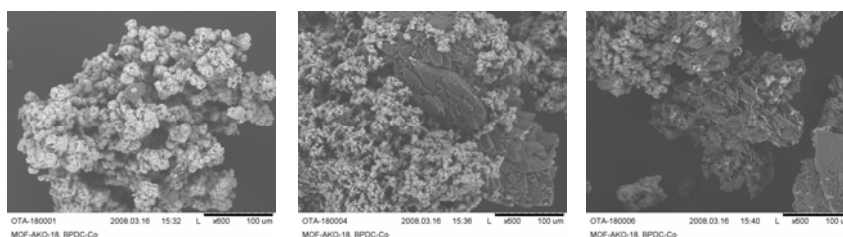
PXRD: (2θ/°): 9.75, 10.87, 11.36, 13.06, 14.09, 16.47, 17.06, 17.85, 18.67, 19.50, 20.18, 21.47, 22.70, 24.61, 25.35, 26.90, 29.34, 30.63, 34.41, 35.68, 39.77, 40.20, 40.59, 41.51, 44.14, 49.42.

CHN: (berechnet für Co₄O(C₁₄H₈O₄)₃: C: 51.83, H: 2.67, O: 21.30, Co: 24.02 und Co₄O(C₁₄H₈O₄)₃*DEF*6H₂O: C: 47.74, H: 3.97, N: 1.18), erhalten: C: 47.92, H: 3.52, N: 0,99.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 2934.51 (w), 1675.70 (s), 1608.02 (s), 1547.38 (m), 1498.38 (m), 1392.06 (s), 12.54.12 (m), 1177.16 (m), 1091.34 (s), 1005.23 (s), 840 (m), 773.47 (s), 704.92 (m), 682.35 (m), 545.20 (w), 453.82 (m).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 126.0 °C (- 4.3%), 189.4 °C (- 3.9%), 248.4 °C (- 4.4%), 477.0 °C (- 31.3%), 761.7 °C (- 4.8%), 981.9 (- 8.9%).

REM:



Cu₄O(C₁₄H₈O₄)₃ (M =990.89 g/mol)

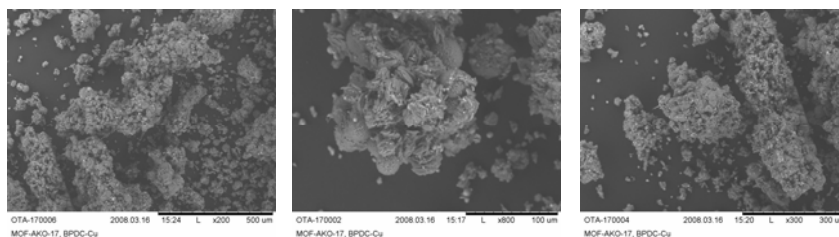
PXRD: (2θ/°): 6.19, 8.87, 11.84, 12.64, 17.01, 18.15, 19.00, 20.21, 21.42, 23.45, 24.80, 26.95, 27.36, 28.01, 29.89, 31.97, 32.89, 33.53, 35.22, 36.37, 36.87, 38.19, 39.69, 42.35, 43.11, 43.49, 56.30.

CHN: (berechnet für Cu₄O(C₁₄H₈O₄)₃: C: 50.86, H: 2.42, O: 20.99, Cu: 25.65 und Cu₄O(C₁₄H₈O₄)₃*DEF*6H₂O*CuO: C: 44.08, H: 3.20, N: 1.09), erhalten: C: 44.03, H: 3.15, N: 1.02.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3435.59 (br., s), 2974.09 (w), 1607.01 (m), 1575.60 (s), 1514.77 (s), 1397.68 (s), 1264.16 (w), 1177.63 (w), 1116.11 (m), 1004.55 (m), 872.81 (w), 841.85 (m), 755.64 (m), 689.59 (w), 605.80 (w), 555.20 (w), 484.26 (m), 428.12 (w), 412.53 (w).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 288.01 °C (- 15.3%), 310.9 °C (- 13.0%), 387.0 °C (-33.7%), 508.6 °C (- 11.7%), 533.5 °C (- 4.4%).

REM:



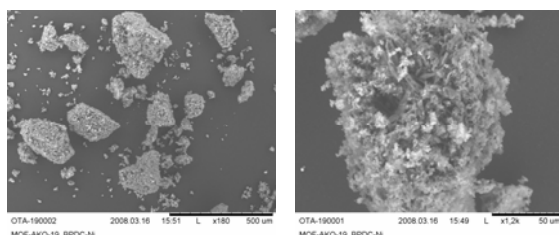
$\text{Ni}_4\text{O}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_3$ ($M = 971.5 \text{ g/mol}$)

CHN: (berechnet für $\text{Ni}_4\text{O}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_3$: C: 51.88, H: 2.47, O: 21.41, Ni: 24.17),
erhalten: C: 49.32, H: 7.72, N: 8.95.

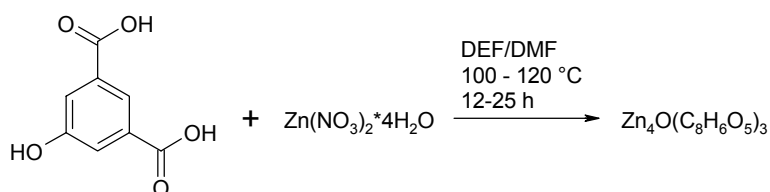
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3436.02 (br., w), 2977.08 (m), 2937.98 (w), 2876.70 (w),
1673.86 (s), 1595.68 (s), 1399.46 (s), 1264.65 (m), 1216.69 (w), 1178.57 (w),
1110.23 (m), 1005.68 (w), 943.99 (w), 825.25 (m), 795.01 (m), 771.47 (m),
682.81 (w), 664.20 (w), 462.79 (w).

TGA (N_2 -Strom): Massenverlust bei: 88.45 °C (-48.4%), 266.4 °C (-13.3%),
428.5 °C (-13.7%), 502.7 °C (-4.0%), 549.6 °C (-4.4%).

REM:



7.4.2.9 5-Hydroxyisophthalsäure-Zink-MOF



Sowohl 0.182 g (1 mmol) 5-Hydroxyisophthalsäure, als auch 0.797 g (3 mmol) Zinknitrattetrahydrat wurden in je 10 mL DMF gelöst und in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt. Dieses wurde für 20 h bei 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte Filtration und Waschen des Produktes mit DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Zielverbindung konnte ebenso mittels Synthesemikrowelle und bei RT dargestellt werden.

Ausbeute: 0.168 g (62%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5)_3$

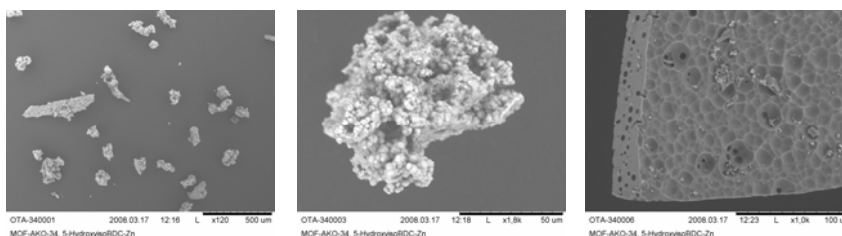
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5)_3$ ($M = 817.95 \text{ g/mol}$)

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5)_3$: C: 29.34, H: 1.47, O: 31.29, Zn: 31.98),
erhalten: C: 20.83, H: 2.63, N: 378.

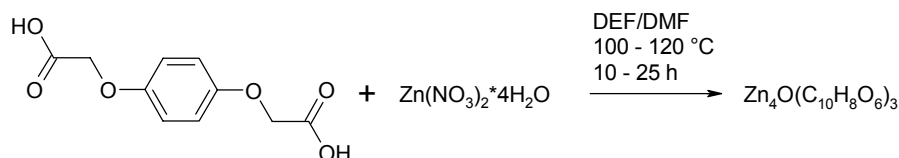
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3435.78 (br., m), 2979.06 (w), 2940.09 (w), 1643.69 (s), 1566.89 (s), 1363.76 (s), 1263.16 (m), 1211.57 (w), 1121.43 (w), 1030.00 (w), 943.99 (w), 895.17 (w), 784.12 (m), 724.15 (w), 664.45 (w), 482.25 (m), 438.19 (m).

TGA (N_2 -Strom): Massenverlust bei: 204.6 °C (- 20.2%), 261.8 °C (- 8.9%), 379.8°C (- 2.3%), 405.3 °C (- 6.7%).

REM:



7.4.2.10 Hydrochinon-O,O'-diessigsäure



Sowohl 0.226 g (1 mmol) Hydrochinon-O,O'-diessigsäure, als auch 0.797 g (3 mmol) Zinknitrat tetrahydrat wurden in je 10 mL DMF gelöst und in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt. Dieses wurde für 20 h bei 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte Filtration und Waschen des Produktes mit DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Zielverbindung konnte ebenso mittels Synthesemikrowelle und bei RT dargestellt werden.

Ausbeute: 0.29 g (92%)

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6)_3$ ($M = 950.13 \text{ g/mol}$)

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.54, 10.66, 11.18, 12.44, 15.04, 17.86, 18.82, 19.34, 18.82, 19.34, 19.60, 21.12, 21.80, 22.54, 23.24, 24.36, 26.56, 27.42, 28.28, 29.38, 29.98, 30.66, 31.94, 33.44, 34.02, 34.78, 36.06, 36.78, 37.60, 38.06, 39.28,

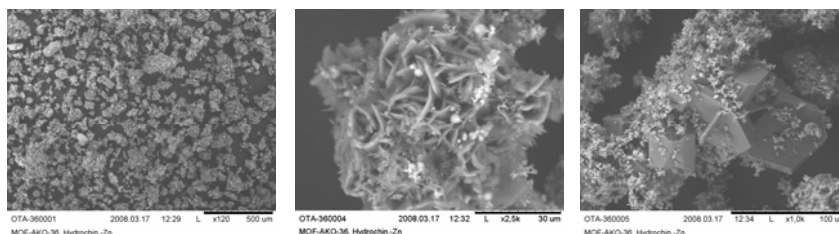
39.84, 40.80, 41.70, 42.86, 44.68, 45.52, 46.48, 47.54, 49.96, 51.40, 54.32, 55.98, 56.44, 57.56, 58.70, 59.60.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6)_3$: C: 37.89, H: 2.53, O: 31.99, Zn: 27.53), erhalten: C: 37.41, H: 2.67.

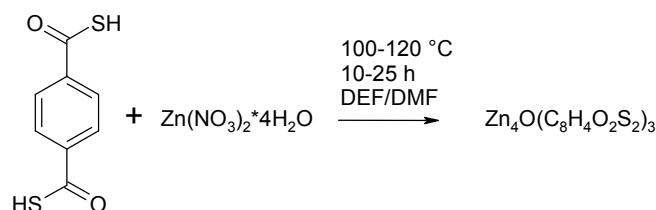
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3433.87 (br., m), 2977.27 (m), 1659.59 (m), 1596.99 (s), 1567.86 (s), 1512.51 (m), 1466.56 (m), 1428.33 (m), 1351.02 (m), 1308.12 (w), 1272.63 (w), 1221.50 (m), 1107.30 (w), 1064.89 (m), 968.05 (w), 943.16 (w), 827.51 (m), 781.82 (w), 746.53 (m), 718.90 (m), 644.48 (w), 613.85 (w), 590.10 (w), 557.93 (w), 520.46 (w), 430.63 (w).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 163.5 °C (- 3.9%), 204.6 °C (- 7.9%), 264.0 (- 2.2%), 377.0 °C (- 2.5%), 409.9 °C (- 22.3%), 929.2 °C (- 6.1%).

REM:



7.4.3 Dithioterephthalsäure-MOF



Sowohl 0.198 g (1 mmol) Dithioterephthalsäure, als auch 0.892 g (3 mmol) Zinknitrathexahydrat wurden in je 10 mL DMF gelöst und in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt. Dieses wurde für 20 h bei 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte Filtration und Waschen des Produktes mit DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Zielverbindung konnte ebenso mittels Synthesemikrowelle und bei RT dargestellt werden.

Ausbeute: 0.46 g (71%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_2)_3$

PXRD (2 θ /°): 7, 10, 14.5, 15.5, 18, 20.5, 22.5, 27.

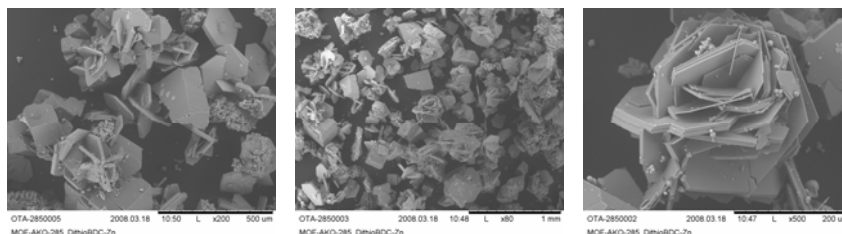
CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_2)_3$ $M = 866.34$ g/mol: C: 33.13, H: 3.51, N: 3.71), erhalten: C: 33.13, H: 3.51, N: 3.71.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_2)_3 \cdot 6\text{DMF} \cdot 9.15\text{ZnO} \cdot 12.9\text{H}_2\text{O}$: C: 22.13, H: 1.39, S: 22.21, O: 12.23, Zn: 30.19), erhalten: C: 33.20, H: 132.

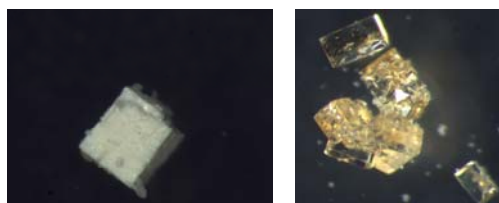
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3427.87 (w), 3788.20 (w), 3057.60 (w), 2986.25 (w), 2920.68 (w), 2848.37 (w), 1674.88 (s), 1644.99 (s), 1611.25 (s), 1536.04 (w), 1439.61 (w), 1429.97 (m), 1402.97 (s), 1294.97 (m), 1251.58 (m), 1219.76 (w), 1182.16 (w), 1084.77 (m), 1044.27 (m), 1016.31 (w), 948.81 (w), 894.82 (w), 863.96 (w), 814.78 (s), 746.32 (m), 741.50 (m), 711.61 (m), 690.39 (m), 624.83 (s), 570.83 (w), 469.85 (m).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 266.4 °C (- 23%), 447.2 °C (- 34%).

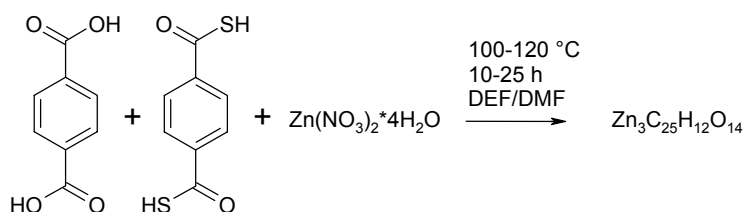
REM:



Lichtmikroskopie:



7.4.3.1 BDC/Dithio-BDC-MixedMOF



Es wurden 0.099 g (0.5 mmol) Dithioterephthalsäure in 10 mL Diethylfomamid gelöst. Hierbei war es auch unter Erwärmung auf bis zu 50 °C nicht möglich die Dithiokomponente vollständig zu lösen. Weiterhin wurden 0.0829 g (0.5 mmol) Terephthalsäure und 0.784 g (3.0 mmol) Zinknitrattetrahydrat in jeweils 5 mL Diethylfomamid gelöst.

Die drei Lösungen wurden in einem Glasrohr vereinigt (gelbe Lösung mit etwas weißem Bodensatz). Dieses wurde für 22 h bei 120°C im Heizblock der Firma Barkey mittels Temperaturprogramm erhitzt. Das Produkt wurde anschließend heiß filtriert, zweimal mit jeweils 5 mL Lösemittel nachgewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Laut Kristallstrukturanalyse wurde eine MOF-5-Modifikation erhalten, die keinerlei Schwefel enthält.

Ausbeute: 528 mg (72%), gelbe Kristalle

PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.5, 8.8, 10.5, 14.5, 16.5, 17.3, 25.5, 26.5.

CHN: (berechnet für $Zn_3C_{25}H_{12}O_{14}$) $M = 732.46$ g/mol: C: 40.95, H: 1.64, O: 30.58, Zn: 26.77), erhalten: C: 41.20, H: 1.60.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3432.69 (m), 3065.32 (w), 2923.85 (w), 2862.83 (w) 1659.46 (s), 1632.78 (s), 1494.57 (w), 1394.24 (s), 1378.86 (s), 1291.17 (w), 1252.55 (m), 1160.95 (w), 1131.05 (w), 1090.65 (m), 1034.63 (m), 845.64 (m), 776.21 (s), 704.86 (m), 659.54 (m), 577.58 (m), 451.26 (m).

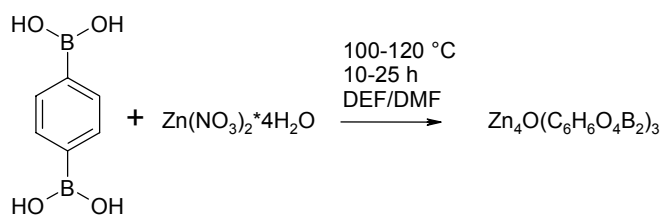
TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 147.9 °C (- 13.80%), 263.2 °C (- 3.15%) 387.0 °C (- 8.80%), 480.50 °C (- 16.90%), 848.41 °C (- 32.1%) .

XRD:

		MOF-5 Modifikation
Brutto formula		$C_{25}H_{12}O_{14}Zn_3$
Formula weight		732.46 g/mol
Crystal system		monoclinic
Space group		$P2_1$
Cell dimensions	a, Å	12.33730 (10)
	b, Å	20.58030 (10)
	c, Å	17.77910 (10)
	α , °	90
	β , °	92.2600 (10)
	γ , °	90
Cell volume $V_{calc.}$, Å ³		4510.70 (10)
Crystal density $\rho_{calc.}$, g/cm ³		1.079

Formula unit per cell, Z	4
$2\theta_{\max}$	65.73 (98.0%)
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$, $-23 \leq k \leq 23$, $-12 \leq l \leq 20$
Absolute structure parameter	0.44 (2)
Reflections measured	38311
Reflections independent	14628 [R (int) = 0.0369]
Data / restraints / parameters	14628 / 1 / 757
Goodness-of-fit on F^2	1.050
R, wR [$I > 2\sigma(I)$]	0.0395, 0.1110
R, wR (all data)	0.0405, 0.1122
$\rho_{\max} / \rho_{\min}$, $e/\text{\AA}^3$	0.518 / - 0.936

7.4.4 1,4-Benzoldiboronsäure-Zink-MOF



Sowoh 0.166 g (1 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure, als auch 0.784 g (3 mmol) Zinknitrat hexahydrat wurden in je 10 mL DEMF gelöst und in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt. Dieses wurde für 20 h bei 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte Filtration und Waschen des Produktes mit DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Zielverbindung konnte ebenso mittels Synthesemikrowelle und bei RT dargestellt werden.

Ausbeute: 0.28 g (47%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_2\text{O}_4)_3$

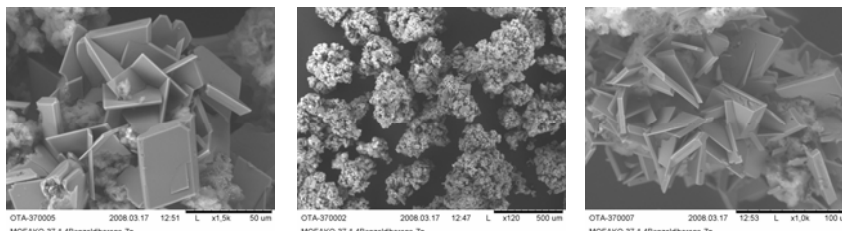
PXRD: ($2\theta/^\circ$): 12.70, 16.28, 18.16, 19.56, 20.18, 20.80, 21.32, 21.94, 22.68, 23.70, 24.40, 25.06, 26.38, 26.78, 29.42, 31.80, 33.98, 34.74, 36.62, 39.42, 43.18, 47.66, 49.44, 55.88, 57.02, 59.24.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_2\text{O}_4)_3$ M = 768.81 g/mol: C: 28.10, H: 2.34, B: 8.44, O: 27.05, Zn: 34.02), erhalten: C: 28.37, H: 2.30.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3433.66 (w), 2977.00 (m), 2937.90 (m), 2877.81 (w), 1672.21 (s), 1434.90 (m), 1399.36 (m), 1308.84 (m), 1263.14 (m), 1217.94 (m), 1111.15 (m), 823.07 (w), 643.19 (w), 503.33 (w).

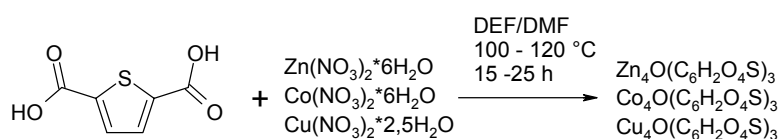
TGA (N_2 -Strom): Massenverlust bei: 101.0 °C (- 84%), 249.6 °C (- 2%).

REM:



7.4.5 Heteroaromatische-Linker-MOFs

7.4.5.1 Thiophen-2,5-dicarbonsäure-Zink/Cobalt/Kupfer-MOFs



Lösungen aus 0.172 g (1 mmol) Thiophen-2,5-dicarbonsäure in 10 mL DEF oder DMF wurden mit je einer Lösung aus 0.784 g (3 mmol) Zinknitratsexahydrat, 0.873 g (3 mmol) Cobaltnitratsexahydrat und 0.697 g (3 mmol) Kupfernitratpentahemihydrat) ebenfalls in je 10 mL DEF/DMF gelöst vereint, in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt und für 20 h bei 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte Filtration und Waschen des Produktes mit DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 230 mg (39%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_3$

Ausbeute: 154 mg (27%) $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_3$

Ausbeute: 289 mg (37%) $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_3$

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_3$ (M = 788.04 g/mol)

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_3$): C: 27.41, H: 0.76, S: 12.21, O: 26.40, Zn: 33.19), erhalten: C: 27.39, H: 0.75.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 34.30.76 (br., m), 2981.73 (w), 2280.95 (w), 1625.00 (s), 1383.69 (s), 1354.40 (s), 1245.53 (s), 1113.60 (m), 1050.06 (m), 787.54 (m), 721.79 (m), 692.32 (m), 692.32 (m), 497.81 (w).

TGA (N_2 -Strom): Massenverlust bei: 211.0 °C (- 13.1%), 258.6 °C (- 20.7%).

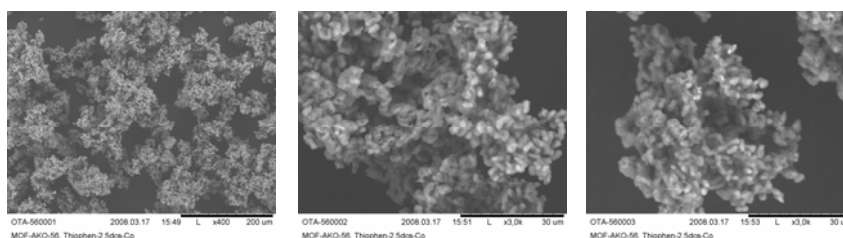
$\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_3$ (M = 762.2 g/mol)

CHN: (berechnet für $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_3$: C: 28.34, H: 0.79, S: 12.62, O: 27.29, Co: 30.93), erhalten: C: 28.29, H: 0.75.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3436.15 (br., w), 2983.86 (m), 2924.92 (m), 2886.92 (m), 1667.17 (m), 1646.69 (s), 1597.75 (s), 1580.62 (s), 1401.55 (m), 1328.27 (s), 1212.05 (w), 1112.85 (w), 787.59 (m), 646.25 (w).

TGA (N_2 -Strom): Massenverlust bei: 168.6 °C (- 0.4%), 365.2 °C (- 4.2%), 463.0 °C (- 18.0%), 562.7 °C (- 5.1%).

REM:



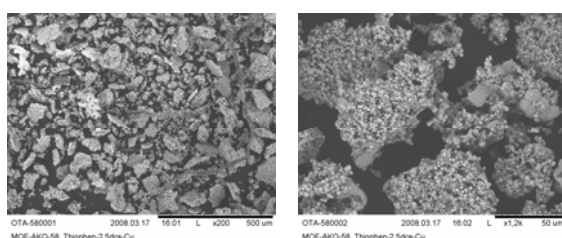
$\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_3$ (M = 774.20 g/mol)

CHN: (berechnet für $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_3$: C: 28.10, H: 0.77, S: 12.4, O: 26.87, Zn: 34.02), erhalten: C: 27.90, H: 0.87.

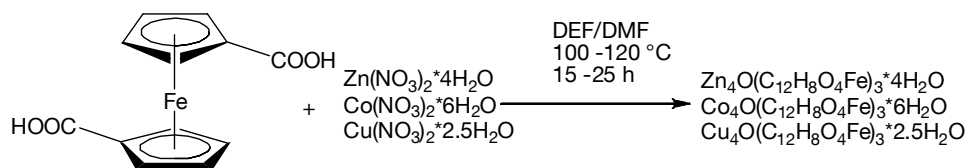
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3429.16 (br., w), 2060.58 (w), 1628.60 (s), 1586.05 (s), 1384.52 (m), 1104.06 (m), 615.47 (s), 479.23 (w), 413.66 (w).

TGA (N_2 -Strom): Massenverlust bei: 168.6 °C (- 0.3%), 365.2 °C (- 4.2%), 463.0 °C (- 18.0%), 562.7 °C (- 5.1%).

REM:



7.4.5.2 1,1'-Ferrocendicarbonsäure-MOF



Lösungen aus 0.172 g (1 mmol) Thiopen-2,5-dicarbonsäure in 10 mL DEF oder DMF wurden mit je einer Lösung aus 0.784 g (3 mmol) Zinknitrattetrahydrat, 0.873 g (3 mmol) Cobaltnitratsexahydrat und 0.697 g (3 mmol) Kupfernitratpentahemihydrat) ebenfalls in je 10 mL DEF/DMF gelöst vereint, in ein druckstabiles Glasrohr (ACE Glass) gefüllt und für 20 h bei 120 °C im Heizblock (Barkey) erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte Filtration und Waschen des Produktes mit DMF. Der Feststoff wurde am Vakuum bei 110 °C getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 0.27 g (74%) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Fe})_3$

Ausbeute: 0.24 g (67%) $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Fe})_3$

Ausbeute: 0.35 g (96%) $\text{Cu}_4\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Fe})_3$

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Fe})_3$ (M = 1093.10 g/mol)

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Fe})_3$: C: 39.50, H: 2.19, O: 19.02, Fe: 15.32, Zn: 23.91), erhalten: C: 39.87, H: 2.25.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3417.43 (br., m), 1662.21 (m), 1572.83 (s), 1482.91 (s), 1384.15 (s), 1354.92 (s), 1193.02 (m), 1095.74 (w), 1022.59 (m), 921.79 (w), 826.16 (w), 796.56 (m), 775.70 (m), 664.01 (w), 617.78 (w), 658.68 (w), 515.65 (m), 492.50 (m), 460.38 (w).

TGA (N_2 -Strom): Massenverlust bei: 100.7 °C (- 5.8%), 162.2 °C (- 20.5%), 269.3 °C (- 15.9%), 408.5 °C (- 14.9%), 649.1 °C (-7.9%).

$\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Fe})_3$ (M = 1071.3 g/mol)

CHN: (berechnet für $\text{Co}_4\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Fe})_3$: C: 40.46, H: 2.25, O: 19.48, Fe: 15.69, Co: 22.08), erhalten: C: 40.63, H: 2.37.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 2977.50 (m), 2939.97 (w), 1669.60 (s), 1594.56 (s), 1458.26 (m), 1389.77 (s), 1362.62 (s), 1265.72 (m), 1215.86 (w), 1111.02 (m), 1032.89 (w), 944.98 (w), 822.47 (m), 788.55 (m), 692.84 (w), 524.53 (w).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 87.6 °C (- 63.7%), 252.6 °C (- 6.0%), 462.3 °C (- 12.6%).

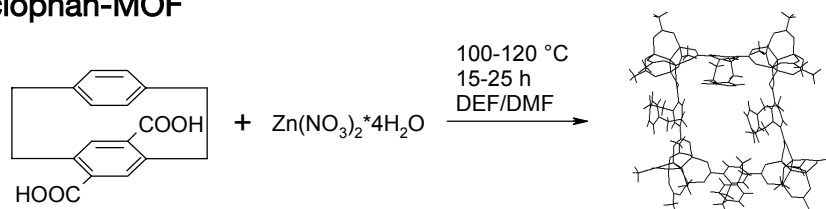
Cu₄O(C₁₂H₈O₄Fe)₃ (M = 1098.7 g/mol)

CHN: (berechnet für Cu₄O(C₁₂H₈O₄Fe)₃: C: 39.32, H: 2.18, O: 18.93, Fe: 15.25, Cu: 23.13), erhalten: C: 39.28, H: 2.21.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 34.15.41 (br., m), 29.71.72 (m), 1644.45 (s), 1543.70 (s), 1495.91 (s), 1396.39 (s), 1360.81 (s), 1264.19 (w), 1214.33 (w), 1192.95 (m), 1113.86 (w), 1025.49 (m), 925.42 (w), 885.19 (w), 831.19 (w). 778.88 (m), 586.47 (w), 485.09 (m).

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 138.2 °C (- 7.9%), 227.6 °C (- 3.0%), 340.6 °C (- 12.4%), 410.4 °C (- 10.9%), 668.4 °C (- 18.1%).

7.4.6 Cyclophan-MOF



Sowohl 0,03 g (0,1 mmol) [2.2]Paracyclophan-4,7-dicarbonsäure, als auch 0,08 g (0,3 mmol) Zinknitrat tetrahydrat wurden in je 2,5 mL DEF gelöst und anschließend vermischt. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 150 °C in einem Stahl-Handautoklav (Roth) mit Glas-Inlay betrieben. Nach Abkühlen wurde der erhaltene braune Niederschlag mit DEF gewaschen und 24 h am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 65.3 mg (75%)

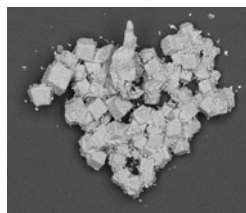
PXRD: ($2\theta/^\circ$): 7.193, 9.485, 9.998, 10.938, 11.592, 12.110, 12.892, 13.394, 14.194, 31.392, 32.665, 34.497, 35.338, 36.222, 37.223, 42.679, 47.302, 47.802, 55.494, 56.806, 63.001, 67.354, 68.081.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$: C: 55.7, H: 1.03, O: 17.9, Zn: 22.5), erhalten: C: 29.08, H: 2.90.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: . 3431.68, 2974.61, 2929.33, 1592.57, 1401.41, 1351.97, 1177.68, 1112.66, 798.98, 716.52, 654.02, 518.92.

TGA (N₂-Strom): Massenverlust bei: 176.86 °C (- 6.5%), 246.85 °C (- 18.50%), 893.37 °C (-7.6%), 1007.86 °C (-2.85%).

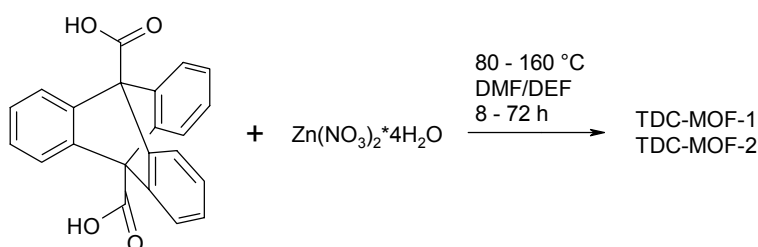
REM:



BET: 85 m²/g.

7.4.7 Triptycendicarbonsäure-Metall/Spacer-MOFs

7.4.7.1 Triptycendicarbonsäure-Zink-MOF (TDC-MOF-1, 1a, 2)



TDC-MOF-1 (Plättchen) und -2 (Säulen)

Eine auf ca. 50 °C vorgewärmte Lösung aus 0,78 g (3mmol) Zinknitrattetrahydrat in 10 mL DEF wurde mit einer ebenso vorbehandelten Lösung aus 0,344 g (1mmol) Triptycendicarbonsäure in 10 mL DEF in einem druckresistenten Glasrohr (ACE-Glass) vermischt und in einen temperaturprogrammierbaren Heizblock (Barkey), ebenfalls auf 50 °C vorgeheizt, gegeben. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 – 20 °C/h auf 110 bis 120 °C erhöht und so für 15 – 24 h belassen. Nach Beenden der Reaktion wurden die entstandenen Kristalle sofort heiß filtriert, dreimal mit frischem DEF gewaschen und für 12 h in frischem Lösungsmittel belassen. Nach erneuter Filtration wurde das Produkt im Vakuum bei RT oder bis 100 °C getrocknet.

Die abdekantierte alte Reaktionslösung wurde nicht verworfen, sondern erneut bei 120 °C in den Heizblock gestellt, so dass nach 2 bis 4 Tagen Kristalle des TDC-MOF-2 erhalten werden konnten und undefinierte Nebenprodukte (z.B. Zinkoxide).

Es ist sowohl durch die Variation des Zink- zu TDC-Verhältnisses, als auch durch Variation der Temperatur möglich zu bestimmen, welcher der beiden MOF-Typen – TDC-MOF-1 oder TDC-MOF-2 gebildet wird. Bei einem Verhältnis von 1:1 werden bei 120 °C und einer Reaktionszeit zwischen 24 und 72 h nur Plättchen, also TDC-MOF-1 gebildet. Bei einem Reaktantenverhältnis von 1:9 (TDC:Zn) werden nur Stäbchen (TDC-MOF-2) erhalten. Zwischen diesen beiden Ansatzverhältnissen werden Mischungen der beiden MOFs erhalten. Weiterhin steigt die Quantität der Nebenprodukte und Verunreinigungen mit zunehmendem Zinkgehalt. Bei Ansätzen mit 1:3 und 1:6, die bei 120 °C Mischungen liefern, ist es möglich bei 80 bis 90 °C reinen TDC-MOF-1 zu erhalten, während ab 150 °C nur noch TDC-MOF-2 zu beobachten ist.

TDC-MOF-1 (as synthesized)

CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{DEF})_2]_x \text{DEF}_y \text{H}_2\text{O}$, (mit $x, y = 2$) as-synthesized): C: 61.40; H: 5.80; N: 4.47), erhalten: C: 61.64; H: 5.87; N: 4.27.

CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{DEF})_2]_x \text{DEF}_y \text{H}_2\text{O}$, (mit $x, y = 1$) as-synthesized): C: 62.55; H: 5.25; N: 3.71; erhalten: C: 62.54; H: 5.22; N: 3.48.

CHN: (berechnet für $\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{DEF})_2]_x \text{DEF}_y \text{H}_2\text{O}$ (mit $x = 0.5$ und $y = 1$) as-synthesized): C: 62.70; H: 4.98; N: 3.24); erhalten: C: 62.78; H: 5.08; N: 3.10.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3047.96 (w), 2973.72 (w), 2931.29 (w), 2875.36 (w), 1632.46 (s), 1598.71 (s), 1441.54 (s), 1393.33 (s), 1294.97 (m), 1265.08 (s), 1209.16 (w), 1181.19 (w), 1159.01 (w), 1092.49 (w), 1045.24 (w), 1013.42 (w), 940.13 (w), 812.85 (m), 747.29 (m), 710.65 (m), 688.47 (w), 645.08 (w), 626.76 (m), 466.69 (m).

TGA (N₂-Strom): Masseverlust bei 90 – 110 °C (-9.5%; H₂O; $y \gg 6$), 170 – 190 °C (-0.7%; DEF; $x \gg 0.08$), 270 – 360 °C (-13.2%), 370 – 490 °C (-13.1%), 510 – 620 °C (-22.8%). TGA (N₂, batch 2): weight loss at 90 – 110 °C (-4.2%; H₂O;

y » 2.6), 170 – 190 °C (-4.9%; DEF; x » 0.54), 270 – 360 °C (-14.0%), 370 – 490 °C (-12.8%), 510 – 620 °C (-23.1%).

TDC-MOF-1 (getrocknet bei 150 °C/Vac.)

CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{DEF})_2]$: C: 63.98, H: 4.57, N: 2.76%); erhalten: C: 63.11; H: 4.61; N: 2.66.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3054 (vw), 2974 (w), 2934 (w), 2875 (vw), 1665 (sh), 1634 (vs), 1443 (m), 1399 (s), 1361 (sh), 1296 (w), 1264 (w), 1213 (w), 1182 (vw), 1104 (w), 1086 (vw), 1046 (w), 1015 (w), 941 (w), 899 (vw), 814 (m), 759 (w), 745 (m), 712 (m), 691 (w), 646 (w), 626 (m), 494 (vw), 469 (m).

TGA (N_2): Masseverlust bei 270 – 360 °C (-13.6%), 370 – 490 °C (-15.4%), 510 – 620 °C (-27.4%).

TDC-MOF-1a $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{DEF})_2] \times 3\text{DEF} \times 1.5\text{H}_2\text{O}$

Standardmäßig wurden 981.1 mg (3.3 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ und zwischen 192.6 mg und 1135.2 mg (0.56 bis 3.3 mmol) Treiptycendicarbonsäure in je 10 mL DEF vorgelöst. Diese Basislösungen wurden nun in Parallelexperimenten in einem Temperaturbereich von RT bis 80 °C und in unterschiedlichen Verdünnungen (einfache bis achtfache) eingesetzt.

Methode A: Die vereinigten Reaktionslösungen werden für 24 h bei 80 °C oder für 30 Tage bei RT (20 °C) in versiegelten Glasröhrchen in einen Heizblock gestellt. Das Produkt TDC-MOF-1a wird in Form farbloser kristalliner Plättchen erhalten.

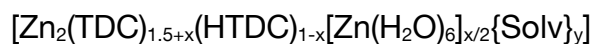
Methode B (Diffusionskontrollierte Methode): Die Reaktionslösungen werden in offenen Gefäßen in einen Exxikator gestellt, der ein weiteres offenes Gefäß mit 0.1 mL Diethylamin (DEA) in 20 mL DEF gelöst enthält. Binnen 24 h bildet sich TDC-MOF-1a in Form der farblosen Plättchen in der verdünntesten Lösung. In den konzentrierteren Lösungen setzte die Kristallbildung sehr viel später ein. Um Kristalle in dem konzentriertestem Ansatz zu erhalten mußten weitere 0.5 mL DEA in den Exikkator gegeben werden.

CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{DEF})_2] \cdot 3\text{DEF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$): C 61.64; H 6.15; N 5.21; ZnO 12.1%, erhalten: C 61.59; H 6.17; N 5.28, ZnO (aus der TGA) 8.32%.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3091 vw, 3062 vw, 2979 m, 2937 w, 2898 vw, 2877 vw, 1635 vs, 1456 s, 1444 s, 1403 vs, 1363 m, 1299 m, 1265 m, 1215 m, 1186 vw, 1163 vw, 1116 m, 1047 w, 1016 vw, 957 vw, 943 w, 900 vw, 816 s, 789 vw, 759 m, 744 m, 713 m, 694 m, 646 m, 628 s.

TGA (50 – 700 °C: Ar-Strom, 700 – 800 °C synthetische Luft): Massenverlust bei: 50 – 200 °C (-23.9%); 260 – 380 °C (-11.7%); 380 – 615 °C (-32.1%); 615 – 700 °C (-2.1%); 700 – 800 °C (-21.9%).

TDC-MOF-2 (as-synthesized)



Es war nicht möglich für diesen TDC-MOF reproduzierbare TGA und Elementaranalysen zu erhalten.

TGA (Ar): Masseverlust bei: 50 – 260 °C (-25%), 260 – 340 °C (-4%), 340 – 360 °C (-7%), 360 – 500 °C (-4%), 500 – 700 °C (-29%).

TGA (Synthetische Luft): Massenverlust bei: 50 – 115 °C (-31%), 115 – 260 °C (-8%), 260 – 400 °C (-6%), 400 – 550 °C (-40%).

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3425 (w), 3062 (w), 2976 (m), 2939 (w), 2875 (vw), 1636 (vs), 1444 (vs), 1400 (vs), 1298 (s), 1265 (m), 1215 (m), 1186 (w), 1164 (w), 1143 (vw), 1116 (w), 1105 (w), 1047 (m), 1016 (w), 943 (w), 902 (vw), 825 (m), 811 (m), 752 (s), 713 (w), 692 (m), 646 (s), 627 (s), 492 (br., m).

TDC-MOF-2 (getrocknet bei 120 °C/Vac.):

CHN: (berechnet für: $[\text{Zn}_{16}(\text{TDC})_{12}(\text{HTDC})_8\{\text{DEF}\}_{17}\{\text{ZnO}\}_3]$): C 64.18, H 4.46, N 2.42, ZnO Asche 15.7%): erhalten: C: 64.24, H: 4.53, N: 2.46, ZnO Asche 15.3%.

TGA (synthetic air): (Synthetische Luft): Massenverlust bei: 200 – 400 °C (-16%), 400 – 550 °C (-69%).

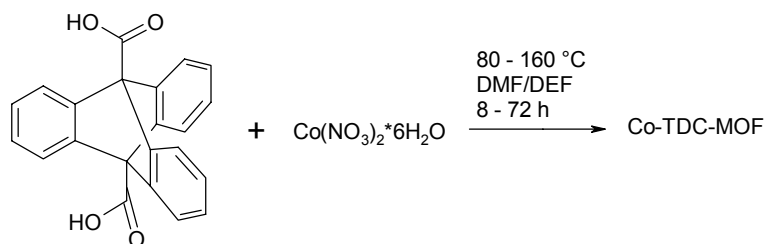
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3421 (w), 3058 (w), 2979 (w), 2937 (vw), 1622 (vs), 1444 (vs), 1408 (vs), 1296 (s), 1211 (w), 1186 (w), 1163 (w), 1144 (vw), 1086 (vw), 1045

(m), 1016 (w), 941 (w), 902 (vw), 814 (s), 748 (s), 715 (m), 692 (s), 646 (s), 627 (s), 484 (br., m).

Tabelle: Kristallographische Daten der Triptycendicarbonsäure-Zink-MOFs

	TDC-MOF-1	TDC-MOF-2
Brutto formula	$C_{27}H_{23}NO_5Zn$	$C_{41.67}H_{31}NO_{7.75}Zn_{1.38}$
Formula weight	506.83	759.56
Crystal system	Monoclinic	Hexagonal
Space group	C2/c	P6/m
Cell dimensions		
a, Å	16.0157(1)	33.9418(7)
b, Å	14.4722(1)	33.9418(7)
c, Å	21.6977(2)	14.2185(6)
α , °	90.00	90.00
β , °	108.804(1)	90.00
γ , °	90.00	120.00
Cell volume $V_{calc.}$, Å ³	4760.72(6)	14185.8(7)
Crystal density $\rho_{calc.}$, g/cm ³	1.414	1.067
Formula unit per cell, Z	8	12
$2\theta_{max}$	65.70	66.04
μ , mm ⁻¹	1.752	1.264
T_{min} / T_{max}	0.90195 / 1.00000	0.84776 / 1.00000
Reflections measured	13678	69984
Reflections independent	3974	8562
Restraints / parameters	0 / 309	4 / 505
R, wR [$I > 2\sigma(I)$]	0.0247, 0.0673	0.0633, 0.2055
R, wR (all data)	0.0279, 0.0689	0.0705, 0.2175
ρ_{max} / ρ_{min} , e/Å ³	0.378 / -0.238	1.941 / -1.159

7.4.7.2 Triptycendicarbonsäure-Cobalt-MOF (TDC-MOF-8)



Methode A (Solvothermalsynthese): Eine auf ca. 50 °C vorgewärmte Lösung aus 0,87 g (3mmol) Cobaltnitratsexahydrat in 10 mL DEF wurde mit einer ebenso vorbehandelten Lösung aus 0,344 g (1mmol) Triptycendicarbonsäure in 10 mL DEF in einem druckresistenten Glasrohr (ACE-Glass) vermischt und in einen temperaturprogrammierbaren Heizblock (Barkey), ebenfalls auf 50 °C vorgeheizt, gegeben. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 – 20 °C/h auf 110 bis 120 °C erhöht und so für 15 – 24 h belassen. Nach Beenden der Reaktion wurden die entstandenen Kristalle sofort heiß filtriert, dreimal mit frischem DEF gewaschen und für 12 h in frischem Lösungsmittel belassen. Nach erneuter Filtration wurde das Produkt im Vakuum bei RT oder bis 100 °C getrocknet. Als alternative Lösungsmittel wurden DMF oder 1-Methylpyrrolidinon eingesetzt.

Methode B (Mikrowellensynthese): Alternativ kann der TDC-MOF 8 auch durch Mikrowellensynthesen erhalten werden. Es werden analog zu den Solvothermalversuchen zwei Lösungen von 1 mmol TDC und 3 mmol Cobalt(II)nitrat in je 10 mL DEF oder DMF angesetzt. Von diesen wird für einen Mikrowellenansatz je 1 mL verwendet und mit reinem Lösungsmittel auf 5 mL Gesamtvolumen aufgefüllt. Die gewählten Reaktionsbedingungen lauten wie folgt:

Programm A: T = 80 °C, t = 2 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Programm B: T = 80 °C, t = 10 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Während des Versuches wird mit der eingestellten Leistung (hier 200 W) eingestrahlt bis die vorgegebene Reaktionstemperatur erreicht ist. Bei Überschreiten dieser sinkt automatisch die Leistung und reguliert so die

Temperatur. Bei dem maximalen Druck von 20 bar handelt es sich um einen Sicherheitswert. Bei Überschreiten dieses wird automatisch die Leistung gedrosselt und die Temperatur gesenkt. In den Versuchen wurden aber mit den Ansatzgrößen zwischen 5 und 7 mL Gesamtvolumen der Reaktionslösung nie Werte über 5 bar beobachtet.

Ausbeute: 338.7 mg (82%), violette Kristalle $[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{DMF})_2]$

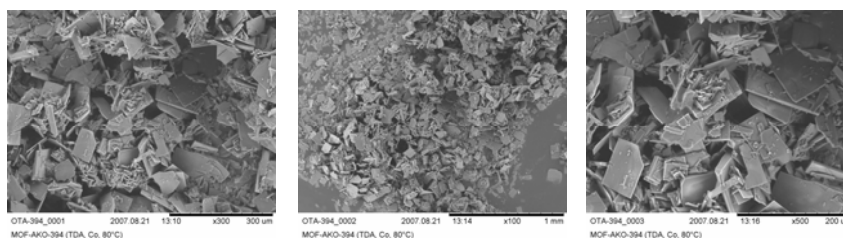
340.1 mg (68%), violette Kristalle $[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{DEF})_2]$

CHN: (berechnet für $[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{DEF})_2]$ ($M = 1004.16 \text{ g/mol}$): C: 64.53, H: 4.58, N: 2.79, Co: 11.74), erhalten: C: 62.40, H: 4.54, N: 2.53, Co: 10.7; (berechnet für $[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{DMF})_2]$ ($M = 948.16 \text{ g/mol}$): C: 63.23, H: 4.01, N: 2.95, Co: 12.43, erhalten: C: 62.40; H: 4.54, N: 2.53, Co: 11.50.

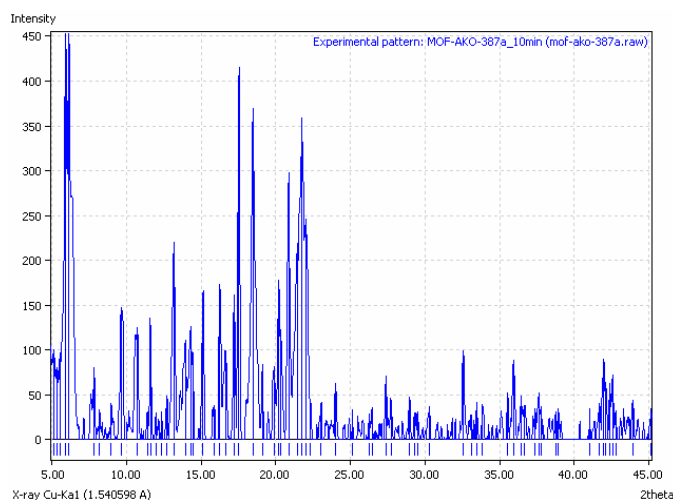
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3455.67 (w), 3055.12 (vw), 2928.67 (w), 2876.27 (w), 1684.88 (s), 1578.53 (s), 1507.11 (s), 1458.35 (m), 1405.79 (s), 1300.87 (s), 1262.57 (m), 1114.76 (m), 1043.79 (m), 986.32 (m), 966.21 (w), 857.21 (w), 828.68 (s), 771.05 (m), 745.20 (m), 718.36 (m), 693.03 (m), 663.78 (m), 644.47 (m), 625.63 (m).

TGA (N_2 -Strom): Massenverlust bei: 58 – 106 °C (14.4%), 186 – 390 °C (13%), 390 – 470 °C (8%), 470 – 630 °C (22.5%).

REM:

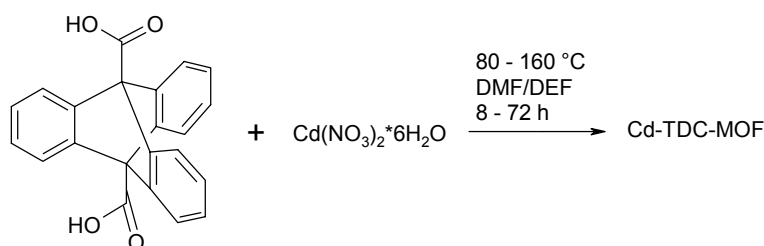


PXRD:



Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 5.93, 7.84, 9.66, 10.72, 11.43, 11.61, 13.18, 13.94, 14.30, 15.13, 16.26, 17.53, 18.74, 20.21, 20.87, 21.45, 22.00, 24.01, 27.39, 32.57, 35.93, 41.97.

7.4.7.3 Triptycendicarbonsäure-Cadmium-MOF



Methode A (Solvothermalsynthese): Eine auf ca. 50 °C vorgewärmte Lösung aus 0.925 g (3.0 mmol) Cadmiumnitrattetrahydrat in 10 mL DEF wurde mit einer ebenso vorbehandelten Lösung aus 0.344 g (1.0 mmol) Triptycendicarbonsäure in 10 mL DEF in einem druckresistenten Glasrohr (ACE-Glass) vermischt und in einen temperaturprogrammierbaren Heizblock (Barkey), ebenfalls auf 50 °C vorgeheizt, gegeben. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 – 20 °C/h auf 110 bis 120 °C erhöht und so für 15 – 24 h belassen. Nach Beenden der Reaktion wurden die entstandenen Kristalle sofort heiß filtriert, dreimal mit frischem DEF gewaschen und für 12 h in frischem Lösungsmittel belassen. Nach erneuter Filtration wurde das Produkt im Vakuum bei RT oder bis 100 °C getrocknet.

Methode B (Mikrowellensynthese): Es werden analog zu den Solvothermalversuchen zwei Lösungen von 1 mmol TDC und 3 mmol Cadmium(II)nitrattetrahydrat in je 10 mL DEF oder DMF angesetzt. Von diesen wird für einen Mikrowellenansatz je 1 mL verwendet und mit reinem Lösungsmittel auf 5 mL Gesamtvolumen aufgefüllt. Die gewählten Reaktionsbedingungen lauten wie folgt:

Programm A: T = 80 °C, t = 2 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

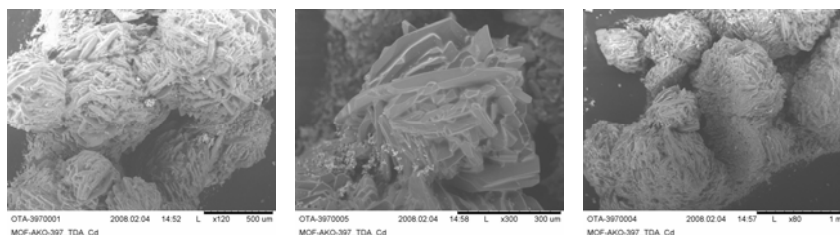
Programm B: T = 80 °C, t = 10 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Ausbeute: 408.6 mg (59%) $[\text{Cd}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{DEF})_2]$

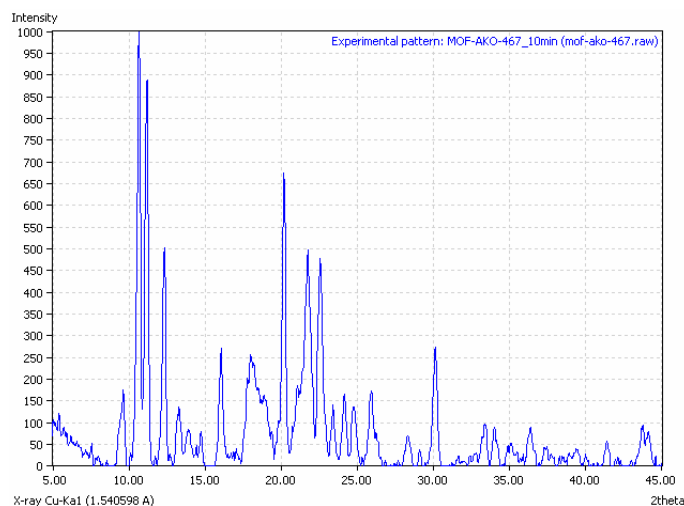
CHN: (berechnet für $[\text{Cd}_2(\text{TDC})_2(\text{DMF})_2]$: C: 56.87, H: 3.60, N: 2.65, O: 15.17, Cd: 21.31) und berechnet für $[\text{Cd}_2(\text{TDC})_2(\text{DMF})_2](\text{CdO})_2(\text{DMF})$ ($M = 1385.09$ g/mol): C: 45.92, H: 3.25, N: 3.03), erhalten: C: 45.44, H: 3.47, N: 3.08.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 2928.99 (w), 1650.39 (s), 1557.44 (m), 1493.55 (w), 1439.15 (m), 1386.26 (s), 1296.22 (m), 1253.26 (w), 1108.85 (m), 1043.48 (w), 835.65 (m), 755.83 (m), 717.65 (m), 694.03 (w), 644.64 (w), 627.43 (w).

REM:

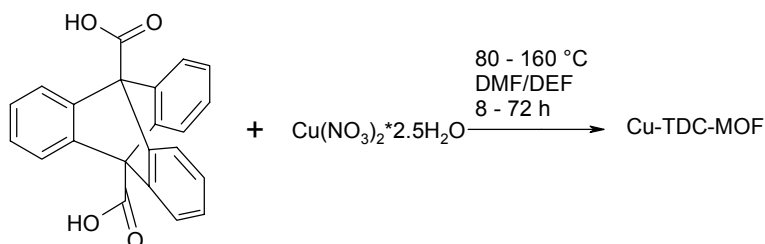


PXRD:



Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 9.62, 10.66, 11.17, 12.32, 13.29, 13.92, 16.06, 18.00, 18.20, 20.17, 21.75, 22.57, 24.79, 25.95, 30.19, 36.41, 43.79.

7.4.7.4 Triptycendicarbonsäure-Kupfer-MOF (TDC-MOF-12)

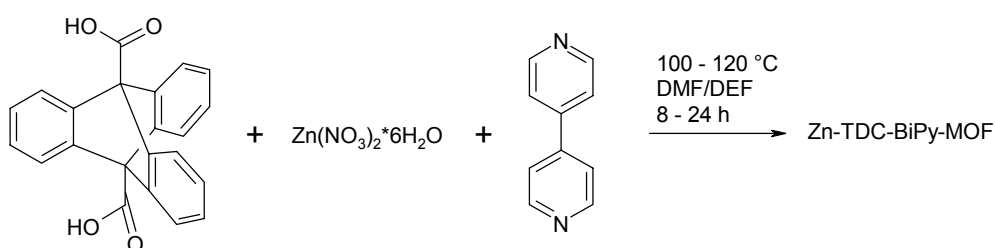


Methode A (Solvothermalsynthese): Eine auf ca. 50 °C vorgewärmte Lösung aus 698 mg (3 mmol) Kupfernitratpentahemihydrat in 10 mL DEF wurde mit

einer ebenso vorbehandelten Lösung aus 0.344 g (1mmol) Triptycendicarbonsäure in 10 mL DEF in einem druckresistenten Glasrohr (ACE-Glass) vermischt und in einen temperaturprogrammierbaren Heizblock (Barkey), ebenfalls auf 50 °C vorgeheizt, gegeben. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 – 20 °C/h auf 110 bis 120 °C erhöht und so für 15 – 24 h belassen. Nach Beenden der Reaktion wurden die entstandenen Kristalle sofort heiß filtriert, dreimal mit frischem DEF gewaschen und für 12 h in frischem Lösungsmittel belassen. Nach erneuter Filtration wurde das Produkt im Vakuum bei RT oder bis 100 °C getrocknet.

Ausbeute: 699 mg (46%) $[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{DEF})_2]$

7.4.7.5 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Zink-MOF (TDC-MOF-4)



Methode A (Solvothermalsynthese): Drei auf ca. 50 °C vorgewärmte Lösungen aus 0,89 g (3mmol) Zinknittrhexahydrat in 5 mL, 0,344 g (1mmol) Triptycendicarbonsäure in 10 mL DEF und 0,16 g (1 mmol) 4,4'-Bipyridin in ebenfalls 5 mL DEF wurden in einem druckresistenten Glasrohr (ACE-Glass) vermischt und in einen temperaturprogrammierbaren Heizblock (Barkey), ebenfalls auf 50 °C vorgeheizt, gegeben. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 – 20 °C/h auf 100 bis 120 °C erhöht und so für 8 – 24 h belassen. Die besten Ergebnisse konnten bei Temperaturen zwischen 70 und 80 °C erzielt werden. Nach Beenden der Reaktion wurden die entstandenen Kristalle sofort heiß filtriert, dreimal mit frischem DEF gewaschen und für 12 h in frischem Lösungsmittel belassen. Nach erneuter Filtration wurde das Produkt im Vakuum bei RT oder bis 100 °C getrocknet. Der TDC-MOF-4 bei Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel DEF, DMF und N-Methyl-2-pyrrolidinon (Pyrr) immer in Form

farbloser Prismen vor (TDC-MOF-4/DEF, TDC-MOF/DMF und TDC-MOF/Pyrr).

Method B (Mikrowellensynthese): Es werden drei Lösungen aus 3 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol TDC und 1 mmol BiPy in je 10 mL Lösungsmittel angesetzt. Von jeder dieser drei Lösungen wird 1 mL entnommen und im Reaktionsgefäß mit 2 mL reinen Lösungsmittel verdünnt. Die Reaktionslösungen werden mit einem der beiden nachstehenden Programme in der Synthesemikrowelle zum gewünschten TDC-MOF-4 umgesetzt.

Programm A: $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ min}$, $p = 20\text{ bar max.}$, $P = 200\text{ W}$, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Programm B: $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10\text{ min}$, $p = 20\text{ bar max.}$, $P = 200\text{ W}$, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Methode C (Diffusionskontrollierte Synthese bei RT): 0.2 g (0.67 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 40 mg (0.134 mmol) Triptycendicarbonsäure werden in 2 mL DEF gelöst und in einem offenen Gefäß mit 9 mg (0.058 mmol) 4,4'-Bipyridin in 1 mL DEF vorgelöst versetzt. Mehrere solcher Proben werden auf demselben Wege hergestellt und mit reinem DEF von einfach bis auf das achtfache verdünnt. Alle Ansätze werden in einen Exsikator gestellt, der ein weiteres offenes Gefäß mit 0.2 mL DEA in 30 mL DEF gelöst enthält. Nach einigen Tagen werden farblose prismenförmige Kristalle erhalten, die für SXRD gut geeignet sind.

Ausbeute: 620.3 mg (78%) $[\text{Zn}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})]$

CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})]$): C: 67.03, H: 3.33, N: 2.90), erhalten: C: 66.64, H: 3.48, N: 2.97.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3398.88 (br., w), 3052.76 (w), 2969.84 (w), 2927.41 (w), 1928.47 (vw), 1716.34 (w), 1631.48 (s), 1535.06 (w), 1446.35 (s), 1440.56 (s), 1401.99 (s), 1297.85 (s), 1218.79 (m), 1184.08 (m), 1160.94 (m), 1064.94 (m), 1043.30 (m), 1016.30 (m), 944.95 (w), 898.67 (w), 815.74 (s), 790.17 (s), 713.53 (s), 690.39 (s), 646.04 (s).

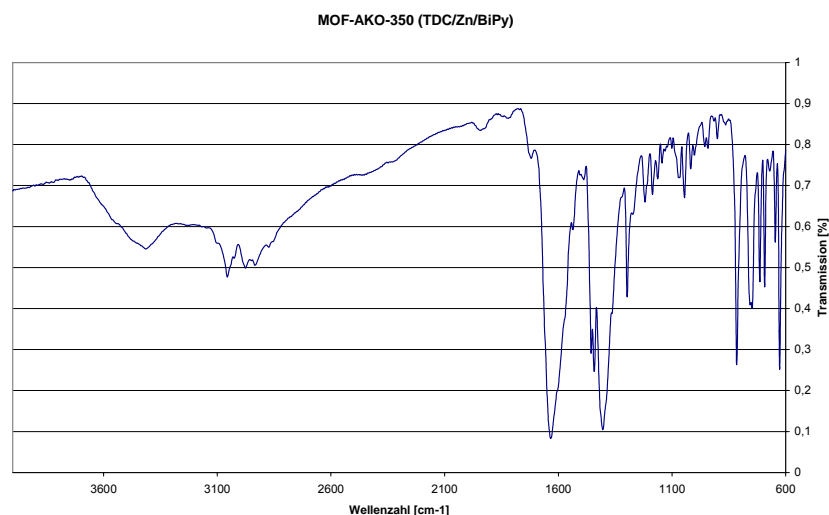
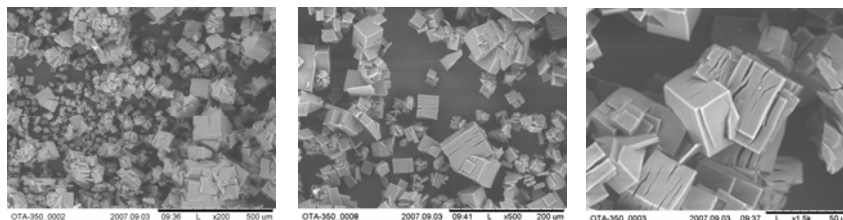


Tabelle: Kristallographische Daten des Triptycendicarbonsäure-Zink-BiPy-MOFs (TDC-MOF-4)

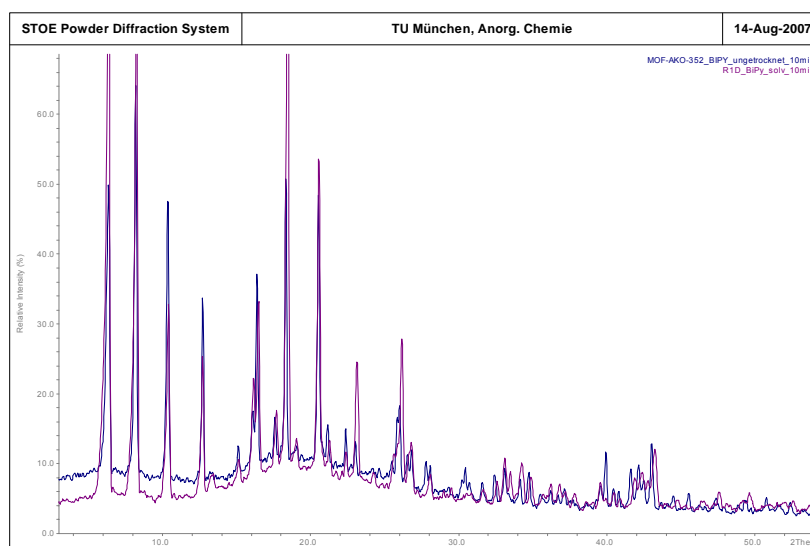
		TDC-MOF-4
Brutto formula		$C_{27}H_{16}NO_4Zn$
Formula weight		483.81 g/mol
Crystal system		tetragonal
Space group		I4/mcm
Cell dimensions	a, Å	15.2904(5)
	b, Å	15.2904(5)
	c, Å	27.9462(11)
	α , °	
	β , °	
	γ , °	
Cell volume $V_{calc.}$, Å ³		6533.7(4)
Crystal density $\rho_{calc.}$, g/cm ³		0.984
Formula unit per cell, Z		8
$2\theta_{max}$		20.79
μ , mm ⁻¹		0.775
T_{min} / T_{max}		150(2) K
Reflections measured		
Reflections independent		
Restraints / parameters		0/94
R, wR [$I > 2\sigma(I)$]		0.0764, 0.2495

R, wR (all data)	0.0977, 0.2733
$\rho_{\max} / \rho_{\min}$, $e/\text{\AA}^3$	0458 / -0.662

REM:



PXRD:



Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 6.36, 8.19, 10.36, 12.72, 16.38, 18.33, 19.95, 25.86, 30.44, 39.39.

“Gastfreier” TDC-MOF-4/GF kann durch Trocken des TDC-MOF-4/DMF bei 120 °C über 2 days oder durch Austausch der Gastspezies mit einer leichter flüchtigen Substanz und anschließendem Trocknen erhalten werden wie im Folgenden für TDC-MOF-5 genauer beschrieben wird

CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$): C 67.03; H 3.33; N 2.90%), erhalten: C 66.94; H 3.30; N 2.87%.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: für den TDC-MOF-4/GF: 3058 (w), 1947 (vw), 1637 (vs), 1606 (vs), 1537 (w), 1493 (w), 1454 (s), 1440 (s), 1415 (vs), 1395 (vs), 1296 (m), 1220 (m), 1183 (w), 1162 (m), 1143 (vw), 1066 (m), 1045 (m), 1014 (m), 1005 (m), 956 (w), 941 (w), 899 (w), 859 (vw), 851 (vw), 814 (vs), 757 (s), 744 (s), 711 (m), 692 (s), 644 (m), 625 (s).

7.4.7.6 Triptycendicarbonsäure-BiPyTz-Zink-MOF (TDC-MOF-5) $[xZn_2(TDC)_2(DEF)(BiPyTz)0.5-x(BiPyTzhydr)]yGast$

Methode C (Diffusionskontrollierte Synthese bei RT): Eine Lösung aus 100 mg (0.34 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 110 mg (0.032 mmol) Triptycendicarbonsäure in 6 mL DEF wird vorsichtig mit einer weiteren Lösung übersichtet. Diese besteht aus 120 mg (0.033 mmol) gelöstem $BiPyTz \cdot 2HNO_3$, 0.1 mL DEA und 5 mL DEF. Innerhalb mehrerer Tage (2-5) bilden sich in dieser rote Kristalle. Bei längeren Reaktionszeiten über eine Woche und mehr ist allerdings der Zerfall der Kristalle zu beobachten.

Um die gastfreien TDC-MOF-5 darzustellen werden die innerhalb von 5 Tagen unter Lichtausschluß gebildeten Kristalle von der Mutterlauge filtriert schnell mit frischem DEF gewaschen und in Chloroform suspendiert. Zu Beginn schwimmen diese auf dem $CHCl_3$ da die Poren des MOFs noch mit leichterem DEF angefüllt sind. Nach 5 – 10 min sinken die Kristalle ab, wodurch der Austausch des DEF durch $CHCl_3$ angezeigt wird. Die Kristalle werden nun dekantiert mehrmals mit frischem Chloroform oder Dichlormethan gewaschen und bei leicht erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet. Die gelblichen Kristalle können bei Reaktionszeiten von mehreren Wochen und unter Lichtausschluß sowie Licht mit 80% Ausbeute erhalten werden (ca. 48% der unten stehenden Bruttoformel).

Analyse des gelblichen gastfreien TDC-MOF-5:

CHN: (brerechnet für $[0.5Zn_2(C_{22}H_{12}O_4)_2(C_5H_{11}NO)(C_{12}H_8N_4O_2)]$): C 63.97, H 3.81, N 4.07), erhalten: C 63.86; H 3.72; N 4.34.

Berechnet für $[0.1Zn_2(C_{22}H_{12}O_4)_2(C_5H_{11}NO)(C_{12}H_8N_4O_2)0.4(C_{12}H_8N_6)]$: C 63.99; H 3.81; N 4.34.

Die IR (KBr) Spektren des roten und des gelblichen TDC-MOF-5 sind praktisch identisch.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3060 w, 2979 vw, 2937 vw, 1631 vs, 1504 vw, 1456 s, 1442 s, 1402 vs, 1298 m, 1264 w, 1211 vw, 1186 w, 1163 w, 1144 vw, 1119 vw,

1086 vw, 1064 vw, 1046 w, 1018 w, 956 vw, 942 vw, 900 vw, 816 s, 760 m, 744 m, 713 m, 694 m, 646 m, 627 s.

7.4.7.7 Triptycendicarbonsäure-PyPV-Zink-MOF (TDC-MOF-7) $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{PyPV})]_x\text{Gast}$

Methode A (Solvothermalbedingungen): Es werden 24 mg (0.081 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 24 mg (0.07 mmol) Triptycendicarbonsäure in 5 mL DMF gelöst und anschließend mit einer Lösung bestehend aus 25 mg (0.073 mmol) PyPV in 25 ml DMF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in einem versiegelten Glas bei 90 °C für 20 h im Heizblock erhitzt. Die gebildeten Kristalle werden von der Mutterlauge dekantiert und mit frischem Lösungsmittel mehrfach nachgewaschen.

Um die gastfreien TDC-MOF-7 darzustellen werden die Kristalle von der Mutterlauge filtriert schnell mit frischem DEF gewaschen und in Chloroform suspendiert. Zu Beginn schwimmen diese auf dem CHCl_3 da die Poren des MOFs noch mit leichterem DEF angefüllt sind. Nach 5 – 10 min sinken die Kristalle ab, wodurch der Austausch des DEF durch CHCl_3 angezeigt wird. Die Kristalle werden nun dekantiert mehrmals mit frischem Chloroform oder Dichlormethan gewaschen und bei leicht erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet (vgl. TDC-MOF-5GF).

CHN: bei RT getrocknete Proben: (berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2)] \cdot 3.5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C 57.09, H 3.58, N 1.92%), erhalten: C 57.09, H 3.56, N 1.91%.

IR (DRIFT/DRAFT) ν [cm^{-1}]: 3936 (vw), 3756 (vw), 3662 (w), 3583 (w), 3095 (w), 3062 (m), 2999 (m), 2958 (m), 2937 (m), 2906 (vw), 2866 (vw), 2833 (m), 2300 (vw), 1936 (w), 1826 (vw), 1730 (vw), 1641 (s), 1606 (vs), 1548 (w), 1504 (m), 1491 (m), 1455 (s), 1433 (s), 1400 (vs), 1354 (m), 1329 (s), 1299 (s), 1265 (s), 1213 (vs), 1184 (s), 1164 (w), 1145 (w), 1103 (w), 1086 (w), 1068 (m), 1043 (s), 1026 (s), 970 (s), 943 (w), 916 (w), 898 (m), 875 (sh), 858 (s), 814 (s), 790 (w),

760 (s), 732 (vs), 713 (s), 694 (s), 667 (w), 646 (m), 626 (s), 617 (s), 602 (m), 531 (s,) 512 (m), 498 (m), 470 (s), 454 (sh).

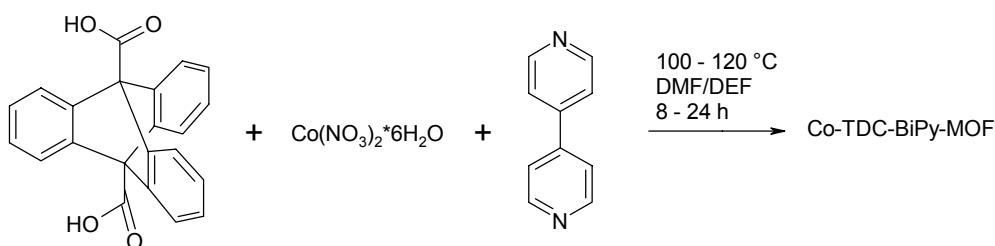
Dieselbe Probe für ca. 3h bei 100 °C im Vakuum getrocknet liefert folgende Werte:

CHN: (berechnet für: $[\text{Zn}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2)] \times 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C: 66.65, H: 3.79, N: 2.34%), erhalten: C: 66.62, H: 3.80, N: 2.42%.

Dieselbe Probe bei 120 °C 24 h im Vakuum getrocknet und nach einigen Tagen vermessen liefert:

CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2)] \times 1.3\text{H}_2\text{O}$: C: 67.22, H: 3.98, N: 2.38%), erhalten: C: 67.18, H: 4.09, N: 2.43%.

7.4.7.8 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Cobalt-MOF (TDC-MOF-6)



Methode A (Solvothermalbedingungen): Drei auf ca. 50 °C vorgewärmte Lösungen aus 0.87 g (3.0 mmol) Cobaltnitrat hexahydrat in 5 mL, 0.344 g (1 mmol) Triptycendicarbonsäure in 10 mL DEF und 0.16 g (1.0 mmol) 4,4'-Bipyridin in 5 mL DEF wurden in einem druckresistenten Glasrohr (ACE-Glass) vermischt und in einen temperaturprogrammierbaren Heizblock (Barkey), ebenfalls auf 50 °C vorgeheizt, gegeben. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 – 20 °C/h auf 100 bis 120 °C erhöht und so für 8 – 24 h belassen. Nach Beenden der Reaktion wurden die entstandenen Kristalle sofort heiß filtriert, dreimal mit frischem DEF gewaschen und für 12 h in frischem Lösungsmittel belassen. Nach erneuter Filtration wurde das Produkt im Vakuum bei RT oder bis 100 °C getrocknet.

Methode B (Mikrowellensynthese): Es werden drei Lösungen aus 3 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol TDC und 1 mmol BiPy in je 10 mL Lösungsmittel angesetzt. Von jeder dieser drei Lösungen wird 1 mL entnommen und im Reaktionsgefäß mit 2 mL reinen Lösungsmittel verdünnt. Die

Reaktionslösungen werden mit einem der beiden nachstehenden Programme in der Synthesemikrowelle zum gewünschten TDC-MOF-6 umgesetzt.

Programm A: $T = 80\text{ °C}$, $t = 2\text{ min}$, $p = 20\text{ bar max.}$, $P = 200\text{ W}$, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Programm B: $T = 80\text{ °C}$, $t = 10\text{ min}$, $p = 20\text{ bar max.}$, $P = 200\text{ W}$, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Ausbeute: 344.9 mg (72%) $[\text{Co}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})]$

CHN: (berechnet für $[\text{Co}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})]$ ($M = 958.05\text{ g/mol}$): C: 67.63, H: 3.38, N: 2.93, Co: 12.30), gefunden: C: 66.59, H: 3.52, N: 2.99; (berechnet für $[\text{Co}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})](\text{DEF})(\text{CoO})]$ ($M = 1134.13\text{ g/mol}$): C: 62.43, H: 3.79, N: 3.70, Co: 15.59), gefunden: C: 62.68, H: 3.87, N: 3.63, Co: 14.38, (berechnet für $[\text{Co}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})](\text{DEF})_2]$ ($M = 1160.35\text{ g/mol}$): C: 66.19, H: 4.65, N: 4.82, Co: 10.15), gefunden: C: 65.58, H: 4.23, N: 4.25, Co: 9.75.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3363.24 (br., w), 3052.76 (w), 2969.84 (w), 2919.69 (w), 1914.97 (vw), 1616.06 (s), 1455.06 (s), 1446.56 (s), 1398.14 (s), 1295.93 (s), 1218.79 (w), 1162.86 (w), 1160.94 (w), 1064.52 (w), 1047.16 (m), 1000.87 (w), 939.16 (w), 896.74 (w), 815.74 (m), 746.32 (m), 711.60 (m), 692.32 (m), 647.96 (m), 626.75 (m).

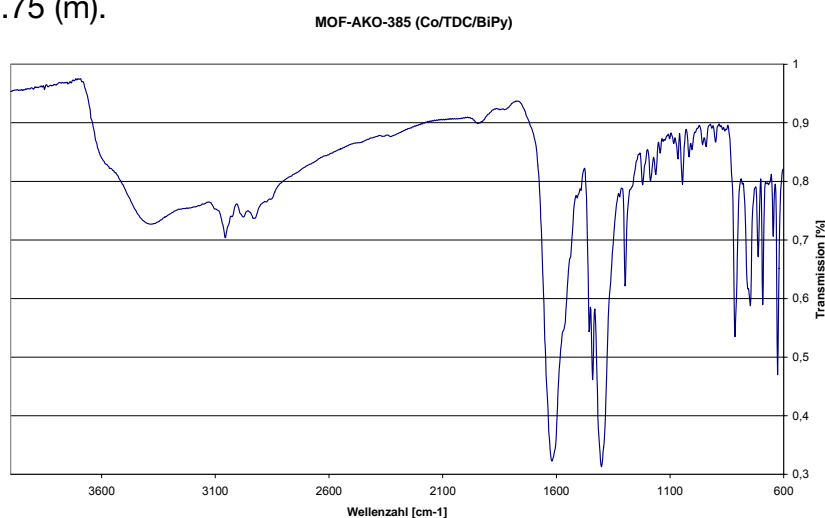
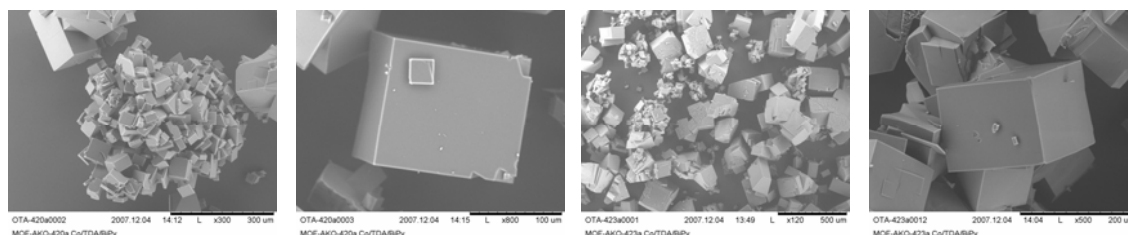


Tabelle: Kristallographische Daten des Triptycendicarbonsäure-Cobalt-BiPy-MOFs (TDC-MOF-6)

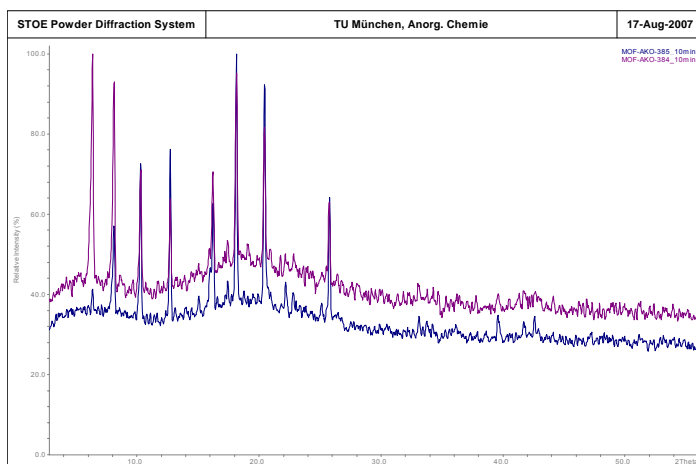
		TDC-MOF-6
Brutto formula		$C_{27}H_{16}CoN_3O_6$
Formula weight		623.53
Crystal system		tetragonal
Space group		I4/mcm
Cell dimensions	a, Å	15.271
	b, Å	15.271
	c, Å	27.244
	α , °	90.00
	β , °	90.00
	γ , °	90.00
Cell volume $V_{\text{calc.}}$	Å ³	63.53.4(8)
Crystal density $\rho_{\text{calc.}}$	g/cm ³	1.304
Formula unit per cell, Z		8
$2\theta_{\text{max}}$		25.03 (98.4%)
μ , mm ⁻¹		0.587
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		
Reflections measured		43003
Reflections independent		
Restraints / parameters		18 / 116
R, wR [$I > 2\sigma(I)$]		0.0897, 0.2317
R, wR (all data)		0.0953, 0.2167
$\rho_{\text{max}} / \rho_{\text{min}}$, e/Å ³		1.291 / -0.787

TGA (N₂): Massenverlust bei: 130 – 285 °C (-5.7%), 385 – 359 °C (-9.4%), 359 – 1097 °C (-48%).

REM:

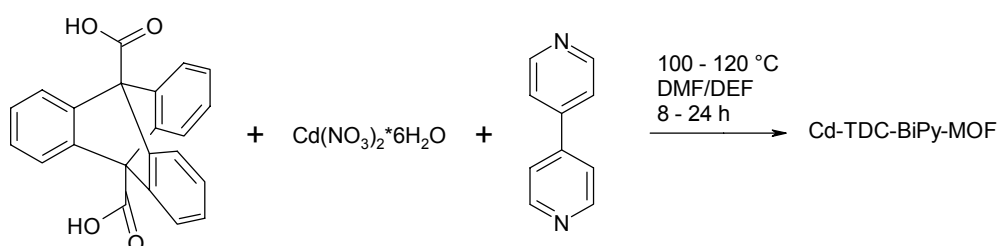


PXRD:



Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 6.35, 8.11, 10.30, 12.71, 15.92, 18.16, 20.45, 25.75.

7.4.7.9 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Cadmium-MOF (TDC-MOF-10)



Methode A (Solvothermalbedingungen): Drei auf ca. 50 °C vorgewärmte Lösungen aus 925.4 mg (3.0 mmol) Cadmiumnitrattetrahydrat in 5 mL, 0.344 g (1.0 mmol) Triptycendicarbonsäure in 10 mL DEF und 0,16 g (1 mmol) 4,4'-Bipyridin in 5 mL DEF wurden in einem druckresistenten Glasrohr (ACE-Glass) vermischt und in einen temperaturprogrammierbaren Heizblock (Barkey), ebenfalls auf 50 °C vorgeheizt, gegeben. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 – 20 °C/h auf 100 bis 120 °C erhöht und so für 8 – 24 h belassen. Nach Beenden der Reaktion wurden die entstandenen Kristalle sofort heiß filtriert, dreimal mit frischem DEF gewaschen und für 12 h in frischem Lösungsmittel belassen. Nach erneuter Filtration wurde das Produkt im Vakuum bei RT oder bis 100 °C getrocknet.

Methode B (Mikrowellensynthese): Es werden drei Lösungen aus 3 mmol $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol TDC und 1 mmol BiPy in je 10 mL Lösungsmittel angesetzt. Von jeder dieser drei Lösungen wird 1 mL entnommen und im

Reaktionsgefäß mit 2 mL reinen Lösungsmittel verdünnt. Die Reaktionslösungen werden mit einem der beiden nachstehenden Programme in der Synthesemikrowelle zum gewünschten TDC-MOF-10 umgesetzt.

Programm A: T = 80 °C, t = 2 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Programm B: T = 80 °C, t = 10 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

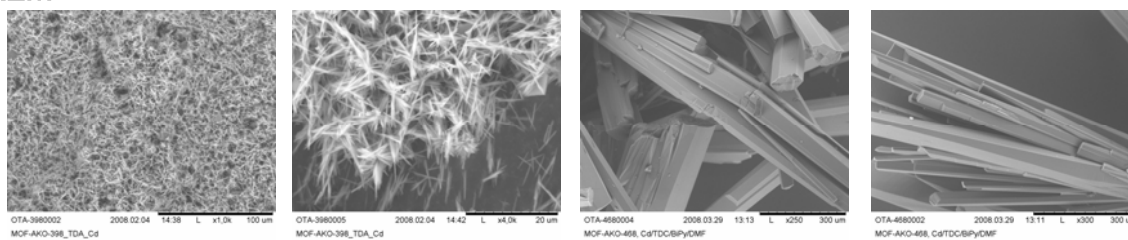
Ausbeute: 315.1 mg (59%) $[\text{Cd}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})]$

CHN: (berechnet für $[\text{Cd}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})]$ (M = 1068.28 g/mol): C: 60.86, H: 3.01, N: 2.63, Cd:), erhalten: C: 60.75, H: 3.23, N: 2.62.

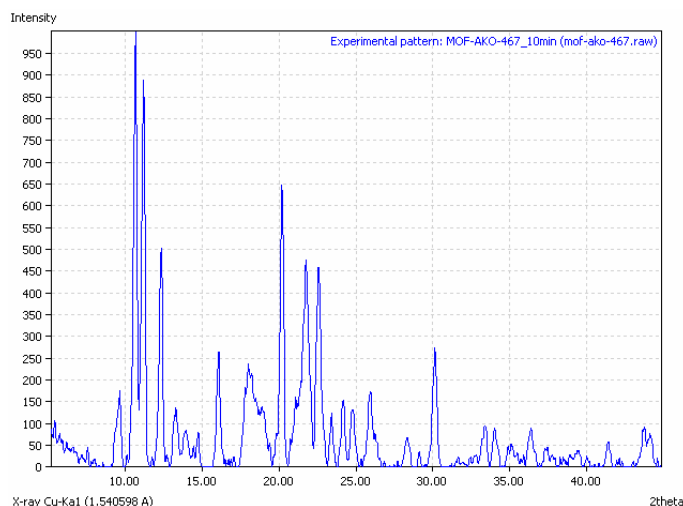
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3435.56 (br., w), 3058.38 (w), 2927.44 (w), 1671.48 (s), 1650.25 (s), 1600.98 (s), 1579.95 (s), 1490.86 (m), 1454.79 (m), 1436.28 (s), 1388.88 (s), 1292.47 (m), 1252.72 (m), 1220.28 (m), 1186.80 (m), 1092.01 (s), 1042.88 (m), 1006.59 (m), 863.52 (w), 826.83 (s), 757.06 (m), 717.17 8m), 693.39 (m), 659.49 (m), 644.59 (m), 628.61 (s), 574.18 (w), 493.77 (w), 450.07 (m).

TGA (N₂): Masseverlust bei 47 - 319 °C (26%), 320 - 774 °C (53%).

REM:

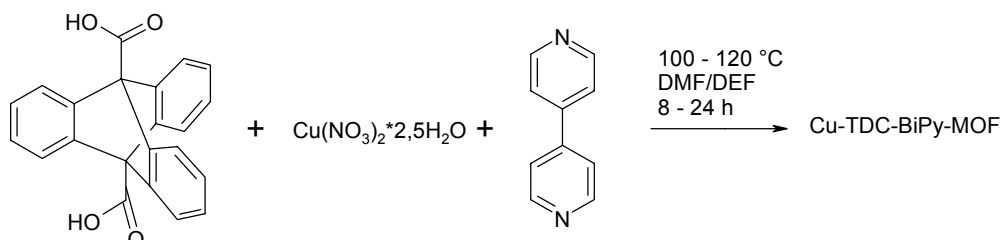


PXRD:



Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 9.62, 10.66, 11.17, 12.32, 13.29, 16.06, 17.99, 20.17, 21.75, 22.75, 24.79, 25.95, 30.14.

7.4.7.10 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Kupfer-MOF (TDC-MOF-11)



Methode A (Solvothermalsynthese): Drei auf ca. 50 °C vorgewärmte Lösungen aus 0.698 g (3.0 mmol) Kupfernitrattpentahemihydrat in 5 mL, 0.344 g (1.0 mmol) Triptycendicarbonsäure in 10 mL DEF und 0.16 g (1.0 mmol) 4,4'-Bipyridin wurden in einem druckresistenten Glasrohr (ACE-Glass) vermischt und in einen temperaturprogrammierbaren Heizblock (Barkey), ebenfalls auf 50 °C vorgeheizt, gegeben. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 – 20 °C/h auf 100 bis 120 °C erhöht und so für 8 – 24 h belassen. Nach Beenden der Reaktion wurden die entstandenen Kristalle sofort heiß filtriert, dreimal mit frischem DEF gewaschen und für 12 h in frischem Lösungsmittel belassen. Nach erneuter Filtration wurde das Produkt im Vakuum bei RT oder bis 100 °C getrocknet.

Methode B (Mikrowellensynthese): Es werden drei Lösungen aus 3 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol TDC und 1 mmol BiPy in je 10 mL Lösungsmittel angesetzt. Von jeder dieser drei Lösungen wird 1 mL entnommen und im Reaktionsgefäß mit 2 mL reinen Lösungsmittel verdünnt. Die Reaktionslösungen werden mit einem der beiden nachstehenden Programme in der Synthesemikrowelle zum gewünschten TDC-MOF-11 umgesetzt.

Programm A: T = 80 °C, t = 2 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Programm B: T = 80 °C, t = 10 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

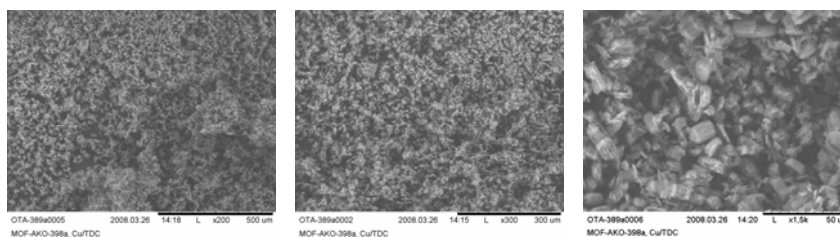
Ausbeute: 337 mg (49%) $[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})]$

CHN: (berechnet für $[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})]$ ($M = 967.29 \text{ g/mol}$): C: 67.00, H: 3.31, O: 13.24, N: 2.89, Cu: 13.14), erhalten: C: 66.30, H: 3.15, N: 3.81;
 (berechnet für $[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2(\text{BiPy})](\text{DEF})(\text{CuO})$ ($M = 1147.99 \text{ g/mol}$): C: 61.16, H: 3.75, N: 3.66, Cu: 16.60), erhalten: C: 59.77, H: 3.78, N: 3.81, Cu: 15.30.

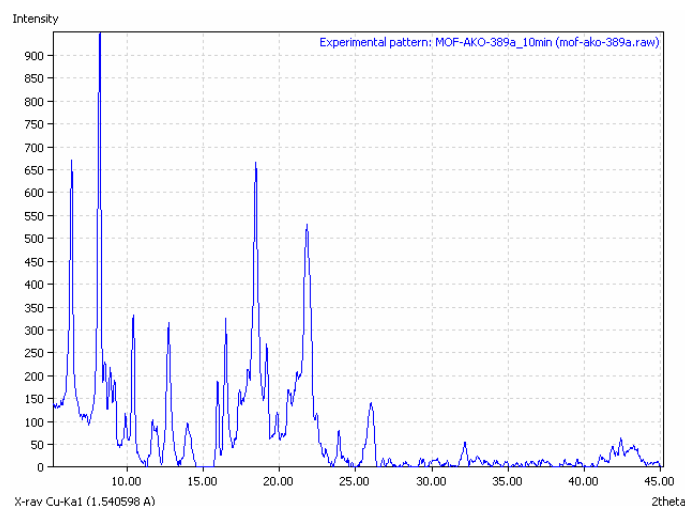
IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3412.47 (br., w), 3069.56 (w), 2976.06 (w), 2973.00 (w), 1953.02 (vw), 1625.69 (s), 1613.78 (s), 1573.62 (s), 1497.67 (s), 1443.64 (s), 1401.48 (s), 1350.31 (s), 1309.69 (s), 1263.90 (s); 1223.61 (s), 1183.20 (s), 1145.36 (s), 1112.96 (s), 1079.27 (m), 1046.67 (w), 1035.75 (w), 1015.70 (w), 942.10 (vw), 898.65 (vw), 820.55 (s), 760.59 (w), 742.45 (w), 728.72 (w), 714.93 (w), 694.81 (w), 647.24 (m), 628.59 (m), 573.48 (vw), 493.12 (m).

TGA (N_2): 139 – 233 °C (4%), 233 – 301 °C (9.4%), 301 – 398 °C (22%), 398 – 1036 °C (31%).

REM:

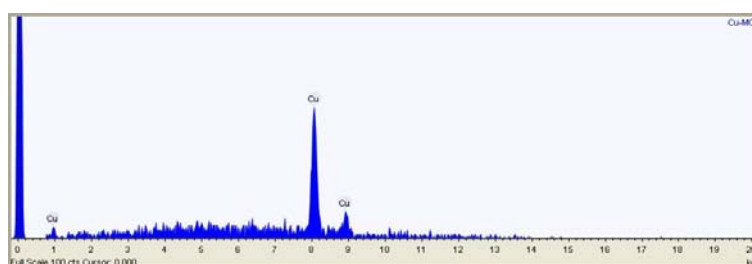


PXRD:



Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 6.35, 8.20, 10.40, 12.72, 13.95, 15.93, 18.44, 19.15, 21.80, 26.00, 32.17.

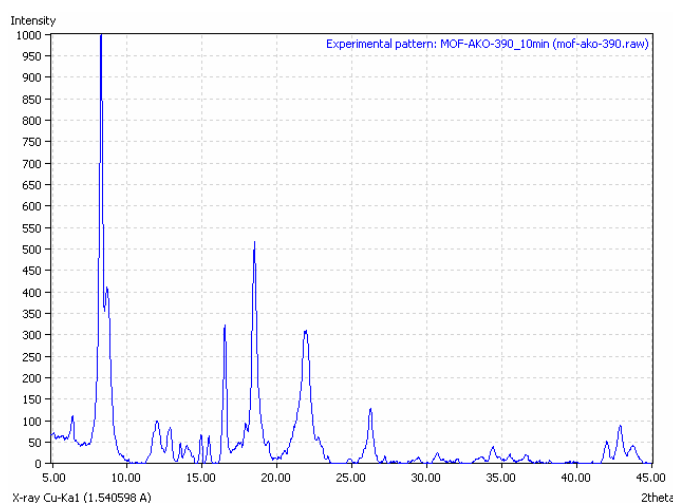
EDX:



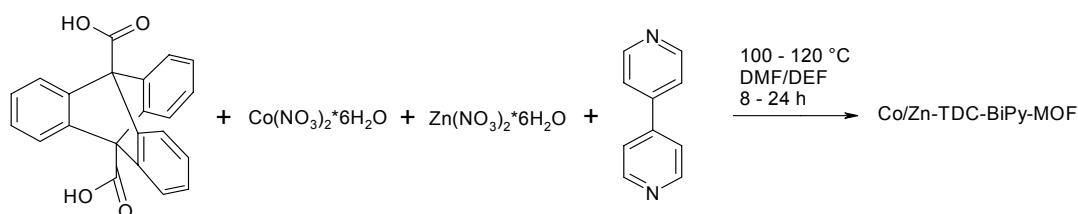
[Cu₂(C₂₂H₁₂O₄)₂(DABCO)₂]

CHN: (berechnet für [Cu₂(C₂₂H₁₂O₄)₂(DABCO)]: C: 64.99, H: 3.89, O: 13.86, N: 3.03; Cu: 13.77), erhalten: C: 64.78, H: 3.71.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3500.18 (w), 3189.68 (w), 3060.68 (w), 2973.69 (w), 2935.13 (w), 2879.20 (w), 1654.62 (s), 1621.84 (s), 1448.28 (s), 1442.49 (s), 1392.35 (s), 1297.86 (m), 1261.21 (w), 1213.01 (w), 1180.22 (w), 1108.22 (w), 1052.94 (m), 1014.37 (w), 819.59 (m), 790.67 (w), 763.68 (w), 740.53 (m), 715.46 (m), 696.18 (m), 647.96 (w), 628.68 (m), 491.76 (m).

PXRD:

Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 6.36, 8.62, 8.65, 11.97, 12.87, 14.93, 15.45, 16.52, 21.85, 26.25, 34.42, 42.01, 49.91, 43.77.

7.4.7.11 Triptycendicarbonsäure-Bipyridin-Cobalt/Zink-MOF

Methode A (Solvothermalsynthese): Vier auf ca. 50 °C vorgewärmte Lösungen aus 0.437 g (1.5 mmol) Cobaltnitrat hexahydrat in 5 mL, 0.446 g, (1.5 mmol) Zinknitrat hexahydrat in 5 mL DEF, 0.344 g (1.0 mmol) Triptycendicarbonsäure in 5 mL DEF und 0.156 g (1.0 mmol) 4,4'-Bipyridin in 5 mL DEF wurden in einem druckresistenten Glasrohr (ACE-Glass) vermischt

und in einen temperaturprogrammierbaren Heizblock (Barkey), ebenfalls auf 50 °C vorgeheizt, gegeben. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 – 20 °C/h auf 100 bis 120 °C erhöht und so für 8 – 24 h belassen. Nach Beenden der Reaktion wurden die entstandenen Kristalle sofort heiß filtriert, dreimal mit frischem DEF gewaschen und für 12 h in frischem Lösungsmittel belassen. Nach erneuter Filtration wurde das Produkt im Vakuum bei RT oder bis 100 °C getrocknet.

Methode B (Mikrowellensynthese): Es werden vier Lösungen aus 3 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 3 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol TDC und 1 mmol BiPy in je 10 mL Lösungsmittel angesetzt. Von jeder dieser vier Lösungen wird 1 mL entnommen und im Reaktionsgefäß mit 2 mL reinen Lösungsmittel verdünnt. Die Reaktionslösungen werden mit einem der beiden nachstehenden Programme in der Synthesemikrowelle zum gewünschten mm-Co/Zn-TDC-MOF umgesetzt.

Programm A: T = 80 °C, t = 2 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Programm B: T = 80 °C, t = 10 min, p = 20 bar max., P = 200 W, Kühlung über den gesamten Reaktionszeitraum eingeschaltet.

Im Folgenden sind die analytischen Daten dreier mixed-metal-Zn/Co-TDC-MOFs mit den Verhältnissen von Zink zu Cobalt von 1:1, 3:1 und 1:3 dargestellt.

Co/Zn (1.5 mmol zu 1.5 mmol)

$[\text{ZnCo}(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ bzw. $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.5}[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.5}$

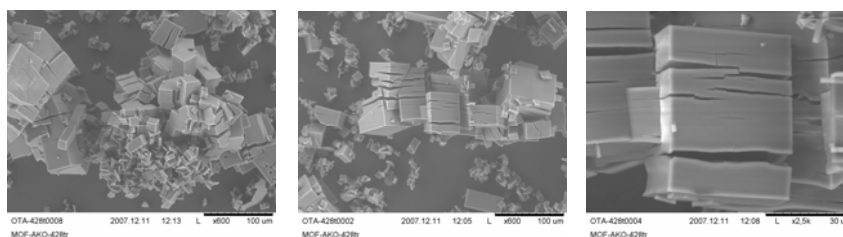
CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.5}[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.5}$ bzw. $[\text{ZnCo}(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ (M = 968.32 g/mol): C: 66.72, H: 3.31, O: 13.22, N: 2.89, Zn: 6.75, Co: 6.07), erhalten: C: 66.31, H: 3.24, N: 2.92, Zn: 7.18, Co: 6.01.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3058.55 (w), 2926.99 (w), 1938.62 (w), 1641.28 (s), 1537.31 (m), 1493.50 (m), 1454.61 (m), 1441.35 (s), 1400.87 (s), 1297.43 (s), 1254.01 (s), 1221.50 (s), 1184.11 (vs), 1163.05 (s), 1145.03 (s), 1092.96 (w), 1064.05 (m), 1046.08 (s), 1016.19 (s), 1003.82 (m), 955.84 (s), 941.68 (w), 898.83 (m),

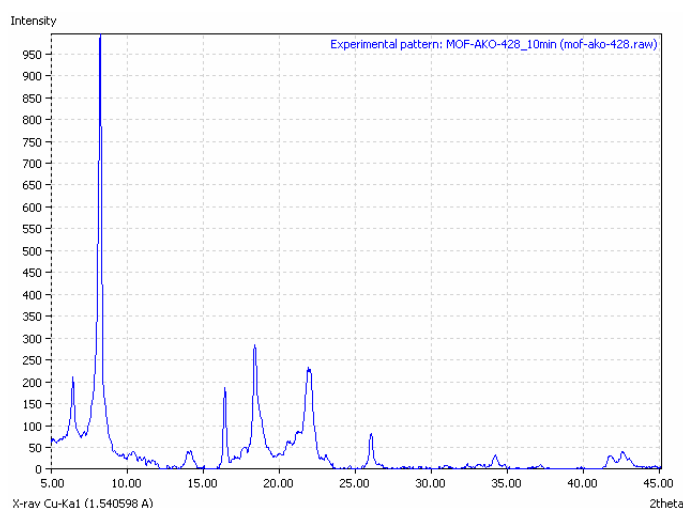
863.46 (s), 815.20 (s), 759.10 (w), 744.07 (vs), 712.82 (s), 692.79 (s), 663.30 (w), 646.23 (m), 626.84 (s), 573.89 (s), 494.43 (m), 470.89 (s).

TGA (N₂): Masseverlust bei 120 – 306 °C (-7.5%), 306 – 510 °C (-22.0%), 510 – 622 °C (-26.1%), 622 – 995 °C (-18.1%).

REM:



PXRD:



Positionen der Reflexe mit 2θ-Werten von: 6.39, 8.19, 10.36, 11.08, 14.15, 16.40, 17.69, 18.37, 21.26, 21.98, 23.06, 24.59, 26.03, 34.21, 41.81.

Co/Zn (1.0 mmol zu 3.0 mmol)

$[\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ bzw. $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.75}[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.5}$

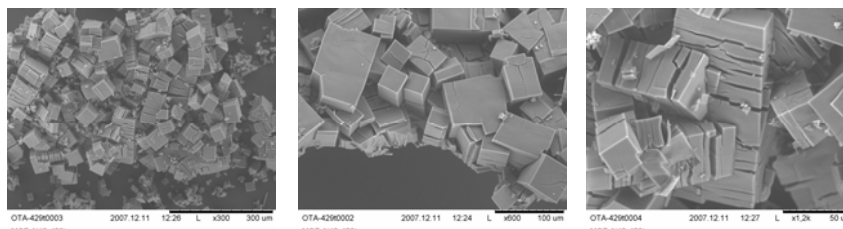
CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ bzw. $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.75}[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.5}$ (M = 971.552 g/mol): C: 66.69, H: 3.39, O: 13.22, N: 2.88, Zn: 10.09, Co: 3.03), erhalten: C: 66.15, H: 3.94, N: 2.92, Zn: 10.08, Co: 3.61.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3058.22 (w), 2927.60 (w), 1939.43, 1640.28 (s), 1537.41 (s), 1493.67 (s), 1454.48 (s), 1441.39 (s), 1400.29 (m), 1253.59 (w), 1221.61 (w), 1183.65 (m), 1162.89 (m), 1145.02 (w), 1094.88 (w), 1064.10 (w), 1045.96 (w), 1015.76 (m), 1003.58 (m), 956.24 (w), 941.70 (m), 898.82 (vw), 856.38 (w),

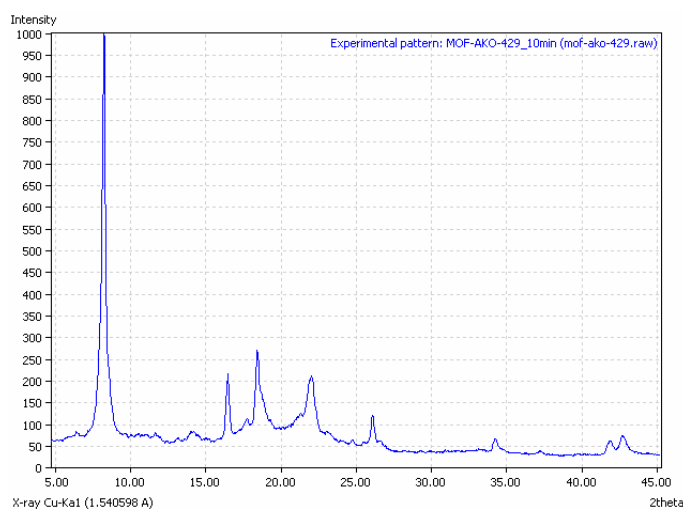
815.20 (s), 759.05 (w), 744.11 (w), 712.74 (w), 692.83 (s), 670.92 (w), 646.29 (s), 626.90 (m), 494.35 (vw), 469.82 (m).

TGA: 102 – 317 °C (-8.8%), 317 – 511 (-20.0%), 511 – 622 (-26.1%), 622-1103 °C (-17.2%).

REM:



PXRD:



Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 6.41, 8.22, 10.46, 11.63, 13.15, 15.00, 16.45, 17.73, 18.42, 21.31, 21.98, 23.04, 24.74, 25.01, 26.09, 34.25, 37.22, 41.89.

Co/Zn (3.0 mmol zu 1.0 mmol)

$[\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{1.5}(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ bzw. $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.5}[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.75}$

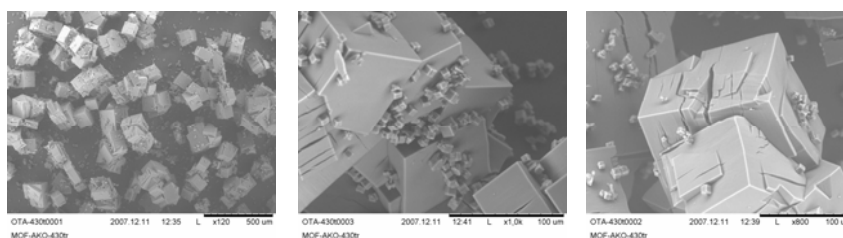
CHN: (berechnet für $[\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{1.5}(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]$ bzw. $[\text{Zn}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.5}[\text{Co}_2(\text{TDC})_2(\text{BiPy})]_{0.75}$ (M = 965.09 g/mol): C: 67.14, H: 3.32, O: 13.22, N: 2.90, Zn: 3.39, Co: 9.16), erhalten: C: 66.85, H: 3.90, N: 2.77, Zn: 3.70, Co: 8.59.

IR (KBr): ν [cm^{-1}]: 3059.09 (w), 2927.08 (w), 1644.15 (s), 1557.11 (w), 1493.18 (s), 1454.86 (s), 1441.40 (s), 1297.47 (m), 1254.44 (s), 1221.39 (m), 1184.39 (m), 1163.15 (m), 1093.96 (m), 1064.15 (m), 1046.08 (m), 1016.52 (m), 955.63

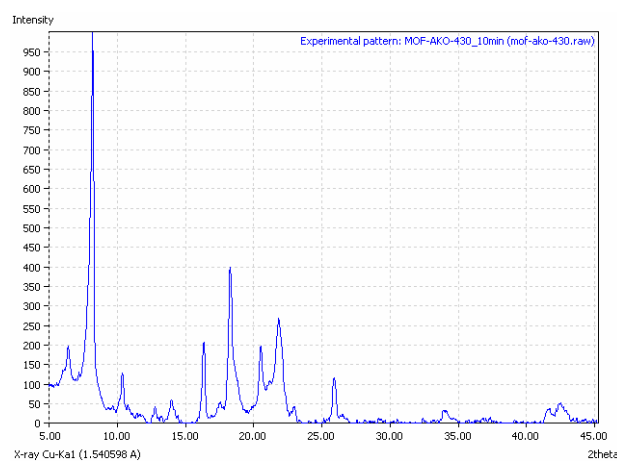
(w), 898.91 (w), 815.26 (s), 759.43 (s), 744.07 (m), 712.77 (s), 692.73 (s), 662.05 (m), 646.27 (s), 627.22 (w), 471.90 (w).

TGA: 87 – 324 °C (-8.5%), 324 – 520 °C (-24.1%), 520 – 556 °C (-23.0%), 620 – 823 °C (-9.4%), 823 – 996 °C (-5.1%).

REM:



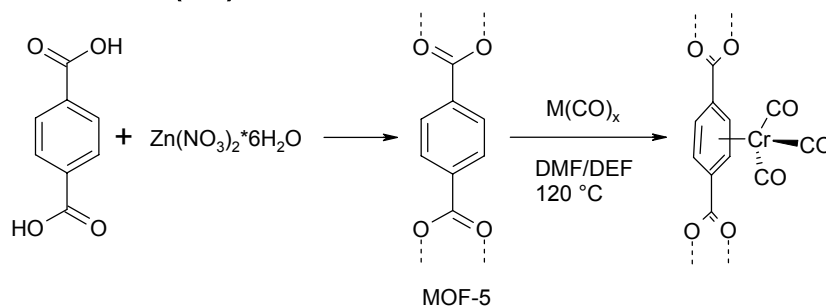
PXRD:



Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 6.39, 7.19, 8.16, 10.36, 10.77, 12.76, 13.22, 13.98, 16.32, 17.55, 18.28, 20.51, 21.17, 21.84, 22.95, 24.07, 25.17, 25.90, 27.57, 34.32, 37.31, 41.63.

7.4.8 MOFs mit erhöhtem Metallanteil

7.4.8.1 MOF-5@M(CO)_x



Die MOF-5-Synthese wird analog zu Kapitel 7.4.2 durchgeführt. Anschließend wird der MOF-5 bei 120 °C im Vakuum getrocknet. 1 mmol von

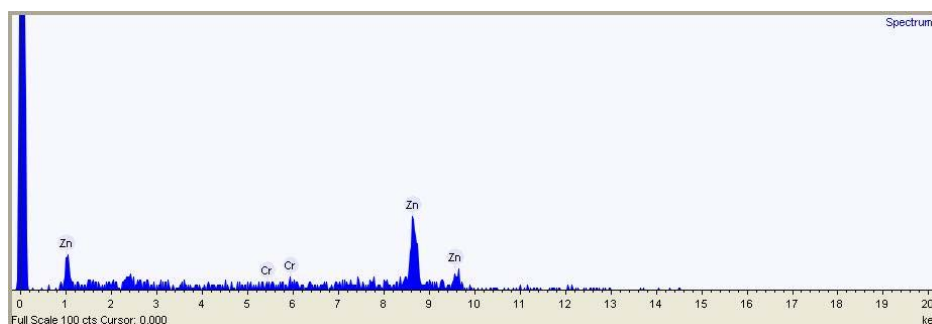
diesem wird unter Schutzgas mit 1 bis 3 mmol Metallcarbonyl in 20 mL zuvor entgastem Lösungsmittel (DMF oder DEF) suspendiert und in einem versiegelten Glaskübel für 48 h bei 120 °C belassen. Je nach eingesetzter Metallcarbonylspezies verfärben sich die farblos-weißlichen MOF-5 Kristalle. Bei Schwenken der Reaktionsgefäße ist leichte Gasentwicklung beobachtbar. Die erhaltenen Metallcarbonyl-MOFs werden über eine Schutzgasfritte filtriert, mit frischem ebenfalls entgastem Lösungsmittel mehrfach gewaschen und im Vakuum getrocknet.

MOF-5@Cr(CO)₆: [Zn₄O(C₈H₄O₄)₃(Cr(CO)₃)_{1.5}]

CHN: (berechnet für [Zn₄O(C₈H₄O₄)₃(Cr(CO)₃)_{1.5}] M = 973.6 g/mol: C: 35.13, H: 1.23, O: 28.76, Zn: 26.87, Cr: 8.01), erhalten: C: 35.07, H: 1.20.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3426.91 (br., w), 2977.57 (w), 1948.49 (s), 1943.91 (s), 1887.02(w), 1601.62 (s), 1503.62 (m), 1387.43 (s), 1263.39 (m), 1213.35 (m), 1107.48 (m), 1017.16 (m), 944.28 (w), 887.88 (w), 823.63 (m), 749.13 (m), 657.61 (w), 539.48 (m).

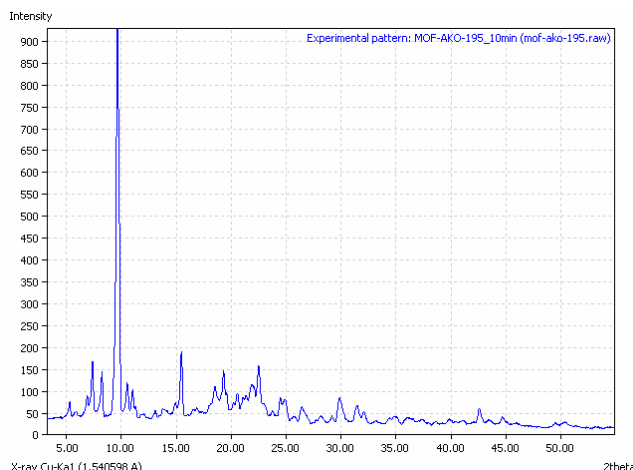
EDX:



MOF-5@Mo(CO)₆: [Zn₄O(C₈H₄O₄)₃(Mo(CO)₃)_{1.5}]

CHN: (berechnet für [Zn₄O(C₈H₄O₄)₃(Mo(CO)₃)_{1.5}] M = 1039.47 g/mol: C: 32.90, H: 1.15, O: 26.94, Zn: 25.16, Mo: 13.85), erhalten: C: 32.27, H: 1.10.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 2974.31 (br., w), 1999.85 (m), 1941.06 (s), 1861.95 (w), 1693.39 (s), 1602.36 (s), 1503.60 (m), 1388.00 (s), 1263.27 (m), 1213.71 (m), 1213.71 (m), 1108.58 (m), 1017.21 (m), 944.06 (w), 887.94 (w), 823 (s), 749.61 (s), 646.47 (w), 540.41 (m).

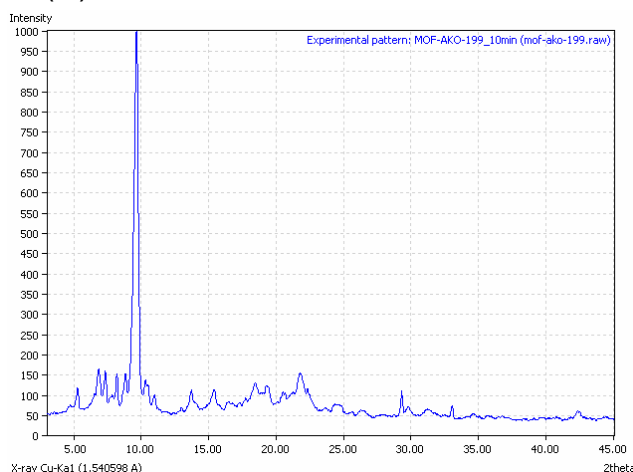
PXRD:

Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 5.32, 6.91, 7.38, 8.24, 9.46, 10.55, 11.04, 14.90, 15.48, 18.51, 19.29, 19.58, 20.58, 21.87, 22.50, 24.46, 26.43, 29.84, 31.49, 42.57.

MOF-5@Co₂(CO)₈: [Zn₄O(C₈H₄O₄)₃(Co(CO)₃)_{1.5}]

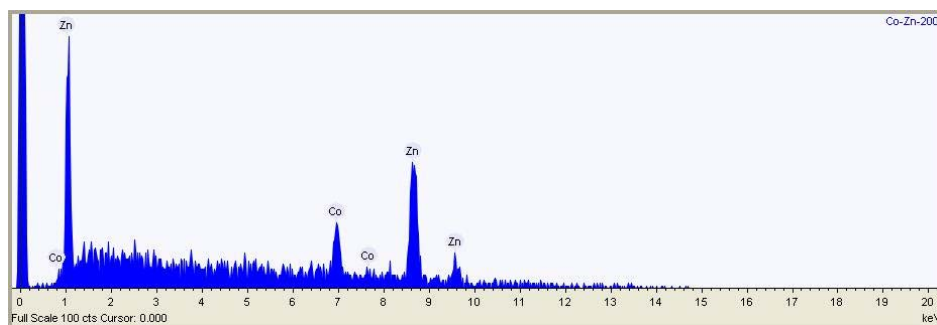
CHN: (berechnet für Zn₄O[(C₈H₄O₄)(Co(CO)₄)]₃ M = 1025.96 g/mol: C: 35.09, H: 1.17, O: 29.63, Zn: 25.49, Co: 8.62), erhalten: C: 35.18, H: 1.20.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 3415.76 (br., w), 2977.92 (w), 1949.69 (s), 1849.69 (m), 1824.34 (w), 1601.38 (s), 1503.65 (m), 1387.64 (s), 1263.61 (m), 1212.64 (w), 1106.72 (m), 1016.83 (m), 944.30 (w), 887.67 (w), 823.43 (m), 748.69 (m), 656.07 (w), 539.61 (m).

P-XRD:

Positionen der Reflexe mit 2θ -Werten von: 5.28, 6.84, 7.34, 8.20, 8.82, 9.64, 10.32, 13.73, 15.41, 18.46, 19.27, 21.78, 29.31.

EDX: Co: 9.62 wt%, Zn: 29.50 wt%.

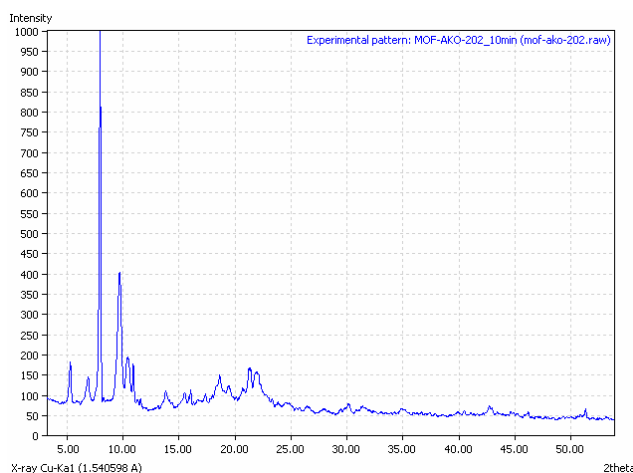


MOF-5@Fe(CO)₅: [Zn₄O(C₈H₄O₄)₃(Fe(CO)₂)_{1.5}]

CHN: (berechnet für [Zn₄O(C₈H₄O₄)₃(Fe(CO)₂)_{1.5}] M = 937.33 g/mol: C: 34.56, H: 1.28, O: 23.90, Zn: 31.32, Fe: 8.94), erhalten: C: 34.49, H: 1.22.

IR (KBr): ν [cm⁻¹]: 2979.04 (w), 2003.69 (s), 1947.76 (s), 1602.46 (s), 1504.06 (m), 1386.78 (s), 1265.17 (m), 1213.28 (w), 1107.77 (w), 1017.38 (w), 944.93 (w), 887.73 (w), 824.10 (m), 749.42 (s), 660.20 (w), 540.63 (m).

P-XRD:



Positionen der Reflexe mit 2 θ -Werten von: 5.32, 6.90, 7.98, 9.71, 10.42, 10.92, 13.82, 15.52, 16.05, 17.39, 18.65, 19.48, 21.26, 21.97.

EDX: Fe: 5.82 wt%, Zn: 26.16 wt%.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Meyers Großes Taschenlexikon in 24 Bänden, 1992, B.-I. Taschenbuchverlag, Mannheim und <http://lexikon.meyers.de>.
- [2] A.-H. Widmann-Schupak, MatSim GmbH, Zürich, SATW-Bulletin 3/04.
- [3] http://lti.uni-karlsruhe.de/rd_download/Solarenergie_20061121_Si_Technologie.pdf.
- [4] <http://www.global-hydrogen-bus-plattform.com>.
- [5] A. Cho, *Science*, **2004**, 305, 964.
- [6] R. von Helmolt, U. Eberle, *J. Power Sources*, **2007**, 165, 833.
- [7] <http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/about/partnerships/freedomcar>
<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells>
- [8] A. W. C. van den Berg, C. O. Areán, *Chem. Commun.*, **2008**, 668-681.
- [9] Y. Kojima, Y. Kawai, M. Kimbara, H. Nakanishi, S. Matsumoto, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**, 29, 1213.
- [10] M. H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, Y. J. Huot, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, 31, 109.
- [11] M. Q. Fan, F. Xu, L. X. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 2809.
- [12] A. Züttel, *Naturwissenschaften*, **2004**, 91, 157-172.
- [13] A. Züttel, *materialstoday*, **2003**, 24-33.
- [14] K. Chuang, N. Cui, J. Luo, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 503, 92-98.
- [15] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, New York **1999**, 376 ff.
- [16] E. David, *J. Materials Processing Technology*, **2005**, 162-163, 167-177.
- [17] S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 4111-4132.
- [18] W. E. Garner, E. W. Haycock, *Proc. R. Soc. (London)*, **1952**, A211, 335.
- [19] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, *J. Alloys Compd.*, **2003**, 356-357, 418.

- [20] P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, *Nature*, **2002**, 420, 303.
- [21] T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada, H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 365, 271.
- [22] Y. Nakamori, G. Kitahara, S. Orimo, *J. Power Sources*, **2004**, 138, 309.
- [23] J. J. Hu, Z. T. Xiong, G. T. Wu, P. Chen, K. Murata, K. Sakata, *J. Power Sources*, **2006**, 159, 116, 120.
- [24] S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel, *J Alloys Compd.*, **2005**, 404, 427.
- [25] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, *J. Alloys Compd.*, **2003**, 356-357, 515.
- [26] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1811**, 101,708.
- [27] E. G. Hammerschmidt, *Ind. Eng. Chem.*, **1934**, 26, 851.
- [28] J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.*, **1959**, 2, 1.
- [29] Y. A. Dyadin, L. G. Larionov, A. Y. Manakov, F. Y. Zhurko, E. Y. Aladko, T. V. Mikina, V. Y. Komarov, *Mendeleev Commun.*, **1999**, 171.
- [30] R. B. King, *Theor. Chim. Acta*, **1972**, 25, 309.
- [31] V. V. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, H.-K. Mao, R. J. Hemley, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 4133-4151.
- [32] A. Koch, *Dissertation*, Universität Ulm, **2006**, 68-85.
- [33] A. J. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Rtlcliffe, B. M. Powell, *Nature*, **1987**, 325, 135.
- [34] D.-Y. Kim, Y. Park, H. Lee, *Catalysis Today*, **2007**, 120, 257-261.
- [35] A. A. Khokhar, J. S. Gudmundsson, E. D. Sloan Jr., *Fluid Phase Equilibr.*, **1998**, 150/151, 383.
- [36] J. S. Gudmundsson, M. Mork, O. F. Graff, *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, **2002**, 997.
- [37] W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Z. Guo, J. Z. Hu, J. F. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, Y. S. Zhao, *Science*, **2002**, 297, 2247.
- [38] T. A. Strobel, C. J Taylor, K. H. Hester, S. F. Dec, C. A. Koh, K. T. Miller, E. D. Sloan Jr., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 17121-17125.

- [39] W. L. Mao, H.-K. Mao, *PNAS*, **2004**, 101, 3, 708-710.
- [40] W. L. Mao, H.-K. Mao, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **2004**, 101, 708.
- [41] K. A. Lokshin, Y. S. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 131909.
- [42] L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K.C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh, E. D. Sloan, *Science*, **2004**, 306, 469-471.
- [43] A. Chapoy, R. Anderson, B. Tohidi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 746.
- [44] K. A. Udachin, J. Lipkowski, M. Tkacz, *Supramol. Chem.*, **1994**, 3, 1981.
- [45] H. Lee, J.-W. Lee, D. Y. Kim, J. Park, Y.-T. Seo, H. Zeng, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. . Ripmeester, *Nature*, **2005**, 434, 743-746.
- [46] M. Beltowska-Brzezinska, A. Czerwinski, J. Kleperis, M. Kopczyk, J. Skowronski, G. Wójcik, *J. Solid State Electrochem.*, **2001**, 5, 229-249.
- [47] G. Sandrock, A. Panoramic, *J. Alloys Compd.*, **1999**, 293-295, 877-888.
- [48] F. Chen, R. Li, W. Loutfy, R. Murphy, J. Wang, *Proceedings of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Programm Review*, USA, **1998**.
- [49] C. Ahn, M. Fultz, J. Vajo, Y. Ye, J. Zinck, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 14, 2171-2173.
- [50] M. S. Fuhrer, *IEEE Trans Nanotechnol.*, **2002**, 1, 78.
- [51] Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1673-1679.
- [52] S. Lee, Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, 20, 2877-2899.
- [53] D. Bae, J. Bok, Y. Choi, Y. Choi, T. Frauenheim, N. Kim, S. Lee, Y. Lee, K. Nahm, K. Park, Y. Park, S. Yu, *Syn. Met.*, **2000**, 113, 209-216.
- [54] E. Poirier, R. Chahine, P. Bénard, D. Cossement, L. Lafi, E. Mélançon, T. K. Bose, S. Désilets, *Appl. Phys. A*, **2004**, 78, 961.
- [55] B. Panella, M. Hirscher, B. Ludescher, S. Roth, *Carbon*, **2005**, 43, 2209.
- [56] R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogosti, G. Landisio, J. Singer, J. Fischer, S. Kucheyev, *Carbon*, **2006**, 44, 2489.
- [57] M. Shiraishi, T. Takenobu, H. Kataura, M. Ata, *Appl. Phys. A*, **2004**, 78, 947.

- [58] B. Panella, M. Hirscher, B. Ludescher, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2007**, 103, 230.
- [59] A. D. Lueking, R. T. Yang, N. M. Rodríguez, R. T. K. Baker, *Langmuir*, **2004**, 20, 714.
- [60] M. Marella, M. Tomaselli, *Carbon*, **2006**, 44, 1404.
- [61] R. Ströbel, L. Jörissen, T. Schliermann, V. Trapp, W. Schütz, K. Bohnhammel, G. Wolf, J. Garche, *J. Power Sources*, **1999**, 84, 221.
- [62] P. Chen, J. Lin, K. Tan, X. Wu, *Science*, **1999**, 285.
- [63] J. Alleman, A. Dillon, T. Gennett, K. Jones, P. Parilla, *Proceedings of the 2000 DOE/NREL, Hydrogen Programm Review*, USA, **2000**.
- [64] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, (402), 276.
- [65] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, (295), 469.
- [66] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **2004**, (427), 523.
- [67] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.*, **2004**, (10), 1373.
- [68] H. Chum, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.*, **2005**, (11), 3521-3529.
- [69] O. I. Lebedev, F. Millante, C. Serre, G. Van Tendeloo, G. Férey, *Chem. Mater.*, **2005**, (11), 3521.
- [70] Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson: *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, **2001**.
- [71] W. Depmeier: Crystalline Microporous solids, in *“Handbook of porous Solids“*, Vol. 2, 699 – 736 eds.: F. Schüth, K. S. Singh, J. Weitkamp, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**.
- [72] J. S. Beck, C. T. W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Mobil Oil Corp., U. S. Patent No. 5057296.
- [73] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Votuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, (359), 710-712.
- [74] Zeolith als Ionentauscher für die Waschmittelindustrie, <http://www.calgon.de>

- [75] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, **2002**, (24), 218.
- [76] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins und J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.
- [77] O. M. Yaghi, H. Li, G. Li, *Nature*, **1995**, (378), (6558), 703-706.
- [78] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, (41), 10401-10402.
- [79] O. M. Yaghi, D. A. Richardson, G. Li, E. Davis, T. L. Groy, Material Research Society Symposium Proceeding, **1995**, (371), Advances in porous materials, 15-19.
- [80] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, (43), 2334.
- [81] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwing, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, (423), 705.
- [82] G. J. E. Davidson, S. L. Loeb, *Angew. Chem.*, **2003**, (115), 78.
- [83] A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *JACS*, **2007**, (129), 12914-12915.
- [84] L. Pauling, *JACS*, **1929**, (22), 123.
- [85] W. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths London, **1987**.
- [86] G. Férey, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 37.
- [87] S. Kaskel, *Handbook of Porous Solids, Vol. 2*, (Hrsg. F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**, 1190-1249.
- [88] S. Kaskel, *Nachr. Chem.*, **2005**, (53), 394.
- [89] O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, WO02/088148A1.
- [90] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, (73), 3.
- [91] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Crystal Structures I: Patterns and Symmetry*, Am. Mineral. Assoc., Washington DC, **1996**.

- [92] A. W. Wells, *Further Studies of Three-Dimensional Nets*, Am. Crystallogr. Assoc., Monograph 8, Mineralogical Society of America, Washington, **1979**.
- [93] M. O'Keeffe, M Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 3-20.
- [94] G. Férey, *Science*, **2001**, 291, 994-995.
- [95] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2001**, 291, 1021-1023.
- [96] M. Haouas, C. Gérardin, F. Taulelle, C. Estournes, T. Loiseau, G. Férey, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, **1998**, 95, 302.
- [97] F. Taulelle, M. Haouas, C. Gérardin, C. Estournes, T. Loiseau, G. Férey, *Colloids Surf., A*, **1999**, 158, 299.
- [98] F. Taulelle, M Pruski, J. P. Amoureux, D. Lang, A. Bailly, C. Huguenard, M. Haouas, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 12148.
- [99] R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1002.
- [100] R. Walton, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 3201.
- [101] T. Loiseau, L. Beitone, F. Millange, F. Taulelle, D. O'Hare, G. Férey, *J. Phys. Chem B*, 2004, 108, 20020.
- [102] L. Beitone, C. Huguenard, A. Gansmuller, M. Henry, F. Taulelle, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 9102.
- [103] J. C. Schoen, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3406.
- [104] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191-214.
- [105] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int Ed.*, **2002**, 41, 281.
- [106] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Chem. Commun.*, **2004**, 520.
- [107] U. Müller, M. Hesse, L. Lobree, M. Hölzle, J.-D. Arndt, P. Rudolf, BASF-SE, WO 02/070526 A1.
- [108] S. Kitagawa, S.-i. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2006**, 701.
- [109] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 25, 8940-8941.

- [110] S. Bauer, N. Stock, *Chemie in unserer Zeit*, **2008**, 12-19.
- [111] W. Lin, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 2486-2490.
- [112] C.-D. Wu, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1075-1078.
- [113] T. Ezuhara, K. Endo, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3279.
- [114] E.-Q. Gao, Y.-F. Yue, S.-Q. Bai, Z. He, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1419.
- [115] C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5158.
- [116] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Oh, Y. J. Jeon, Kimoon Kim, *Nature*, **2000**, 404, 982.
- [117] B. Kesanli, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 117, 74-77.
- [118] K. Tanaka, S. Oda, M. Shiro, *Chem. Comm.*, **2008**, 820-822.
- [119] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, 73, 81-88.
- [120] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. DeVos, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7353-7363.
- [121] A. Manton, L. Massünger, P. Rabu, C. Palvian, L. B. McCusker, A. Taubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8, 2517-2526.
- [122] L. Chen, X. Bu, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1857-1860.
- [123] L. E. Gordon, W. A. T. Harrison, *Inorg. Chem.*, **2004**, 1808-1809.
- [124] J. Fan, C. Slebodnick, R. Angel, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 552-558.
- [125] E. V. Anokhina, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3044-3045.
- [126] Y. Zhang, M. K. Saha, I. Bernal, *CrystEngComm.*, **2003**, 5, 34-37.
- [127] M. Mizutani, N. Maejima, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 283, 105-110.
- [128] S. Hermes, M. K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6237-6241.
- [129] S. Hermes, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2464-2472.

- [130] H. Kim, H. Chun, G. H. Kim, H. S. Lee, K. Kim, *Chem. Commun.*, **2006**, 2759-2761.
- [131] M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 3827-3832.
- [132] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, S. K. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666-5667.
- [133] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 806-807.
- [134] H. Kim, H. Chun, G.-H. Kim, H.-S. Lee, K. Kim, *Chem. Commun.*, **2006**, 2759-2761.
- [135] L.-G. Qiu, A.-J. Xie, L.-D. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2684-2687.
- [136] J. Perles, M. Iglesias, M.-A. Martin-Luengo, M. À. Monge, C. Ruiz-Valerio, N. Snejko, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 23, 5837-5842.
- [137] T. Sawaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4793-4798.
- [138] B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Inorg. Chem.*, **2002**, 2429-2432.
- [139] Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2542-2546.
- [140] S. Takamizawa, E.-I. Nakata, *CrystEngComm.*, **2005**, 7, 476.
- [141] C. Serre, L. Llewellyn, S. Bourelly, G. Maurin, Y. Filinchuk, A. Vimont, M. Daturi, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2246.
- [142] S. Bourelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, S. Surblé, A. Vimont, M. Daturi, G. de Weireld, L. Hamon, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S.-H. Jung, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, submitted.
- [143] P. L. Llewellyn, S. Bourelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7751.
- [144] A. Vimont, H. Leclerc, F. Maugé, M. Daturi, J. C. Lavlley, S. Surblé, G. Férey, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 383.
- [145] H. Frost, T. Düren, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 9565.
- [146] J. L. C. Powsell, J. Eckert, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14904.

- [147] E. C. Spencer, J. A. K. Howard, G. J. McIntyre, J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Chem. Commun.*, **2006**, 278.
- [148] T. Yildirim, M. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 215504.
- [149] M. Hirscher, B. Panella, *Scripta Materialica*, **2007**, 56, 809-812.
- [150] S. Kitagawa, M. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 1725.
- [151] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O. Yaghi, *Science*, **2003**, 300, 1127.
- [152] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.* **2003**, 24, 2976.
- [153] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, 300, 1127.
- [154] B. Panella, M. Hirscher, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 538.
- [155] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, S. K. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5666.
- [156] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 3494.
- [157] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blanke, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 7358.
- [158] D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 3154-3160.
- [159] O. M. Yaghi, J. L. C. Rowsell, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4748-4758.
- [160] S. Hamel, V. Timoshevskii, M. Côte, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 146403.
- [161] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1558.
- [162] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2001**, 291, 1021.
- [163] B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 72.
- [164] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J.P.-H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, 1148-1150.
- [165] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 520-524.

- [166] M. Dinca, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 26, 9376-9377.
- [167] O. Hübner, A. Glöss, M. Fichtner, W. Klopffer, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 3019.
- [168] B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon*, **2005**, 109, 13094.
- [169] P. Bernard, R. Chahine, *Langmuir*, **2001**, 17, 1950.
- [170] R. Chaine, T. K. Bose, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1994**, 19, 161.
- [171] H. W. Langmi, A. Walton, M. M. Al-Mamouri, S. R. Johnson, D. Book, J. D. Speight, P. P. Edwards, I. Gameson, P. A. Anderson, I. R. Harris, *J. Alloys Compd.*, **2003**, 356-357, 710.
- [172] Q. Yang, C. Zhong, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 24, 11862-11864.
- [173] T. Yildirim, M. R. Hartman, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 215504, 1-4.
- [174] T. Yildirim, M. R. Hartman, *Cond-Mat. Matl-Sci.*, **2005**, 0507220.
- [175] C. Buda, B. D. Dunietz, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 10479-10484.
- [176] T. B. Lee, D. Kim, D. H. Jung, S. B. Choi, J. H. Yoon, J. Kim, K. Choi, S.-H. Choi, *Catalysis Today*, **2007**, 120, 330-335.
- [177] T. Müller, G. Ceder, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 17974-17983.
- [178] N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, T. Loiseau, T. Devic, G. Férey, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 514-520.
- [179] M. Nagaoka, Y. Ohta, H. Hitomi, *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251, 2522-2536.
- [180] T. Sagara, J. Klassen, E. Ganz, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 12543-12547.
- [181] B. Panella, K. Hönes, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, H. Pütter, M. Hirscher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 2138-2142.
- [182] L. Pan, D. H. Olson, L. R. Ciemnomlonski, R. Heddy, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 616.
- [183] B. Chen, C. Liang, J. Yaang, D. S. Contrers, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1390.
- [184] L. Alaerts, C. E. A. Kirschhock, M. Maes, M. A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V. Baron, P. . Jacobs, J. E. M. Denayer, D. E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4293.

- [185] X. Q. Wang, M. L. Liu, A. J. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6499.
- [186] S. Freiberg, X. X. Zhu, *Int. J. Pharm.*, **2004**, 282, 1-18.
- [187] K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, W. E. Rudzinski, *J. Controlled Release*, **2001**, 70, 1-20.
- [188] P. Dhivanand, O. L. Sprockel, *Int. J. Pharm.*, **1998**, 167, 83-96.
- [189] A. Rivera, T. Farías, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 80, 337-346.
- [190] M. Vallet-Regí, A. Rámila, R. P. del Real, J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 308-311.
- [191] B. Muñoz, A. Rámila, J. Perez-Pariente, I. Diaz, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 500-503.
- [192] P. Horcajada, A. Rámila, G. Feréy, M. Vallet-Regí, *Solid State Sci.*, **2006**, 8, 1243-1249.
- [193] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Feréy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5974-5978.
- [194] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Feréy, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 6445-6449.
- [195] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Feréy, *Chem. Commun.*, **2006**, 284-286.
- [196] T. R. Whitfield, X. Wang, L. Liu, A. L. Jacobson, *Solid State Sci.*, **2006**, 8, 1096-1103.
- [197] <http://www.ussteel.com/corp/products/msds/3c017.pdf>, **2006**.
<http://www.chemicaland21.com/specialitychem/perchem/TRI-MESIC%20ACID.htm>, **2006**.
<http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSEIDS/100-21-0.pdf>, **2006**.
- [198] B. D. Chandler, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 32, 10403-10412.
- [199] D. T. de Lill, N. S. Gunning, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 258-266.

- [200] C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmoms, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7136-7144.
- [201] V. Ramamurthy, J. V Caspar, D. R. Corbin, D. F. Eaton, *J. Photochem. Photobiol.*, 1990, 51, 259-263.
- [202] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 415-436.
- [203] A. Simeonov, M. Matsushita, E. A. Juban, E. H. Z. Thompson, T. Z. Hoffman, E. A. Beuscher, M. J. Taylor, P. Wirsching, W. Rettig, J. K. McCusker, R. C. Stevens, D. P. Millar, P. G. Schultz, R. A. Lerner, K. D. Jander, *Science*, **2000**, 290, 307-313.
- [204] M. Oelgemoller, B. Brem, R. Frank, S. Schneider, D. Lenior, N. hertkorn, y. Origane, P. Lemmen, J. Lex, Y. Inoue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 1760-1771.
- [205] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1693-1696.
- [206] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1504.
- [207] J. H. He, . T. Zhang, Q. H. Pan, J. H. Yu, H. Ding, R. R. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 90, 145.
- [208] W. R. Rieter, K. M. L. Taylor, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9852-9853.
- [209] B. V. Habuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. Gacía, D. Ananias, D. L. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1080-1083.
- [210] X.-Y. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Comm.*, **2007**, 11271129.
- [211] H.-P. Jia, W. Li, Z.-F. Ju, J. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4264-4270.
- [212] K Itoh, M. Kinoshita, *Molecular Magnetism, New Magnetic Materials: Gordon Breach-Kodansha, Tokyo*, 2000.
- [213] M.-H. Zeng, B. Wang, X.-Y. Wang, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 18, 7069-7076.

- [214] G.S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 169-184.
- [215] G.S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 12, 2174-2177.
- [216] T. Maji, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Nature Mater.*, **2007**, 6, 142-148.
- [217] O. M. Yaghi, *Nature Materials*, **2007**, 6, 92-93.
- [218] S. B. Choi, M. J. Seo, M. Cho, Y. Kim, M. K. Jin, D.-Y. Jung, J.-S. Choi, W.-S. Ahn, J. L. C. Rowsell, J. Kim, *Crystal Growth and Design*, **2007**, 7, 11, 2290-2293.
- [219] J. C. Noveron, M. S. Lah, R. E. Del Sesto, A. M. Arif, J. S. Miller, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6613-6625.
- [220] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, M. M. Foote, J. L. Lundburg, R. W. Henning, A. J. Schultz, J. L. Manson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11692-11702.
- [221] M. Xue, G. Zhu, Y. Zhang, Q. Fang, I. J. Hewitt, S. Qiu, *Crystal Growth and Design*, **2008**, 8, 2, 427-434.
- [222] W.-G. Lu, L. Jiang, X.-L. Feng, T.-B. Lu, *Crystal Growth and Design*, **2008**, 8, 3, 986-994.
- [223] X.-X. Zhao, J.-P. Ma, Y.-B. Dong, R.-Qi Huang, *Crystal Growth and Design*, **2007**, 7, 6, 1058-1068.
- [224] H.-P. Jia, W. Li, Z.-F. Ju, J. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4264-4270.
- [225] A. Pichon, C. M. Fierro, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James, *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, 9, 449-451.
- [226] H. J. Choi, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15844-15851.
- [227] D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *PNAS*, **2002**, 99, 8, 5088-5092.
- [228] B.-B. Ding, Y.-Q. Weng, Z.-W. Mao, C.-K. Lam, X.-M. Chen, B.-H. Ye, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8836-8845.
- [229] A. Kondo, T. Daimaru, H. Noguchi, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 314, 2, 422-426.
- [230] O. R. Evans, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2189-2198.

- [231] F. A. Almeida Paz, Y. Z. Khimyah, A. D. Bond, J. Rocha, J. Klinowski, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2823-2828.
- [232] L. Hou, Y.-Y. Lin, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1346-1351.
- [233] T. K. Maji, K. Uemura, H.-C. Chang, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3269-3272.
- [234] P. M. Forster, P. M. Thomas, A. K. Cheetham, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 17.
- [235] U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Patré, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16,626.
- [236] S.S.-Y. Chui, S. F.-M. Los, J. P. H. Charmant, A. G. Open, I. D. Williams, *Science*, **1999**, 238, 1148.
- [237] U. Müller, BASF-AG, WO 2005049484 A1.
- [238] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 14.
- [239] G. G. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, 7, 296.
- [240] S.-E. Park, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, D. S. Kim, S. H. Jhung, S.-H. Hwang, *Catal. Surv. Asia*, **2004**, 8,91.
- [241] Y.-K. Hwang, U.-H. Lee, J.-S. Chang, Y.U. Kwang, S.-E. Park, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1596.
- [242] S.-H. Jhung, Y. W. Yoon, J.-S. Hwang, A. K. Cheetham, J.-S. Chang, *Chem. Mater.*, **2005**, 17,4455.
- [243] S.-H. Jhung, J.-H. Lee, Y. W. Yoon, J.-S. Hwang, S.-E. Park, J.-S. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 80, 147.
- [244] C. Livage, C. Egger, M. Nogues, G. Feréy, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2743.
- [245] C. Livage, C. Egger, G. Feréy, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 410.
- [246] P. M. Forster, A. R. Burbank, C. Livage, G. Feréy, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.*, **2004**, 368.
- [247] P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7608-7611.
- [248] E. Biemmi, T. Bein, N. Stock, *Solid State. Sci.*, **2006**, 8, 363.

- [249] D. Akporyaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, D. S. Bem, R. W. Broach, G. J. Lewis, M. Miller, J. Moscoso, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 48, 367.
- [250] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2494-2532.
- [251] B. Archibald, O. Brümmer, M. Devenney, M. D. Giaquinta, B. Jandeleit, W. H. Weinberg, T. Weskamp, in *Handbook of Combinatorial Chemistry*, ed. K. C. Nicolaou, R. Hanco, W. Hartwig, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 1017-1057.
- [251] N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.*, **2003**, 5, 1207-1210.
- [253] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 749.
- [254] S. Bauer, T. Bein, N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5882-5889.
- [255] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Feréy, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1451-1457.
- [256] P. M. Forster, A. R. Burbank, M. C. O'Sullivan, N. Gillou, C. Livage, G. Feréy, N. Stock, A. K. Cheetham, *Solid State Sci.*, **2005**, 7, 1549-1555.
- [257] S.-H. Jung, J.-H. Lee, J.-S. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, 26, 880.
- [258] S.-H. Jung, J.-H. Lee, P. M. Forster, G. Feréy, A. K. Cheetham, J.-S. Chang, *Chem.-Eur. J.*, **2006**, 12, 7899.
- [259] Z. Lin, D. S. Wragg, R. E. Morris, *Chem. Commun.*, **2006**, 2021.
- [260] Y. K. Hwang, J.-S. Chang, S.-E. Park, D. S. Kim, Y.-U. Kwon, S. H. Jung, J.-S. Hwang, M.-S. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 557.
- [261] S. H. Jung, J.-S. Chang, D. S. Kim, S.-E. Park, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 71, 135.
- [262] U. Müller, BASF-Aktiengesellschaft, WO 2005/049484 A1.
- [263] U. Müller, H. Pütter, M. Hesse, H. Wessel, BASF-Aktiengesellschaft, WO 2005/049892 A1.
- [264] J. Chaussard, M. Troupel, Y. Robin, G. Jacob, J. P. Juhasz, *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, 19, 3, 345-348.

- [265] Antonov, Sergeeva, Vorontsov, Rozenberg, *Russian Chemical Bulletin*, 46, (11), **1997**, 1897 ff.
- [266] N. B. Dyatkina, C. D. Roberts, J. D. Keicher, Y. Dai, J. P. Nadhenry, W. Zhang, U. Scmitz, A. Kongpachith, A. A. Novikov, L. Lou, M. Velligan, A. A. Khorlin, M. S. Chen, *J. Med. Chem.*, 45, **2002**, 805-817.
- [267] H. Higuchi, E. Kobayashi, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron*, **1986**, 42, (6), 1731 – 1739.
- [268] V. Boekelheide, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1709–1714.
- [269] M. Kulka, *Can. J. Chem.*, **1956**, 34, 1093 – 1100.
- [270] J Houk, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6825–6836.
- [271] M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org.Chem.*, **1981**, 46, 1543 – 1552.
- [272] R. Gray, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2128–2136.
- [273] M. Maxfield, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 50, (11), 1789 – 1796.
- [274] R. H. Mitchell, R. J. Carruthers, *Can. J. Chem.*, **1974**, 52, 3054 – 3056.
- [275] R. S. Gievens, P. L. Wylie, *Tetrahedron Letters*, **1978**, 10, 865 -868.
- [276] N. Kulevsky, K. Pierce, *Spectrochimica Acta, Part A: Mol. and Biomol. Spectroscopy*, **1993**, 49A(3), 417-423.
- [277] A. Furlan, S. Leutwyler, M. J. Riley, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 840-855.
- [278] B. H. Klanderma, J. W. H. Faber, Patent FR 1520625, **1968**, 9 ff.
- [279] M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 2845-2848.
- [280] T. Nakaya, T. Tomomoto, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, 39, 1551-1556.
- [281] L. S. M. Lam, S. H. Chan, W. K. Chan, *Macromolecular rapid communications*, **2000**, 21, 15, 1081 ff.
- [282] H. F. Clausen, R. D. Poulsen, A. D. Bond, M.-A. S. Chevallier, B. B. Iversen, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3342-3351.
- [283] M. Edgar, R. Mitchell, A. M. Z. Slawin, P. Lightfoot, P. A. Wright, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 5168-5175.

- [284] S. I. Vagin, A. K. Ott, B. Rieger, *Chem. Ing. Technol.*, **2007**, 79, 767–780.
- [285] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 176–182.
- [286] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, 194–201;
- [287] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, 36, 7–13.
- [288] P. Knuutila, *Polyhedron*, **1984**, 3, 303–305.
- [289] J. W. Steed, B. J. McCool, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3417–3423.
- [290] J. Klunker, M. Biedermann, W. Schafer, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1503–1508.
- [291] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 176–182.
- [292] A. L. Grzesiak, F. J. Uribe, N. W. Ockwig, O. M. Yaghi, A. J., Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2553–2556.
- [293] W. Clegg, D. R. Harbron, C. D. Homan, P. A. Hunt, I. R., Little, B. P. Straughan, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 186, 51–60.
- [294] H. Koyama, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1954**, 27, 112–114.
- [295] A. Belforte, F. Calderazzo, U. Englert, J. Straehle, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3778–3781.
- [296] C. S. McCowan, T. L. Groy, M. T. Caudle, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1120–1127.
- [297] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 5143–5146; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5033–5036.
- [298] B.-Q. Ma, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4912–4914.
- [299] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, 6. Auflage, **2002**, 52–53.
- [300] P. H. Dinolfo, M. E. Williams, C. L. Stern, J. T. Hupp, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, (40), 12989–13001.

- [301] R. Becker, E. Fanghänel, W. D. Habichter, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum 22. Auflage*, Wiley VCH Verlag Weinheim, **2004**, 237 – 239.
- [302] Rafal Gabanski, Krzysztof Waskiewicz, Jerzy Suwinski, *Arkivok Journal*, **2005**, (v), 58 -65.
- [303] X. Zhang, X. Yu, B. Zhang, Y. Feng, X. Tao, M. Jiang, *Chinese Journal of Chemistry*, **2006**, 24, 701 – 704.
- [304] Y. Iwase, K. Kamada, K. Ohta, K. Kondo, *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, 13, 1575 – 1581.
- [305] N. Benbellat, K. S. Gavrilenko, Y. Le Gal, O. Cador, S. Golhen, A. Gouasmia, J.-M. Fabre, L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 26, 10440 –10442.
- [306] C.-S. Liu, J.-J. Wang, L.-F. Yan, Z. Chang, X.-H. Bu, E. C. Sañudo, Jo. Ribas, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 16, 6299 –6310.
- [307] J. C. Noveron, M. S. Lah, R. E. Del Sesto, A. M Arif, J. S. Miller, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6613-6625.
- [308] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, M. M. Foote, J. L. Lundburg, R. W. Henning, A. J. Schultz, J. M. Manson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11692-11702.
- [309] S.-H. Cho, B. Ma, SB. T. Nguyen, J. T. Hupp, T.-E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, **2006**, 2563-2565.
- [310] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2801-2803.
- [311] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 7345-7348.
- [312] T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 140, 189-214.
- [313] T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, 113, 87-107.
- [314] T. Linker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 2060-2062.
- [315] C. T. Dalton, K. M. Ryan, V. M. Wall, C. Bousquet, D. G. Gilheany, *Top. Catal.*, **1998**, 5, 75-91.
- [316] Y. N. Ito, T. Katsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 603-619.

- [317] M. Zintl, F. Molnar, T. Urban, V. Bernhart, P. Preishuber-Plügl, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3458-3460.
- [318] N. Herron, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4714-4717.
- [319] S. Ernst, A. Weber, J. Weichert, *Chemie Ingenieur Technik*, **1998**, 71, 147-149.
- [320] M. Selle, *Dissertation*, **2000**, Universität Stuttgart.
- [321] D. E. Chavez, E. N Jacobsen, *Organic Syntheses*, **2005**, 82, 34-42.
- [322] Sörensen, H., Larsen, J., Rasmussen B., Laursen, B., Hansen, S., Skydstrup, T., *Organometallics*, **2002**, 21, 5243.
- [323] N. U. Hofsløkken, L. Skattebøl, *Acta Chemica Scandinavica*, **1999**, 53, 258 – 262.
- [324] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 2738 – 2741.
- [325] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Kinga, M. Leskelä, *Organometallics*, **2001**, 20, 2321-2330.
- [326] D. Meinhard, M. Wegner, G. Kipiani, A. Hearley, P. Reuter, S. Fischer, O. Marti, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9182-9191.
- [327] A. Hack, *Diplomarbeit*, Universität Ulm, **2005**.
- [328] Kipiani, G.; *Dissertation*, **2005**, Universität Ulm.
- [329] Kliegman, J. H.; Barnes, R. K.; *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 24, 1953.
- [330] Karabatsos, G. J.; Lande, S. S.; *Tetrahedron*, **1968**, 24, 3907.
- [331] Eastman Chemical Company, WO 00/50470.
- [332] G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Auflage, **1987**, VCH Weinheim, 387-392.
- [333] P.A. Webb, C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instruments Corp., Norcross, **1997**.
- [334] S. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I, Physical Adsorption, *Princeton University Press*, Princeton, **1943**.
- [335] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 1848-1906.
- [336] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, 40, 1861.
- [337] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.

- [338] S. Brunauer, L. Deming, L. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1723-1732.
- [339] H. Dörfler, Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Springer Verlag, Berlin, 2002.

9. Anhang

Tabelle: Speicherkapazitäten, spezifische Oberflächen und H₂-Speicherkapazitäten ausgewählter MOFs

Material ^a	Spezifische Oberfläche [m ² /g] ^b	Porenvolumen [cm ³ /g]	H ₂ -Aufnahme [wt.%] (77 K, 1 atm)	Maximale H ₂ -Aufnahme bei 77 K 298 K		ΔH _{ads} [kJ/mol]
Mn(HCO ₂) ₂	240 ^c		0.9			
Mg ₃ (HCO ₂) ₆	150 ^c	0.043	0.6			
MOF-5, IRMOF-1	4170		1.5	5.2 (48bar)	0.45 (60 bar)	
Sc ₂ (BDC) ₃	721 ^c	0.332	1.5			
MIL-53, Al(OH)(BDC)	1590	0.59	2.1	3.8 (16 bar)		
MIL-53, Cr(OH)(BDC)	1500	0.56	1.8	3.1 (15 bar)		
MIL-101, Cr ₃ O ₄ (BDC)	5500	1.90	2.5	6.1 (40 bar)	0.43 (80 bar)	10 ^f
IRMOF-2, Zn ₄ O(BBDC) ₃	2544	0.88	1.21			
IRMOF-3, Zn ₄ O(ABDC) ₃	3062	1.07	1.42			
IRMOF-6, Zn ₄ O(CBBDC) ₃	3263	1.14	1.48	4.9 (32 bar)		
IRMOF-8, Zn ₄ O(NDC) ₃	1818		1.50	3.6 (10 bar)	0.4 (30 bar)	6.1
IRMOF-9, Zn ₄ O(BPDC) ₃	2613	0.90	1.17			
IRMOF-11, Zn ₄ O(HPDC) ₃	2340		1.9	3.5 (34 bar)		9.0
IRMOF-13, Zn ₄ O(PYDC) ₃	2100	0.73	1.73			
IRMOF-18, Zn ₄ O(TMBDC) ₃	1501		0.89			
IRMOF-20, Zn ₄ O(TTDC) ₃	4590	1.53	1.35	6.7 (70 bar)		
Mg ₃ (NDC) ₃	520		0.78			9.5
Mn(NDC)	191	0.068	0.57			
	502 ^c	0.20			1.12 (48 bar)	
	396 ^c	0.13			0.98 (48 bar)	
Er ₂ (PDC) ₃	427 ^c	0.186	0.675			
Y ₂ (PDC) ₃	676 ^c	0.294	0.760			
MAMS-1, Ni ₈ (TBBDC) ₆			0.6			
MOF-74, Zn ₃ O ₃ (DHBDC)	1132	0.39	1.77	2.3 (26 bar)		8.3
HKUST-1, Cu ₃ (BTC) ₂	2175	0.75	2.54	3.6 (10 bar)	0.35 (65 bar)	6.8
MIL-96, Al ₃ O(BTC) ₃			1.6	1.96 (3 bar)		
MIL-100, Cr ₃ (TATB) ₂	2800	1.0	1.0	3.28	0.15	6.3 ^f

				(26.5 bar)	(73.3 bar)	
Dy(BTC)	655 ^c		1.32			
TUDMOF-1, Mo ₃ (BTC) ₂	2010	0.67	1.75			
PCN-6, Cu ₃ (TATB) ₂	3800	1.453	1.9			
PCN-9, Co ₄ (TATB) _{8/3}	1355	0.51	1.53			
MOF-177, Zn ₄ O(BTB)	5640		1.25	7.5 (70 bar)		
MIL-102, Cr ₃ O(NTC) _{3/2}	42.1	0.12	0.65	0.9 (10 bar)	0.05 (35 bar)	5.99 ^f
MOF-505, Cu ₂ (BPTC)	1830	0.68	2.59	4.2		6.5 ^g
Cu ₂ (TPTC)	2247 c	0.886	2.52	6.7		
Cu ₂ (QPTC)	2932 c	1.138	2.24	7.01		
Zn ₃ (BDT) ₃	640 ^c		1.4			8.7
Mn ₃ (BDT) ₃	290 ^c		0.9			8.4
Mn ₃ (BDT) ₈ Cl ₂	530 ^c		0.8			8.8
Cu(BDT)	200 ^e		0.66			
Mn(BTT)	2100 c	0.795	2.1	6.9 (90 bar)	1.4 (90 bar)	10.1
Pd(PYMO) ₂	600 ^c		1.2			
Cu(PYMO) ₂	350 ^c		0.8			
Zn ₇ O ₂ (PDA) ₅		0.17			1.01 (71.4 bar)	
ZIF-8, Zn(MIM) ₂	1810	0.663	1.29	3.1 (55 bar)		
ZIF-11, Zn(PIM) ₂	1947	0.582	1.37			
Zn(NDC)(BPE) _{1/2}	303	0.2	0.8	2.0 (40 bar)	0.3 (65 bar)	
Zn ₃ (BPDC) ₃ (BIPY)	792 ^d	0.33	1.74			7.1
Co ₃ (BPDC) ₃ (BIPY)	922 ^d	0.38	1.98			6.8
Ni(CYCLAM)(BPYDC)	817	0.37	1.1			
Zn ₂ (BDC)(BABCO)	2090	0.75	2.01			
Ni ₂ (DHTP)	1083	0.41	0.7	1.8 (60 bar)	0.3 (65 bar)	
Na Ni ₃ (OH)(SIP)	700 ^c		0.94			10.4
Ni ₂ (BIPY) ₃ (NO ₃) ₄		0.181	0.8			
Ni ₃ (BTC) ₂ (PIC) ₆ (PD)		0.63	0.7	2.5 (15 bar)	0.15 (15 bar)	
Zn ₂ (BDC)(TMBDC)(DABCO)	1670	0.59	2.08			
Zn ₂ (TMBDC) ₂ (DABCO)	1400	0.50	1.85			
Zn ₂ (NDC) ₂ (DABCO)	1450	0.52	1.70			
Zn ₂ (TFBDC) ₂ (DABCO)	1610	0.57	1.78			
Zn ₂ (TMBDC) ₂ (BIPY)	1740	0.62	1.68			
IRMOF-8 + Pt/AC					3.5 (100 bar)	24.8

a) Abkürzungen der Linker siehe Abkürzungsverzeichnis, b) Langmuir-Methode (N₂, 77 K), c) BET-Methode (N₂, 77 K), d) BET-Methode (Ar, 87 K), e) BET-Methode (O₂, 77 K), f) durch Mikrokcalorimetrie ermittelt, g) aus Monte Carlo-Simulation.

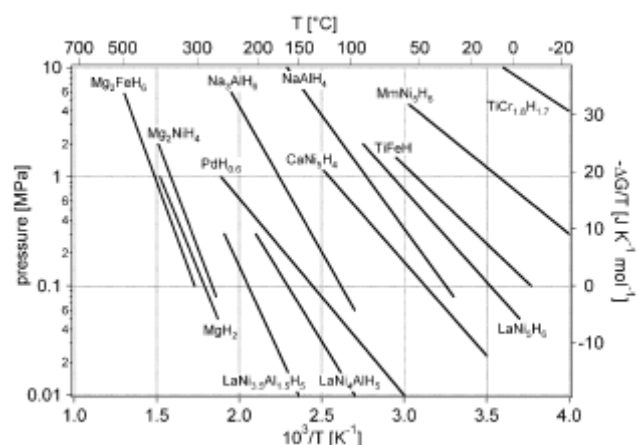


Abbildung: Vant' Hoff-Plots einiger Metallhydride

Tabelle: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^{\circ}$] für TDC-MOF-4.

Zn - N	2.016(15)
Zn - O ⁱ	2.049(6)
Zn - O	2.049(6)
Zn - O ⁱⁱ	2.049(6)
Zn - O ⁱⁱⁱ	2.049(6)
Zn - Zn ^{iv}	2.910(4)
O - C5	1.221(7)
N - C25 ⁱⁱⁱ	1.281(18)
N - C25 ⁱ	1.281(18)
N - C25	1.281(18)
N - C25 ⁱⁱ	1.281(18)
C1 - C5	1.481(15)
C1 - C4 ^v	1.554(11)
C1 - C3	1.563(16)
C3 - C15	1.337(16)
C3 - C3 ^{vi}	1.37(2)
C4 - C4 ^{vi}	1.373(15)
C4 - C12	1.428(11)
C5 - O ^v	1.221(7)
C12 - C20	1.347(13)
C12 - H12	0.9500
C15 - C18	1.377(19)
C15 - H15	0.9498
C18 - C18 ^{vi}	1.38(3)
C18 - H18	0.9495
C20 - C20 ^{vi}	1.45(2)
C20 - H20	0.9500
C25 - C24 ⁱⁱ	1.34(2)
C25 - C24	2.02(3)
C25 - H25	0.9500
C6 - C24 ⁱⁱⁱ	1.33(2)

C6 - C24 ⁱ	1.33(2)
C6 - C24	1.33(2)
C6 - C24 ⁱⁱ	1.33(2)
C6 - C6v ⁱⁱ	1.51(4)
C24 - C25 ⁱ	1.34(2)
C24 - H24	0.9500
N - Zn - Oi	100.78(19)
N - Zn - O	100.78(19)
Oi - Zn - O	88.00(7)
N - Zn - O ⁱⁱ	100.78(19)
Oi - Zn - O ⁱⁱ	158.4(4)
O - Zn - O ⁱⁱ	87.99(7)
N - Zn - O ⁱⁱⁱ	100.78(19)
Oi - Zn - O ⁱⁱⁱ	88.00(7)
O - Zn - O ⁱⁱⁱ	158.4(4)
Oii - Zn - O ⁱⁱⁱ	88.00(7)
N - Zn - Zn ^{iv}	180.000
Oi - Zn - Zn ^{iv}	79.22(19)
O - Zn - Zn ^{iv}	79.22(19)
Oii - Zn - Zn ^{iv}	79.22(19)
Oiii - Zn - Zn ^{iv}	79.22(19)
C5 - O - Zn	128.9(6)
C25 ⁱⁱⁱ - N - C25 ⁱ	73.5(9)
C25 ⁱⁱⁱ - N - C25	115.5(19)
C25 ⁱ - N - C25	73.5(9)
C25 ⁱⁱⁱ - N - C25 ⁱⁱ	73.5(9)
C25 ⁱ - N - C25 ⁱⁱ	115.5(19)
C25 - N - C25 ⁱⁱ	73.5(9)
C25 ⁱⁱⁱ - N - Zn	122.2(9)
C25 ⁱ - N - Zn	122.2(9)
C25 - N - Zn	122.2(9))
C25 ⁱⁱ - N - Zn	122.2(9)
C5 - C1 - C4 ^v	117.6(6)
C5 - C1 - C4	117.6(6)
C4 ^v - C1 - C4	101.1(9)
C5 - C1 - C3	109.8(9)
C4 ^v - C1 - C3	104.5(6)
C4 - C1 - C3	104.5(6)
C15 - C3 - C3 ^{vi}	119.8(8)
C15 - C3 - C1	125.2(11)
C3 ^{vi} - C3 - C1	115.0(6)
C4 ^{vi} - C4 - C12	119.2(5)
C4 ^{vi} - C4 - C1	115.0(5)
O ^v - C5 - O	122.8(11)
O ^v - C5 - C1	118.5(5)
O - C5 - C1	118.5(5)
C20 - C12 - C4	121.4(9)

C20 - C12 - H12	119.300
C4 - C12 - H12	119.300
C3 - C15 - C18	121.5(12)
C3 - C15 - H15	120.100
C18 - C15 - H15	118.400
C18 ^{vi} - C18 - C15	118.7(8)
C18 ^{vi} - C18 - H18	119.800
C15 - C18 - H18	121.600
C12 - C20 - C20 ^{vi}	119.3(6)
C12 - C20 - H20	120.300
C20 ^{vi} - C20 - H20	120.300
N - C25 - C24 ⁱⁱ	123.2(17)
N - C25 - C24	85.4(15)
C24 ⁱⁱ - C25 - C24	50.7(13)
N - C25 - H25	118.400
C24 ⁱⁱ - C25 - H25	118.400
C24 - C25 - H25	138.600
C24 ⁱⁱⁱ - C6 - C24 ⁱ	72.(1)
C24 ⁱⁱⁱ - C6 - C24	112.(2)
C24 ⁱ - C6 - C24	72.(1)
C24 ⁱⁱⁱ - C6 - C24 ⁱⁱ	72.(1)
C24 ⁱ - C6 - C24 ⁱⁱ	112.(2)
C24 - C6 - C24 ⁱⁱ	72.(1)
C24 ⁱⁱⁱ - C6 - C6 ^{vii}	123.8(10)
C24 ⁱ - C6 - C6 ^{vii}	123.8(10)
C24 - C6 - C6 ^{vii}	123.8(10)
C24 ⁱⁱ - C6 - C6 ^{vii}	123.8(10)
C6 - C24 - C25 ⁱ	122.7(18)
C6 - C24 - C25	86.1(15)
C25 ⁱ - C24 - C25	49.3(13)
C6 - C24 - H24	118.700
C25 ⁱ - C24 - H24	118.700
C25 - C24 - H24	138.700
C12 - C4 - C1	125.7(8)

mit (i) -y, x, z; (ii) y, -x, z; (iii) -x, -y, z; (iv) -x, -y, -z;
(v) x, y, -z; (vi) 0.5-y, 0.5-x, 1+z; (vii) -x, y, -0.5-z.

Tabelle: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für TDC-MOF-6.

Co(1) - N(1)	2.016(9)
Co(1) - O(1)#1	2.018(4)
Co(1) - O(1)#2	2.018(4)
Co(1) - O(1)	2.018(4)
Co(1) - O(1)#3	2.018(4)
Co(1) - Co(1)#4	2.568(3)
O(1) - C(1)	1.255(5)
C(1) - O(1)#5	1.255(5)

C(1) - C(2)	1.520(11)
C(2) - C(6)	1.537(10)
C(2) - C(3)	1.544(6)
C(2) - C(3)#5	1.544(6)
C(3) - C(4)	1.393(7)
C(3) - C(3)#6	1.408(10)
C(4) - C(5)	1.397(8)
C(5) - C(5)#6	1.383(13)
C(6) - C(7)	1.363(11)
C(6) - C(6)#6	1.384(16)
C(7) - C(8)	1.399(12)
C(8) - C(8)#6	1.382(19)
N(1) - C(9)	1.340(12)
N(1) C(9)#2	1.340(12)
N(1) C(9)#3	1.340(12)
N(1) C(9)#1	1.340(12)
C(9) C(10)	1.375(15)
C(9) C(9)#2	1.618(16)
C(9) C(9)#3	1.618(17)
C(10) C(11)	1.380(14)
C(10) C(10)#2	1.667(17)
C(10) C(10)#3	1.667(17)
C(11) C(10)#1	1.380(14)
C(11) C(10)#3	1.380(14)
C(11) C(10)#2	1.380(14)
C(11) C(11)#7	1.44(2)
O(1D) C(1D)	1.240(10)
C(1D) N(1D)	1.363(9)
N(1D) - C(3D)	1.421(9)
N(1D) - C(2D)	1.434(9)
N(1D) - C(3D)	1.421(9)
N(1D) - C(2D)	1.434(9)
N(1)-Co(1)-O(1)#1	95.00(11)
N(1)-Co(1)-O(1)#2	95.00(11)
O(1)#1-Co(1)-O(1)#2	89.566(19)
N(1)-Co(1)-O(1)	95.00(11)
O(1)#1-Co(1)-O(1)	170.0(2)
O(1)#2-Co(1)-O(1)	89.566(19)
N(1)-Co(1)-O(1)#3	95.00(11)
O(1)#1-Co(1)-O(1)#3	89.566(19)
O(1)#2-Co(1)-O(1)#3	170.0(2)
O(1)-Co(1)-O(1)#3	89.566(19)
N(1)-Co(1)-Co(1)#4	180.0
O(1)#1-Co(1)-Co(1)#4	85.00(11)
O(1)#2-Co(1)-Co(1)#4	85.00(11)
O(1)-Co(1)-Co(1)#4	85.00(11)
O(1)#3-Co(1)-Co(1)#4	85.00(11)

C(1)-O(1)-Co(1)	122.8(4)
O(1)#5-C(1)-O(1)	124.1(7)
O(1)#5-C(1)-C(2)	117.8(3)
O(1)-C(1)-C(2)	117.8(3)
C(1)-C(2)-C(6)	107.8(6)
C(1)-C(2)-C(3)	116.2(4)
C(6)-C(2)-C(3)	106.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)#5	116.2(4)
C(6)-C(2)-C(3)#5	106.0(4)
C(3)-C(2)-C(3)#5	103.7(6)
C(4)-C(3)-C(3)#6	120.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	126.6(5)
C(3)#6-C(3)-C(2)	113.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.2(6)
C(5)#6-C(5)-C(4)	120.6(4)
C(7)-C(6)-C(6)#6	120.2(5)
C(7)-C(6)-C(2)	125.9(7)
C(6)#6-C(6)-C(2)	113.8(4)
C(6)-C(7)-C(8)	120.3(8)
C(8)#6-C(8)-C(7)	119.4(5)
C(9)-N(1)-C(9)#2	74.3(5)
C(9)-N(1)-C(9)#3	74.3(5)
C(9)#2-N(1)-C(9)#3	117.3(11)
C(9)-N(1)-C(9)#1	117.3(11)
C(9)#2-N(1)-C(9)#1	74.3(5)
C(9)#3-N(1)-C(9)#1	74.3(5)
C(9)-N(1)-Co(1)	121.4(6)
C(9)#2-N(1)-Co(1)	121.4(6)
C(9)#3-N(1)-Co(1)	121.4(6)
C(9)#1-N(1)-Co(1)	121.4(6)
N(1)-C(9)-C(10)	122.8(11)
N(1)-C(9)-C(9)#2	52.9(3)
C(10)-C(9)-C(9)#2	90.9(8)
N(1)-C(9)-C(9)#3	52.9(3)
C(10)-C(9)-C(9)#3	91.1(7)
C(9)#2-C(9)-C(9)#3	90.000(1)
C(9)-C(10)-C(11)	119.9(11)
C(9)-C(10)-C(10)#2	89.1(8)
C(11)-C(10)-C(10)#2	52.9(3)
C(9)-C(10)-C(10)#3	88.9(7)
C(11)-C(10)-C(10)#3	52.9(3)
C(10)#2-C(10)-C(10)#3	90.000(1)
C(10)#1-C(11)-C(10)#3	74.3(6)
C(10)#1-C(11)-C(10)#2	74.3(6)
C(10)#3-C(11)-C(10)#2	117.3(13)
C(10)#1-C(11)-C(10)	117.3(13)
C(10)#3-C(11)-C(10)	74.3(6)
C(10)#2-C(11)-C(10)	74.3(6)

C(10)#1-C(11)-C(11)#7	121.4(6)
C(10)#3-C(11)-C(11)#7	121.4(6)
C(10)#2-C(11)-C(11)#7	121.4(6)
C(10)-C(11)-C(11)#7	121.4(6)
O(1D)-C(1D)-N(1D)	125.5(18)
C(1D)-N(1D)-C(3D)	125.6(15)
C(1D)-N(1D)-C(2D)	116.3(12)
C(3D)-N(1D)-C(2D)	117.4(13)

*Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,z #2 -y,x,z #3 y,-x,z
 #4 -x,-y,-z #5 x,y,-z #6 -y+1/2,-x+1/2,z
 #7 -x,y,-z+1/2

Tabelle : Torsionswinkel [°] für TDC-MOF-6

N(1)-Co(1)-O(1)-C(1)	-177.0(5)
O(1)#1-Co(1)-O(1)-C(1)	3.0(5)
O(1)#2-Co(1)-O(1)-C(1)	-82.0(5)
O(1)#3-Co(1)-O(1)-C(1)	88.0(5)
Co(1)#4-Co(1)-O(1)-C(1)	3.0(5)
Co(1)-O(1)-C(1)-O(1)#5	-6.4(10)
Co(1)-O(1)-C(1)-C(2)	-180.0(4)
O(1)#5-C(1)-C(2)-C(6)	-87.0(5)
O(1)-C(1)-C(2)-C(6)	87.0(5)
O(1)#5-C(1)-C(2)-C(3)	154.3(5)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-31.8(8)
O(1)#5-C(1)-C(2)-C(3)#5	31.8(8)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)#5	-154.3(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-8.9(8)
C(6)-C(2)-C(3)-C(4)	-128.7(6)
C(3)#5-C(2)-C(3)-C(4)	119.9(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3)#6	174.3(4)
C(6)-C(2)-C(3)-C(3)#6	54.5(4)
C(3)#5-C(2)-C(3)-C(3)#6	-56.9(5)
C(3)#6-C(3)-C(4)-C(5)	0.7(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-177.3(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(5)#6	0.7(7)
C(1)-C(2)-C(6)-C(7)	0.0
C(3)-C(2)-C(6)-C(7)	125.1(4)
C(3)#5-C(2)-C(6)-C(7)	-125.1(4)
C(1)-C(2)-C(6)-C(6)#6	180.0
C(3)-C(2)-C(6)-C(6)#6	-54.9(4)
C(3)#5-C(2)-C(6)-C(6)#6	54.9(4)
C(6)#6-C(6)-C(7)-C(8)	0.0
C(2)-C(6)-C(7)-C(8)	180.0
C(6)-C(7)-C(8)-C(8)#6	0.0
O(1)#1-Co(1)-N(1)-C(9)	154.1(6)

O(1)#2-Co(1)-N(1)-C(9)	-115.9(6)
O(1)-Co(1)-N(1)-C(9)	-25.9(6)
O(1)#3-Co(1)-N(1)-C(9)	64.1(6)
Co(1)#4-Co(1)-N(1)-C(9)	0(26)
O(1)#1-Co(1)-N(1)-C(9)#2	-115.9(6)
O(1)#2-Co(1)-N(1)-C(9)#2	-25.9(6)
O(1)-Co(1)-N(1)-C(9)#2	64.1(6)
O(1)#3-Co(1)-N(1)-C(9)#2	154.1(6)
Co(1)#4-Co(1)-N(1)-C(9)#2	0(92)
O(1)#1-Co(1)-N(1)-C(9)#3	64.1(6)
O(1)#2-Co(1)-N(1)-C(9)#3	154.1(6)
O(1)-Co(1)-N(1)-C(9)#3	-115.9(6)
O(1)#3-Co(1)-N(1)-C(9)#3	-25.9(6)
Co(1)#4-Co(1)-N(1)-C(9)#3	0(100)
O(1)#1-Co(1)-N(1)-C(9)#1	-25.9(6)
O(1)#2-Co(1)-N(1)-C(9)#1	64.1(6)
O(1)-Co(1)-N(1)-C(9)#1	154.1(6)
O(1)#3-Co(1)-N(1)-C(9)#1	-115.9(6)
Co(1)#4-Co(1)-N(1)-C(9)#1	0(100)
C(9)#2-N(1)-C(9)-C(10)	62.4(10)
C(9)#3-N(1)-C(9)-C(10)	-62.6(10)
C(9)#1-N(1)-C(9)-C(10)	-0.1(9)
Co(1)-N(1)-C(9)-C(10)	179.9(9)
C(9)#3-N(1)-C(9)-C(9)#2	-125.0(7)
C(9)#1-N(1)-C(9)-C(9)#2	-62.5(4)
Co(1)-N(1)-C(9)-C(9)#2	117.5(4)
C(9)#2-N(1)-C(9)-C(9)#3	125.0(7)
C(9)#1-N(1)-C(9)-C(9)#3	62.5(4)
Co(1)-N(1)-C(9)-C(9)#3	-117.5(4)
N(1)-C(9)-C(10)-C(11)	0.2(19)
C(9)#2-C(9)-C(10)-C(11)	45.2(14)
C(9)#3-C(9)-C(10)-C(11)	-44.8(14)
N(1)-C(9)-C(10)-C(10)#2	-44.8(14)
C(9)#2-C(9)-C(10)-C(10)#2	0.1(9)
C(9)#3-C(9)-C(10)-C(10)#2	-89.9(9)
N(1)-C(9)-C(10)-C(10)#3	45.2(14)
C(9)#2-C(9)-C(10)-C(10)#3	90.1(9)
C(9)#3-C(9)-C(10)-C(10)#3	0.1(9)
C(9)-C(10)-C(11)-C(10)#1	-0.1(9)
C(10)#2-C(10)-C(11)-C(10)#1	62.5(4)
C(10)#3-C(10)-C(11)-C(10)#1	-62.5(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(10)#3	62.4(10)
C(10)#2-C(10)-C(11)-C(10)#3	125.0(8)
C(9)-C(10)-C(11)-C(10)#2	-62.6(10)
C(10)#3-C(10)-C(11)-C(10)#2	-125.0(8)
C(9)-C(10)-C(11)-C(11)#7	179.9(9)
C(10)#2-C(10)-C(11)-C(11)#7	-117.5(4)
C(10)#3-C(10)-C(11)-C(11)#7	117.5(4)

O(1D)-C(1D)-N(1D)-C(3D) -180(4)

O(1D)-C(1D)-N(1D)-C(2D) -10(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,z #2 -y,x,z #3 y,-x,z #4 -x,-y,-z
#5 x,y,-z #6 -y+1/2,-x+1/2,z #7 -x,y,-z+1/2

9.1 Publikationen

Syntheseoptimierung von Metal-Organic Frameworks, A. Ott, B. Bredenkötter, R. Mahrzahl, *GIT Laborfachzeitschrift*, 51. Jahrgang, **6/2007**, 470-471.

Paddle-wheel zinc carboxylate clusters as building units for metal-organic frameworks. Vagin, Sergei I., Ott, Anna K., Rieger, Bernhard, *Chemie Ingenieur Technik*, **2007**, 79 (6), 767-780.

Metal-Organic Frameworks (MOFs) Composed of (Triptycenedicarboxylato)-Zinc. Sergei Vagin, Anna Ott, Hans-Christoph Weiss, Alexander Karbach, Dirk Volkmer, Bernhard Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2601-2609.

Patent: Bisher unveröffentlichte Anmeldung beim Deutschen Patentamt unter der Nummer DE102008007551.5.

9.2 Lebenslauf

Anna Katharina Ott, geb. Hack
Emil-Heckel-Straße 20 a
68163 Mannheim

Geboren am : 24.11.1980 in Oldenburg (Oldb.)
Nationalität : deutsch
Familienstand : verheiratet

Schulbildung und Studium

04/2007 – 10/2008	Promotion an der TU München am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie (Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger) mit dem Thema: „ New Metal-Organic Frameworks “.
01/2006 - 04/2007	Beginn der Promotion an der Universität Ulm in der Abteilung Anorganische Chemie II „Material Science and Catalysis“ (Prof. Dr. Bernhard Rieger) in Kooperation mit der Bayer MaterialScience AG
02/2005 - 08/2005	Diplomarbeit in der Abteilung Anorganische Chemie II (Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger) Diplomarbeit: „Späte Übergangsmetallkatalysatoren für die Olefinpolymerisation mit neuartigen α -Diiminliganden-systemen“ in Kooperation mit der DuPont de Nemours Company (Wilmington, USA).
10/2000 - 08/2005	Studium der Chemie an der Universität Ulm Wahlpflichtfach: Energietechnik, Vertiefung: Organische Chemie
06/2000	Abitur am Gymnasium Liebfrauenschule Oldenburg

Berufliche Praxis und Lehrerfahrung

seit 7/2008	Chemikerin in der Polymerchemie der BASF SE in der Abteilung GKT/P , Ludwigshafen
11/2005 - 12/2005	Industriepraktikum bei der Bayer AG in der Abteilung New Business/New Technologies: Projektarbeit mit dem Thema: Trends in der Katalyse, Leverkusen
2/2004 - 3/2004	Industriepraktikum bei der BASF AG in der Abteilung Polymerforschung/Katalyse mit dem Thema: Synthese neuer metallorganischer Verbindungen, welche als Cokatalysatoren für die Carbonylierung von Epoxiden eingesetzt werden, Ludwigshafen
9/2003 - 10/2003	Industriepraktikum bei Boehringer Ingelheim Pharma KG Biberach in der Abteilung Chemische Forschung, Biberach
2003 – 2007	Betreuung verschiedener Praktika (Anorganisches Fortgeschrittenenpraktikum, Forschungspraktikanten, Chemie für Biologen, Physiker, Mediziner) und Seminare als studentische Hilfskraft und seit 10/2005 als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung von Prof. Rieger (Universität Ulm und seit 05/2007 an der TU-München)

Seminare und Tagungen

08.07.2005	Heidelberg Forum of Molecular Catalysis
10.10.2005 - 12.10.2005	Hamburger Makromolekulares Symposium 05: Übergangsmetall-katalysierte Synthese und Charakterisierung von Polyolefinen
20.08.2006 - 25.08.2006	Bayer Doktorandenkurs
10.09.2006 - 14.09.2006	ACS Meeting, San Francisco

Auslandsaufenthalte

11/2007	Finnland/Helsinki: Forschungsaustausch mit der Universität von Helsinki, Department of Chemistry von Herrn Prof. Dr. M. Leskelä über den DAAD
---------	--