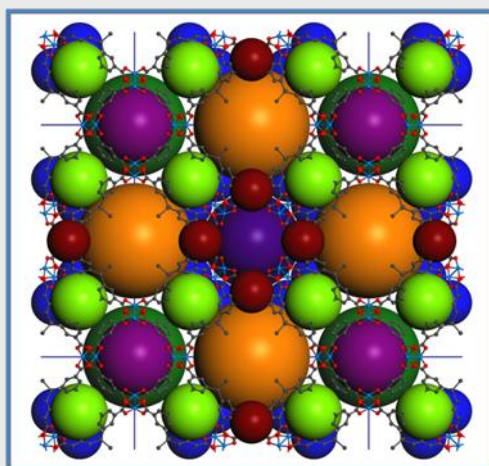
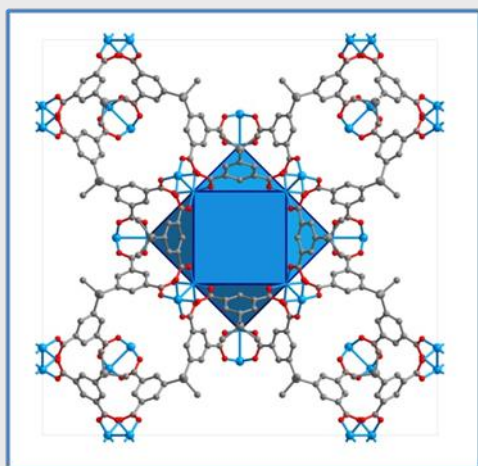


Stephanie Eva Wenzel

Mikroporöse Anorganisch- Organische Hybridmaterialien

Synthese, Charakterisierung und Anwendung
als Wasserstoffspeicher



6

C
12.011

14

Si
28.086

32

Ge
71.61

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

im Department Chemie der Universität Hamburg

August 2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Februar 2007 und September 2007 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen sowie in der Zeit von Oktober 2007 bis August 2010 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Fröba angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Fröba

2. Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Tag der Disputation: 17.09.2010

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt habe und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwandt habe. Die Arbeit ist zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt worden.

Hamburg, den 9. August 2010

0	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	
1	EINLEITUNG	1
1.1	WASSERSTOFFSPEICHERUNG	4
1.1.1	SPEICHERUNG ALS GASFÖRMIGER WASSERSTOFF (G-H ₂)	6
1.1.2	SPEICHERUNG ALS FLÜSSIGER WASSERSTOFF (L-H ₂)	7
1.1.3	SPEICHERUNG DURCH CHEMISORPTION IN HYDRIDEN	7
1.1.4	SPEICHERUNG DURCH PHYSISORPTION IN PORÖSEN MATERIALIEN	10
1.1.4.1	Aktivkohlen und Kohlenstoff-Nanostrukturen	11
1.1.4.2	Zeolithe	11
1.1.4.3	Polymere mit intrinsischer Porosität	12
1.1.4.4	Mikroporöse anorganisch-organische Hybridmaterialien	13
1.1.4.4.1	Organisch modifizierte Schichtsilicate	14
1.1.4.4.2	Metallorganische Gerüstverbindungen	18
1.1.4.4.2.1	Speicherung in metallorganischen Gerüstverbindungen	20
1.1.4.4.2.2	PCN-12	30
1.1.4.4.2.3	MOF-177	31
1.2	ZUSAMMENFASSUNG	32
2	MOTIVATION	34
3	ANALYTISCHE METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG	37
3.1	RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE	37
3.2	EINKRISTALLRÖNTGENSTRUKTURANALYSE	37
3.3	GAS-SORPTION	37
3.3.1	STICKSTOFF-PHYSISORPTION	42
3.3.2	ARGON-PHYSISORPTION	42
3.3.3	WASSERSTOFF-PHYSISORPTION	43
3.3.3.1	Volumetrische Methode	43
3.3.3.2	Gravimetrische Methode	46
3.4	THERMISCHE ANALYSE	53
3.5	KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE	54
3.6	INFRAROTSPEKTROSKOPIE	54
3.7	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE	54
3.8	ELEMENTANALYSE	54
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	55
4.1	ORGANISCH MODIFIZIERTE SCHICHTSILICATE	55
4.1.1	VORLÄUFERVERBINDUNGEN RUB-18 UND H-RUB-18	56
4.1.2	ORGANISCH MODIFIZIERTE SCHICHTSILICATE	60
4.1.2.1	B-Ilerit	62
4.1.2.2	T-RUB-18	70

4.1.2.3	VB-RUB-18	77
4.1.2.4	VS-RUB-18	84
4.1.3	VERGLEICH DER ORGANISCH MODIFIZIERTEN SCHICHTSILICATE	91
4.2	MOFs	93
4.2.1	UHM-2	94
4.2.2	UHM-3	120
4.2.3	UHM-301	142
4.2.4	UHM-4	156
4.2.5	UHM-3-4	174
4.2.6	VERGLEICH DER UHM-MATERIALIEN	192
5	EXPERIMENTELLER TEIL	197
5.1	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN	197
5.2	ORGANISCH MODIFIZIERTE SCHICHTSILICATE	198
5.2.1	SYNTHESE VON RUB-18	198
5.2.2	SYNTHESE VON H-RUB-18	198
5.2.3	BISSILYLIERTE VORLÄUFERVERBINDUNGEN	199
5.2.3.1	Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTEBP)	199
5.2.3.2	Synthese von 2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen (BTET)	203
5.2.3.3	Synthese von 1,4-Bis((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol (BTEVB)	207
5.2.3.4	Synthese von 4,4'-Bis((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben (BTEVS)	211
5.2.4	SYNTHESE VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN SCHICHTSILICATEN	219
5.3	METALLOORGANISCHE GERÜSTVERBINDUNGEN	220
5.3.1	LINKER	220
5.3.1.1	Synthese von 5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure	220
5.3.1.2	Synthese von 5,5'-(Dimethylsilandiyl)diisophthalsäure	234
5.3.1.3	Synthese von 5,5'-(Dimethylgermandiyl)diisophthalsäure	243
5.3.2	SYNTHESE DER MOFS	253
5.3.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	253
5.3.2.2	Studien zum Lösungsmittelaustausch	256
6	ZUSAMMENFASSUNG	257
7	SUMMARY	261
8	AUSBLICK	265
9	LITERATURVERZEICHNIS	267
10	ANHANG	277

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

adip	5,5'-(9,10-Anthracendiyl)diisophthalat
AFC	<i>alkaline fuel cell</i> ; Alkalische-Brennstoffzelle
BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik
BET	Brunauer, Emmett, Teller; Gleichung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche
BDC	Benzol-1,4-dicarboxylat
BDT	Benzol-1,4-ditetrazolat
bpta	Biphenyl-3,5,3',5'-tetracarboxylat
BTB	4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoat
BTC	Benzol-1,3,5-tricarboxylat
BTEBP	4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl
BTET	2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen
BTEVB	1,4-(Bis-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol
BTEVS	4,4'-(Bis-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben
BMW	Bayerische Motoren Werke
CNT	<i>carbon nanotube</i> ; Kohlenstoff-Nanoröhre
CTC	Cyclotricatechylene
CUTE	<i>Clean Urban Transport for Europe</i> ; Projekt der EU
dhtp	2,5-Dihydroxyterephthalat
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMFC	<i>direct methanol fuel cell</i> ; Direktmethanol-Brennstoffzelle
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOE	<i>Department of Energy</i>
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differentielle Thermogravimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Et	Ethyl
EU	Europäische Union
FC	<i>fuel cell</i> ; Brennstoffzelle

GCMC	<i>grand-canonical Monte Carlo</i>
Gew.	Gewicht
GNF	<i>graphitic nanofiber</i> ; Kohlenstoff Nanodraht
g-H ₂	<i>gaseous hydrogen</i> ; gasförmiger Wasserstoff
HCP	<i>hypercrosslinked polymer</i> ; hochvernetztes Polymer
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
HREM	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie
HTB	s-Heptazintribenzoat
HyFLEET	<i>hydrogen fleet</i> ; Projekt der EU
ICE	<i>internal combustion engine</i> ; Verbrennungskraftmaschine
IR	Infrarot
IRMOF	<i>isoreticular metal-organic framework</i> ; isoretikuläre metallorganische Gerüst- verbindung
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
l-H ₂	<i>liquid hydrogen</i> ; flüssiger Wasserstoff
MCFC	<i>molten carbonate fuel cell</i> ; Carbonatschmelze-Brennstoffzelle
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MIL	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i>
MOF	<i>metal-organic framework</i> ; metallorganische Gerüstverbindung
MS	Massenspektrometrie
MSB	<i>magnetic suspension balance</i> ; Magnetschwebewaage
MWNT	<i>multi-walled carbon nanotube</i> ; mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhre
2,6-NDC	Naphthalen-2,6-dicarboxylat
NLDFT	nichtlokalisierte Dichte-Funktionaltheorie
NMF	N-Methylformamid
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> ; Kernspinresonanz(spektroskopie)
OMS	<i>open metal site</i> ; koordinativ ungesättigtes Metallzentrum
PAFC	<i>phosphoric acid fuel cell</i> ; Phosphorsäure-Brennstoffzelle
PCN	<i>porous coordination network</i> ; poröse Koordinationsverbindung
PEMFC	<i>proton exchange membrane fuel cell</i> ; Protonenleitende Membran- Brennstoffzelle
PDC	Pyren-2,7-dicarboxylat

PIM	<i>polymer with intrinsic porosity</i> ; Polymer mit intrinsischer Porosität
PMO	periodisch mesoporöses Organosilica
qpta	Quarterphenyl-3,5,3''',5'''-tetracarboxylat
RUB	Ruhr-Universität Bochum
SBU	<i>secondary building unit</i> ; sekundäre Baueinheit
sip	5-Sulfoisophthalat
SOFC	<i>solid oxide fuel cell</i> ; Oxidkeramische-Brennstoffzelle
STP	<i>standard temperature and pressure</i> ; Normalbedingungen
SWNT	<i>single-walled carbon nanotube</i> ; einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
Trip	Triptycen
TATB	4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyl)tribenzoat
tpta	Terphenyl-3,5,3'',5''-tetracarboxylat
TTCA	Triphenyl-2,6,10-tricarboxylat
ttdc	Thieno-[3,2- <i>b</i>]thiophen-2,5-dicarboxylat
UHM	<i>University Hamburg Materials</i>
UMC	<i>unsaturated metal center</i> ; koordinativ ungesättigtes Metallzentrum
ZEMSHIPS	<i>zero emission ships</i> ; Projekt der EU
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

Water! cried Pencroft, *water as a fuel for steamers and engines! Water to heat water!*

Yes, but water decomposed into its primitive elements, replied Cyrius Harding, *and decomposed doubtless, by electricity (...).*

Yes, my friends, I believe that water will one day be employed as a fuel, that hydrogen and oxygen which constitute it, used singly or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light (...). Some day the coalrooms of steamers and the tenders of locomotives will, instead of coal, be stored with these two condensed gases, which will burn the furnaces with enormous calorific power. There is, therefore, nothing to fear. As long as the earth is inhabited it will supply the wants of inhabitants (...). I believe, then, that when the deposits of coal are exhausted we shall heat and warm ourselves with water. Water will be the coal of the future.

I should like to see that, observed the sailor.

You were born to soon, Pencroft, returned Neb, who only took part in the discussion by these words.

JULES VERNE

THE MYSTERIOUS ISLAND, 1874

1 EINLEITUNG

Wie bereits 1874 Jules Verne in seinem Werk *The Mysterious Island* erstaunlicherweise treffend voraussagt, muss sich die Menschheit *ca.* 130 Jahre nach Veröffentlichung des Romans mit dem Problem der endlichen fossilen Energiequellen^[a] auseinandersetzen. So verwundert es nicht, dass mit schwindenden Kohle-, Öl- und Erdgasvorräten die Erschließung und Nutzung alternativer vor allem aber regenerativer Energiequellen in den Mittelpunkt des Forschungsinteresses rückt. Um nun Energiequellen wie Wind-, Wasser- oder Solarkraft nutzbar zu machen, ist es aufgrund der Diskontinuität ihrer Verfügbarkeit unabdingbar, ein geeignetes Speichersystem zu entwickeln, so dass eine Ungleichheit zwischen Stromversorgung und -bedarf überbrückt werden kann. Neben Lithium-Ionen-Batterien wird auch Wasserstoff als sekundärer Energieträger in Kombination mit Brennstoffzellen diskutiert und bereits im mobilen Sektor erprobt.



Abbildung 1: Mercedes-Benz Citaro FuelCELL-Hybrid in Hamburg.^[1]

Derzeit sind weltweit ungefähr 600 wasserstoffbetriebene Automobile im Einsatz, deren Vorreiter bereits 1971 bei BMW im Test lief. Um die Wasserstofftechnologie einem breiten Publikum zugänglich zu machen und eine generelle Machbarkeitsstudie bezüglich deren

^[a] Es wird definitionsgemäß zwischen primären und sekundären Energieträgern unterschieden. Während primäre Energieträger (dazu gehören z.B. der fossile Energieträger Kohle oder auch der regenerative Energieträger Wind) Energie direkt zur Verfügung stellen, liefern sekundäre Energieträger wie z.B. Wasserstoff Energie indirekt (sie müssen erst hergestellt werden) aus Primärenergie. Primäre Energieträger werden häufig

Einsatz im mobilen Sektor durchzuführen, wurde das EU-Projekt CUTE (*Clean Urban Transport for Europe*)^[2] gestartet, das erfolgreich den Einsatz von 27 Bussen im Personennahverkehr in neun großen Städten wie zum Beispiel London, Stockholm und Madrid demonstrierte. Drei der wasserstoffbetriebenen Busse (siehe Abbildung 1) fanden ihren Einsatz auch in Hamburg, wo als Teilprojekt von CUTE im Jahr 2003 das Projekt HH2 gestartet wurde. Ziel war es, Erfahrung im Betrieb von Brennstoffzellen-Bussen im Alltagsverkehr einer Großstadt zu sammeln und weiterhin eine Wasserstoff-Infrastruktur in Hamburg zu schaffen. Um sowohl Tankprozesse evaluieren zu können als auch die damit verbundene Herstellung von Wasserstoff, wurde eine Wasserstoff-Tankstelle gebaut und ein Elektrolyseur installiert, der zur Herstellung des Wasserstoffs ausschließlich mit Strom aus Wasser-, Wind- und Solarenergie betrieben wird. Im Jahr 2008 wurde weiterhin als Teil des Projekts ZEMSHIPS (*zero emissions ships*)^[3] der EU der Test eines den Anforderungen an Schiffe angepassten Brennstoffzellensystems an Bord eines Alsterdampfers in Hamburg gestartet. Im Rahmen des sich an CUTE anschließenden Projektes der EU HyFLEET:CUTE (*hydrogen fleet: Clean Urban Transport for Europe*)^[4] wurde die Anzahl der eingesetzten Busse erhöht sowie die Projektziele erweitert. Standen bei CUTE nur die mit Brennstoffzellen (*fuel cell, FC*) betriebenen Busse im Mittelpunkt, werden in Berlin nun auch 14 Busse mit einer Wärmekraftmaschine (*internal combustion engine, ICE*), bei der der Wasserstoff direkt verbrannt wird, eingesetzt.

Angemerkt sei an dieser Stelle, dass Wasserstoff im Gegensatz zu den fossilen Brennstoffen kein primärer Energieträger ist. Wie auch Jules Verne feststellt, muss dieser zunächst dargestellt werden, zum Beispiel durch Elektrolyse von Wasser. Der oftmals angeführte Vorteil von Wasserstoff als Energieträger, nämlich dessen Reaktion mit Luft bzw. Sauerstoff zu Wasser, muss in diesem Kontext kritisch hinterfragt werden. Die Umweltverträglichkeit von Wasserstoff hängt allein von seiner großtechnischen Darstellung ab und ist nur in Kombination mit regenerativen Energiequellen gegeben.

Ist er einmal produziert, wird bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff in einer Wärmekraftmaschine nur Wasserdampf als Abgas gebildet. Probleme in Form von entstehenden Stickoxiden treten allerdings bei der Verbrennung in Luft aufgrund von sehr hohen Temperaturen auf. Der Wirkungsgrad von Wasserstoff-Luft-Gemischen ist im Vergleich zu Benzin-Luft-Gemischen leicht erhöht und liegt bei ca. 25 %. Durch die Stromerzeugung in Brennstoffzellen (also durch die sogenannte kalte Verbrennung)

hingegen erreicht man einen Wirkungsgrad von 50–60 % und verhindert weiterhin die Bildung von Stickoxiden.^[5] Die sechs wichtigsten Brennstoffzellentypen geordnet nach ihrer Betriebstemperatur sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Abhängigkeit vom Elektrolyten ergeben sich Betriebstemperaturen von Raumtemperatur bis *ca.* 1000 °C, wobei sich für die Umsetzung von Wasserstoff vor allem die Niedertemperatur-Brennstoffzellen, wie die Alkalische oder die Protonenleitende Membran-Brennstoffzelle, als geeignet erweisen. Letztere gilt als Favorit für den Einsatz im mobilen Sektor, weil die Möglichkeit, Sauerstoff aus einer Luftströmung zu nutzen, gerade in dieser Anwendung enorme Vorteile birgt. Die Alkalische-Brennstoffzelle hingegen findet Nutzung in Luft- und Raumfahrt, da die kohlenstoffdioxidfreie Atmosphäre im Weltraum keine Carbonat-Bildung auf Seite des Elektrolyten, hier eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung, hervorruft. Weiterhin kann sie aus selbigem Grund nur mit reinem Sauerstoff betrieben werden, der mitgeführt werden muss.

Tabelle 1: Zusammenstellung verschiedener Brennstoffzellentypen sowie derer Betriebstemperaturen.

Name	Abkürzung	Betriebstemperatur
Alkalische-Brennstoffzelle	AFC (<i>alkaline fuel cell</i>)	
Protonenleitende Membran-Brennstoffzelle	PEMFC (<i>proton exchange membrane fuel cell</i>)	Niedertemperaturbereich: 60–130 °C
Direktmethanol-Brennstoffzelle	DMFC (<i>direct methanol fuel cell</i>)	
Phosphorsäure-Brennstoffzelle	PAFC (<i>phosphoric acid fuel cell</i>)	mittlerer Temperaturbereich: 160–220 °C
Carbonatschmelze-Brennstoffzelle	MCFC (<i>molten carbonate fuel cell</i>)	Hochtemperaturbereich: 600–1000 °C
Oxidkeramische-Brennstoffzelle	SOFC (<i>solid oxide fuel cell</i>)	

In der stationären Anwendung findet man unter anderem die Phosphorsäure- und die Carbonatschmelze-Brennstoffzelle, die z.B. in Krankenhäusern eingesetzt werden, um neben Elektrizität auch Wärme zu liefern.

Um die Brennstoffzellen-Technologie im mobilen Sektor einzuführen, bedarf es neben der Weiterentwicklung der Zellen auch einer geeigneten Wasserstoff-Infrastruktur sowie einer geeigneten Speichertechnik für den Brennstoff. Neben Sicherheit spielt vor allem die Speicherdichte im mobilen Sektor eine große Rolle. Deshalb liegt das Augenmerk der

Forschung momentan auf der Entwicklung neuer Speichersysteme bzw. neuer Speichermaterialien. Auch die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Materialien für die Wasserstoffspeicherung sowie deren Charakterisierung. Aus diesem Grund werden nachfolgend die verschiedenen Strategien zur Wasserstoffspeicherung diskutiert, wobei das Augenmerk auf den auf Physisorption basierenden Speichermaterialien liegen wird.

1.1 WASSERSTOFFSPEICHERUNG

Die zuvor vom *U.S. Department of Energy* (DOE) formulierten Ziele für die mobile Wasserstoffspeicherung wurden im Februar 2009 hin zu niedrigeren Werten korrigiert.^[6] Da sowohl Brennstoffzellen als auch andere Fahrzeugteile immer leichter und kompakter werden, sind die Anforderungen an Gewicht und Volumen eines Tanksystems gesunken. Lagen die Zielvorgaben für das komplette Tanksystem zunächst bei 6.0 Gew.-% und $45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ für das Jahr 2010 sowie 9.0 Gew.-% und $81 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ für 2015, scheinen sie nun der Größenordnung der bisher erreichten experimentellen Werte angepasst.

Tabelle 2: Zusammenstellung der für die mobile (*on-board*) Wasserstoffspeicherung vom *Department of Energy* formulierten Ziele für die wichtigsten Parameter eines Tanksystems.^[7]

Systemparameter	2010	2015	Fernziel
Gravimetrische Speicherdichte / Gew.-%	4.5	5.5	7.5
Volumetrische Speicherdichte / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	28	40	70
Betankungszeit für 5 kg H_2 / min	4.2	3.3	2.5
Zyklusstabilität / Zyklen	1000	1000	1500
Reinheit des Treibstoffes (H_2) / %	99.99	99.99	99.99
Treibstoffverlust / $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.1	0.05	0.05
Min. Abgabedruck beim Entladen / bar	5 FC / 35 ICE	5 FC / 35 ICE	3 FC / 35 ICE
Max. Abgabedruck beim Entladen / bar	12	12	12
H_2 -Abgabetemperatur (min. / max.) / °C	-40 / 85	-40 / 85	-40 / 85

Für das Jahr 2010 wurden nun Speicherkapazitäten von 4.5 Gew.-% und $28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ festgelegt sowie für 2015 5.5 Gew.-% und $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Als Fernziel, das es zu erreichen gilt, sieht das DOE

eine gravimetrische Speicherdichte von 7.5 Gew.-% und eine volumetrische Speicherdichte von $70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabelle 2 fasst die wichtigsten vom DOE formulierten Ziele bezüglich des Tanksystems für *on-board* Wasserstoffspeicherung zusammen, die für die Entwicklung neuer Materialien für die Wasserstoffspeicherung bedacht werden müssen.^[7] Bezüglich des Speicherdrucks im Tanksystem passt sich das DOE den bisher gebräuchlichen Speichertechniken an, die in Abbildung 2 übersichtlich dargestellt sind. Auf Seite der konventionellen Speichertechniken erfordert die Druckspeicherung ein System, das bis *ca.* 700 bar stabil ist; durch den Einsatz von Festkörperabsorbentien soll der Speicherdruck allerdings auf 150 bar gesenkt werden.

Im folgenden Abschnitt sollen nun die im Moment verbreiteten konventionellen Speichertechniken, die Kryo- und die Druckspeicherung, sowie deren Vor- und Nachteile der Vollständigkeit wegen vorgestellt werden. Anschließend wird die Speicherung von Wasserstoff durch Chemisorption in Hydriden kurz erläutert werden, um dann die Speicherung durch Physisorption zu diskutieren.

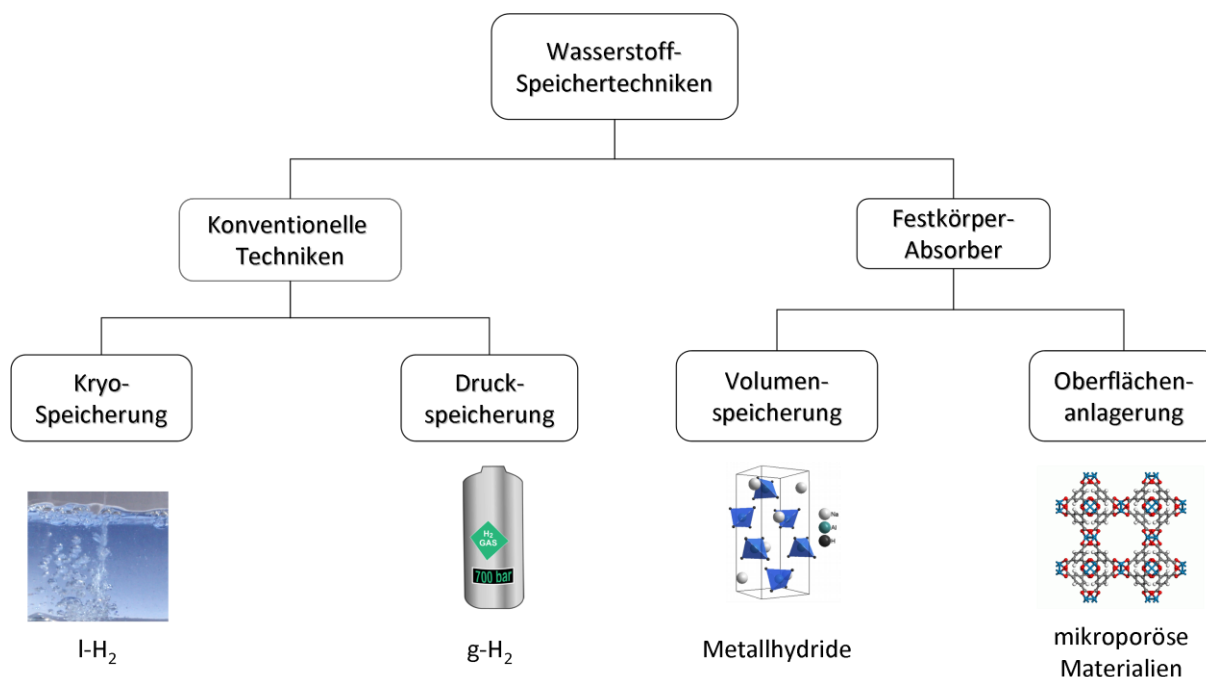


Abbildung 2: Übersicht der verschiedenen Formen der Wasserstoffspeicherung. Zu den konventionellen Speichermethoden zählen die Speicherung in flüssiger (l-H_2 , *liquid hydrogen*) oder gasförmiger Form (g-H_2 , *compressed hydrogen*) als Gas; im Bereich der Festkörperabsorber wird sowohl durch Chemisorption in Hydriden oder durch Physisorption in mikroporösen Materialien gespeichert.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich nanoporöse Materialien entwickelt wurden, deren Wasserstoff-Speicherkapazität allein auf Physisorption basiert, werden im folgenden

Abschnitt mehrere Materialklassen (nanostrukturierte Kohlenstoffe, Zeolithe und organische Polymere), die sich für diese Form der Speicherung eignen, vorgestellt. Das Hauptaugenmerk liegt allerdings auf den Klassen der organisch modifizierten Schichtsilicate und der metallorganischen Gerüstverbindungen (beide anorganisch-organische Hybridmaterialien), da sich diese Arbeit mit der Entwicklung neuer Vertreter eben dieser Klassen sowie deren Charakterisierung bezüglich ihrer Speichereigenschaften beschäftigt.

1.1.1 SPEICHERUNG ALS GASFÖRMIGER WASSERSTOFF (G-H₂)

Um eine Reichweite von *ca.* 500 Kilometern mit einem Brennstoffzellen-Fahrzeug zu erreichen, müssen je nach Brennstoffzellentyp 5–6 kg Wasserstoff mitgeführt werden. Aus der Dichte von Wasserstoff mit $0.0899 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ bei 273.15 K und 1.013 bar ergibt sich für ein Kilogramm Wasserstoff ein Volumen von 11.12 m^3 . Wegen des hohen Platzbedarfs des Gases bei Normalbedingungen (IUPAC^[8]) und wegen des auf der anderen Seite begrenzten Tankvolumens bei der Anwendung im mobilen Sektor resultiert ein optimaler Druckbereich von 350 bis 700 bar. Der obere Grenzwert wird dabei zum einen bestimmt durch Energieverluste (*ca.* 6–7 %)^[9] durch die Kompression des Gases und zum anderen durch die Anforderungen an das Tanksystem, das hohen Drücken standhalten muss. Als Tankform findet man häufig den Zylinder, der je nach Belastungsdruck unterschiedlich aufgebaut sein kann. Bei hohen Drücken haben sich kohlefaserverstärkte Verbundwerkstoffe wegen ihrer Festigkeit durchgesetzt, wohingegen Stahl wegen seines Gewichts nicht verwendet wird. Ausgehend von der Industrie wurden folgende Kenndaten für ein Tanksystem als Ziel vereinbart: 700 bar-Technologie, 110 kg Tankgewicht, eine daraus resultierende gravimetrische Speicherdichte von 6 Gew.-% sowie eine volumetrische Speicherdichte von $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.^[10] Nachteile dieser Speicherform ergeben sich aus den hohen Kosten, die die Herstellung des Tanks verursacht, aus den Energieverlusten durch die Kompression des Wasserstoffs und aus der drohenden Gefahr, die im Falle eines Unfalls durch den hohen Druck gegeben ist.

1.1.2 SPEICHERUNG ALS FLÜSSIGER WASSERSTOFF (L-H₂)

Wasserstoff liegt bei 20 K in flüssiger Form vor und weist somit bei dieser Temperatur und Normaldruck eine Dichte von $70.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ auf. Er wird in diesem Zustand nur in offenen Systemen gespeichert, da eventuelles Verdampfen aufgrund von Temperaturerhöhung rasch zu sehr hohen Drücken führen kann. Ab einem Maximaldruck von *ca.* 10 bar^[11] wird deshalb Wasserstoff abgelassen. In der Praxis führt das zu sehr hohen Verlusten, die als Abdampfgas bezeichnet werden. Deshalb liegt das Hauptaugenmerk bei dieser Speicherform zum einen auf dem Bau geeigneter Tieftemperatur-Tanksysteme, um die Menge des Abdampfes zu verringern, sowie zum anderen auf der Verflüssigung des Wasserstoffs. Letzteres wird erschwert durch das Gleichgewicht von ortho- zu para- Wasserstoff, das temperaturabhängig ist. Liegen bei Raumtemperatur 75 % ortho-Wasserstoff vor, sind das bei 20 K hingegen nur noch *ca.* 0.2 %. Die Umwandlung von ortho- zu para-Wasserstoff ist ein sehr langsamer, exothermer Prozess. Unter 77 K ist die Umwandlungsenthalpie nahezu konstant und beträgt $523 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1.051 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Da dieser Wert höher ist als die Verdampfungsenthalpie von Wasserstoff mit $452 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($0.908 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ist es notwendig, den Wasserstoff schon vor Befüllen des Tanks von ortho- in para-Wasserstoff umzuwandeln. Dies kann zum Beispiel durch Adsorption und anschließender Desorption bei 77 K auf Aktivkohle erreicht werden.^[10]

1.1.3 SPEICHERUNG DURCH CHEMISORPTION IN HYDRIDEN

Das wichtigste Kriterium, das Hydride erfüllen müssen, um sie in einer mobilen Anwendung als Wasserstoffspeicher, der auf Chemisorption basiert, zu nutzen, ist die Reversibilität der Wasserstoffaufnahme und -abgabe in einem der PEM-Brennstoffzelle angepassten Temperatur- und Druckbereich. Um einen Gleichgewichtsdruck von 0–10 bar bei 0–130 °C aufzuweisen, muss ihre Zersetzungsenthalpie im sogenannten *thermodynamic window*^[12,13] liegen, also Werte zwischen *ca.* 15 und $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ einnehmen. Aufgrund dieser thermodynamischen Vorgabe eignen sich nur wenige reversible Hydride als Wasserstoffspeicher. Weiterhin spielt wie bei allen Systemen die Kinetik der

Wasserstoffaufnahme und -abgabe sowie die gravimetrische und volumetrische Speicherkapazität eine entscheidende Rolle.

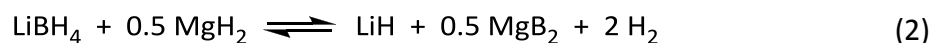
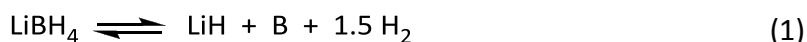
Auf Seite der Metall-Hydride wurde trotz vieler Studien noch kein für die mobile Wasserstoffspeicherung geeignetes Material gefunden. Allerdings finden sie Anwendung im stationären Bereich sowie in Nischenbereichen; U-Boote der deutschen Bundeswehr zum Beispiel speichern ihren Treibstoff in einer Fe-Ti-Mn-Zr-Legierung, dem sogenannten *Hydroalloy*.

Ein billiges Material, das eine hohe gravimetrische Speicherkapazität von 7.7 Gew.-% aufweist, ist Magnesiumhydrid, welches seit *ca.* 20 Jahren Inhalt vieler Studien ist. Allerdings liegt die Zersetzungsenthalpie des Hydrids mit $62.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[14], was in einem Gleichgewichtsdruck von 1 bar bei über 300 °C resultiert, nicht im *thermodynamic window*; für einen Einsatz als Wasserstoffspeicher in Kombination mit einer PEM-Brennstoffzelle ist das Material also aufgrund seiner hohen Stabilität nicht geeignet.^[b] Weiterhin ist die Aufnahme des Wasserstoffs sehr langsam. Zaluska *et al.*^[15] konnten einen Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Hydrierungsrate feststellen, den sie durch die im Verhältnis höhere Oberfläche der kleineren Partikel und der damit verbundenen begünstigten Diffusion des Wasserstoffs erklären. Während für Partikel im Mikrometerbereich die Hydrierung auch innerhalb von zwei Stunden nicht stattfindet sind 80 % des Wasserstoffs von 50 nm bzw. 30 nm großen Partikeln in 70 bzw. in 30 Minuten absorbiert. Theoretische Berechnungen zeigen weiterhin, dass Partikel mit einer Größe von 0.9 nm niedrigere Desorptionstemperaturen (*ca.* 200 °C) aufweisen.^[16] Durch die Zugabe geeigneter Katalysatoren, wie V₂O₅ oder NbO₂, zu Magnesiumhydrid und anschließendem Mahlen in einer Kugelmühle konnten Kompositmaterialien hergestellt werden, die Hydrierungs- bzw. Dehydrierungszeiten von unter zwei Minuten aufweisen.^[17,18]

Auch komplexe Hydride sind Gegenstand vieler Studien bezüglich ihrer Speicherkapazität für Wasserstoff. Da bei diesen Materialien das Gewicht der Metalle eine entscheidende Rolle in Bezug auf die gravimetrische Speicherdichte spielt sowie die mögliche Zahl der gebundenen Wasserstoffatome und die Ladung des Komplexanions, wären zum Beispiel Beryllium- oder Borhydride mit Lithium- oder Magnesium-Kationen wünschenswert. Aufgrund der Giftigkeit von Beryllium werden dessen Hydride aber keine großtechnische Anwendung finden. Auch

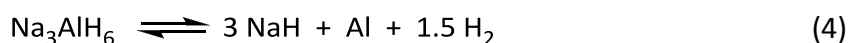
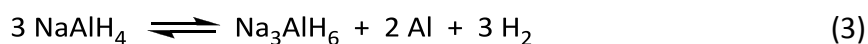
^[b] Im Gegensatz zu Magnesiumhydrid ist Aluminiumhydrid mit einer Aufnahmekapazität von 10 Gew.-% und einer Zersetzungsenthalpie von $4.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu instabil für die Anwendung als Wasserstoffspeicher und zersetzt sich explosionsartig.

der Einsatz von Borhydriden, die eine sehr hohe Stabilität aufweisen, ist unwahrscheinlich. Eine Möglichkeit, die Enthalpie des Hydrierungs-/Dehydrierungs-Prozesses zu reduzieren, ist die Zugabe eines Additivs, das das System destabilisiert. Im Falle von Lithiumborhydrid führt eine Beimischung von Magnesiumhydrid zu einer um $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedrigeren Zersetzungsenthalpie.^[19,20]



Während reines Lithiumborhydrid 13.6 Gew.-% Wasserstoff speichert und sich nach Gleichung (1) zersetzt, enthält die Mischung nur noch 11.4 Gew.-% Wasserstoff und zersetzt sich wie in Gleichung (2) beschrieben. Für eine Reihe anderer Hydride wurden ähnliche experimentelle Ergebnisse publiziert.^[21,22,23] Auf theoretischer Seite versuchten Alapati *et al.*^[24,25] die Vorhersage der Zersetzungsenthalpien von mehr als 300 destabilisierten Hydriden, um für die technische Anwendung geeignete Systeme zu finden. Mit Zersetzungsenthalpien zwischen 25 und $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sowie Speicherkapazitäten von 11.56 Gew.-%, 6.69 Gew.-%, 6.67 Gew.-% bzw. von 7.17 Gew.-% erweisen sich $\text{MgH}_2/\text{LiNH}_2$, $3 \text{ Ca}(\text{AlH}_4)_2/2 \text{ Si}$, $17 \text{ MgH}_2/6 \text{ Ca}(\text{AlH}_4)_2$ und $3 \text{ Ca}(\text{AlH}_4)_2/4 \text{ LiH}$ als geeignete Kandidaten. Experimentelle Studien stehen allerdings noch aus.

Eine der vielversprechendsten Verbindungen für die Anwendung im mobilen Sektor ist Natriumalanat, das eine relativ hohe reversible Speicherkapazität von 5.5 Gew.-%^[26] aufweist und kostengünstig erhältlich ist. Es zersetzt sich in drei Schritten, die durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Makrokristallines Natriumalanat schmilzt bei $182 \text{ }^\circ\text{C}$ und beginnt aufgrund von kinetischer Hinderung erst bei *ca.* $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 3.7 Gew.-% Wasserstoff abzugeben, wobei das Hexahydrid und Aluminium als feste Phasen entstehen. Im nächsten Schritt wird unter Abgabe von 1.8 Gew.-% Wasserstoff bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ festes Natriumhydrid gebildet, welches sich wiederum bei

Temperaturen über 450 °C zersetzt. Schon 1975 konnten Dymova *et al.*^[27,28] zeigen, dass die ersten beiden Schritte bei sehr hohen Temperaturen (200–400 °C) und Drücken (100–400 bar) reversibel sind. Durch Mahlen mit einer Kugelmühle konnten Desorptionstemperaturen unter der Schmelztemperatur von Natriumalanat erreicht werden.^[29] Es ist bis heute noch nicht geklärt, ob dieser Effekt auf der erhöhten Grenzfläche der Partikel oder auf der Entstehung von Defekten beruht. Einen entscheidenden Einfluss auf die Dehydrierungstemperatur von Natriumalanat hat das Dotieren mit verschiedenen Titanspezies, wie Bogdanović *et al.*^[30] zeigen konnten. Mit einem Gleichgewichtsdruck von 1 bar bei 30 °C für den ersten Dehydrierungsschritt und bei 130 °C für den zweiten liegt das mit Titan dotierte System nun im technisch relevanten Bereich und ist für den ersten bzw. den zweiten Schritt vergleichbar mit einem Tief- bzw. mit einem Mitteltemperaturhydrid.^[31] Da der letzte Dehydrierungsschritt (Gleichung 5) sehr hohe Temperaturen über 450 °C benötigt, hat er keine Relevanz bei technischen Anwendungen, so dass eine reversible Speicherkapazität von 5.5 Gew.-% anstelle von 7.4 Gew.-% für das Material resultiert.^[32]

1.1.4 SPEICHERUNG DURCH PHYSISORPTION IN PORÖSEN MATERIALIEN

Laut IUPAC-Nomenklatur werden poröse Materialien aufgrund ihres Porendurchmessers in drei Klassen eingeteilt.^[33,34] Porengrößen zwischen 2 nm und 50 nm weisen mesoporöse Verbindungen auf (z.B. die rein silicatischen periodisch mesoporösen M41S-Phasen^[35,36] oder die Klasse der periodisch mesoporösen Organosilicas^[37]), wohingegen Materialien mit größeren Porendurchmessern als makroporös bezeichnet werden. Zu den mikroporösen Festkörpern zählen Substanzen, deren Porendurchmesser unterhalb von 2 nm liegen. Bekannteste Vertreter sind auf anorganischer Seite die Zeolithe^[38], auf Seite der anorganisch-organischen Hybridmaterialien die metallorganischen Gerüstverbindungen^[39] (*metal-organic frameworks*, MOFs).

1.1.4.1 AKTIVKOHLEN UND KOHLENSTOFF-NANOSTRUKTUREN

Im Bereich der Kohlenstoff-Nanostrukturen, zu denen unter anderem die SWNTs (*single-walled carbon nanotubes*), die MWNTs (*multi-walled carbon nanotubes*) sowie die GNFs (*graphitic nanofibers*) zählen, wurden in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts enorm hohe Wasserstoff-Speicherkapazitäten bei Raumtemperatur berichtet.^[40,41,42] So fanden zum Beispiel Liu und Mitarbeiter^[40] eine Aufnahmekapazität von 4.2 Gew.-% bei Raumtemperatur für SWNTs. Für mit Lithium dotierte CNTs (*carbon nanotubes*) wurden sogar Werte um 20 Gew.-% bei 1 bar und 380 °C berichtet.^[43] Diese Ergebnisse konnten allerdings nie bestätigt werden und jüngere Publikationen berichten von Werten, die im Größenbereich von Aktivkohlen liegen und maximal 1 Gew.-% bei Raumtemperatur betragen.^[44,45,46]

AX-21, eine Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, weist bei 77 K und 20 bar eine gravimetrische Speicherkapazität von mehr als 5 Gew.-% auf. Interessanterweise zeigen Studien von Panella *et al.*^[47] bei 77 K einen linearen Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche der Kohlenstoffe und Aufnahmekapazität, wobei ein Einfluss der Struktur auf die Kapazität ausgeschlossen wird. Ähnliche Ergebnisse wurden im Niederdruckbereich bis 1 bar von Nijkamp *et al.*^[48] berichtet. Ebenfalls linear gestaltet sich der Zusammenhang von Mikroporenvolumen und Aufnahmekapazität.^[49,50,51] Eine Extrapolation bis zum theoretisch kalkulierten höchstmöglichen Mikroporenvolumen von Aktivkohlen ergibt eine maximale Aufnahmekapazität von *ca.* 6 Gew.-%. Vielversprechende Eigenschaften weisen durch *Nanocasting* aus Zeolithen hergestellte geordnet poröse Kohlenstoffe auf. So berichten Yang *et al.*^[52] von einem Material mit einer spezifischen Oberfläche von $3200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und einer gravimetrischen Speicherdichte von 6.9 Gew.-% bei 77 K und 20 bar.

1.1.4.2 ZEOLITHE

Zeolithe sind Gegenstand vieler Untersuchungen bezüglich ihrer Wasserstoff-Speicherkapazität, da sie hohe spezifische Oberflächen, zugängliche Mikroporen und eine geordnete Struktur aufweisen. Trotz ihrer positiven Eigenschaften konnte bislang kein

zeolithisches Material Speicherkapazitäten aufweisen, die eine technische Anwendung sinnvoll machen würden. So zeigt ZSM-5 eine geringe Speicherkapazität von 0.7 Gew.-% bei 77 K und 1 bar, wie Nijkamp *et al.*^[48] publizierten. Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck konnten die bisher höchsten Werte um 1.5 Gew.-%^[53] für Faujasit erhalten werden; wohingegen das Material bei 15 bar 1.81 Gew.-%^[54] Wasserstoff aufnimmt. Ein Vergleich der Zeolithe Linde 5A und Linde 13X mit Aktivkohle AX-21 durch Chahine *et al.*^[55] ergibt mit 1 Gew.-% Speicherkapazität für die zeolithischen Materialien bei 77 K und 20 bar einen fünfmal kleineren Wert als für den Kohlenstoff. Selbst für das rein silicatische Polymorph von ITQ-33^[56], für das das bis jetzt größte Mikroporenvolumen vorhergesagt wurde, ergibt sich eine rein theoretische Aufnahmekapazität für Wasserstoff von nur 2.5 Gew.-%.

1.1.4.3 POLYMERE MIT INTRINSISCHER POROSITÄT

Organische Polymere, die durch den Einbau starrer Einheiten, z.B. Spiro-Einheiten, daran gehindert werden, dichteste Packungen einzunehmen, weisen intrinsische Porosität auf. Die sogenannten PIMs (*polymers with intrinsic porosity*) kombinieren hohe spezifische Oberflächen im Bereich von 500–1100 m²·g⁻¹ mit der synthetischen Vielfalt organischer Polymere und sind deshalb Gegenstand vieler Studien zur Wasserstoffspeicherung. CTC-PIM, ein auf Cyclotricatechylene-Einheiten basierendes Netzwerk, weist aufgrund seiner Mikroporosität eine Speicherkapazität von 1.4 Gew.-% bei 1 bar und 77 K auf.^[57] Die bislang besten Eigenschaften zeigt das Material Trip-PIM, das aus Triptycenen-Einheiten aufgebaut ist, mit einer Aufnahmekapazität von 1.6 Gew.-% bei 1 bar sowie 2.7 Gew.-% bei 10 bar und 77 K.^[58]

Eine weitere Klasse der porösen organischen Polymere stellen die sogenannten HCPs (*hypercrosslinked polymers*) dar. Die wichtigsten Vertreter sind die Davankov-Harze, die durch Friedel-Crafts-Alkylierung von chlormethyliertem Polystyrol hergestellt werden können. Durch Entfernung des während der Synthese verwendeten Lösungsmittels entsteht zugängliche Porosität mit spezifischen Oberflächen von bis zu 2000 m²·g⁻¹.^[59] Cooper *et al.*^[60] konnten zeigen, dass ein Polymer mit einer spezifischen Oberfläche von 1466 m²·g⁻¹ 1.27 Gew.-% Wasserstoff bei 1 bar und 77 K adsorbiert und bei gleicher Temperatur und

erhöhtem Druck von 10 bar 2.75 Gew.-% aufnimmt. Gleichzeitig publizierten Svec *et al.*^[61] Studien an hochvernetztem Polystyrol, das eine besonders hohe spezifische Oberfläche von $1930 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aufweist. Dieses Material speichert im Niederdruckbereich bis 1 bar und bei 77 K 1.4 Gew.-% Wasserstoff.

Da PIMs und HCPs unter kinetischer Kontrolle gebildet werden, weisen sie keine Kristallinität sowie eine breite Porengrößenverteilung auf. Gerade für Anwendungen, die wie die Gasadsorption einer Optimierung der Porengrößen bedürfen, ist dies ein Nachteil.

1.1.4.4 MIKROPORÖSE ANORGANISCH-ORGANISCHE HYBRIDMATERIALIEN

Nanoporöse anorganisch-organische Hybridverbindungen sind eine sehr große Substanzklasse, die sowohl kristalline als auch röntgenamorphe Verbindungen mit kovalenten, koordinativen und/oder van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den anorganischen und den organischen Teilen beinhalten. Seit *ca.* 15 Jahren sind sie in den Mittelpunkt des Forschungsinteresses vieler Gruppen gerückt, so dass es mittlerweile mehrere Tausend Vertreter dieser Klasse gibt, von denen einige technische Anwendung^[c] finden. Aufgrund der Dimensionalität ihrer anorganischen Bausteine werden kristalline Hybridmaterialien unterschieden. Abbildung 3 verdeutlicht dies schematisch. Während die ursprünglichen Koordinationspolymere über mit organischen Einheiten verknüpfte Metall-Cluster aufwiesen (0D) sind heute Materialien bekannt, die eindimensional anorganische Ketten, zweidimensional anorganische Schichten oder sogar ein dreidimensionales anorganisches Netzwerk aufweisen.

^[c] So verwendet die BASF BasocubeTM, ein anorganisch-organisches Hybridmaterial aus der Klasse der metallorganischen Gerüstverbindungen, als Füllmaterial von Druckgasflaschen, um die Speicherdichte von Propan zu erhöhen.

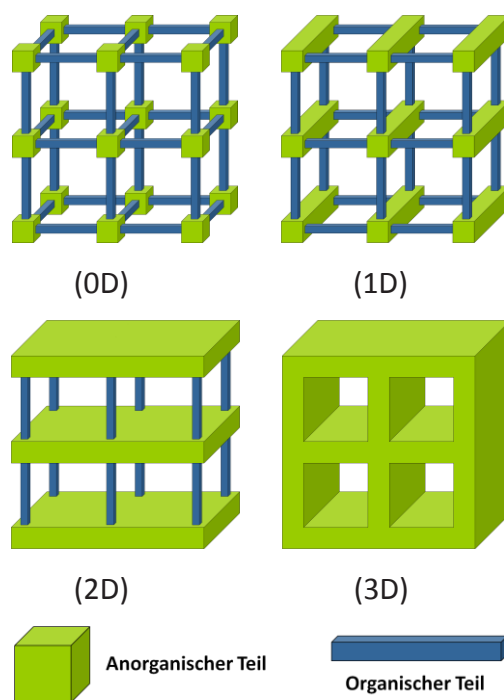


Abbildung 3: Unterscheidung der Dimensionalität der anorganischen Bausteine in anorganisch-organischen Hybridverbindungen.

Beispiele hierfür finden sich unter anderem mit den Materialien MOF-5^[62] (0D), MIL-53^[63] (1D), MIL-71^[64] (2D) oder MIL-77^[65, d] (3D), in der Klasse der metallorganischen Gerüstverbindungen oder mit den organisch modifizierten Schichtsilicaten, die wie ihr Name schon beschreibt, über zweidimensional anorganische Schichten verfügen.

1.1.4.4.1 ORGANISCH MODIFIZIERTE SCHICHTSILICATE

Organisch modifizierte Schichtsilicate gehören zur Klasse der anorganisch-organischen Hybridmaterialien, in denen der anorganische Teil in zweidimensionalen Schichten vorliegt. Ausgehend von reinen, kristallinen Schichtsilicaten, wie zum Beispiel Magadiit^[66] oder RUB-18^[67] (Octosilicat^[68], Ilerit^[69])^[e], werden kovalent gebundene organische Säulen zwischen den Schichten eingeführt. Bedenkt man die Vielzahl an Schichtsilicaten, die sich unter anderem unterscheiden im Aufbau der Silicatschicht, sowie die der möglichen

^[d] MIL-77 ist ein poröses oxidisches Netzwerk, das aus dreidimensional eckenverknüpften Nickel-Oktaedern besteht. In die Poren ragen Glutarat-Anionen.

^[e] Das synthetische Metallsilicathydrat Octosilicat erhielt aufgrund des molaren Verhältnisses $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von 8 seinen Namen und wird zu Ehren Ralph Ilers, der es erstmals 1964 synthetisierte, auch als Ilerit bezeichnet. Die Kristallstruktur des Materials ist identisch mit der von RUB-18, die 1997 von Vortmann *et al.* publiziert wurde.

Vorläuferverbindungen für eine sogenannte *Grafting*-Reaktion, die zum Beispiel auf Phenyl- oder Biphenyl-Einheiten basieren können, ergibt sich eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten. Dies erlaubt eine gezielte Optimierung der Materialien im Hinblick auf eventuelle Anwendungsmöglichkeiten.

Schichtsilicate können anhand der vornehmlich zweidimensionalen Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder in folgende drei Gruppen eingeteilt werden: Metallsilicathydrate, Disilicate und Tonminerale. Da im Rahmen dieser Arbeit das Metallsilicathydrat RUB-18 verwendet wurde, soll diese Materialklasse nun vorgestellt werden.

In Metallsilicathydraten sind einige der SiO_4 -Tetraeder wie auch in den anderen Schichtsilicaten nur über drei Sauerstoffatome miteinander verknüpft. Die vierte Ladung hingegen wird nicht bei allen dreifach verknüpften Tetraedern komplett durch Metall-Kationen ausgeglichen, sondern auch durch Protonen. Das Vorhandensein eben dieser Silanol-Gruppen ist charakteristisch für die Metallsilicathydrate und ermöglicht es, *Grafting*-Reaktionen durchzuführen, um diese Verbindungen organisch zu modifizieren.

Die bekanntesten Vertreter der Klasse der Metallsilicathydrate sind die Natriumsilicathydrate (siehe Tabelle 3), die aufgrund des molaren Verhältnisses von SiO_2 zu Na_2O in fünf Strukturtypen unterteilt werden: Kanemit^[70], Makatit^[71], Octosilicat^[67], Magadiit^[66] und Kenyait^[72], die sowohl natürliche als auch synthetische Verbindungen beinhalten.

Tabelle 3: Zusammenstellung der verschiedenen Strukturtypen der Natriumsilicathydrate sowie der dazugehörigen Basalabstände.^[73]

Strukturtyp	molares Verhältnis	
	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Basalabstand d_L / nm
Kanemit	≈ 2	1.02
Makatit	≈ 4	0.9
Octosilicat	$\approx 8-10$	1.1
Magadiit	$\approx 10-20$	1.5
Kenyait	≥ 20	1.98

Abbildung 4 zeigt schematisch den Aufbau der Natriumsilicathydrate. Charakteristisch für jedes Metallsilicathydrat ist der Basalabstand d_L , der sich zusammensetzt aus einer

Silicatschicht und einer interlamellaren Schicht, in der sich Natriumionen, Protonen und Wasser befinden.

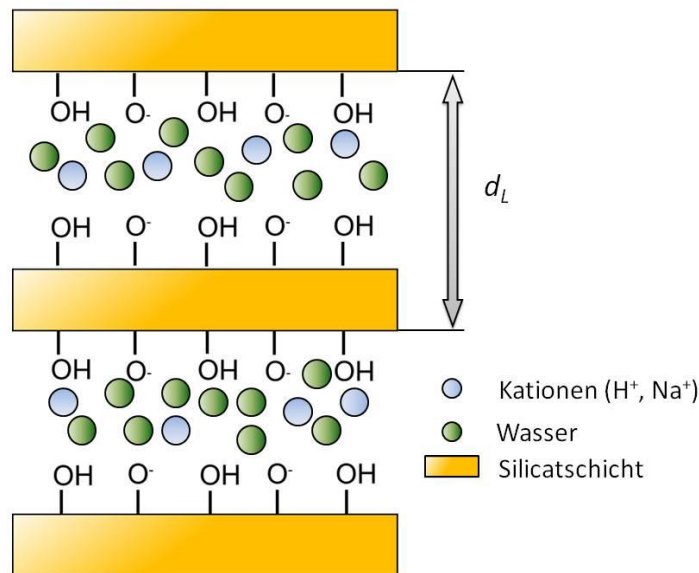


Abbildung 4: Schematischer Aufbau von Natriumsilicathydraten. Die Silicatschicht (gelb) besteht aus drei- oder vierfach verknüpften SiO_4 -Tetraedern. Die Ladungen der dreifach verknüpften Tetraeder werden durch Natriumionen oder durch Protonen (beide blau) ausgeglichen, die sich zwischen den Silicatschichten befinden und von Wasser (grün) umgeben sind. Der für ein Natriumsilicathydrat charakteristische Basalabstand d_L umfasst eine Silicatschicht sowie eine interlamellare Schicht.

Während der interlamellare Abstand der einzelnen Materialien annähernd gleich ist, wird die Änderung des Basalabstands vornehmlich durch die unterschiedliche Dicke der Silicatschichten hervorgerufen. Brandt und Mitarbeiter^[74] entwickelten 1988 ein frühes Strukturmodell für die Natriumsilicathydrate, indem sie die Silicatschichten von Makatit (die Struktur war bereits bekannt) kombinierten. Ilerit klassifizierten sie demzufolge als Zweischicht-, Magadiit als Dreischicht- und Kenyait als Fünfschichtsilikat. Mit der Aufklärung der Struktur von RUB-18 durch Vortmann *et al.*^[67], die der von Ilerit entspricht, erweist sich allerdings dieses Modell für Ilerit als nicht mehr gültig.

Aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften können Metallsilicathydrate folgende Reaktionen eingehen:

- Austausch der Kationen gegen andere anorganische oder organische Kationen
- Überführung in die protonenausgetauschte Form bzw. in kristalline Kieselsäuren
- Intercalation und Adsorption von neutralen organischen Verbindungen
- eindimensionales Aufweiten des Schichtabstands durch *Grafting*-Reaktionen

Bereits 1985 wurden erste Studien zu *Grafting*-Reaktionen in Metallsilicathydraten durchgeführt. Ruiz-Hitzky und Mitarbeitern^[75] gelang es nach dem Aufweiten der Schichten von H-Magadiit und anderen Schichtsilicaten mit Hilfe von organischen, polaren Verbindungen wie DMF (*N,N*-Dimethylformamid), NMF (*N*-Methylformamid) oder DMSO (Dimethylsulfoxid) *Grafting*-Reaktion mit verschiedenen monosilylierten Verbindungen (z.B. Trimethylchlorsilan oder Triphenylchlorsilan) durchzuführen. Ihre Studien zeigten zwei interessante Zusammenhänge. (1) Der interlamellare Zusammenhalt der Schichten ist abhängig von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxy-Gruppen. Er kann je nach Schichtsilicat unterschiedlich stark sein. (2) Die Größe des eingesetzten Silans spielt eine entscheidende Rolle für den Grad der Modifizierung, da die Diffusion der Verbindung zwischen den Schichten sterisch gehindert sein kann. Macedo *et al.*^[76,77] konnten zeigen, dass auch sterisch anspruchsvolle monosilylierte Verbindungen wie 3-Cyano-propyltrichlorsilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan oder *N*-3-Trimethoxysilylpropyldiethylentriamin zu einer *Grafting*-Reaktion innerhalb der Schichten des Natriumsilicathydrats RUB-18 führen, was sie mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie und ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie belegen konnten. Dailey *et al.*^[78] gelang es, die Schichtabstände des protonenausgetauschten Materials H-Magadiit mit Octylamin aufzuweiten und anschließend eine Reaktion mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) durchzuführen. Durch anschließende Calcination konnten Dailey und Mitarbeiter ein poröses Material mit einer spezifischen Oberfläche von 705 m²·g⁻¹ erhalten.

Im Jahr 2005 gelang es Ishii *et al.*^[79,80], dieses Konzept auf die bissilylierte Verbindung 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (**1**) zu übertragen und somit kovalent gebundene organische Säulen in ein Natriumsilicathydrat (hier RUB-18) einzubringen, nachdem der Schichtabstand mit *n*-Hexylamin aufgeweitet worden war. Nach der Extraktion weist die resultierende Verbindung B-Ilerit geringe Kristallinität sowie Porosität mit einer spezifische Oberfläche von 616 m²·g⁻¹ auf. Mochizuki und Mitarbeiter^[81] hingegen konnten durch den Einbau von 1,4-Bis(trichlormethylsilyl)benzol ein kristallines Material darstellen. Das auf RUB-18 basierende organisch modifizierte Schichtsilicat weist eine spezifische Oberfläche von 520 m²·g⁻¹ auf. Jüngst publizierten Kiba und Mitarbeiter^[82] erste Wasserstoff-Physisorptionsisothermen für das mit Methoxy-Gruppen modifizierte Natriumsilicathydrat RUB-18, das ebenfalls in einer *Grafting*-Reaktion von H-RUB-18 und Methanol unter relativ harschen Bedingungen im Autoklaven bei 120°C dargestellt wurde. Je nach Reaktionsdauer

konnten in den Produkten 42 % oder 95 % der Hydroxy-Gruppen modifiziert werden. Beide Materialien weisen Typ II-Isothermen für Stickstoff auf, deren Verlauf charakteristisch ist für unporöse Substanzen. Wasserstoff hingegen wird adsorbiert, was für sehr kleine Poren spricht, die nur für Wasserstoff nicht aber für Stickstoff zugänglich sind. Das Ausgangsmaterial H-RUB-18 hingegen speichert keinen Wasserstoff. Interessanterweise spiegelt sich auch der Grad der Modifizierung in den Aufnahmekapazitäten beider Materialien wider; die Probe mit geringerem Bedeckungsgrad speichert mit ungefähr $22 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ rund vier Mal mehr Wasserstoff als die nahezu komplett modifizierte Verbindung mit *ca.* $5 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Wasserstoff-Physisorptionsisothermen oder Adsorptionenthalpien von organisch modifizierten Schichtsilicaten, die längere Säulen aufweisen, sind in der Literatur nicht zu finden.

1.1.4.4.2 METALLORGANISCHE GERÜSTVERBINDUNGEN

Seit im Jahr 2003 der erste Bericht über Wasserstoffspeicherung in der mikroporösen metallorganischen Gerüstverbindungen MOF-5 (IRMOF-1, *isoreticular metal-organic framework*) von Yaghi *et al.*^[83] publiziert wurde, ist diese Materialklasse Gegenstand vieler Studien bezüglich ihrer Eigenschaften als Gasspeicher.^[11,12,84,85,86,87,88] Obwohl die hohe Aufnahmekapazität von 4.5 Gew.-% bei 77 K und 0.7 bar aus dieser ersten Arbeit nicht bestätigt werden konnte, sondern später auf Unreinheiten im Analytgas^[89] zurückgeführt wurde, sind MOFs bei Temperaturen um 77 K vielversprechende Kandidaten für die Wasserstoffspeicherung, die viele Vorteile mit sich bringen.

MOFs sind kristalline anorganisch-organische Hybridmaterialien, die modular aus zwei zentralen Komponenten aufgebaut sind: den Konnektoren (den anorganischen Bausteinen), die über organische Linker verknüpft werden. Die wichtigste Eigenschaft beider ist die Anzahl an möglichen Koordinationsstellen, aus der unterschiedliche Koordinationsgeometrien, wie z.B. linear, tetraedrisch, quadratisch-planar oder oktaedrisch, resultieren. Auf Seite der Konnektoren finden sich Metallionen oder mehrkernige Metall-Sauerstoff-Cluster, auf Seite der Linker, die neutral oder anionisch selten aber kationisch sein können, vor allem Carboxylate oder Pyridin-Derivate. Mehrkernige Metall-Sauerstoff-Cluster, die aus zwei oder mehr Metallionen sowie aus Sauerstoffatomen mehrerer Carboxylat-Linker

gebildet werden, bezeichnet man als *secondary building units*^[f] (SBUs). SBUs sind konzeptionelle Einheiten, die nicht in molekularer Form in die Synthese gebracht werden sondern sich *in situ* bilden.^[90] Eine der bekanntesten SBUs ist die sogenannte Kupfer-Schaukelrad-Einheit (ein Kupfer(II)-Carboxylat^[g]), die z.B. in Cu-BTC (HKUST-1)^[91] auftritt und in Abbildung 5 dargestellt ist.

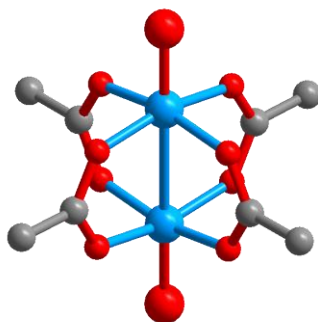


Abbildung 5: Aufbauprinzip der sogenannten Kupfer-Schaukelrad-Einheit (blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff), die in vielen MOFs auftritt. Sie besteht aus zwei Kupferatomen, die über acht Sauerstoffatome von vier Carboxylaten aus den jeweiligen Linker-Molekülen verknüpft sind. An den axialen Koordinationsstellen sind in den *as-synthesized* Materialien Lösungsmittelmoleküle koordiniert. Die Verbindung zwischen den beiden Kupferatomen stellt keine Metall-Metall-Bindung sondern eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen der Kupferatome dar.

Durch Kombination von Linkern und Konnektoren lassen sich viele verschiedene Struktur motive erhalten. So können zum Beispiel aus linearen Linkern und Konnektoren mit unterschiedlicher Koordinationsgeometrie ein- bis dreidimensionale Struktur motive entstehen. Ein eindimensionales Beispiel ist eine lineare Kette, die unter anderem aus Silber(I)-Ionen mit ihrer bevorzugten Koordinationszahl zwei gebildet werden kann.^[92] Das quadratische Gitter^[93] ist Stellvertreter von zweidimensionalen Struktur motiven wie auch das Fischgrätenmuster^[94] oder das *brick-wall* Motiv^[95], die quadratisch-planare bzw. T-förmige Konnektoren benötigen. Dreidimensionale Netzwerke können zum Beispiel mit tetraedrischen oder oktaedrischen Einheiten gebildet werden, woraus sich mit linearen Linkern diamantartige bzw. würfelförmige Motive ausbilden. MOF-5 (IRMOF-1)^[83], einer der bekanntesten Vertreter der IRMOF-Reihe, basiert auf tetraedrischen Zn_4O -Clustern, deren

^[f] Dieser Begriff und somit auch das Konzept der *secondary building units* wurden aus der klassischen anorganischen Strukturchemie übernommen. (vergleiche: W. M. Meyer, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, *Atlas of zeolite structure types*, International Zeolite Association, 5th Ed., Amsterdam: Elsevier, 1996.)

^[g] Generell liegen die ungepaarten Elektronen in Kupfer(II)-Carboxylaten im Singulett-Grundzustand vor. Da der Triplett-Zustand aber nur wenig energetisch höher liegt, ist auch dieser bei Raumtemperatur merklich besetzt, so dass die Verbindungen paramagnetisch sind. Zwischen den ungepaarten Elektronen benachbarter Kupferatome liegt bei tiefer Temperatur eine antiferromagnetische Kopplung vor.

sechs Kanten mit dem linearen Linker Benzol-1,4-dicarboxylat (BDC) überbrückt werden, woraus ein dreidimensionales Netzwerk mit würfelförmigem Strukturmotiv resultiert. Abbildung 6 verdeutlicht den Aufbau von MOF-5.

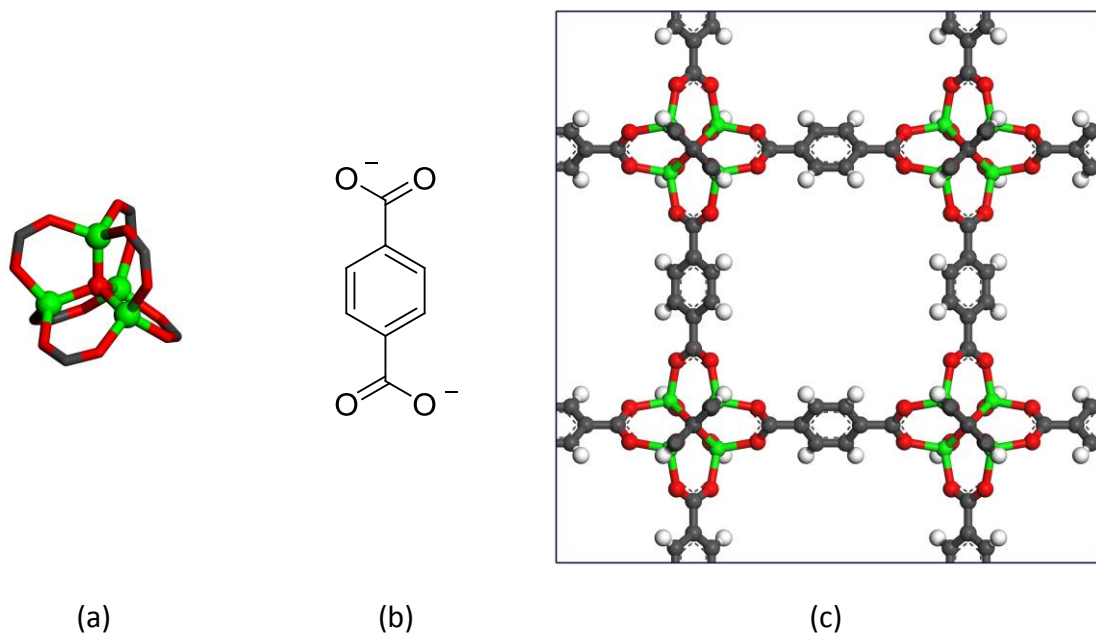


Abbildung 6: Aufbau von MOF-5 (IRMOF-1). (a) *secondary building unit* Zn₄O(CO₂)₆-Cluster; (b) Linker Benzol-1,4-dicarboxylat (BDC); (c) Ausschnitt aus dem Netzwerk von MOF-5.

Die Kombination einer Vielzahl verschiedener organischer Linker, die unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen können, mit einer Fülle an möglichen Konnektoren resultiert in einer großen synthetischen Vielfalt, die gerade im Hinblick auf potentielle Anwendungsgebiete diese Materialklasse reizvoll erscheinen und sie deshalb in den Fokus vieler Arbeitsgruppen rücken lässt.^[96,97,98,99] Neben Studien zu katalytischen, optischen und magnetischen Eigenschaften der MOFs stehen vor allem Studien bezüglich Gasadsorption (z.B. Methan oder Wasserstoff) vor dem Hintergrund der Gasspeicherung für den mobilen Sektor im Mittelpunkt des Forschungsinteresses.

1.1.4.4.2.1 SPEICHERUNG IN METALLORGANISCHEN GERÜSTVERBINDUNGEN

Um Wasserstoff nahe Raumtemperatur in MOFs speichern zu können, ist eine Adsorptionenthalpie von *ca.* 20 kJ·mol⁻¹ bis zu hohen Beladungen hin nötig, die bislang mit keinem Material erreicht werden konnte.^[84,100] In der Literatur werden verschiedene

Faktoren diskutiert, die die Aufnahmekapazität von MOFs sowie die Adsorptionsenthalpie von Wasserstoff beeinflussen.^[6,86,101]

Zahlreiche systematische Studien wurden deshalb bezüglich folgender Aspekte und deren Einfluss durchgeführt:

- spezifische Oberfläche und spezifisches Porenvolumen
- Porengröße
- *Catenation*
- Optimierung der Linker
- koordinativ ungesättigte Metallzentren

Im folgenden Abschnitt sollen nun diese Studien sowie deren Ergebnisse vorgestellt werden, da sie Grundlage für die systematische Entwicklung eines geeigneten Wasserstoffspeichers und somit auch für diese Arbeit von höchster Relevanz sind.

SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE UND SPEZIFISCHES PORENVOLUMEN

Der Einfluss von spezifischer Oberfläche und spezifischem Porenvolumen auf die Wasserstoff-Aufnahmekapazität von MOFs wurde vielfach untersucht. Für Materialien mit spezifischen Oberflächen über $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und spezifischen Porenvolumina größer als $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ wurde im Niederdruckbereich bis 1 bar bei 77 K keine Korrelation zwischen den untersuchten Parametern gefunden.^[101] PCN-12^[102] mit einer spezifischen Oberfläche von $1943 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und einem Porenvolumen von $0.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ weist bisher die höchste Speicherkapazität von 3.05 Gew.-% im Niederdruckbereich auf. MOF-177^[89] hingegen nimmt nur 1.25 Gew.-% Wasserstoff unter denselben Bedingungen auf, obwohl seine spezifische Oberfläche mit $5600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und sein spezifisches Mikroporenvolumen mit $1.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ wesentlich größer sind.

Betrachtet man allerdings die Speicherkapazitäten von MOFs im Hochdruckbereich nahe der Sättigung besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Aufnahmekapazität, der gerade in frühen Studien erforscht wurde und die Suche nach Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen anregte. So zeigt MOF-177 mit

7.6 Gew.-%^[103] die bislang höchste *Excess*-Aufnahmekapazität^[h] im Hochdruckbereich bei 70 bar und 77 K. Innerhalb der isoretikulären Serie der IRMOFs versuchten deshalb Yaghi und Mitarbeiter durch Verlängerung der Linker das für die Gasspeicherung verfügbare Porenvolumen zu erhöhen. So adsorbiert IRMOF-20 mit einem Porenvolumen von $1.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ im Hochdruckbereich bei 77 K 6.7 Gew.-% Wasserstoff.^[89,104] Auch der von Férey *et al.* publizierte mesoporöse MOF MIL-101 mit Porengrößen im Bereich von 25 Å, einer spezifischen Oberfläche von $5500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und einem Porenvolumen von $1.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ weist eine hohe Aufnahmekapazität von 6.1 Gew.-% bei 77 K und 40 bar auf.^[105]

Auf theoretischer Seite gelangen Frost *et al.*^[106] durch GCMC-Simulationen der Wasserstoff-Physisorptionsisothermen von zehn verschiedenen IRMOFs zu ähnlichen Ergebnissen. Während sie im Niederdruckbereich nur die Korrelation zwischen Adsorptionenthalpie und Aufnahmekapazität beobachten, finden sie einen Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und adsorbierter Menge an Wasserstoff im mittleren Druckbereich und eine Abhängigkeit der Aufnahmekapazität vom spezifischen Porenvolumen im Hochdruckbereich.

PORENGRÖSSE

Die geringen Wasserstoff-Aufnahmekapazitäten im Niederdruckbereich von MOFs mit hohen spezifischen Oberflächen und Porenvolumina sind bedingt durch schwache Solid-Fluid-Wechselwirkungen. Um diese zu erhöhen, sollten die Porengrößen nicht zu groß sein.^[107,108,109] Der ideale Porendurchmesser liegt bei 4.5–5 Å bzw. bei 2.8–3.3 Å, für den Fall, dass die van-der-Waals-Radien der Atome der Porenwände nicht mit einbezogen sind.^[101] Diese Werte sind in der Größenordnung des kinetischen Durchmessers von Wasserstoff, der *ca.* 2.8 Å beträgt. In Poren, deren Durchmesser in diesem Bereich liegen, werden die Solid-Fluid-Wechselwirkungen durch das Überlappen mehrerer Adsorptionspotentiale von gegenüberliegenden Porenwänden erhöht. Systematische Studien wurden von Wang *et al.*^[110] sowie von Ma und Mitarbeitern^[111] an den isoretikulären MOFs Cu-BTC (HKUST-1), PCN-6' und PCN-20 (PCN = *porous coordination network*) durchgeführt, die auf trigonal-planaren Carboxylaten, dargestellt in Abbildung 7, und Kupfer-Schaukelrad-Einheiten basieren.

^[h] Siehe dazu Kapitel 3.3.3.2.

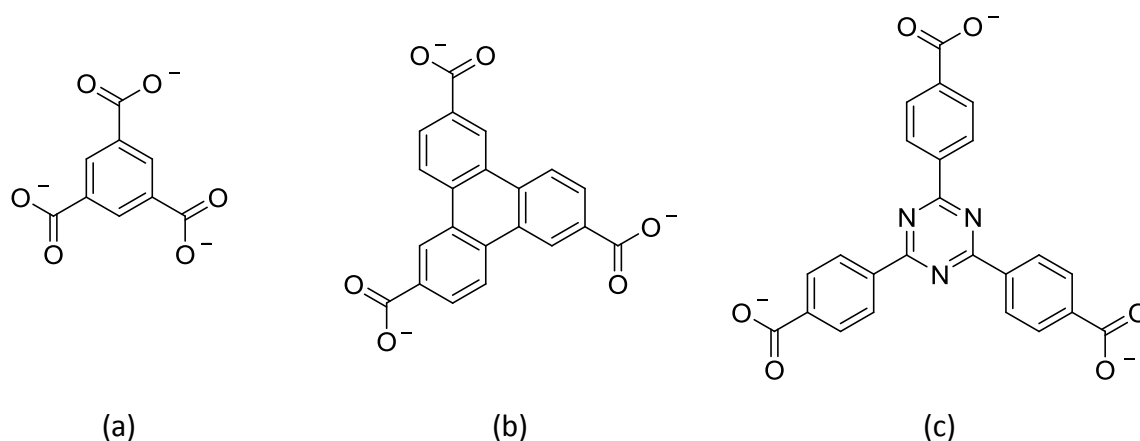


Abbildung 7: Aufbau der trigonal-planaren Linker von Cu-BTC, PCN-6' und PCN-20: (a) 1,3,5-Benzoltricarboxylat, BTC; (b) Triphenyl-2,6,10-tricarboxylat, TTCA und (c) 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyl)tribenzoat, TATB.

Die Expansion der Linker von BTC (1,3,5-Benzoltricarboxylat) über TTCA (Triphenyl-2,6,10-tricarboxylat) zu TATB (4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyl)tribenzoat) führt zu einem proportionalen Anstieg der Porendurchmesser von 8.0 Å zu 11.9 Å bzw. 15.6 Å. Dies resultiert in einer Abnahme der Wasserstoff-Aufnahmekapazitäten im Niederdruckbereich bei 1 bar und 77 K. Während Cu-BTC 2.54 Gew.-% Wasserstoff speichert, adsorbieren PCN-20 und PCN-6' unter diesen Bedingungen nur 2.1 Gew.-% bzw. 1.62 Gew.-% des Gases. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenstellung der Porengrößen und der Wasserstoff-Aufnahmekapazitäten im Niederdruckbereich bei 1 bar der isoretikulären MOFs Cu-BTC, PCN-6' und PCN-20.

	Porengröße / Å	Wasserstoffaufnahme (1 bar, 77 K) / Gew.-%
Cu-BTC	8.0	2.54
PCN-6'	11.9	2.1
PCN-20	15.6	1.62

Ähnliche Ergebnisse erhielten Lin *et al.*^[112] bei einer Studie an drei isoretikulären MOF-Materialien (MOF-505, Cu-tpta und Cu-qtpa), deren Linker, basierend auf Tetracarboxylaten (vergleiche Abbildung 8), jeweils um eine Phenyl-Einheit verlängert wurden.

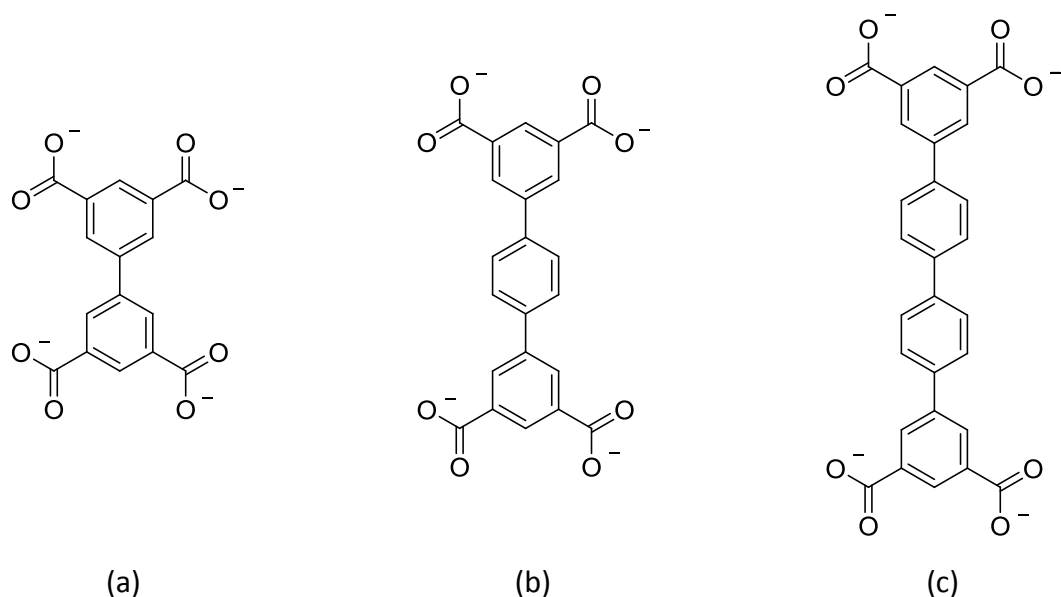


Abbildung 8: Aufbau der Linker von MOF-505, Cu-tpta und Cu-qpta: (a) Biphenyl-3,5,3',5'-tetracarboxylat, bpta; (b) Terphenyl-3,5,3'',5''-tetracarboxylat, tpta und (c) Quarterphenyl-3,5,3''',5'''-tetracarboxylat, qpta.

Die Eigenschaften der Hybridverbindungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenstellung der Porengrößen und der Wasserstoff-Aufnahmekapazitäten bei 1 bar und bei 20 bar der isoretikulären MOFs MOF-505, Cu-tpta und Cu-qpta.

	Porengröße / Å	Wasserstoffaufnahme (1 bar, 77 K) / Gew.-%	Wasserstoffaufnahme (20 bar, 77 K) / Gew.-%
MOF-505 [Cu ₂ (C ₁₆ H ₆ O ₈)(H ₂ O) ₂]	6.5	2.59	4.02
Cu-tpta [Cu ₂ (C ₂₂ H ₁₀ O ₈)(H ₂ O) ₂]	7.3	2.52	6.06
Cu-qpta [Cu ₂ (C ₂₈ H ₁₄ O ₈)(H ₂ O) ₂]	8.3	2.24	6.07

Mit zunehmender Porengröße kann im Niederdruckbereich für diese metallorganischen Gerüstverbindungen eine Abnahme der Aufnahmekapazität von 2.59 Gew.-% für MOF-505 auf 2.4 Gew.-% für Cu-qpta beobachtet werden, die begründet liegt in den schwächeren Solid-Fluid-Wechselwirkungen in größeren Poren. Im Hochdruckbereich sind größere Porenvolumina günstig; die Speicherkapazität steigt mit der Linkerlänge auf 6.07 Gew.-% für Cu-qpta an.

CATENATION

Ein häufig bei porösen MOFs mit vornehmlich langen Linkern auftretendes Phänomen ist die Durchdringung zweier oder mehrerer Netzwerke, die sogenannte *Catenation*.^[113] Es werden zwei Fälle unterschieden: Haben die sich durchdringenden Netzwerke maximalen Abstand voneinander, spricht man von *Interpenetration*. *Interweaving* liegt vor, wenn die Netzwerke in engem Kontakt zueinander stehen, wodurch in den meisten Fällen die Stabilität der Verbindung erhöht wird. Neuere Studien beschäftigen sich mit *Catenation* als Möglichkeit, die Porengröße zu verringern, um die Wasserstoff-Speicherkapazität von MOF-Materialien zu erhöhen.^[101,109] Ma *et al.*^[111,114] gelang kürzlich mit der Darstellung von PCN-6' und PCN-6 (vgl. Abbildung 7b) die gezielte Synthese eines MOFs in der nicht-interpenetrierenden bzw. in der interpenetrierenden Form. Der Einsatz von Oxalsäure als Strukturdirektor begünstigt die Bildung der sich nicht durchdringenden Struktur, wohingegen ohne den Zusatz von Oxalsäure nur unter Verwendung des entsprechenden Lösungsmittels die interpenetrierende Struktur entsteht. Dieser Effekt wurde auch bei der Synthese von MOF-HTB sowie von MOF-HTB' gefunden, die isoretikulär zu PCN-6 bzw. PCN-6' sind, und ebenso auf Kupfer-Schaukelrad-Einheiten basieren. Als Linker enthalten sie *s*-Heptazintribenzoat. Die Struktur der beiden Materialien ist allerdings instabil gegenüber der Entfernung des Lösungsmittels, so dass MOF-HTB und MOF-HTB' nicht für die Gasspeicherung genutzt werden können. Ein Vergleich von aktiviertem PCN-6- und PCN-6'-Material hingegen erlaubt es zum ersten Mal, den alleinigen Einfluss von Interpenetration auf die Wasserstoff-Speicherkapazität zu untersuchen. Die Ergebnisse der Studien zeigen eine größere spezifische Oberfläche (Langmuir^[i]) von 3800 m²·g⁻¹ für die interpenetrierende Netzwerkverbindung PCN-6 im Vergleich zu PCN-6' mit 2700 m²·g⁻¹. Durch *Catenation* werden neue Adsorptionsplätze und kleinere Poren geschaffen, die in höheren Werten für die spezifische Oberfläche resultieren. Ebenso erhöhen sich dadurch die Wechselwirkungen mit Wasserstoff, so dass PCN-6 eine höhere Aufnahmekapazität von 1.91 Gew.-% bei 77 K und 1 bar aufweist. Die nicht interpenetrierende Verbindung hingegen adsorbiert bei gleichen Bedingungen nur 1.62 Gew.-% Wasserstoff. Weiterhin konnten Ma und Mitarbeiter

^[i] In der Literatur wird oftmals fälschlicherweise (vergleiche Kapitel 3.3) die Langmuir-Oberfläche einer porösen Verbindung angegeben. Sollte diese innerhalb der vorliegenden Arbeit zitiert werden, erfolgt eine Kennzeichnung. In Fällen, in denen nur von der spezifischen Oberfläche eines Materials geredet wird, liegt ihrer Bestimmung die BET-Gleichung zu Grunde.

mit dieser Studie zeigen, dass in PCN-6 durch *Catenation* der Zugang zu Teilen der koordinativ ungesättigten Metallzentren blockiert ist, was sich nachteilig auf die Adsorption auswirkt. Dies gelang ihnen durch einen Vergleich der Wasserstoff-Aufnahmekapazitäten von gänzlich aktivierten Proben mit den Aufnahmekapazitäten von Proben, bei denen nur das in den Poren frei vorliegende nicht aber das an den Metallzentren koordinierte Lösungsmittel entfernt wurde. Weiterhin konnten Ma *et al.* durch inelastische Neutronenstreuung zeigen, dass in beiden Materialien zunächst die zugänglichen koordinativ ungesättigten Metallzentren besetzt werden, was zu vergleichbaren Adsorptionsenthalpien führt. Bei höherer Beladung hingegen, bei der Wasserstoff hauptsächlich an den organischen Linkern adsorbiert wird, weist PCN-6 höhere Adsorptionsenthalpien auf, die in einer größeren Wasserstoff-Speicherkapazität resultieren.

Auf theoretischer Seite unterstützen zwei Studien an MOFs aus der IRMOF-Reihe, dass in interpenetrierenden Strukturen der Wasserstoff mit mehreren aromatischen Linker-Einheiten Wechselwirkungen eingehen kann und somit die Adsorptionsenthalpie und damit die Aufnahmekapazität im Niederdruckbereich erhöht wird.^[106,115]

OPTIMIERUNG DER LINKER

Obwohl die Metallzentren in MOFs bevorzugte Adsorptionsplätze darstellen, spielen auch die organischen Linker eine entscheidende Rolle. Vor allem aromatische Linker werden oftmals in der Synthese eingesetzt, da sowohl auf theoretischer Seite^[116] als auch durch Experimente von Yaghi und Mitarbeitern^[89,104] gezeigt werden konnte, dass konjugierte π -Systeme im Allgemeinen einen positiven Effekt auf die Wasserstoff-Speicherung aufweisen.

In der IRMOF-Reihe konnte der Einfluss der vorwiegend auf Phenyl-Einheiten basierenden Linker auf die Aufnahmekapazität gut studiert werden, da die isoretikulären Materialien auf Seite der Konnektoren den oktaedrischen $Zn_4O(CO_2)_6$ -Cluster gemeinsam haben. Die Linker von IRMOF-1, IRMOF-8 und IRMOF-13 sind in Abbildung 9 dargestellt.

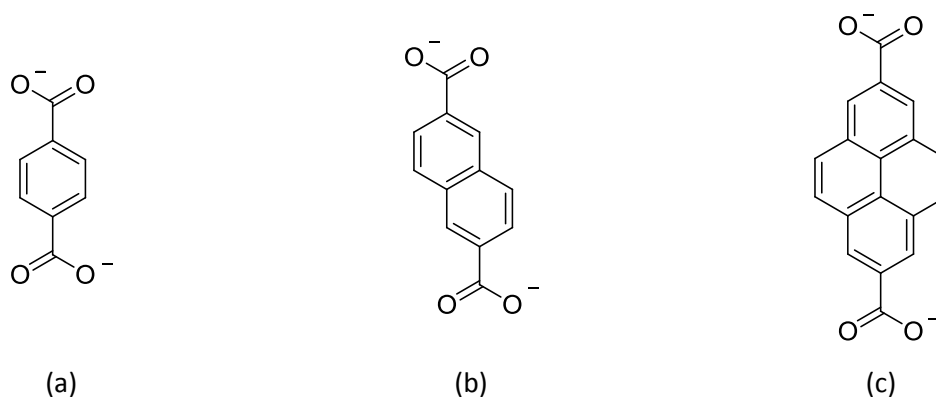


Abbildung 9: Aufbau der Linker von IRMOF-1, IRMOF-8 und IRMOF-13: (a) Benzol-1,4-dicarboxylat, BDC ; (b) Naphthalen-2,6-dicarboxylat, 2,6-NDC und (c) Pyren-2,7-dicarboxylat, PDC.

Ausgehend vom Einbau eines Phenyl-Ringes bei IRMOF-1 (MOF-5) über den Einbau einer Naphthalen-Einheit (IRMOF-8) hin zu einem Linker, der auf Pyren basiert (IRMOF-13), erhöht sich die Aufnahmekapazität bei 77 K und 1 bar von 1.32 Gew.-% auf 1.50 Gew.-% bzw. 1.73 Gew.-%. Ein weiteres Material, das einen Linker mit hoher Aromatizität (vergleiche Abbildung 10) aufweist, ist PCN-14.^[117] Ein Vergleich mit anderen MOFs vom NbO-Typ, die auf Kupfer-Schaukelrad-Einheiten ($\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ -Cluster) und linearen aromatischen Linkern basieren, zeigt, dass PCN-14 die größte Wasserstoff-Speicherkapazität mit 2.7 Gew.-% bei 77 K und 1 bar sowie den Linker mit dem größten konjugierten π -System aufweist. Cu-qpta, Cu-tpta und MOF-505 (Abbildung 8) adsorbieren unter gleichen Bedingungen weniger Wasserstoff (2.59 Gew.-%, 2.52 Gew.-% und 2.24 Gew.-%).

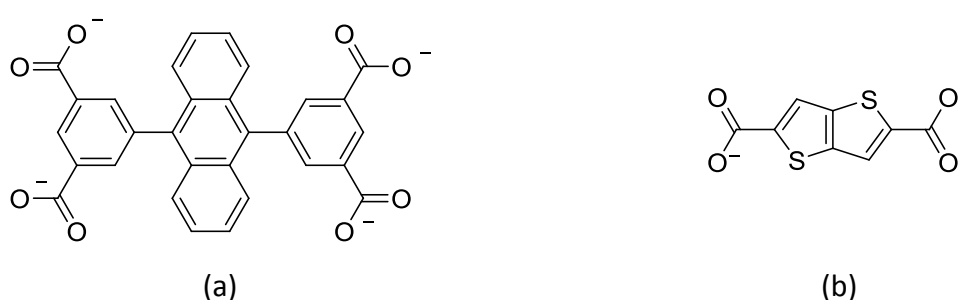


Abbildung 10: Linker von PCN-14 und IRMOF-20: (a) 5,5'-(9,10-Anthracendiyl)diisophthalat, adip und (b) Thieno-[3,2-b]thiophen-2,5-dicarboxylat, ttcd.

Die Autoren erklären diese Beobachtung mit dem Einfluss der aromatischen Linker bzw. der konjugierten π -Systeme auf die Adsorption von Wasserstoff. Eine weitere Möglichkeit, die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Linker zu erhöhen, ist das Einbringen funktioneller Gruppen, wie es z.B. in der IRMOF-Serie gezeigt wurde. Ausgehend von

IRMOF-1 wurde bei IRMOF-2 und IRMOF-3 ein Wasserstoffatom am Phenyl-Ring durch ein Bromatom bzw. eine NH₂-Gruppe ersetzt oder bei IRMOF-18 alle Wasserstoffatome durch Methyl-Gruppen. Dies führte allerdings nur im Falle von IRMOF-3 zu einer Erhöhung der Aufnahmekapazität bei 77 K und 1 bar auf 1.42 Gew.-% im Gegensatz zu 1.32 Gew.-% für IRMOF-1. Theoretische Studien zeigen, dass elektronenschiebende Substituenten die Wechselwirkungen zwischen aromatischen Systemen und Wasserstoff erhöhen sollten.^[118] Bei IRMOF-20 führt das Einbringen eines heteroaromatischen Linkers (vergleiche Abbildung 10) zu einer recht hohen Wasserstoffadsorption von 1.5 Gew.-% bei 77 K und 1 bar im Vergleich zu der der anderen Vertreter der IRMOF-Serie. Dies führen die Autoren auf die Polarisierbarkeit des Linkers zurück.^[104]

KOORDINATIV UNGESÄTTIGTE METALLZENTREN

Neben freien Lösungsmittelmolekülen, die synthesebedingt in den Poren von metallorganischen Gerüstverbindungen vorliegen, können die *as-synthesized* Materialien auch an den Metallzentren koordinierte Lösungsmittelmoleküle aufweisen. Es ist möglich, diese zum Beispiel durch thermische Aktivierung zu entfernen, woraus die sogenannten koordinativ ungesättigten Metallzentren, die auch als UMCs (*unsaturated metal centers*) oder OMSs (*open metal sites*) bezeichnet werden, entstehen. Chen *et al.*^[119] wie auch Prestipino und Mitarbeiter^[120] konnten zeigen, dass die axialen Liganden an Kupfer-Schaufelrad-Einheiten in MOF-505 bzw. in Cu-BTC entfernt werden können. Beide Materialien weisen hohe Speicherkapazitäten von 2.46 Gew.-% bzw. 2.54 Gew.-% bei 77 K und 1 bar auf. Ähnliche Beobachtungen machten Dincă *et al.*^[121] für mangan- bzw. zinkhaltige MOF-Materialien, die als Linker 1,4-Benzolditetrazolat (BDT) enthalten. Durch Entfernen von koordiniertem Wasser bzw. DMF konnten sie UMCs erhalten.

Um Wasserstoff bei Raumtemperatur in MOFs speichern zu können, sind Adsorptionseenthalpien um 20 kJ·mol⁻¹ ^[84,100] nicht nur für geringe sondern auch für hohe Beladungen nötig. Koordinativ ungesättigte Metallzentren werden aktuell diskutiert, um die Adsorptionseenthalpien signifikant zu erhöhen. Zhou *et al.*^[122] untersuchten systematisch ihren Einfluss auf die Wasserstoffspeicherung an einer Serie von isoretikulären MOFs. Die Materialien M₂(dhtp) (M = Mg, Co, Ni; dhtp = 2,5-Dihydroxyterephthalat), die auch als

CPO-27-M-Materialien bezeichnet werden, und MOF-74 (mit Zink als Metall) basieren auf 2,5-Dihydroxyterephthalat und unterscheiden sich nur in den Metallzentren.^[123,124,125,126]

Insgesamt stellen die Autoren fest, dass die experimentell bestimmten Adsorptionsenthalpien aller untersuchten Materialien wesentlich höher sind als die von MOFs, die keine koordinativ ungesättigten Metallzentren aufweisen. Während bei letzteren die Werte im Bereich von $4\text{--}5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[127] liegen, weist MOF-74 mit $8.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwar die niedrigste Adsorptionsenthalpie innerhalb der isoretikulären Serie auf – diese liegt aber immer noch weit über den zuvor genannten Werten für MOFs ohne UMCs. Im Gegensatz dazu ist mit $12.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ die Adsorptionsenthalpie für das nickelhaltige Material am höchsten. Zhou und Mitarbeiter finden folgenden Trend für die Adsorptionsenthalpien der isoretikulären MOF-Materialien: $\text{Zn}_2(\text{dhtp}) < \text{Mn}_2(\text{dhtp}) < \text{Mg}_2(\text{dhtp}) < \text{Co}_2(\text{dhtp}) < \text{Ni}_2(\text{dhtp})$, so dass sie einen Zusammenhang zwischen Ionenradius der zweiwertigen Metall-Kationen in gleicher chemischer Umgebung und den gefunden Adsorptionsenthalpien annehmen. Allerdings liegen die Radien sehr nah beisammen mit 0.68 \AA für Zn^{2+} , 0.75 \AA für Mn^{2+} , 0.66 \AA für Mg^{2+} , 0.67 \AA für Co^{2+} und 0.63 \AA für Ni^{2+} ; der von den Autoren formulierte Trend ist nur vage erkennbar. Mit einer Kombination aus inelastischer Neutronenstreuung und temperaturabhängiger Desorption von Wasserstoff in $\text{NaNi}(\text{sip})_2$ ($\text{sip} = 5\text{-Sulfoisophthalat}$) konnten Forster *et al.*^[128] zeigen, dass das Material mehrere Adsorptionsplätze aufweist und die koordinativ ungesättigten Nickelzentren bevorzugt sind.

Ähnliche Ergebnisse erhielten Dincă und Mitarbeiter^[121], die mit Hilfe von Neutronen-Pulverdiffraktometrie an einem manganhaltigen MOF-Material als bevorzugte Adsorptionsplätze die UMCs bestimmten. Auch für mit D_2 beladenes Cu-BTC konnten mittels Neutronen-Pulverdiffraktometrie sechs verschiedene Adsorptionsstellen identifiziert werden. Bei niedriger Beladung werden zunächst die offenen Metallzentren an den axialen Stellen der Kupfer-Schaufelrad-Einheiten besetzt, wobei der geringe Abstand zwischen Wasserstoff und Kupferatom auf eine signifikante Wechselwirkung hindeutet. Danach wird D_2 zunächst in den kleinen Poren über den Benzolringen und anschließend in Nähe der Sauerstoffatome der Carboxylate adsorbiert.^[129]

1.1.4.4.2.2 PCN-12

Im Jahr 2008 publizierten Wang und Mitarbeiter^[102] die Synthese des Materials PCN-12 sowie dessen Wasserstoff-Speicherkapazität, die mit 3.05 Gew.-% die bislang größte im Niederdruckbereich bei 1 bar und 77 K ist. Der Aufbau dieser metallorganischen Gerüstverbindung soll aus diesem Grund hier besprochen werden.

Mit der Kupfer-Schaukelrad-Einheit als *secondary building unit* und 5,5'-Methylen-diisophthalat als Linker (Abbildung 11) konnten die Autoren ein Netzwerk erhalten, das nach der Aktivierung zugängliche Porosität mit einer spezifischen Oberfläche von $1943 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aufweist.

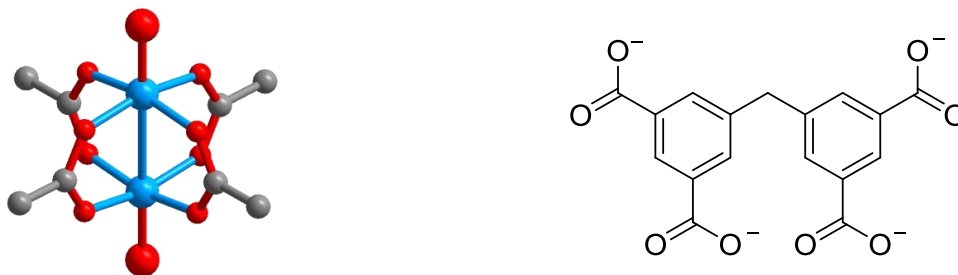


Abbildung 11: *Secondary building unit* von PCN-12: Kupfer-Schaukelrad-Einheit (links) und Linker von PCN-12: 5,5'-Methylen-diisophthalat (rechts).

Die hohe Wasserstoff-Aufnahmekapazität des Materials wird durch vier Faktoren bedingt: (1) Zum einen entstehen durch die Aktivierung, also durch das Entfernen des an den axialen Positionen der Schaukelrad-Einheiten koordinierten Lösungsmittels *N,N*-Dimethylacetamid, koordinativ ungesättigte Metallzentren, die, wie in Kapitel 1.1.4.4.2.1 beschrieben, bevorzugte Adsorptionsplätze darstellen und hohe Adsorptionseenthalpien bedingen. (2) Zum anderen ist es den Autoren durch Verwendung eines nicht-linearen Linkers gelungen, eine quasi kubisch-dichteste Packung der Schaukelrad-Einheiten und somit die maximale Anzahl an UMCs in PCN-12 zu erhalten. Abbildung 12 verdeutlicht das Aufbauprinzip der Verbindung. Die Kupfer-Schaukelrad-Einheiten sind auf den 12 Ecken eines Kuboktaeders angeordnet und durch 24 nicht-lineare 5,5'-Methylen-diisophthalat-Einheiten verknüpft. Jeder Kuboktaeder ist wiederum über die Linker mit sechs weiteren zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit der tetragonalen Raumgruppe *P4/mmm* verknüpft.

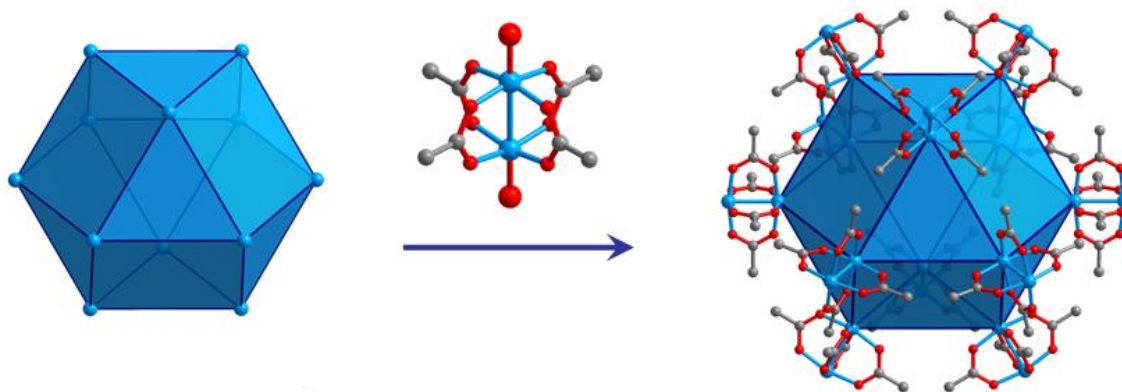


Abbildung 12: Anordnung der Kupfer-Schaufelrad-Einheiten von PCN-12 auf den 12 Ecken eines Kuboktaeders.

Möglich ist dieser Aufbau durch die Eigenschaft des nicht linearen Linkers, zwei verschiedene Konformationen – nämlich C_{2v} - und C_s -Symmetrie – einzunehmen, die sich in der Stellung der beiden Phenylringe zueinander unterscheiden und durch das sp^3 -hybridisierte Zentralatom bedingt sind. (3) Ein weiterer Vorteil von PCN-12, der ebenfalls in Abbildung 12 zu erkennen ist, ist die günstige Anordnung der koordinativ ungesättigten Metallzentren, die eine hohe Zugänglichkeit für Wasserstoff aufweisen. Die polymorphe Verbindung PCN-12' hingegen weist eine niedrigere Aufnahmekapazität von 2.40 Gew.-% im Vergleich zu PCN-12 auf, da hier die Zugänglichkeit der UMCs eingeschränkt ist. (4) Die große Aufnahmekapazität des Materials wird weiterhin durch die Vielzahl an kleinen Poren und Taschen und den daraus resultierenden hohen Solid-Fluid-Wechselwirkungen bedingt. Der größte Porentyp von PCN-12 weist einen Durchmesser von *ca.* 15 Å auf.

1.1.4.4.2.3 MOF-177

Die bislang größte Wasserstoff-Speicherkapazität im Hochdruckbereich weist MOF-177 auf. Deshalb soll diese Verbindung, deren Synthese bereits im Jahr 2004 von Yaghi und Mitarbeitern^[89,103,130] publiziert wurde, an dieser Stelle vorgestellt werden.

Das Material besteht wie auch die IRMOFs aus tetraedrischen Zn_4O -Clustern, die jeweils über sechs trigonal-planare Linker-Moleküle 4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoesäure (H_3BTB) verknüpft sind und die oktaedrische *secondary building unit* $Zn_4O(CO_2)_6$ (vgl. Abbildung 6) bilden.

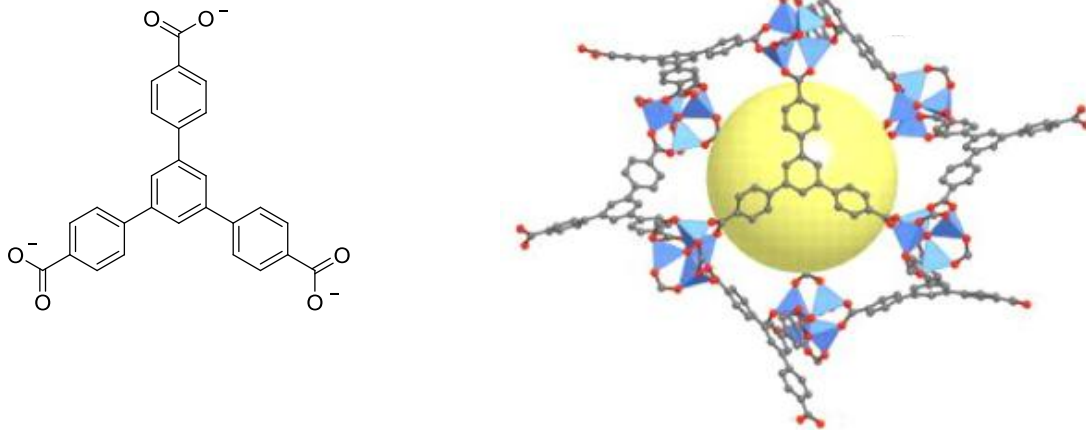


Abbildung 13: Linker von MOF-177: 4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoat, BTB (links); Struktur von MOF-177, die sphärische Pore mit einem Durchmesser von 17 Å ist als Kugel dargestellt (rechts, entnommen aus [131]).

Abbildung 13 zeigt den Aufbau der Netzwerkverbindung, das nahezu sphärische Poren mit einem Durchmesser von 17 Å sowie einem Volumen von $1.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ aufweist. Die spezifische Oberfläche (Langmuir) nach Aktivierung beträgt $5600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Im Niederdruckbereich bei 1 bar und 77 K adsorbiert das Material mit 1.25 Gew.-% Wasserstoff wesentlich weniger als PCN-12. Im Hochdruckbereich hingegen, in dem vor allem das spezifische Porenvolumen die Aufnahmekapazität bestimmt (vergleiche Kapitel 1.1.4.4.2.1), speichert MOF-177 7.5 Gew.-% bei 60 bar (*Excess*).

1.2 ZUSAMMENFASSUNG

An dieser Stelle sollen die Vor- und Nachteile der in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Speichertechniken in Tabelle 6 zusammenfassend dargestellt werden.

Tabelle 6: Zusammenstellung der verschiedenen Speichertechniken für Wasserstoff sowie derer Vor- und Nachteile.

Speichertechnik	Vorteile	Nachteile
l-H ₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Technik bereits etabliert ▪ hohe volumetrische Speicherdichte 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ teuer ▪ hohe Verluste durch Abdampfgas ▪ Gefahr im Falle von Unfällen ▪ hoher Energieverlust durch Verflüssigung des Gases
g-H ₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 200 bar-Technik für Stahlzylinder bereits etabliert ▪ leichte Tanks aus Kompositmaterialien für 700 bar-Technik zugänglich 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ niedrige volumetrische Speicherdichte bei 200 bar ▪ hoher Energieverlust durch Kompression des Gases ▪ Gefahren durch hohen Druck
Chemisorption 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ etablierte Technik ▪ hohe volumetrische Speicherdichte 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ geringe gravimetrische Speicherdichte ▪ hohe Temperaturen für Wasserstoffabgabe erforderlich ▪ hohe Anforderungen an Wärmemanagement bei Wasserstoffaufnahme ▪ langsame Wasserstoffaufnahme
Physisorption 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ hohe gravimetrische Speicherdichte 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ geringe volumetrische Speicherdichte ▪ Speicherung bislang nur bei tiefen Temperaturen

2 MOTIVATION

Die Suche nach geeigneten Systemen für die Gas- und insbesondere für die Wasserstoffspeicherung ist vor dem Hintergrund der Nutzbarkeit von regenerativen Energiequellen in den Mittelpunkt des Forschungsinteresses vieler Arbeitsgruppen gerückt. Um eine Alternative zu konventioneller Speicherung von Wasserstoff unter hohen Drücken oder in flüssiger Form im mobilen Sektor zu finden, wird momentan die Speicherung durch Chemisorption in Hydriden oder durch Physisorption in mikroporösen Verbindungen untersucht und diskutiert. Neben den rein anorganischen oder den rein organischen Verbindungen, wie zum Beispiel Zeolithe auf anorganischer oder hochvernetzte Polymere auf organischer Seite, scheint gerade die große Materialklasse der mikroporösen anorganisch-organischen Hybridverbindungen vielversprechend.

Das *Department of Energy* formuliert als Fernziel für *on-board* Wasserstoffspeicherung eine volumetrische Speicherkapazität des kompletten Tanksystems von $70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und eine gravimetrische von 7.5 Gew.-%. Idealerweise sollten – um die Anwendung im mobilen Sektor zu erleichtern – diese Werte bei moderaten Drücken und Temperaturen erreicht werden. Um Wasserstoff nahe Raumtemperatur speichern zu können, ist eine Adsorptionsenthalpie von *ca.* $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nötig.

Ausgehend von diesen Vorgaben war Ziel der vorliegenden Arbeit, Vertreter verschiedener Materialklassen der mikroporösen anorganisch-organischen Hybridverbindungen zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Wasserstoff-Speicherkapazitäten sowie ihrer Adsorptionsenthalpien zu evaluieren.

Zunächst wurde dafür die Klasse der organisch modifizierten Schichtsilicate ausgewählt. Literaturbekannt waren zu Beginn der Arbeit lediglich zwei Vertreter dieser Materialklasse, die basierend auf RUB-18 mit Phenyl^[81]- bzw. Biphenyl^[79,80]-Einheiten als Säulen modifiziert wurden. Experimentelle Wasserstoff-Physisorptionsisothermen lagen für beide Verbindungen zu diesem Zeitpunkt nicht vor, so dass zunächst für letztere eine GCMC-Simulation der Wasserstoff-Aufnahmekapazität durchgeführt wurde, deren Ergebnis durchschnittliche Werte um 0.5 Gew.-% bei 77 K und 1 bar sowie 3.5 Gew.-% bei gleicher Temperatur und 60 bar aufwies.^[132] Ausgehend von diesen Resultaten wurde versucht, neue

Verbindungen zu synthetisieren und diese im Hinblick auf eventuelle Anwendung als Wasserstoffspeicher zu verbessern. Es wurden drei generelle Überlegungen bei der Wahl der organischen Säulen berücksichtigt: (1) Zunächst haben konjugierte π -Systeme – wie Simulationen zeigen – einen positiven Einfluss auf die Wasserstoff-Aufnahmekapazität, so dass nur Vorläuferverbindungen mit aromatischem Rest verwendet wurden. (2) Für die Speicherung von Wasserstoff im Hochdruckbereich sind Verbindungen mit großen spezifischen Oberflächen und mit großen spezifischen Porenvolumina vorteilhaft. Deshalb wurde versucht, den Schichtabstand durch den Einbau von höheren Säulen aufzuweiten. (3) Für die Speicherung im Niederdruckbereich könnte der Einbau von Heteroaromaten aufgrund der erhöhten Polarisierbarkeit von Vorteil sein. Dementsprechend wurde versucht, ein mit Heteroaromaten modifiziertes Schichtsilicat zu synthetisieren.

Seit im Jahr 2003 erste vielversprechende Wasserstoff-Physisorptionsisothermen für die Materialklasse der metallorganischen Gerüstverbindungen publiziert wurden, steigt die Zahl der neuen Vertreter täglich. Es konnten aufgrund des modularen Aufbaus der Verbindungen zahlreiche systematische Studien zur Aufnahmekapazität durchgeführt werden, die als „Wegweiser“ für die Entwicklung neuer Materialien genutzt werden können. Aus genanntem Grund wurde auch in der vorliegenden Arbeit diese Materialklasse für weitere Untersuchungen ausgewählt. Ausgehend von PCN-12 (vergleiche Kapitel 1.1.4.4.2.2), der Verbindung mit der bislang größten Aufnahmekapazität im Niederdruckbereich, wurde versucht, durch systematische Variation der Verbindung die Menge des adsorbierten Wasserstoffs zu erhöhen. Um die Vorteile des MOFs PCN-12 – nämlich das Vorhandensein von koordinativ ungesättigten Metallzentren, deren dichteste Anordnung sowie deren Zugänglichkeit – beizubehalten, wurde versucht eine Serie isoretikulärer MOFs zu synthetisieren, bei denen nur der Linker optimiert werden sollte. Dabei wurden vorhergehende Erkenntnisse der Forschung, die in Kapitel 1.1.4.4.2.1 vorgestellt werden, berücksichtigt. Um im Niederdruckbereich ungenutztes Porenvolumen nutzbar zu machen und somit die Solid-Fluid-Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und metallorganischem Gerüst zu erhöhen, wurde der Linker 5,5'-Methylendiisophthalat um zwei Methylgruppen am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom erweitert, die in die Poren ragen und somit vor allem in den großen Poren mit *ca.* 15 Å wichtige zusätzliche Adsorptionsplätze schaffen

sollen. Weiterhin wurde versucht, durch das Einbringen von Silicium bzw. Germanium die Polarisierbarkeit des Linkers zu erhöhen, was sich auf die Speicherkapazität auswirken kann. An die Synthese der MOFs schließt sich ein weiterer wichtiger Aspekt an: die Aktivierung der Materialien, die oftmals einen kritischen Punkt darstellt, da nur durch die vollständige Entfernung des Lösungsmittels ohne Verlust der Struktur die größtmögliche Porosität einer Verbindung erlangt werden kann. Deshalb wurden auch in der vorliegenden Arbeit Studien zur thermischen Aktivierung bzw. zur Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch an den dargestellten MOFs durchgeführt.

Um die Polarisierbarkeit der metallorganischen Gerüstverbindungen gezielt einstellen zu können, wurde weiterhin versucht, *Mixed MOFs*^[133], die sowohl germanium- als auch siliciumbasierte Linker in verschiedenen molaren Verhältnissen enthalten sollten, darzustellen. Auch diese Materialien wurden im Hinblick auf ihre Toleranz gegenüber der Entfernung des Lösungsmittels und in Bezug auf ihre Sorptionseigenschaften charakterisiert.

Neben der Synthese von neuen anorganisch-organischen Hybridverbindungen sowie von deren Vorläuferverbindungen und anschließender Charakterisierung hinsichtlich ihrer Struktur, ihrer thermischen Eigenschaften und ihrer Porosität sollten im Rahmen dieser Arbeit alle dargestellten Materialien in Bezug auf ihre Wasserstoff-Speicherkapazität untersucht werden. Während volumetrische Messungen im Niederdruckbereich bis 1 bar bei mehreren Temperaturen durchgeführt werden sollten, um die isosterische Adsorptionsenthalpie zu bestimmen, sollte weiterhin die Wasserstoff-Aufnahmekapazität durch gravimetrische Messungen mit Hilfe einer Magnetschwebewaage im Hochdruckbereich bei 77 K bestimmt werden. Da Magnetschwebewaagen bislang nur selten für die Bestimmung von Gasadsorption bei tiefen Temperaturen verwendet werden und sich aufgrund dieser Anwendung spezifische Anforderungen an Messtechnik und Auswertung ergeben, sollte im Rahmen dieser Arbeit eine geeignete Mess- und Auswerteroutine entwickelt werden, um auch die Speicherkapazitäten der dargestellten Materialien im Hochdruckbereich evaluieren zu können.

3 ANALYTISCHE METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG

3.1 RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur an einem STOE STADI P Transmissions-Pulverdiffraktometer mit gefilterter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) aufgenommen. Es wurde dabei standardmäßig mit einer Schrittweite von 0.1° (2 Theta) und einer Zählzeit von 20 Sekunden gemessen. Der Generator wurde mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben. Die Proben wurden als Flächenpräparate zwischen zwei Mylar-Folien vermessen.

3.2 EINKRISTALLRÖNTGENSTRUKTURANALYSE

Die Einkristallstrukturanalysen wurden an einem Bruker AXS Einkristalldiffraktometer SMART APEX bei 100 K durchgeführt. Dazu wurde $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet. Datenreduktion sowie die empirische Absorptionskorrektur erfolgten mit Hilfe der Programme SAINT^[134] bzw. SADABS^[135]. Die Strukturen konnten durch direkte Methoden gelöst und die Strukturverfeinerungen mit Hilfe des Programmpakets SHELXTL^[136] durchgeführt werden. Die graphischen Darstellungen der Strukturen wurden mit dem Programm ORTEP-3^[137] angefertigt.

3.3 GAS-SORPTION

Es werden laut der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC)^[33] sechs Physisorptionsisothermentypen unterschieden, die in Abbildung 14 dargestellt sind.

Typ-I-Isothermen, die charakteristisch für mikroporöse Substanzen sind, weisen bei niederen Relativdrücken einen sehr steilen Anstieg auf und erreichen schnell ein nahezu horizontales Plateau. Sie spiegeln damit einerseits den geringen Porenradius und die damit verbundene hohe Adsorptionseenthalpie bzw. starke Solid-Fluid-Wechselwirkungen wider sowie andererseits das Auftreten einer geringen äußeren Oberfläche.

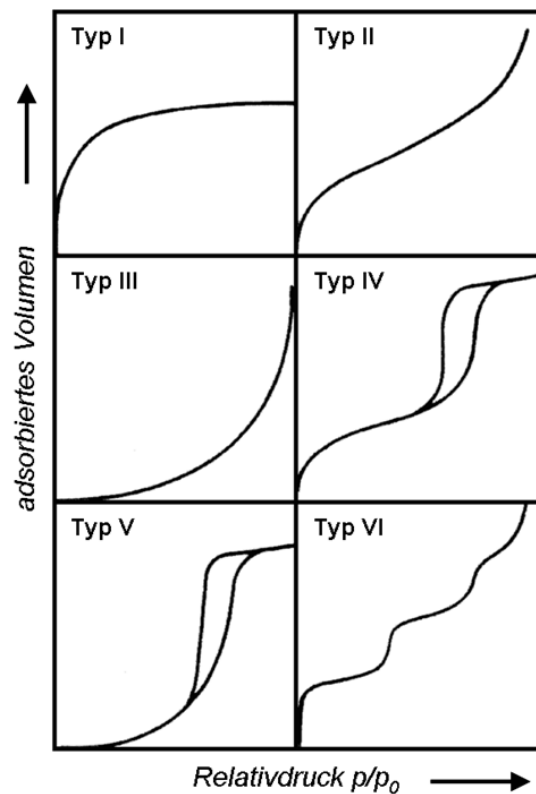


Abbildung 14: Klassifizierung der Sorptionsisothermentypen der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).^[33]

Unporöse und makroporöse Materialien bedingen eine Typ-II-Isotherme, wohingegen für mesoporöse Substanzen eine Isotherme des Typs IV auftritt. Diese ist für Poren mit Porenweiten größer *ca.* 4 nm durch das Vorliegen von Sorptionshysterese gekennzeichnet. Als Sonderformen der Isothermentypen II sowie IV treten bei schwachen Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen die Isothermen der Typen III bzw. V auf. Eine stufenweise Adsorption auf einer homogenen Oberfläche wird durch eine Typ-VI-Isotherme wiedergespiegelt.

BESTIMMUNG DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE

Obwohl man in der Literatur immer wieder die Angabe der Langmuir-Oberfläche für mikroporöse Materialien findet, ist diese Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mikroporöser Festkörper nicht geeignet und wird deshalb in dieser Arbeit keine Verwendung finden. Ihr falscher Gebrauch liegt begründet in der optischen Ähnlichkeit des Verlaufs einer Typ-I-Adsorptionsisotherme und einer Langmuir-Isotherme. Da die Langmuir-Gleichung aber nur Gültigkeit für den Fall von Adsorption einer Monolage auf einer planaren Oberfläche, die in freiem Kontakt mit der Gasphase steht, besitzt, ist sie für die Beschreibung von Physisorption in Mikroporen ungeeignet.^[138] Phänomene wie Mehrschichtadsorption oder einfaches Auffüllen der Poren bei höheren Relativdrücken werden hier nicht berücksichtigt. Die Verwendung dieser Gleichung führt deshalb zur Überschätzung der spezifischen Oberfläche. Weiterhin treten bei experimentellen Daten oftmals Mischformen mehrerer Isothermentypen auf, die mit der Langmuir-Gleichung nicht zu beschreiben sind. Auch die BET-Formel^[139] (Brunauer, Emmett und Teller) wird aktuell diskutiert, um die spezifischen Oberflächen mikroporöser Materialien untereinander schnell vergleichen zu können. In Ermangelung einer Alternative scheint ihre Verwendung entgegen der Theorie durchaus gerechtfertigt – dies sollte allerdings mit Bedacht geschehen, um physikalische Unstimmigkeiten zu vermeiden. Würde die Methode streng nach ihren Modellvorstellungen – Gültigkeit nur für homogene Oberflächen und nicht für Poren – verwendet werden, wäre sie auch für mesoporöse Substanzen ungeeignet. Die Frage nach der Gültigkeit für mikroporöse Materialien verschärft sich allerdings, da nicht nur obige Annahmen noch weiter missachtet werden sondern auch zusätzliche Annahmen (alle Moleküle der Monolage besitzen den gleichen Platzbedarf (*cross-sectional area*) und sind hexagonal angeordnet; der Wert für die *cross-sectional area* wird aus der Dichte des flüssigen Adsorptivs erhalten), die der Methode von Brunauer, Emmett und Teller zu Grunde liegen, nicht klar erfüllt werden. Trotz dieser Diskussionen wird die BET-Gleichung (6) – allerdings mit modifiziertem BET-Auswerte-Bereich, um physikalische Unstimmigkeiten zu umgehen – in dieser Arbeit zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche Verwendung finden.

$$\frac{p/p_0}{V \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{C \cdot V_{Mono}} + \frac{C - 1}{C \cdot V_{Mono}} p/p_0 \quad (6)$$

mit

p = Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption

p_0 = Sättigungsdampfdruck des flüssigen Adsorptivs

V = adsorbiertes Gasvolumen

C = Stoff-Konstante

V_{Mono} = adsorbiertes Gasvolumen, das einer Monolage entspricht

Durch Auftragung des linken Terms der Gleichung gegen den Relativdruck p/p_0 ergeben sich aus der entsprechenden Regressionsgeraden die Stoffkonstante C sowie das adsorbierte Gasvolumen V_{Mono} , das einer Monolage entspricht. Die Oberfläche A kann daraufhin mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$A = \frac{N_A \cdot V_{Mono}}{V_{mol}} \cdot a_m \quad (7)$$

mit

N_A = Avogadro Konstante ($6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m = *cross-sectional area*

(für N_2 bei 77 K: 0.162 nm^2 ; für Ar bei 87 K: 0.142 nm^2)

V_{mol} = molares Volumen des kondensierten Gases

Die Abweichung vom klassischen BET-Bereich ($p/p_0 = 0.05-0.30$) bei der Auswertung der Isothermen ergibt sich aus der Mikroporosität der in dieser Arbeit charakterisierten Materialien, für die die unangepasste Verwendung zu physikalisch ausgeschlossenen Ergebnissen führt. Bei der Anpassung des BET-Bereichs wurde darauf geachtet, dass die C -Konstante, die die Größe der attraktiven Wechselwirkungen von Analytgas und Probe widerspiegelt, einen positiven Wert annimmt und dass die gewählten Punkte einen linearen Verlauf aufweisen. Weiterhin sollte der Term $n_a \cdot (1 - p/p_0)$, wobei n_a der Stoffmenge adsorbierter Moleküle entspricht, aufgetragen gegen p/p_0 mit dem Relativdruck ansteigen.

WAHL DES ADSORPTIVS

Obwohl heute standardmäßig Stickstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche verwendet werden, eignet sich Argon bei 87 K gerade bei mikroporösen Materialien besser, um die spezifische Oberfläche und vor allem die Porengrößenverteilung zu ermitteln. Da in der Literatur hochaufgelöste Argon-Physisorptionsisothermen bis heute nur selten zu finden sind, empfiehlt es sich aus Gründen der Vergleichbarkeit zunächst Stickstoff als Adsorptiv zu verwenden. Ergänzend sollten allerdings für mikroporöse Substanzen immer hochaufgelöste Argon-Physisorptionsisothermen herangezogen werden. Argon weist im Vergleich zu Stickstoff kein Quadrupolmoment auf. Dies in Kombination mit der höheren Messtemperatur resultiert in schwächeren attraktiven Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Porenwand, was sowohl für die Bestimmung der Porengrößenverteilung als auch für die der spezifischen Oberfläche Vorteile mit sich bringt. Durch die schwächeren Solid-Fluid-Wechselwirkungen ist die Adsorption des Gases zu höheren Relativdrücken hin verschoben, wodurch mit geringerem Aufwand eine hochaufgelöste Isotherme erhalten werden kann und auch Porengrößen im Mikroporenbereich bestimmt werden können. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche einer mikroporösen Substanz wird durch Verwendung von Argon als Adsorptiv vor allem bei polaren Oberflächen genauer. Geht man bei der BET-Gleichung davon aus, dass das Adsorptiv in der Monolage in der dichtesten Packung vorliegt, führt das gerade bei zweiatomigen Molekülen mit Quadrupolmoment (wie Stickstoff) zu Problemen. Je nach Wechselwirkung mit der Porenwand könnte das Molekül *side on* oder *end on* vorliegen. Studien von Jelinek *et al.*^[140] zeigen, dass bei polaren hydroxilierten Oberflächen von Silica-Materialien die *cross-sectional area* von Stickstoff bei 77 K mit 0.135 nm^2 einen wesentlich geringeren Wert aufweist als Emmett und Mitarbeiter^[141] mit 0.162 nm^2 für den Regelfall vorschlugen. Bei Argon hingegen tritt dieses Problem nicht auf, da es als Kugel angesehen werden kann und seine Wechselwirkungen mit der Porenwand zusätzlich geringer sind als die von Stickstoff.^[142,143] Das einatomige Gas weist eine *cross-sectional area* von 0.142 nm^2 bei 87 K auf.

3.3.1 STICKSTOFF-PHYSISORPTION

Die volumetrischen Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden mit Hilfe einer Quantachrome Quadrasorb-SI-MP bei 77 K durchgeführt. Es wurden Stickstoff und Helium der Reinheit 99.9990 % verwendet. Der Messbereich lag stets zwischen einem Relativdruck von $p/p_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ und $p/p_0 = 9.9 \cdot 10^{-1}$ und umfasste 36 Adsorptions- sowie 14 Desorptionspunkte. Die Auswertung der Isothermen wurde mit der Software QuadraWin 3.12^[144] der Firma Quantachrome durchgeführt. Die spezifischen Oberflächen der Materialien wurden aus den Adsorptionsdaten im Relativdruck-Bereich von 0.01–0.05 mit der Mehrpunkt-BET-Methode (jeweils sieben Punkte) bestimmt.

Vor jeder Messung wurden die Proben mit Hilfe einer Quantachrome MasterPrep Degasserstation im Vakuum bei $1 \cdot 10^{-5}$ bar bei unterschiedlichen Temperaturen aktiviert. Die Aktivierungsdauer betrug standardmäßig ca. 20 Stunden, wobei die Aktivierungstemperatur abhängig war vom jeweiligen Probenmaterial bzw. vom zu entfernenden Lösungsmittel. Bei den organisch modifizierten Schichtsilicaten wurde die Aktivierung stets bei 80 °C durchgeführt, bei den MOF-Materialien erwiesen sich unterschiedliche Temperaturen als geeignet, die bei der jeweiligen Isotherme angegeben werden. Die Heizrate betrug in allen Fällen $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.3.2 ARGON-PHYSISORPTION

Die volumetrischen Argon-Physisorptionsmessungen wurden mit Hilfe einer Quantachrome Autosorb-1-MP in Kombination mit einem Kryostaten der Firma Oxford Industries standardmäßig bei 87 K durchgeführt. Es wurden Argon und Helium der Reinheit 99.9990 % verwendet. Der Messbereich lag stets zwischen einem Relativdruck von $p/p_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ und $p/p_0 = 9.9 \cdot 10^{-1}$ und umfasste 49 Adsorptions- sowie 20 Desorptionspunkte. Die Auswertung der Messungen wurde mit der Software QuadraWin 3.12^[144] der Firma Quantachrome durchgeführt. Die Bestimmung der Porengrößenverteilungen erfolgte durch einen Abgleich der experimentell bestimmten Adsorptions-Isothermen mit Datensätzen, welche durch nichtlokalisierte Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (NLDFT) erhalten wurden. In allen

Fällen wurde der NLDFT Kernel (Ar, 87 K) für zeolithische und silicatische Materialien mit zylindrischen Poren verwendet.

Vor jeder volumetrischen Physisorptionsmessung wurden die Proben direkt am Messgerät Autosorb-1 bei $1 \cdot 10^{-6}$ bar aktiviert. Die Temperatur variierte dabei je nach Probenmaterial und ist bei den jeweiligen Isothermen angegeben; nur bei den Schichtsilicaten wurde standardmäßig eine Temperatur von 80 °C gewählt. Die Aktivierungsdauer betrug in der Regel *ca.* 20 Stunden.

3.3.3 WASSERSTOFF-PHYSISORPTION

3.3.3.1 VOLUMETRISCHE METHODE

Die volumetrischen Wasserstoff-Physisorptionsmessungen im niederen Druckbereich bis zu 1 bar wurden an einer Quantachrome Autosorb-1-C in Kombination mit einem Kryostaten der Firma Oxford Industries standardmäßig bei 77 K durchgeführt. Es wurden Wasserstoff und Helium mit einer Reinheit von 99.9990 % verwendet. Der Messbereich umfasste 58 Adsorptions- sowie 20 Desorptionspunkte für Messungen bei 77 K bzw. bei 87 K und 51 Adsorptions- sowie 20 Desorptionspunkte für Messungen bei 97 K bzw. bei 107 K. Vor jeder volumetrischen Physisorptionsmessung wurden die Proben direkt am Messgerät Autosorb-1 bei $1 \cdot 10^{-6}$ bar aktiviert. Die Temperatur variierte dabei je nach Probenmaterial; nur bei den Schichtsilicaten wurde standardmäßig eine Temperatur von 80 °C gewählt. Die Aktivierungsdauer betrug in der Regel *ca.* 20 Stunden.

Da alle Messungen über der kritischen Temperatur von Wasserstoff (kritischer Punkt: 33.19 K, 13.10 bar^[145]) durchgeführt wurden und somit keine flüssige Phase vorliegt, wurde in der Software für den Sättigungsdampfdruck des Analytgases p_0 1 atm eingegeben. Zur Berechnung der Wasserstoff-Aufnahmekapazität wurde zunächst die Masse des adsorbierten Wasserstoffs mit Hilfe der Dichte bei Standardbedingungen (STP, *standard temperature and pressure*; IUPAC: 273.15 K; $1.01325 \cdot 10^5$ Pa)^[8] aus dem Volumen bestimmt und in Gewichtsprozent (vergleiche Gleichung 11) umgerechnet.

Basierend auf der Theorie von Clausius-Clayperon, wurde die isosterische Adsorptionseenthalpie (Q_{st}) aus Isothermen, die bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurden, mit Hilfe der Software QuadraWin 3.12^[144] der Firma Quantachrome nach folgender Gleichung (8) durchgeführt:

$$Q_{st} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot (\ln p_2 - \ln p_1) \quad (8)$$

mit

R = Gaskonstante ($8.31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T_1 = Messtemperatur 1

T_2 = Messtemperatur 2

p_1 = isosterischer Druck 1 bei T_1

p_2 = isosterischer Druck 2 bei T_2

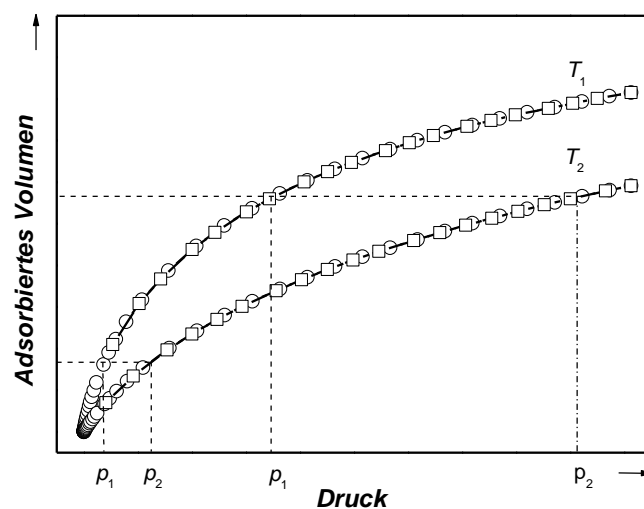


Abbildung 15: Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Die Berechnung der isosterischen Adsorptionseenthalpie sollte, um mit signifikanten Druckdifferenzen zu arbeiten, bei höheren Werten für das adsorbierte Volumen durchgeführt werden.

Um den Fehler zu minimieren, sollten zur Berechnung der isosterischen Adsorptionseenthalpie höhere Beladungen gewählt werden, da nur in diesem Fall die Druckdifferenzen signifikant sind. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 15 gezeigt. Ebenso ist eine Extrapolation der Werte hin zur Nullbeladung, wie man es in der Literatur oftmals findet, nicht vertrauenswürdig. Für den Druckbereich nahe der Nullbeladung gibt es

bislang nur wenige Informationen über den Adsorptionsprozess, die eine Extrapolation rechtfertigen würden. Deshalb wurden in dieser Arbeit nur Werte für die Adsorptionseenthalpie berücksichtigt, die für Beladungen größer als $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt wurden.

Entgegen der Bestimmung der isosterischen Adsorptionswärme aus zwei experimentellen Adsorptionsisothermen, wie in der Literatur oftmals beschrieben, wurden – wenn möglich – in dieser Arbeit um den Fehler zu minimieren, Isothermen bei 77 K, 87 K und 97 K verwendet. Eine Studie dazu wurde von Moellmer *et al.*^[146] durchgeführt, die die Verwendung von vier verschiedenen Isothermen vorschlagen. Abbildung 16 zeigt schematisch den Unterschied zwischen den berechneten Enthalpien aus zwei, drei und vier Isothermen. Gerade bei Materialien mit geringer Speicherkapazität ergibt sich allerdings das Problem, dass bei Verwendung von Isothermen, die bei höheren Temperaturen bestimmt wurden, die für die Bestimmung der Adsorptionseenthalpie zur Verfügung stehenden Daten stark durch das daraus resultierende niedrige maximal adsorbierte Volumen begrenzt werden.

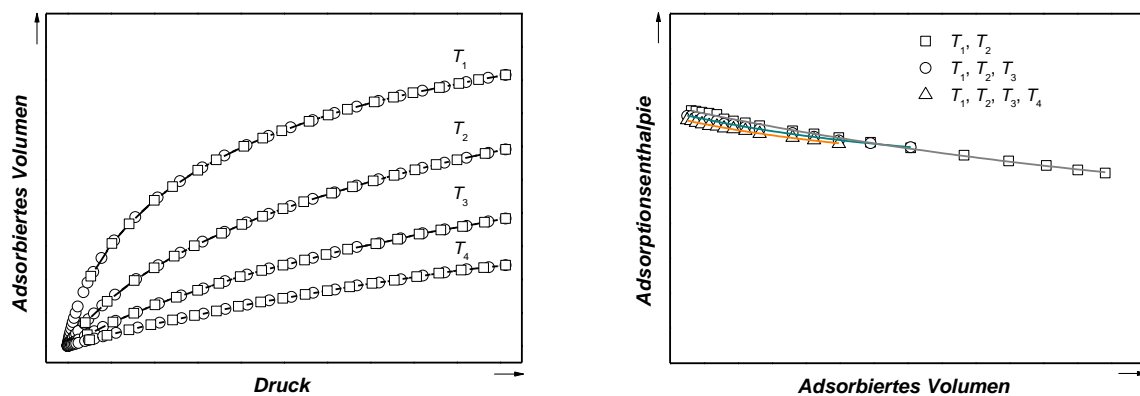


Abbildung 16: Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei vier unterschiedlichen Temperaturen ($T_1 > T_4$) (links) sowie der Verlauf der aus zwei, drei bzw. vier Isothermen berechneten Adsorptionseenthalpien (rechts). Je höher die Messtemperatur der verwendeten Isothermen ist desto weniger Wasserstoff wird adsorbiert, so dass die Adsorptionseenthalpie nur bis zu relativ kleinen adsorbierten Volumina ermittelt werden kann.

Deshalb wurden in dieser Arbeit – als Kompromiss zwischen Fehlervermeidung und ausreichender Datenmenge – nur drei Isothermen zur Bestimmung der isosterischen Adsorptionseenthalpie verwendet.

3.3.3.2 GRAVIMETRISCHE METHODE

Neben der volumetrischen Bestimmung der Wasserstoff-Aufnahme ist dies auch gravimetrisch mit einer Magnetschwebewaage (MSB, *magnetic suspension balance*) möglich. Mit ihrer Entwicklung in den 1980er Jahren konnte erstmals die Adsorption von korrosiven Gasen (z.B. von Ammoniak, Schwefeldioxid oder diversen Stickoxiden) bestimmt werden. Zunächst wurden Adsorptionsisothermen bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen ermittelt und erst im Zuge der Suche nach geeigneten Speichermaterialien für Wasserstoff wurden Messungen bei tiefen Temperaturen in den letzten Jahren durchgeführt. Im folgenden Abschnitt wird deshalb wegen des gänzlichen Fehlens von Fachliteratur sowie wegen irreführender bzw. falscher Mess- und Auswerteanleitungen in der Literatur das Augenmerk sehr detailliert auf die Durchführung von gravimetrischen Wasserstoff-Physisorptionsmessungen bei 77 K mit einer Magnetschwebewaage gelegt werden.

AUFBAU EINER MAGNETSCHWEBEWAAGE

Bedingt durch den besonderen Aufbau einer Magnetschwebewaage ist es möglich, die Adsorption von korrosiven Gasen zu bestimmen. Während bei konventionellen Waagen keine Trennung zwischen Messzelle und Waage besteht, ist bei einer Magnetschwebewaage die abgeschlossene Messzelle über eine Schwebekopplung, die aus einem Elektro- und einem Permanentmagneten besteht, mit der Waage gekoppelt. Dadurch kann das Analytgas nicht mit dem empfindlichen Messinstrument in Berührung kommen. Der schematische Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Magnetschwebewaage ist in Abbildung 17 dargestellt. Zu beachten ist an dieser Stelle der auftretende Temperaturgradient zwischen Schwebekopplung und Messtemperatur, der bei der Korrektur des Auftriebs eine entscheidende Rolle spielt.

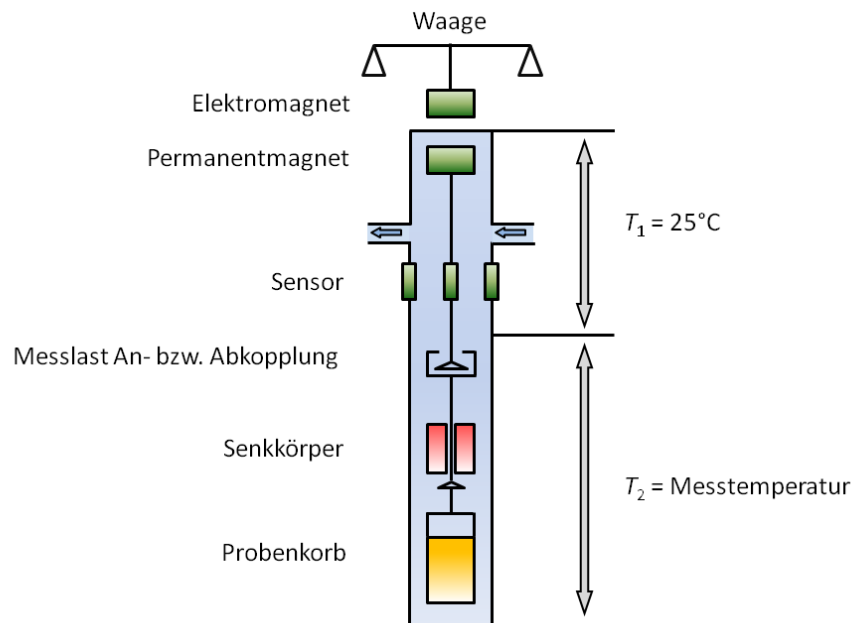


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Magnetschwebewaage. Die Waage ist über eine Schwebekopplung mit dem Probenkorb, welcher sich innerhalb der Messzelle befindet, verbunden. Wird die Messlast angekoppelt, ermittelt ein Sensor die Positionsänderung, wodurch die Masse bestimmt werden kann. Zur simultanen Dichtebestimmung des Analytgases sowie für die Bestimmung des Waagendriffs kann weiterhin ein Senkkörper angekoppelt werden. Die Schwebekopplung wird durch eine Heizung bei einer konstanten Temperatur von 298 K gehalten, während der untere Teil der Messzelle bei Messungen mit Wasserstoff mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt wird.

AUFBAU EINER MESSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde folgende Messroutine für Wasserstoff als Analytgas entwickelt.

Bedingt durch den Aufbau der Messgeräts und den auftretenden Temperaturgradienten zwischen Schwebekopplung ($T_1 = 25^\circ\text{C}$) und der jeweiligen Messtemperatur ($T_2 \neq 25^\circ\text{C}$) sind unten genannte Messungen bzw. Messschritte durchgeführt worden, um Isothermen zu erhalten. Es wird dabei angenommen, dass zum einen die Probe und zum anderen der Probenkorb sowie alle anderen beweglichen Teile einen Auftrieb erfahren. Bei der Auswertung der Messungen wird der Beitrag der einzelnen Komponenten zum Auftrieb getrennt behandelt werden, da davon ausgegangen werden kann, dass:

- (1) alle beweglichen Teile der Waage dem Temperaturgradienten, der durch die automatische Niveauregulierung des flüssigen Stickstoffs und der beheizten Schwebekopplung konstant sein sollte, unterliegen,
- (2) die Probe immer eine Umgebungstemperatur von 77 K erfährt.

1. LEERMESSUNG DES PROBENCONTAINERS BEI RAUMTEMPERATUR IN HELIUM

Zunächst wird eine Leermessung bei Raumtemperatur in Helium durchgeführt.

Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den von der Waage angezeigten Werten im Gleichgewichtszustand (m_{BAL}) und der Dichte $\rho(p,T)$ des Heliums, der durch folgende Funktion beschrieben werden kann:

$$m_{BAL} = m_{PK} - \rho \cdot V_{PK} \quad (9)$$

mit

m_{BAL} = Anzeige der Waage im Gleichgewichtszustand

m_{PK} = Masse des Probenkorbs

V_{PK} = Volumen des Probenkorbs

ρ = Dichte von Helium

Die von der Waage angezeigte Masse (m_{BAL}) setzt sich zusammen aus der Masse des leeren Probenkorbs (m_{PK}) und aller anderen beweglichen Teile der Magnetschwebewaage, die mit Helium in Berührung kommen sowie aus deren Auftrieb (definiert als $\rho \cdot V_{PK}$, da bei Raumtemperatur kein Temperaturgradient vorliegt). Werden nun, wie in Abbildung 18 dargestellt, die von der Waage angezeigten Werte im Gleichgewichtszustand (m_{BAL}) sowie die entsprechenden Dichten $\rho(p,T)$ des Heliums gegeneinander aufgetragen, ergibt sich durch Extrapolation der Anzeige der Waage (m_{BAL}) hin zum Vakuum (hier wirkt kein Auftrieb ($\rho = 0$) auf den Probenkorb) die Masse des leeren Probenkorbs und aller anderen beweglichen Teile (m_{PK}) der Waage.

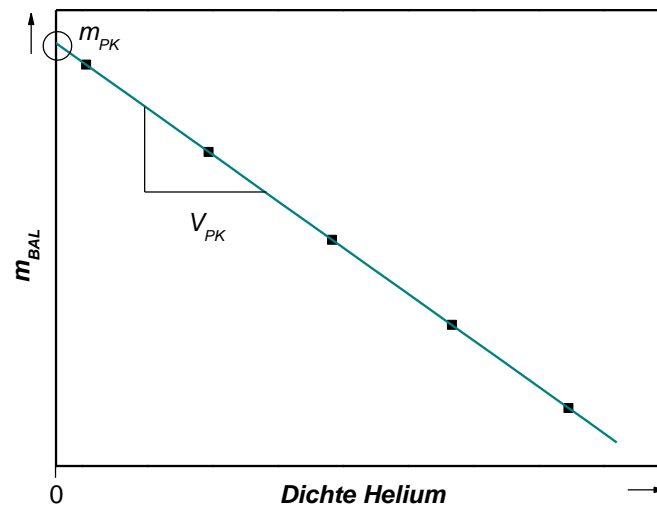


Abbildung 18: Auftragung der von der Waage angezeigten Werte im Gleichgewichtszustand (m_{BAL}) gegen die entsprechenden Dichten $\rho(p, T)$ des Heliums (Quadrate). Durch Extrapolation (grüne Linie) kann die Masse des Probenkorbs sowie aller anderen beweglichen Teile (m_{PK}) der Waage bestimmt werden. Aus der negativen Steigung ergibt sich außerdem deren Volumen (V_{PK}).

Auf eine Wägung im Vakuum wird aufgrund von Messungenauigkeiten, die besonders im Vakuum auftreten können, verzichtet. Das Volumen des Probenkorbs und aller anderen beweglichen Teile (V_{PK}) der Waage ergibt sich aus der negativen Steigung der Funktion.

2. LEERMESSUNG DES PROBENKORBS IN WASSERSTOFF BEI 77 K

Um den Auftrieb des Probenkorbs und aller beweglichen Teile der Waage zu korrigieren, wird eine Leermessung im Analytgas bei 77 K benötigt. Diese wird analog der Adsorptionsmessung der Probe in Wasserstoff durchgeführt.

3. AKTIVIERUNG DER PROBE

Vor jeder Messung werden die *as-synthesized* Proben zunächst direkt in der Magnetschwebewaage bei unterschiedlichen Temperaturen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz ausgeheizt, um das in den Poren vorliegende Lösungsmittel zu entfernen.

4. MESSUNG DER PROBE INKLUSIVE DES PROBENKORBS BEI RAUMTEMPERATUR IN HELIUM

Durch eine Messung der Probe inklusive Probenkorb bei Raumtemperatur in Helium wird direkt deren Masse ($m_{p+m_{PK}}$) sowie deren Volumen (V_p+V_{PK}) erneut durch Auftragung der Anzeige der Waage (m_{BAL}) gegen die Dichte $\rho(\rho, T)$ des Heliums ermittelt. Indirekt kann nun aus dieser und der vorherigen Leermessung in Helium durch Subtraktion die Masse (m_p) sowie das Volumen (V_p) der Probe bestimmt werden sowie die Skelettdichte (ρ_p) der Probe.

5. MESSUNG DER PROBE INKLUSIVE DES PROBENKORBS IN WASSERSTOFF BEI 77 K

In einer letzten Messung wird nun die Masse des adsorbierten Wasserstoffs bestimmt. Die Anzeige der Waage (m_{BAL}) setzt sich nun, wie in Gleichung 10 beschrieben, zusammen aus der Masse des adsorbierten Analytgases sowie aus den unkorrigierten Massen von Probe und Probenkorb.

$$m_{BAL} = m_p + m_{PK} + m_{H_2} - A_{p+PK} \quad (10)$$

mit

m_{BAL} = Anzeige der Waage im Gleichgewichtszustand

m_p = Masse der Probe

m_{PK} = Masse des Probenkorbs

m_{H_2} = Masse des adsorbierten Wasserstoffs

A_{p+PK} = Auftrieb von Probe und Probenkorb

Um nun die Masse des adsorbierten Wasserstoffs zu berechnen, wird zunächst die Masse des Korbs und aller beweglichen Teile sowie deren Komponente des Auftriebs berücksichtigt, indem die Leermessung in Wasserstoff bei 77 K von der Adsorptionsmessung subtrahiert wird. Dies ist nötig, da Probenkorb und alle beweglichen Teile der Waage dem Temperaturgradienten unterliegen. In einem zweiten Schritt wird nun der Auftrieb der Probe berücksichtigt, indem man um den Term $\rho \cdot V_p$ korrigiert. Als Ergebnis wird die Masse des adsorbierten Wasserstoffs (m_{H_2}) erhalten, die anschließend wie in Gleichung 11 beschrieben als Aufnahmekapazität C in Gewichtsprozent ausgedrückt werden kann.

$$C(\text{Gew.}\text{-}\%) = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_P} \cdot 100 \quad (11)$$

Bei Wasserstoff-Adsorption im Hochdruckbereich muss zwischen der *Excess*-Aufnahmekapazität und der absoluten Aufnahmekapazität unterschieden werden^[j], wobei sich letztere aus der Menge von adsorbiertem und von in den Poren verdichtetem Wasserstoff, der keine Wechselwirkung mit den Porenwänden aufweist, zusammensetzt. Die *Excess*-Aufnahmekapazität hingegen bezieht sich nur auf die Menge an adsorbiertem Wasserstoff und ist Ergebnis der gravimetrischen Bestimmung der Aufnahmekapazität. Sie kann durch folgende Gleichung in die absolute Aufnahmekapazität umgerechnet werden.

$$C_{abs} = C_{exc} + 100 \cdot \frac{\rho_{H_2} \cdot V_{Pore, spez.}}{\rho_{H_2} \cdot V_{Pore, spez.} + 1} \quad (12)$$

C_{abs} =	absolute Aufnahmekapazität
C_{exc} =	<i>Excess</i> -Aufnahmekapazität
$V_{Pore, spez.}$ =	spez. Porenvolumen
m_{H_2} =	Masse des adsorbierten Wasserstoffs
ρ_{H_2} =	Dichte von Wasserstoff

MESSBEDINGUNGEN UND DATENGEBRAUCH

Alle gravimetrischen Wasserstoff-Physisorptionsmessungen wurden mit Hilfe einer Rubotherm Magnetschwebewaage gekoppelt mit einem automatischen Gasdosier-System bei 77 K durchgeführt. Zur Kompression der Gase wurde ein Membran-Kompressor der Firma Dieckers verwendet, wobei Wasserstoff und Helium mit einer Reinheit von 99.9990 % eingesetzt wurden. Um die Reinheit der Gase zu erhöhen, wurde zusätzlich eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff zwischen Kompressor und Gasdosierung installiert. Dies verhindert eventuell auftretende Adsorption von Fremdgasen durch Verunreinigungen des Analytgasen,

^[j] Im Niederdruckbereich ist eine Unterscheidung zwischen *Excess*-Aufnahmekapazität und absoluter Aufnahmekapazität nicht nötig, da diese Werte nahezu identisch sind.

die bei gravimetrischen Messmethoden das Messergebnis erheblich verfälscht. Weiterhin wurde, um den Temperaturgradienten innerhalb der Messzelle immer konstant zu halten, eine automatische Niveauregulierung für den Füllstand des Dewars benutzt.

Es wurden *ca.* 900 mg unaktivierte Probe für eine Messung verwendet.

Für die Auswertung der Messungen wurden die Rohdaten standardmäßig wie folgt verwendet:

Zunächst wurden die letzten 20 Messpunkte der einzelnen druckbasierten Segmente auf Schwankungen hin überprüft. Lagen Gleichgewichtsbedingungen vor, wurden von Druck, Temperatur und Gewichtsanzeige die Mittelwerte gebildet, welche daraufhin zur Bestimmung der Dichten von Helium und Wasserstoff herangezogen wurden. Diese wurden mit Hilfe des Programms FLUIDCAL berechnet, das auf den von McCarthy *et al.*^[147] und Kunz *et al.*^[148] formulierten Zustandsgleichungen basiert. Eine Bestimmung der Dichte mit Hilfe des in der Messzelle der Magnetschwebewaage eingebauten Senkkörpers wurde nicht durchgeführt, da dieser für eine Temperatur von 77 K nicht zertifiziert ist.

MESSUNG AN CU-BTC

Um die Gültigkeit der Mess- und Auswertemethode zu überprüfen, wurden an dem Material Cu-BTC, das käuflich erworben wurde, gravimetrische Messungen durchgeführt. Aufgrund zahlreicher vergleichbarer Messungen in der Literatur eignet sich diese metallorganische Gerüstverbindung als Referenz-Material. Die bei 120 °C aktivierte Probe weist eine spezifische Oberfläche von $885 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Bei 77 K und einem Druck von 24 bar durchläuft die *Excess*-Wasserstoff-Aufnahmekapazität ein Maximum von 3.20 Gew.-%. Die berechnete absolute Wasserstoff-Aufnahmekapazität bei 30 bar beträgt 3.51 Gew.-%. Diese Werte stimmen gut mit denen aus der Literatur^[149,150,151] überein.

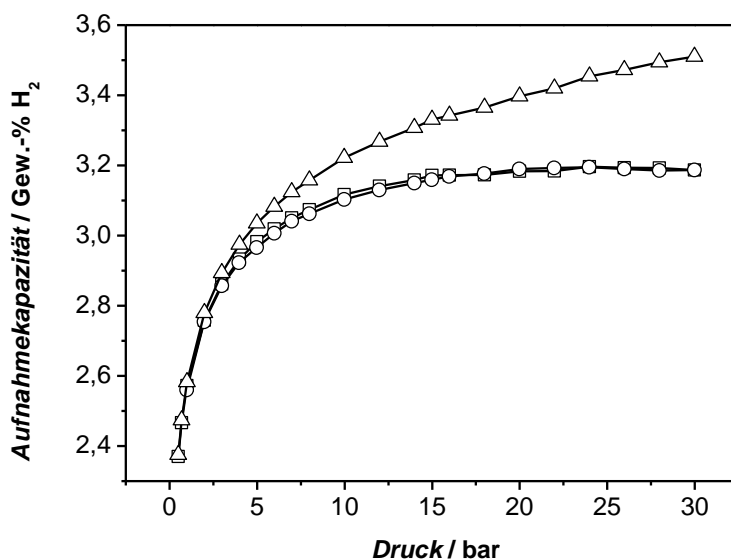


Abbildung 19: Gravimetrisch bestimmte Wasserstoff-Physorptionsisotherme von Cu-BTC bei 77 K (○ Excess-Adsorption; □ Excess-Desorption, △ absolute Adsorption).

3.4 THERMISCHE ANALYSE

Die thermischen Analysen (simultane Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA)) sowie die gekoppelten Emissionsgas-Analysen wurden mit Hilfe einer STA 449 F3 Jupiter® Thermowaage der Firma Netzsch gekoppelt mit einem QMS 403 C Aëolos®-Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt. Die Verbrennung erfolgte dabei im Sauerstoff/Argon-Strom (20/80) mit einem Durchfluss von 20 mL·min⁻¹. Für die Analyse wurden standardmäßig 10–15 mg Probe eingesetzt, die dann mit einer Heizrate von 2 K·min⁻¹ in einem Aluminiumoxid-Tiegel erhitzt wurden. Der Auftrieb wurde durch Subtraktion einer Messung des leeren Tiegels unter den gleichen Bedingungen korrigiert. Die Bestimmung der einzelnen Stufen erfolgte anschließend anhand der sogenannten DTG-Kurve (Differentielle Thermogravimetrie).

3.5 KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE

Sämtliche NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400, AVANCE II 200 oder einem Gemini-2000BB Spektrometer aufgenommen. Es wurde Tetramethylsilan als interner Standard verwendet.

3.6 INFRAROTSPEKTROSKOPIE

Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein Bruker Vertex 70 FT-IR Spektrometer. Die Proben wurden entweder als Film auf Natriumchlorid-Platten oder als Kaliumbromid-Pressling im Transmissionsmodus gemessen.

3.7 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an der Justus-Liebig-Universität Gießen mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (HREM) des Typs LEO Gemini 982 der Firma Leo erstellt. Für die Elementanalyse wurde das gekoppelte EDX-System INCA der Firma Oxford Instruments verwendet. Als Referenz diente ein Kobaltstandard. Die Elementsignale wurden mit Hilfe der korrigierten, integralen Signalintensitäten der elementspezifischen Übergänge durch das zugehörige INCA-Softwarepaket quantifiziert.

3.8 ELEMENTANALYSE

Die Elementanalysen (C, H, N, S) wurden mit Hilfe eines Carlo Erba CHNS-O EA 1108 Elemental Analyzers durchgeführt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 ORGANISCH MODIFIZIERTE SCHICHTSILICATE

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Synthese von organisch modifizierten Schichtsilicaten beinhaltet im Allgemeinen drei Schritte, die in Abbildung 20 und Abbildung 21 schematisch dargestellt sind. Zunächst wird dazu ein Schichtsilicat durch Umsetzung mit Salzsäure in die protonenausgetauschte Form überführt.

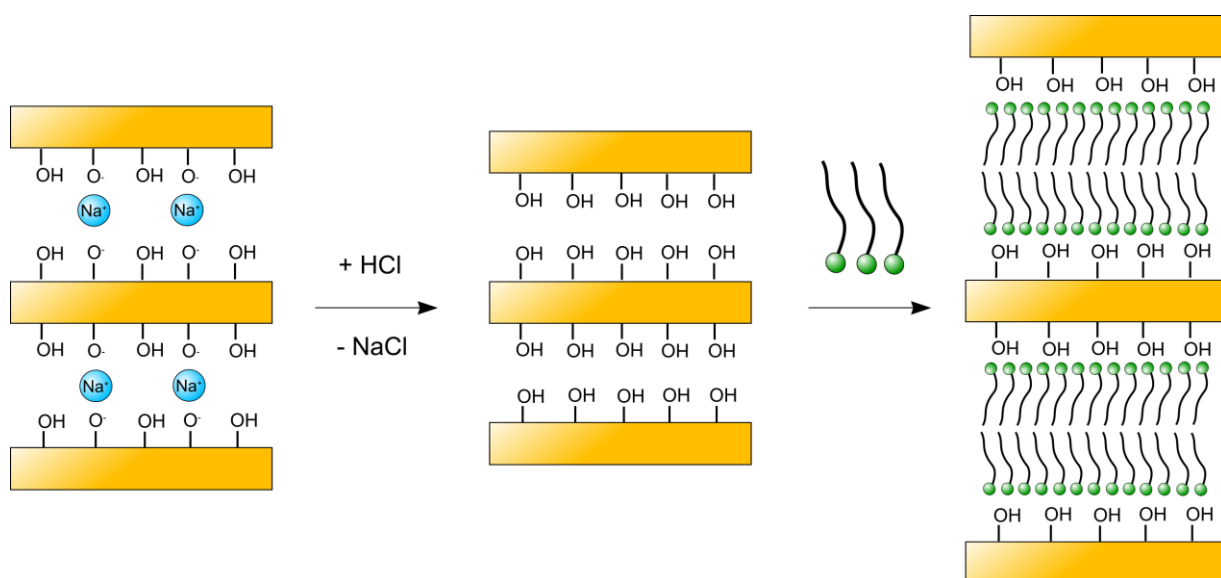


Abbildung 20: Schematische Darstellung der ersten beiden Schritte der Synthese von organisch modifizierten Schichtsilicaten. Ausgehend von einem Schichtsilicat findet zunächst durch Behandlung mit Salzsäure die Überführung in die protonenausgetauschte Form des Materials statt. Anschließend wird durch Zugabe eines Quelladditivs der Abstand zwischen den Schichten in einem sogenannten Quellprozess aufgeweitet.

In einem nächsten Schritt wird durch die Zugabe eines Quelladditivs (im Rahmen dieser Arbeit wurde *n*-Hexylamin verwendet) der Abstand zwischen den Schichten aufgeweitet. Dies ermöglicht, wie in Abbildung 21 gezeigt, die zweifache Reaktion einer bissilylierten Vorläuferverbindung des Typs [(EtO)₃Si-R-Si(OEt)₃] mit den Silanol-Gruppen auf den Oberflächen der Schichten. Theoretisch ist eine Vielzahl an Vorläuferverbindungen denkbar, die allesamt bekannt sind aus dem Bereich der periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs).

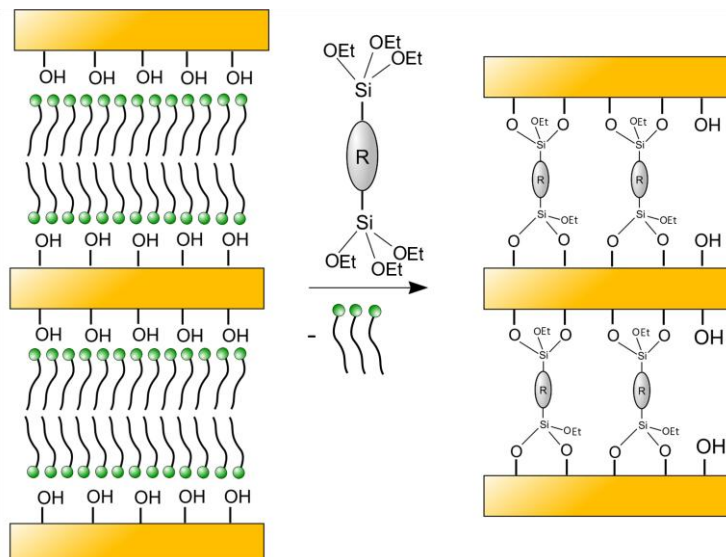


Abbildung 21: Schematische Darstellung des letzten Schritts der Synthese von organisch modifizierten Schichtsilicaten. Nach dem Aufweiten des Schichtabstands von protonen ausgetauschten Schichtsilicaten durch Zugabe eines Quelladditivs erfolgt unter Alkoholabspaltung die Reaktion einer bissilylierten Vorläuferverbindung des Typs $[(EtO)_3Si-R-Si(OEt)_3]$ mit den Silanol-Gruppen des Schichtsilicats.

Durch anschließende Entfernung des *n*-Hexylamins mittels Extraktion wird zugängliche Porosität erhalten.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich RUB-18 als Ausgangsmaterial für die Synthese von organisch modifizierten Schichtsilicaten benutzt wurde, wird im folgenden Kapitel zunächst das Augenmerk auf der Charakterisierung eben dieser Verbindung und deren protonen ausgetauschten Form H-RUB-18 liegen. Anschließend werden die resultierenden organisch modifizierten Schichtsilicate vorgestellt werden. Diese werden zunächst standardmäßig charakterisiert und anschließend im Hinblick auf ihre Eigenschaften als Wasserstoffspeicher untersucht.

4.1.1 VORLÄUFERVERBINDUNGEN RUB-18 UND H-RUB-18

Das Schichtsilicat RUB-18 wurde durch eine Hydrothermalsynthese aus Siliciumdioxid und Natronlauge dargestellt. Abbildung 22 zeigt ein repräsentatives Röntgenpulverdiffraktogramm von RUB-18. Ein Vergleich mit den Ergebnissen vom Borbély *et al.*^[152] bestätigt das Vorliegen der Verbindung. Charakteristisch für dieses Schichtsilicat ist das

molare Verhältnis von Na_2O zu SiO_2 von $1/8$ sowie der damit zusammenhängende Basalabstand d_L (d_{001}) = 1.11 nm ($2\theta = 7.93^\circ$), der sich zusammensetzt aus der Dicke einer Silicatschicht und dem Abstand zwischen zwei Schichten und somit die kleinste sich wiederholende Einheit widerspiegelt.

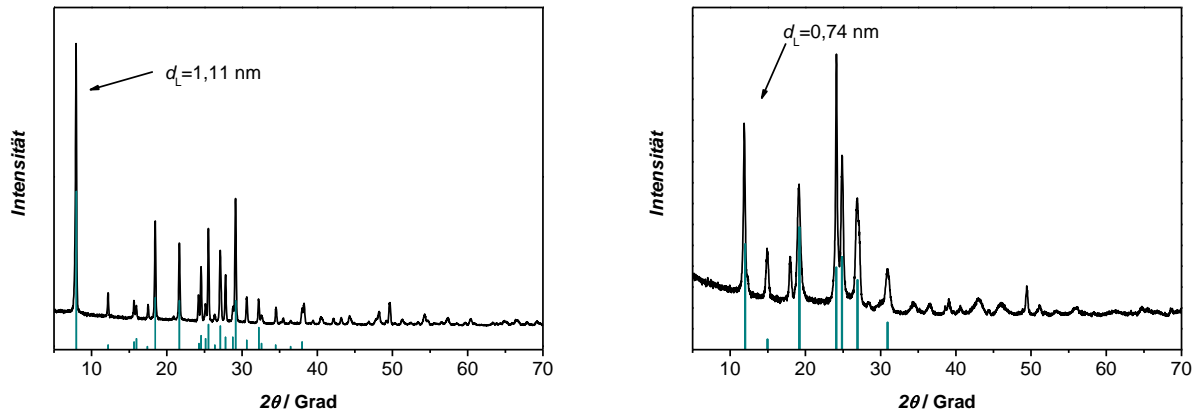


Abbildung 22: Röntgenpulverdiffraktogramme von RUB-18 (links) und H-RUB-18 (rechts) im Vergleich zu den von Bobéryly *et al.* [152] publizierten Reflexlagen (grüne Balken). Der Basalabstand d_L ist abhängig von der Größe der jeweiligen Kationenspezies.

Die Struktur des Materials wurde erst 1997 aus den Pulverdaten von Vortmann *et al.* [67,69] aufgeklärt. Die Silicatschichten bestehen aus $[5^4]$ -Käfigen, die jeweils acht SiO_4 -Tetraeder beinhalten. Jeder Käfig ist über acht Sauerstoff-Brücken von vier Silicium-Atomen mit vier weiteren Käfigen verbunden. Die restlichen vier Silicium-Atome tragen Hydroxy-Gruppen, von denen die Hälfte für einen Ladungsausgleich formal negativ geladen und somit deprotoniert sein muss. Die Natrium-Kationen befinden sich in den Taschen zwischen den Schichten und sind oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen aus intercaliertem Wasser umgeben. Charakteristisch für Schichtsilicate ist deren Fähigkeit zum Ionen-Austausch und auch bei der Umsetzung von RUB-18 mit 0.1 M Salzsäure findet ein Austausch der Natrium-Ionen mit Protonen statt. Bestätigt wird dies durch einen kleineren Basalabstand $d_L = 0.74 \text{ nm}$ ($2\theta = 11.9^\circ$), der in diesem Fall aufgrund der geringen Größe von Protonen mit der Dicke einer Silicatschicht gleichzusetzen ist. Auch hier zeigt ein Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms (Abbildung 22) mit der Literatur [152] das Vorliegen des protonen-ausgetauschten Schichtsilicats H-RUB-18.

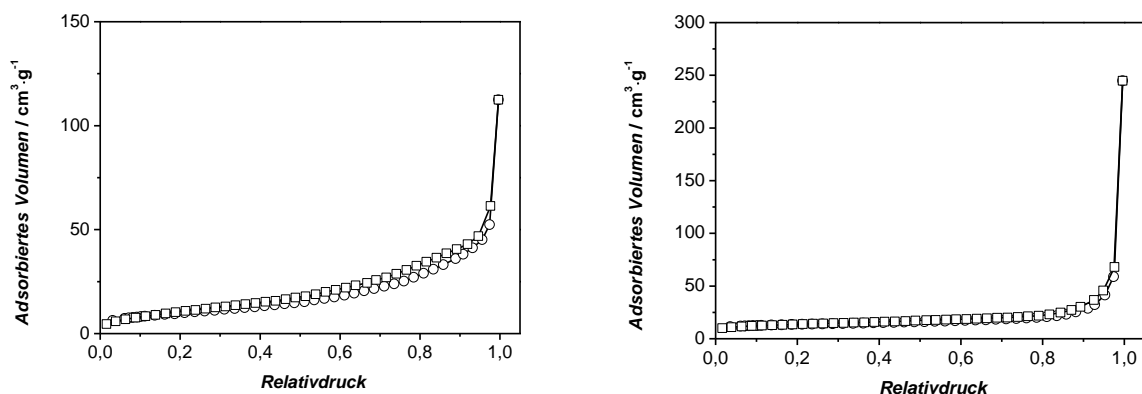


Abbildung 23: Stickstoff-Physisorptionsisothermen von RUB-18 (links) und H-RUB-18 (rechts) gemessen bei 77 K (○ Adsorption; □ Desorption).

Sowohl RUB-18 als auch H-RUB-18 weisen – wie aufgrund der Struktur zu erwarten ist – keine bzw. geringe Porosität auf, was durch Stickstoff-Physisorptionsmessungen, die in Abbildung 23 zu sehen sind, gezeigt werden konnte. Die spezifischen Oberflächen der Materialien betragen $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Abbildung 24 zeigt das IR-Spektrum von RUB-18; die auftretenden Banden werden in Tabelle 7 aufgelistet und den Schwingungsmoden der Verbindung zugeordnet.

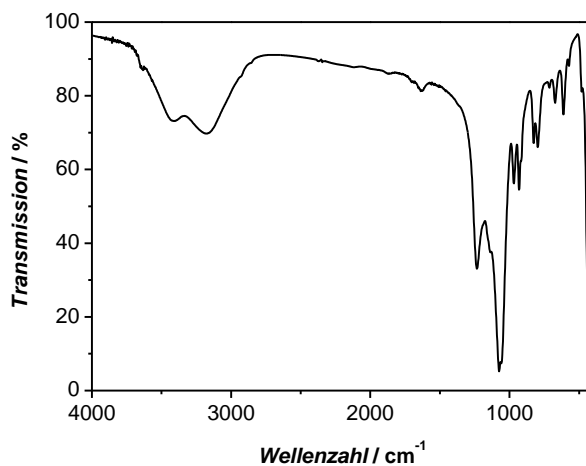


Abbildung 24: IR-Spektrum von RUB-18.

Die Zuordnung der im IR-Spektrum von RUB-18 auftretenden Banden wurde wie von Garcés *et al.*^[153] sowie von Huang und Mitarbeitern^[154] beschrieben vorgenommen. Auffällig ist, dass zwei Banden bei 3428 und bei 3180 cm^{-1} auftreten, die beide den $\nu(\text{OH})$ -Schwingungen der Silanol-Gruppen zugeordnet werden können.

Tabelle 7: Zusammenstellung der im IR-Spektrum von RUB-18 auftretenden Banden sowie deren Zuordnung.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
3428	$\nu(\text{OH})_{\text{ex}}$	830	$\nu_s''(\text{Si-O-Si})$
3180	$\nu(\text{OH})_{\text{int}}$	793	$\nu_s''(\text{Si-O-Si})$
1636	$\delta(\text{HOH})$	607	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$
1240	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$	436	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$
1071	$\nu(\text{Si-O-})$		

Diese Beobachtung wurde von Rojo *et al.*^[155] ebenso beim Schichtsilicat Magadiit gemacht und ist zurückzuführen auf das Vorhandensein von isolierten Silanol-Gruppen auf der externen Oberfläche des Materials und von Silanol-Gruppen auf der internen Oberfläche. Bei der Interpretation dieses Spektrums wird unter anderem zwischen drei verschiedenen Valenzschwingungsmoden für Si-O-Si-Bindungen unterschieden, die in Abbildung 25 dargestellt sind.

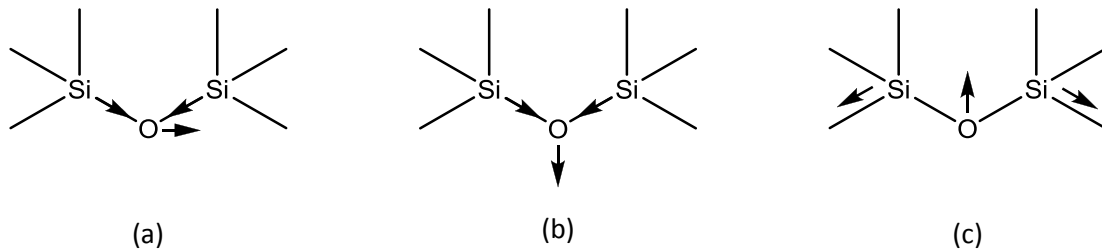
**Abbildung 25:** Schematische Darstellung der Valenzschwingungsmoden für Si-O-Si-Bindungen in Silicaten: (a) $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, (b) $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, (c) $\nu_s''(\text{Si-O-Si})$.

Abbildung 26 zeigt die Wasserstoff-Physisorptionsisotherme des protonenausgetauschten Schichtsilicats H-RUB-18. Wie aufgrund der Struktur des Materials zu erwarten ist, speichert die nahezu unporöse Verbindung nur 0.17 Gew.-% Wasserstoff bei 1 bar und 77 K.

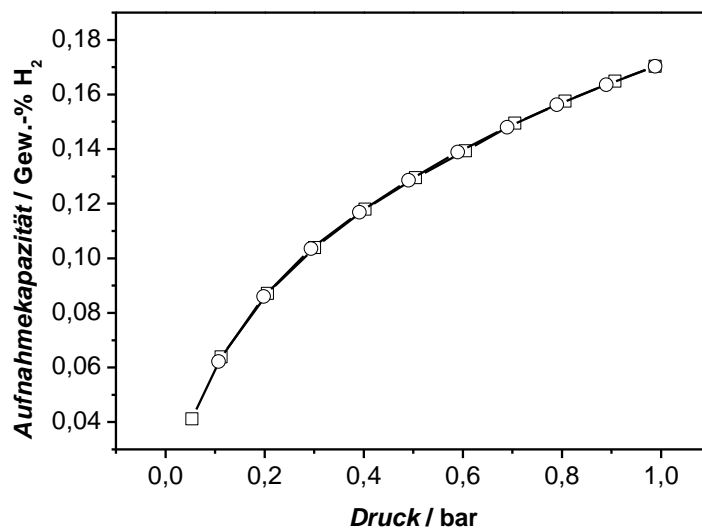


Abbildung 26: Wasserstoff-Physisorptionsisotherme von H-RUB-18 bei 77 K (○ Adsorption; □ Desorption).

4.1.2 ORGANISCH MODIFIZIERTE SCHICHTSILICATE

Vor dem Einbau von organischen Molekülen als Säulen in das protonenausgetauschte Schichtsilicat wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst der Abstand zwischen zwei Schichten aufgeweitet, indem *n*-Hexylamin zu H-RUB-18 gegeben wurde. Dieser Schritt ist erforderlich, da Studien von Ruiz-Hitzky *et al.*^[156] zeigen, dass eine Umsetzung von protonenausgetauschten Schichtsilicaten (unter anderem von H-Magadiit) mit Chlortrimethylsilan auf direktem Weg ohne den Schritt des Aufquellens zu einem *Grafting*-Prozess nur auf der äußeren Oberfläche der Materialien führt. Beim Aufquellen hingegen werden durch die leicht sauren Silanol-Gruppen auf der interlamellaren Oberfläche der Silicatschichten die *n*-Alkylamin-Verbindungen protoniert, wobei *n*-Alkylammoniumsilicate durch direkte Säure-Base-Reaktion entstehen. Werden, wie auch im Rahmen dieser Arbeit, Amine mit Alkylketten (hier *n*-Hexylamin), die mehr als fünf Kohlenstoff-Atome beinhalten, verwendet, formen sich aufgrund von van-der-Waals-Kräften zwischen parallelen Alkylketten Doppelschichten aus, die die Stabilität der Verbindung trotz des großen Schichtabstands bedingen.

Durch anschließende Kondensation der Ethoxy-Gruppen von verschiedenen bissilylierten Vorläuferverbindungen mit den Silanol-Gruppen der protonierten Form von RUB-18 konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgreich ein literaturbekanntes organisch

modifiziertes Schichtsilicat mit Biphenyl-Einheiten (B-Illerit^[79,80]) als Säulen reproduziert sowie drei neue Verbindungen (mit Thiophen-, Divinylbenzol- und Divinylstilben-Einheiten als organische Modifizierung) synthetisiert werden. Abbildung 27 zeigt die verwendeten bissilylierten Vorläuferverbindungen.

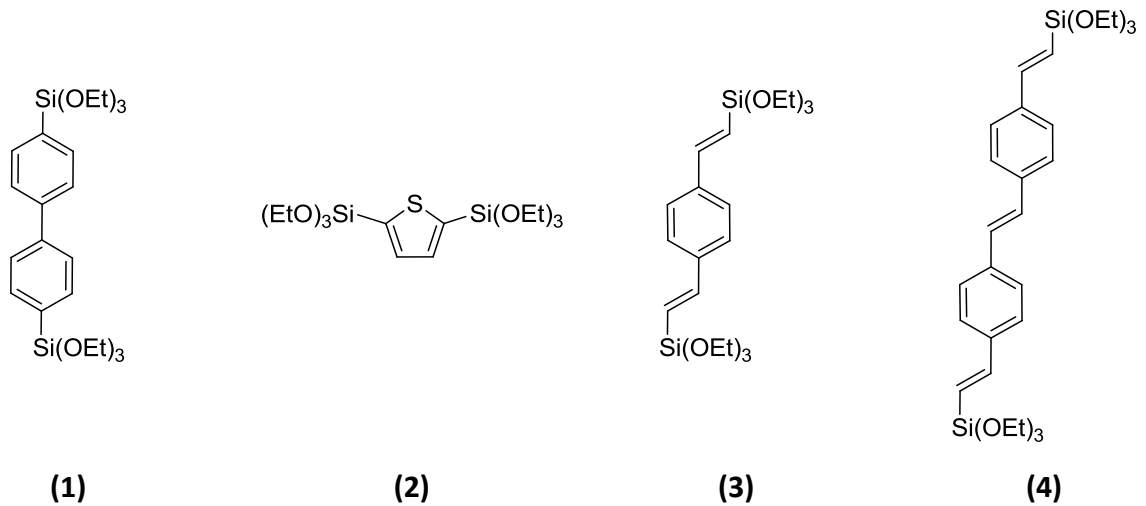
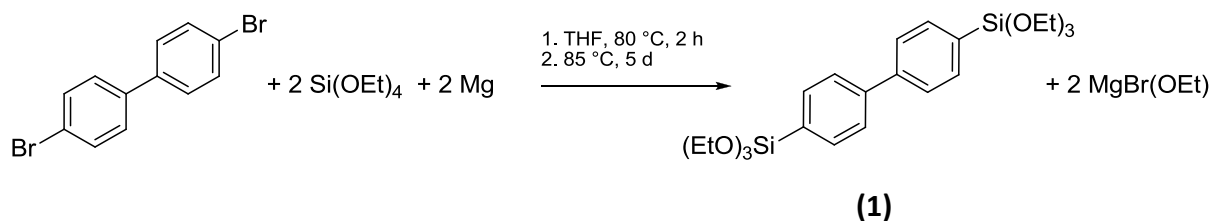


Abbildung 27: Darstellung der verwendeten bissilylierten Vorläuferverbindungen BTEBP (1), BTET (2), BTEVB (3) und BTEVS (4).

Im Folgenden werden diese anorganisch-organischen mikroporösen Hybridmaterialien vorgestellt und deren Anwendung als Wasserstoffspeicher evaluiert.

4.1.2.1 B-ILERIT

SYNTHESE VON 4,4'-BIS(TRIETHOXYSILYL)BIPHENYL (BTEBP)



Die aus dem Bereich der PMOs bekannte bissilylierten Vorläuferverbindung BTEBP **(1)** konnte erfolgreich nach Shea *et al.*^[174] durch eine Grignard-Reaktion von 4,4'-Dibrombiphenyl mit Tetraethylorthosilicat in Gegenwart von Magnesium dargestellt werden, um sie in einer *Grafting*-Reaktion als Säule in H-RUB-18 einzubauen. Die Ergebnisse der NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sowie der Elementanalyse sind in Kapitel 5.2.3.1 zu finden.

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON B-ILERIT

Abbildung 28 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des aus der Literatur bekannten organisch modifizierten Schichtsilicats B-Ilerit^[k]. Durch den unregelmäßigen Einbau der Biphenyl-Einheiten als organische Säulen in das Schichtsilicat sowie durch eine Verzerrung innerhalb der Silicatschicht verliert das Material, wie schon von Ishii *et al.*^[79,80] beschrieben, an Kristallinität. Der Basalabstand d_L (d_{001}), der hier die Dicke einer Silicatschicht sowie die Höhe der organischen Säule beschreibt, beträgt in diesem Hybridmaterial 1.83 nm ($2\theta = 4.82^\circ$). Mit einer Dicke der Silicatschicht (bestimmt aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm des protonenausgetauschten Schichtsilicats) von 0.74 nm ergibt sich eine Säulenhöhe von 1.09 nm für die Biphenyl-Einheit.

^[k] Die Bezeichnung B-Ilerit wurde von Ishii und Mitarbeitern übernommen. Für die im Rahmen dieser Arbeit neu dargestellten Materialien wurde allerdings die Bezeichnung von dem zu Ilerit strukturell identischen Material RUB-18 abgeleitet.

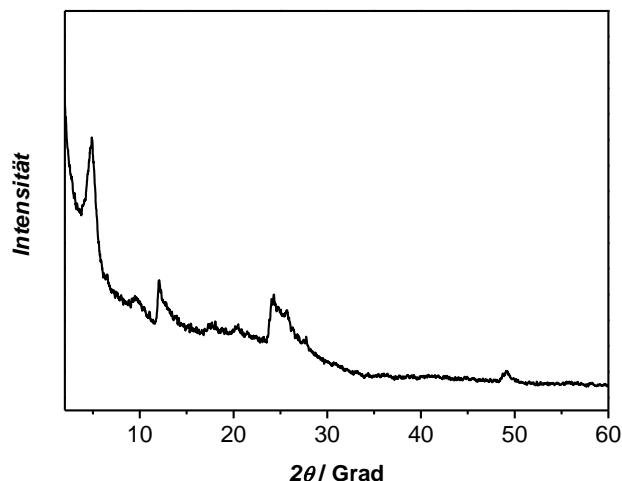


Abbildung 28: Röntgenpulverdiffraktogramm von B-Ilerit.

Dieser Wert stimmt gut überein mit dem berechneten Abstand von den an den Biphenyl-Einheiten gebundenen Silicium-Atomen ($\text{Si-C}_{12}\text{H}_{12}\text{-Si}$), der 1.11 nm beträgt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die organischen Einheiten nahezu senkrecht in das Schichtsilicat eingebaut wurden. Aufgrund der von Vortmann *et al.*^[69] publizierte Struktur von RUB-18 postulieren Mochizuki *et al.*^[157] eine dipodale Reaktion der Vorläuferverbindung mit jeweils zwei Silanol-Gruppen des Schichtsilicats. Hinweise, die diese These unterstützen, finden sich für B-Ilerit sowohl in der IR-spektroskopischen als auch in der thermischen Analyse, durch die das Vorhandensein nicht kondensierter Ethoxy-Gruppen belegt werden kann.

Abbildung 29 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisotherme von B-Ilerit. Es liegt eine für mikroporöse Materialien typische Isotherme des Typs I vor, die wiederum für den erfolgreichen Einbau von Biphenyl-Einheiten als organische Säulen spricht. Die spezifische Oberfläche des Materials ist mit $771 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ rund $165 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ höher als in der Literatur beschrieben. Obwohl die von Ishii *et al.*^[79,80] verwendete Einpunkt-BET-Methode zur Bestimmung der Oberfläche keinen direkten Vergleich mit der hier verwendeten Mehrpunkt-BET-Methode zulässt, muss allerdings angemerkt werden, dass das maximal adsorbierte Volumen an Stickstoff *ca.* $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ höher ist als in der Literatur beschrieben, so dass auch eine identisch gewählte Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche zu höheren Werten führen sollte.

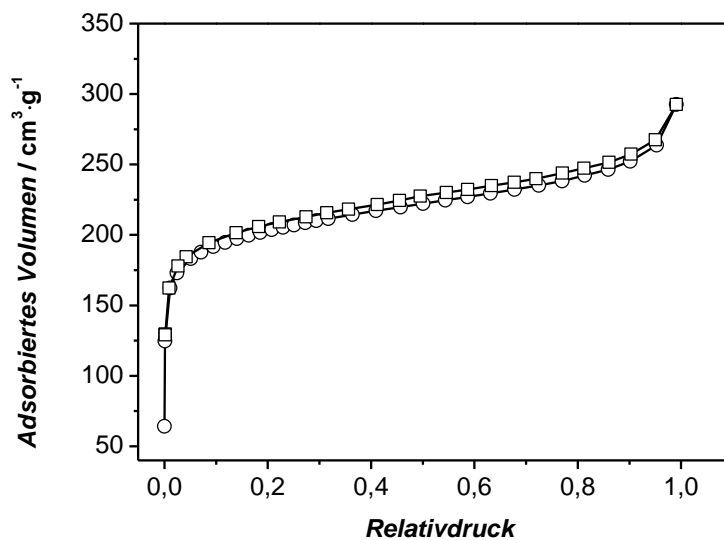


Abbildung 29: Stickstoff-Physisorptionsisotherme von B-Ilerit bei 77 K (○ Adsorption; □ Desorption).

Das spezifische Mikroporenvolumen (bestimmt für Poren kleiner 2.0 nm bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.19$) beträgt $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Auch die IR-spektroskopischen Untersuchungen (vergleiche Abbildung 30) sprechen für den erfolgreichen Einbau von organischen Säulen in RUB-18. Die Zuordnung der im Spektrum auftretenden Banden (Tabelle 8) wurde, wie von Hoffmann *et al.*^[158] für das mit Biphenyl-Einheiten verbrückte PMO beschrieben, vorgenommen.

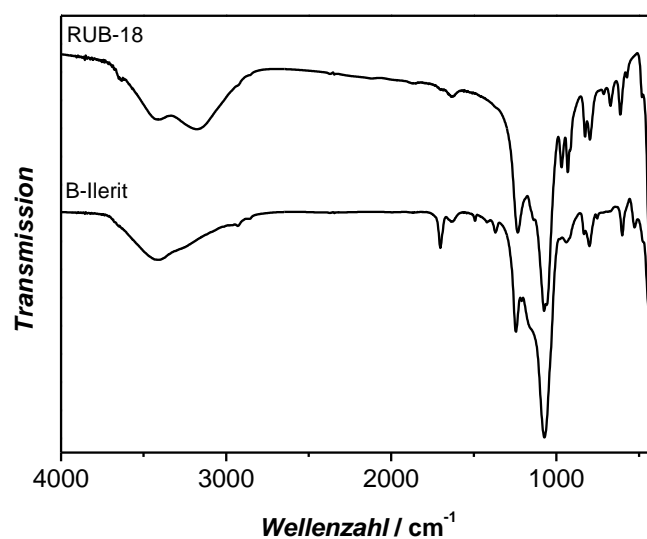


Abbildung 30: Vergleich der IR-Spektren von RUB-18 und von B-Ilerit (gemessen als KBr-Pressling).

Tabelle 8: Zusammenstellung und Zuordnung der beobachteten Banden im IR-Spektrum von B-Ilerit.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung
2927	$\nu(\text{C-H})$
1492	$\delta(\text{C-H})$
1429	$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$
1369	$\delta(\text{C-H})$

Eindeutig zu erkennen ist bei einem direkten Vergleich der beiden Spektren von RUB-18 und von B-Ilerit, dass die Bande bei 3180 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen der Silanol-Gruppen auf der internen Oberfläche zuzuordnen ist, im Spektrum von B-Ilerit nicht mehr auftritt. Dies spricht für eine Reaktion der Silanol-Gruppen zwischen den Schichten. Die Silanol-Gruppen auf der externen Oberfläche des Materials hingegen scheinen nicht reagiert zu haben, da die ihnen zugeordnete Bande bei 3428 cm^{-1} unverändert bleibt. Die neu hinzugekommenen Banden im Spektrum des Hybridmaterials bei 2927 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} und bei 1369 cm^{-1} können den Valenz- und den Deformationsschwingungen der verbleibenden Ethoxy-Gruppen der Biphenyl-Einheit zugeordnet werden. Eine Bande bei 1704 cm^{-1} kann nicht eindeutig einer Schwingung zugeordnet werden. Sie tritt weder im Spektrum von RUB-18 noch in dem von BTEBP (**1**) auf und liegt in einem Wellenzahlenbereich, in dem charakteristischerweise nur Banden von Carbonyl-Gruppen auftreten.

Die thermische Analyse des Materials, dargestellt in Abbildung 31, zeigt in der ersten Stufe bis $187 \text{ }^\circ\text{C}$ zunächst einen Masseverlust von *ca.* 5.8 %, der zurückzuführen ist auf das Verdampfen von in den Poren physisorbiertem Ethanol ($m/z = 31$ ^[1]) und Wasser ($m/z = 18$). Auch in der zweiten Stufe bei Temperaturen bis $312 \text{ }^\circ\text{C}$ wird Wasser frei, das durch die Struktur von B-Ilerit am Verdampfen gehindert sein muss und deshalb erst weit über dem Siedepunkt austritt. Die exotherme thermische Zersetzung des Hybridmaterials beginnt bei $312 \text{ }^\circ\text{C}$, verläuft einstufig und endet bei über $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

^[1] Während die Detektion des Moleküls-Ions von Ethanol ($m/z = 46$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+$) nur eine schwache Signalintensität im Ionenstrom bedingt, eignet sich die Detektion des Fragment-Ions der Masse $m/z = 31$ (CH_3O^+) als Hauptpeak des Lösungsmittels wesentlich besser, um Ethanol nachzuweisen.

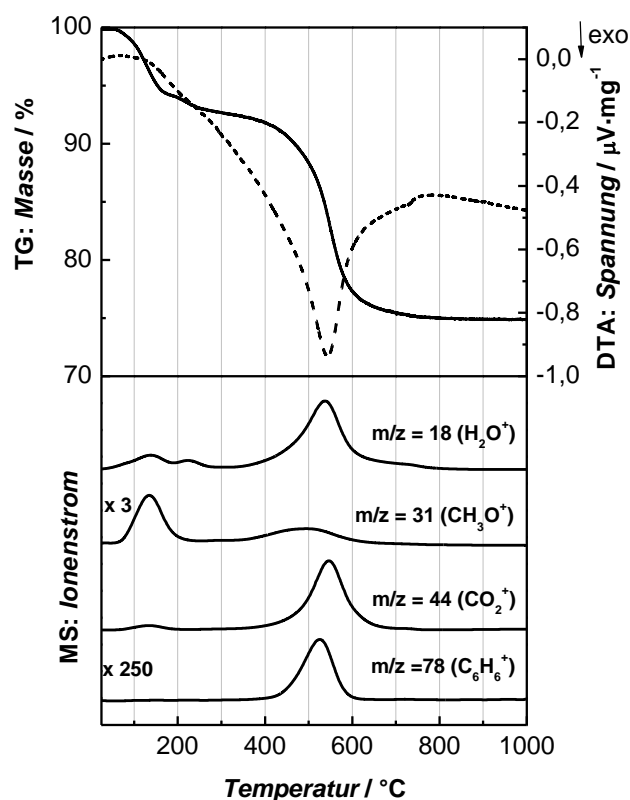


Abbildung 31: Thermische Analyse von B-Ilerit gekoppelt mit einer massenspektrometrischen Analyse der Emissionsgase.

Der Masseverlust beträgt hierbei 17.49 %. Während der Zersetzung können die Molekül- bzw. Fragment-Ionen der Massen $m/z = 18$, $m/z = 44$ und $m/z = 78$ detektiert werden. Dies belegt den Einbau von Biphenyl-Einheiten als organische Säulen in RUB-18. Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von B-Ilerit.

Stufe	$T-T' / ^\circ\text{C}$	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–187	5.80	Wasser/Ethanol
2	187–312	1.55	Wasser
3	312–730	17.49	Zersetzung/Ethanol

Einhergehend mit der Zersetzung wird erneut das Fragment-Ion der Masse $m/z = 31$ detektiert, was für die Abspaltung der nach der Kondensation verbleibenden Ethoxy-Gruppen und somit für die Theorie der dipodalen Reaktion von BTEBP (**1**) mit RUB-18 spricht. Die Restmasse von 74.88 %, die wahrscheinlich Siliciumdioxid ist, liegt in Form eines

farblosen, röntgenamorphen Pulvers vor. Im Vergleich zum Biphenyl-verbrückten PMO^[159] ist die thermische Stabilität von B-Ilerit *ca.* 150 °C niedriger, was unter anderem an dem geringen Vernetzungsgrad von B-Ilerit liegen kann.

Auch durch die Elementanalyse wird der Einbau von organischen Säulen bestätigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Zusammenstellung der Ergebnisse der Elementanalyse von B-Ilerit.

	gemessen	gemessen
C (%)	17.35	17.32
H (%)	2.45	2.39
N (%)	< 0.2	< 0.2

Der niedrige Stickstoffgehalt spricht für eine nahezu vollständige Extraktion des *n*-Hexylamins, das zum Aufweiten des Schichtabstands vor der Kondensation eingesetzt wurde.

Abbildung 32 zeigt die experimentell bestimmten Wasserstoff-Physisorptionsisothermen des organisch modifizierten Schichtsilicats bei 77 K, 87 K und 97 K. Das Material weist eine Aufnahmekapazität von 0.72 Gew. % bei 77 K und 1 bar auf, die im Vergleich zu der von H-RUB-18 um 0.55 Gew.-% durch die Modifizierung angestiegen ist. Bei 97 K und gleichem Druck speichert das Material noch 0.35 Gew.-% Wasserstoff. Die Erhöhung der Aufnahmekapazität dieses Materials im Vergleich zu der von H-RUB-18 wird durch zwei Eigenschaften bedingt: (1) Das Vorhandensein von Mikroporosität im Allgemeinen ermöglicht die Aufnahme von Wasserstoff und (2) der Einbau von organischen Einheiten, vor allem von konjugierten π -Systemen, hat wie zahlreiche Untersuchungen an anorganisch-organischen Hybridmaterialien zeigen, einen entscheidenden Einfluss. Studien von Jung *et al.*^[160] belegen, dass in einem Benzol-verbrückten PMO im Vergleich zu einem rein silicatischen Material die um 0.2 Gew.-% erhöhte Aufnahmekapazität auf den Einbau von organischen Einheiten zurückzuführen ist.

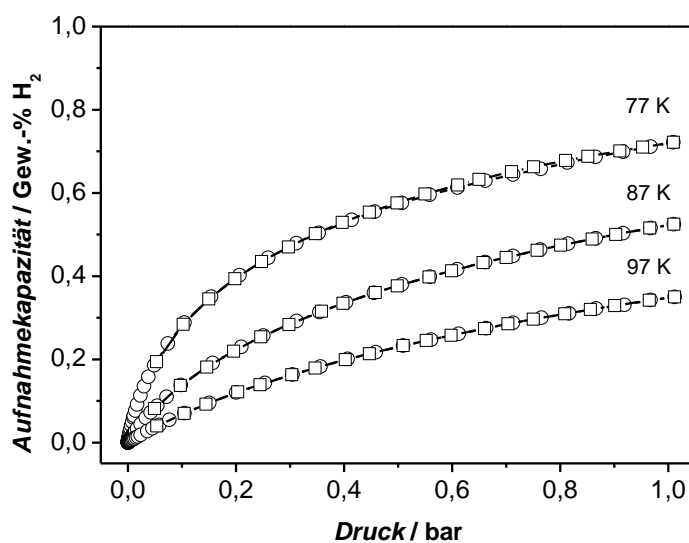


Abbildung 32: Wasserstoff-Physisorptionsisothermen von B-Ilerit bei 77 K, 87 K und 97 K (○ Adsorption; □ Desorption).

Aus den drei Isothermen wurde die isothermische Adsorptionenthalpie von B-Ilerit bestimmt, die in Abbildung 33 dargestellt ist. Bei einer Beladung von 0,05 Gew.-% beträgt sie $6,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und fällt bis hin zu einer Beladung von 0,29 Gew.-% auf $5,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab. Dies sind relativ hohe Werte, die erstaunlicherweise in der Größenordnung von MOFs mit offenen Metallzentren liegen.

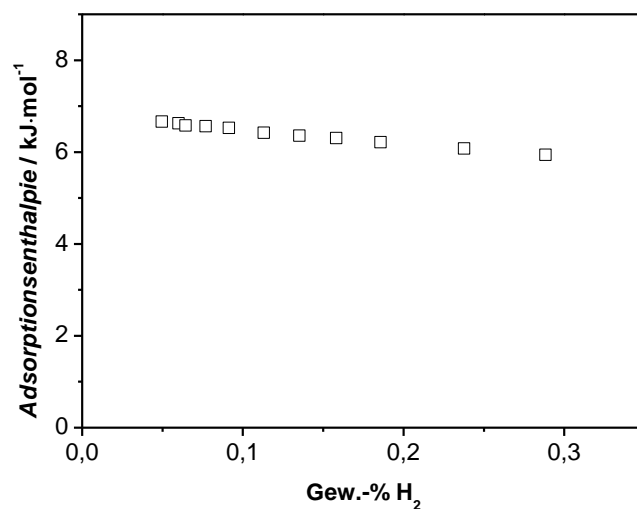


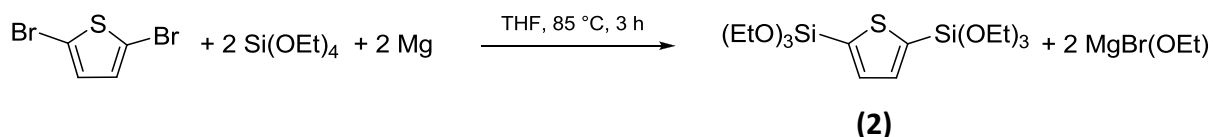
Abbildung 33: Isothermische Adsorptionenthalpie von B-Ilerit (bestimmt aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K).

Da ähnliche organische Einheiten mit konjugierten π -Systemen, wie sie in B-Ilerit vorliegen, auch in zahlreichen metallorganischen Gerüstverbindungen vorkommen, lässt sich folgende These aufstellen: Die hohen Adsorptionseenthalpien von MOFs bei geringen Beladungen werden in vielen Fällen durch koordinativ ungesättigte Metallzentren und weniger durch die Linker hervorgerufen, so dass ähnliche organische Einheiten in modifizierten Schichtsilicaten auch nur einen geringen Beitrag zur Adsorptionseenthalpie von B-Ilerit leisten. Vielmehr muss der hohe Wert von $6.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Einfluss der Silicatschichten begründet liegen. Um diese Vermutung zu bestätigen, müssten allerdings an dieser Stelle weitere Untersuchungen bezüglich bevorzugter Adsorptionsplätze in B-Ilerit durchgeführt werden. Interessanterweise liegt die isosterische Adsorptionseenthalpie von mikroporösem, mit Biphenyl-Einheiten verbrücktem Organosilica-Material ($S_{\text{BET}} = 453 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) mit einem Wert von $6.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[m] in der gleichen Größenordnung. Um den Beitrag der organischen Brücke zur Adsorptionseenthalpie zu bestimmen, müsste an ähnlich aufgebautem, rein silicatischen Material ebenfalls die Adsorptionseenthalpie bestimmt werden.

^[m] Die isosterische Adsorptionseenthalpie des Materials wurde aus Wasserstoff-Physisorptionsisothermen, die bei 77 K, 87 K und 97 K aufgenommen wurden, bei einer Beladung von 0.05 Gew.-% bestimmt. Die Hybridverbindung speichert bei 77 K und 1 bar 0.45 Gew.-%.

4.1.2.2 T-RUB-18

SYNTHESE VON 2,5-BIS(TRIETHOXSILYL)THIOPHEN (BTET)



Die aus dem Bereich der PMOs bekannte bissilylierte Vorläuferverbindung BTET **(2)** konnte erfolgreich nach Shea *et al.*^[174] durch eine Grignard-Reaktion von 2,5-Dibromthiophen mit Tetraethylorthosilicat in Gegenwart von Magnesium dargestellt werden, um sie in einer *Grafting*-Reaktion als Säule in H-RUB-18 einzubauen. Die Ergebnisse der NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sowie der Elementanalyse sind in Kapitel 5.2.3.2 zu finden.

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON T-RUB-18

Abbildung 34 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des mit BTET **(2)** modifizierten Schichtsilicats RUB-18, das im Folgenden als T-RUB-18 bezeichnet wird.

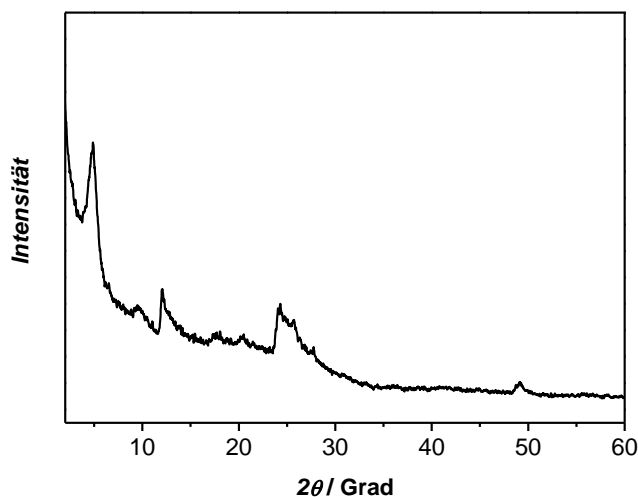


Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramm von T-RUB-18.

Auch dieses Hybridmaterial weist im Vergleich zu RUB-18 nur geringe Kristallinität auf. Der Basalabstand d_L (d_{001}) beträgt interessanterweise 1.83 nm ($2\theta = 4.81^\circ$), woraus sich eine Säulenhöhe von 1.09 nm ergibt. Dieser Wert liegt somit weit über der Länge der Thiophen-Einheit ($\text{Si-C}_4\text{H}_4\text{S-Si}$), die 0.61 nm beträgt. Eine Erklärung hierfür könnte die Kondensation zweier BTET-Moleküle untereinander liefern, die dann gemeinsam als Säule im Schichtsilicat RUB-18 vorliegen. Mit einer Länge von 1.34 nm müsste diese kondensierte Einheit allerdings leicht schräg stehen. Abbildung 35 verdeutlicht dies schematisch.

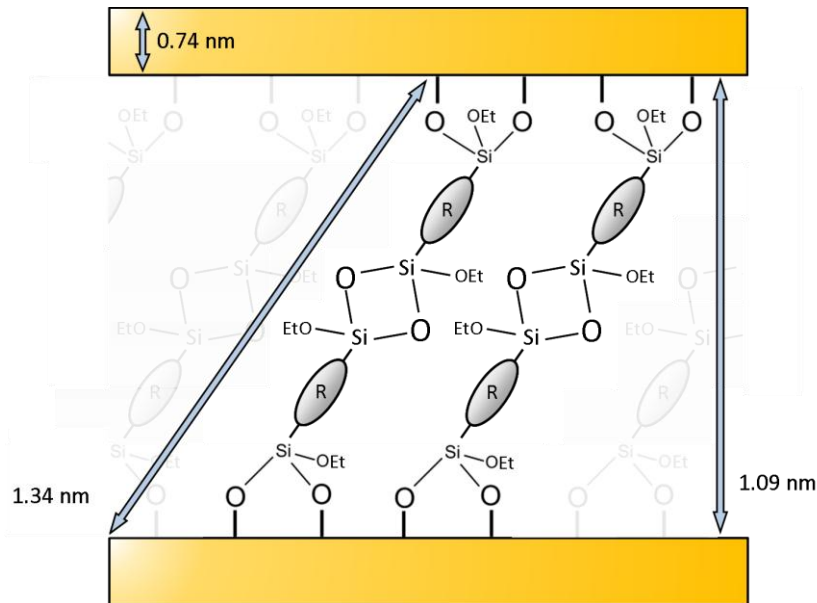


Abbildung 35: Schematischer Aufbau von T-RUB-18. Der Basalabstand d_L in T-RUB-18 beträgt 1.83 nm, woraus sich eine Säulenhöhe von 1.09 nm ergibt. Eine Erklärung hierfür könnte in der Kondensation zweier BTET-Moleküle liegen, die gemeinsam als Säule (allerdings leicht schräg) eingebaut werden.

Diese Beobachtung könnte darin begründet liegen, dass das Aufquellen mit *n*-Hexylamin einen weitaus größeren interlamellaren Abstand bedingt, als er für das Einbringen der Thiophen-Einheiten nötig ist. Da Amine mit Alkylketten, die mehr als fünf Kohlenstoff-Atome beinhalten, aufgrund von van-der-Waals-Kräften zwischen parallelen Alkylketten Doppelschichten ausformen, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Fall auch für *n*-Hexylamin in RUB-18 vorliegt. Mit einem berechneten Abstand von 0.75 nm zwischen Stickstoff-Atom und terminalem Kohlenstoff-Atom in *n*-Hexylamin ergibt sich selbst für eine maximal interdigitierte nahezu senkrecht stehende Doppelschicht nach dem Aufquellprozess ein Schichtabstand, der für den Einbau von Thiophen-Einheiten (0.61 nm) zu groß ist.

In Abbildung 36 ist die Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei 77 K von T-RUB-18 dargestellt. Der Verlauf entspricht dem Isothermentyp I, was für das Vorliegen eines mikroporösen Materials spricht.

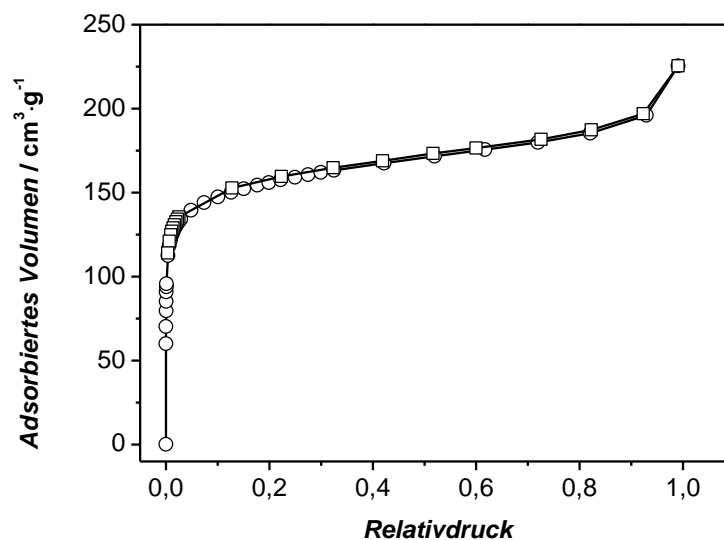


Abbildung 36: Stickstoff-Physisorptionsisotherme von T-RUB-18 bei 77 K (○ Adsorption; □ Desorption).

Die spezifische Oberfläche beträgt $593 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und liegt somit in der Größenordnung des von Mochizuki *et al.*^[81] publizierten mit Phenyl-Einheiten modifizierten Schichtsilicats RUB-18 mit einem Wert von *ca.* $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Das spezifische Mikroporenvolumen (bestimmt für Poren kleiner 1.9 nm bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.18$) beträgt für T-RUB-18 $0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Der Vergleich der IR-spektroskopischen Untersuchungen des Hybridmaterials mit denen von RUB-18 wird in Abbildung 37 dargestellt. Im Spektrum von T-RUB-18 ist die Bande bei 3180 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen der Silanol-Gruppen auf der internen Oberfläche zuzuordnen ist, signifikant schwächer. Dies sowie die wesentlich schwächer ausgeprägten Banden der $\nu(\text{Si-O-})$ -Schwingungen bei 968 cm^{-1} und 931 cm^{-1} sprechen für eine Reaktion der Silanol-Gruppen und somit für einen erfolgreichen Einbau der Thiophen-Einheiten in das Schichtsilicat. Die Silanol-Gruppen auf der externen Oberfläche des Materials hingegen scheinen nicht reagiert zu haben, da die ihnen zugeordnete Bande bei 3428 cm^{-1} unverändert bleibt.

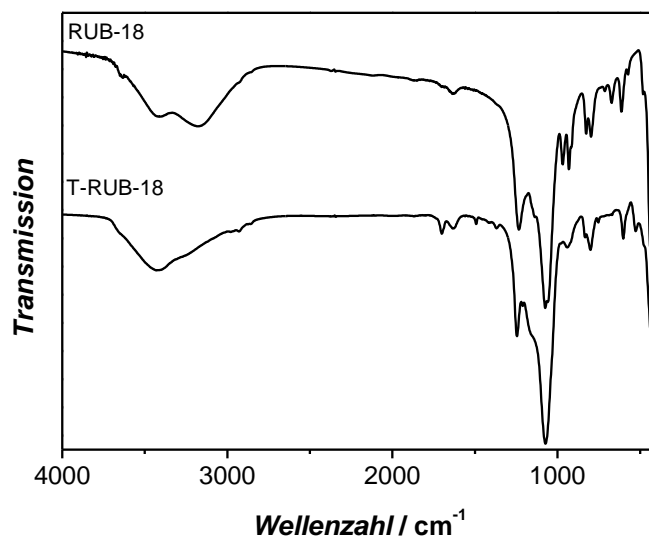


Abbildung 37: Vergleich der IR-Spektren von RUB-18 und von T-RUB-18 (gemessen als KBr-Pressling).

Tabelle 11: Zusammenstellung und Zuordnung der im IR-Spektrum von T-RUB-18 beobachteten Banden.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung
2927	$\nu(\text{C-H})$
1492	$\delta(\text{C-H})$
1425	$\delta(\text{Ring})$
1369	$\delta(\text{C-H})$
528	$\delta(\text{Ring})$

Weiterhin können die Banden bei 2927 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} und bei 1369 cm^{-1} $\nu(\text{CH})$ - und $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen zugeordnet werden, die durch die nach der Reaktion verbleibenden Ethoxy-Gruppen hervorgerufen werden. Die Banden bei 1425 cm^{-1} und 528 cm^{-1} werden wie auch beim mit Thiophen-Einheiten verbrückten PMO^[158] durch Deformationsschwingungen des heteroaromatischen Ringes hervorgerufen. Auch im Spektrum von T-RUB-18 tritt eine Bande bei 1703 cm^{-1} auf, die nicht eindeutig einer Schwingung zugeordnet werden kann. Sie ist weder im Spektrum von RUB 18 noch in dem von BTET (**2**) ersichtlich und liegt in einem Wellenzahlenbereich, in dem charakteristischerweise nur Banden von Carbonyl-Gruppen auftreten.

Die thermische Analyse des Materials sowie die gekoppelte massenspektrometrische Emissionsgasanalyse, dargestellt in Abbildung 38, zeigt zunächst in der ersten Stufe einen Verlust von Wasser ($m/z = 18$) und Ethanol bis hin zu einer Temperatur von *ca.* $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Auch

in der zweiten Stufe wird das Molekül-Ion der Masse $m/z = 18$ (Wasser) detektiert. Das Verdampfen des Wassers in den Poren des organisch modifizierten Schichtsilicats kann aufgrund der Struktur des Materials gehindert und somit verzögert sein. Ab *ca.* 300 °C beginnt die thermische Zersetzung von T-RUB-18 mit der Abspaltung der nach der Reaktion verbleibenden Ethoxy-Gruppen, deren Zerfall durch die Detektion des Fragment-Ions der Masse $m/z = 31$ begleitet ist. Die Zersetzung verläuft exotherm und ist bei *ca.* 700 °C beendet. Insgesamt werden bis zu dieser Temperatur 17.60 % der Masse verloren, wobei davon 12.21 % dem Zerfall der organischen Säulen zugeordnet werden können.

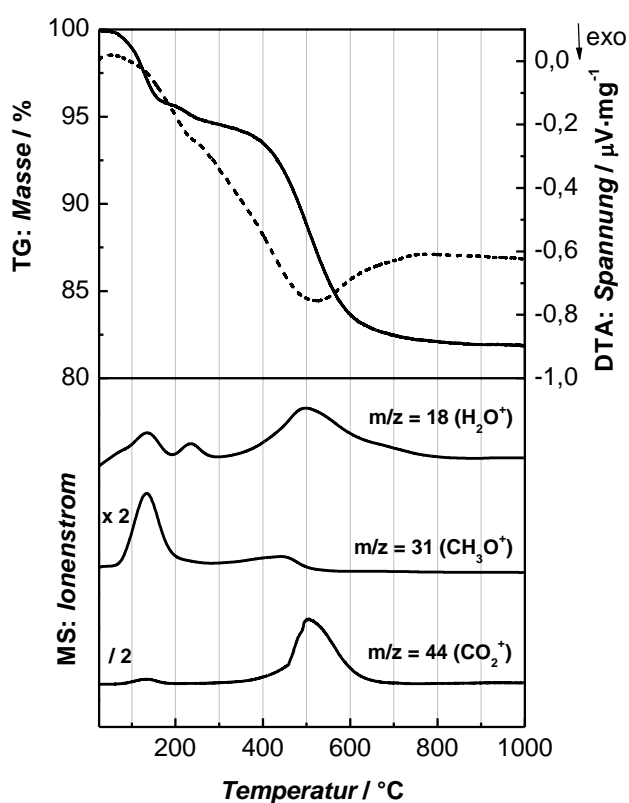


Abbildung 38: Thermische Analyse von VB-RUB-18 gekoppelt mit einer massenspektrometrischen Analyse der Emissionsgase.

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse zusammengefasst. Die Restmasse von 86.40 %, die in Form eines farblosen, röntgenamorphen Pulvers vorliegt, besteht wahrscheinlich aus Siliciumdioxid.

Tabelle 12: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von T-RUB-18.

Stufe	$T-T' / ^\circ\text{C}$	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–187	4.30	Wasser/Ethanol
2	187–290	1.09	Wasser
3	290–710	12.21	Zersetzung

Die Hybridverbindung T-RUB-18 weist aufgrund des geringeren Vernetzungsgrades im Vergleich zum korrespondierenden Thiophen-verbrückten PMO^[161] eine um *ca.* 100 °C niedrigere thermische Stabilität auf.

Auch durch die Elementanalyse wird der Einbau von organischen Säulen bestätigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13: Zusammenstellung der Ergebnisse der Elementanalyse von T-RUB-18.

	gemessen	gemessen
C (%)	9.36	9.39
H (%)	2.06	1.97
S (%)	4.07	4.35
N (%)	< 0.2	< 0.2

Der niedrige Stickstoffgehalt spricht für eine nahezu vollständige Extraktion des *n*-Hexylamins, das zum Aufweiten des Schichtabstands vor der Kondensation eingesetzt wurde.

In Abbildung 39 sind die Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K dargestellt. Das Material weist eine Aufnahmekapazität von 0.71 Gew.-% bei 77 K und 1 bar auf, die bei 97 K und gleichem Druck auf 0.43 Gew.-% fällt. Aus den Isothermen bei 77 K, 87 K und 97 K wurde die isosterische Adsorptionenthalpie des Hybridmaterials bestimmt. Ihr Verlauf ist in Abbildung 40 dargestellt.

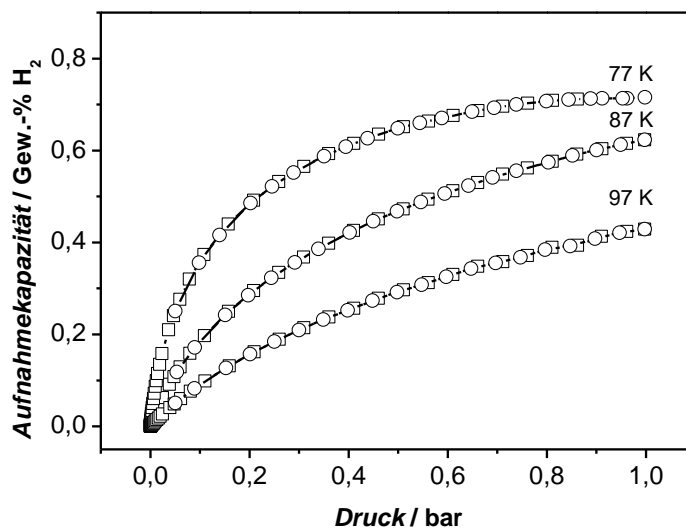


Abbildung 39: Wasserstoff-Physisorptionsisothermen von T-RUB-18 bei 77 K, 87 K und 97 K (○ Adsorption; □ Desorption).

Mit $7.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Beladung von 0.05 Gew.-% weist das Material im Vergleich zu B-Illerit einen um $0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höheren Wert auf. Dieser Unterschied kann in dem Einbau einer heteroaromatischen Säule und der damit verbundenen höheren Polarisierbarkeit des Materials begründet liegen. Bis hin zu einer Beladung von 0.43 Gew.-% fällt die Adsorptionenthalpie nur leicht auf $6.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab.

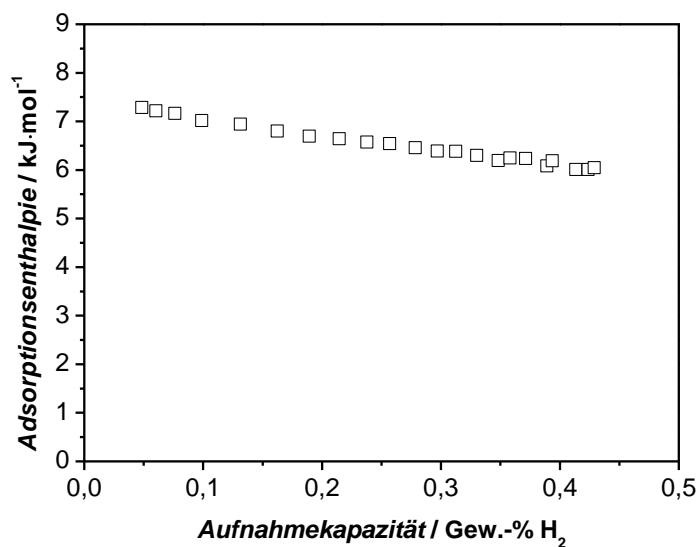
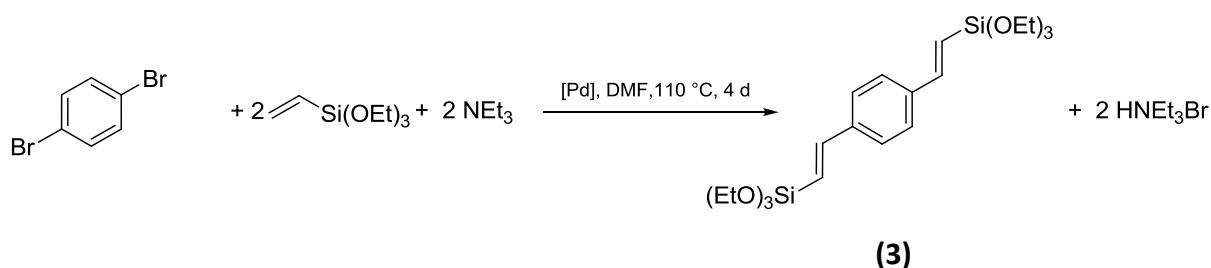


Abbildung 40: Isothermische Adsorptionenthalpie von T-RUB-18 (bestimmt aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K).

4.1.2.3 VB-RUB-18

SYNTHESE VON 1,4-BIS((E)-2-(TRIETHOXSILYL)VINYLBENZOL (BTEVB)



Die bissilylierte Vorläuferverbindung BTEVB **(3)**, bekannt aus dem Bereich der PMOs, konnte erfolgreich nach Cornelius *et al.*^[175] durch eine Heck-Reaktion von 4,4'-Dibrombiphenyl und Vinyltriethoxysilan in Gegenwart eines Palladiumkatalysators dargestellt werden, um sie in einer *Grafting*-Reaktion als Säule in H-RUB-18 einzubauen. Die Ergebnisse der NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sowie der Elementanalyse sind in Kapitel 5.2.3.3 zu finden.

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON VB-RUB-18

Abbildung 41 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des mit BTEVB **(3)** modifizierten Schichtsilicats RUB-18, das im Folgenden als VB-RUB-18 bezeichnet wird. Durch die Reaktion mit BTEVS **(4)** verliert das Material wahrscheinlich durch eine Verzerrung der Silicatschichten sowie durch eine unregelmäßige Anordnung der organischen Säulen an Kristallinität.

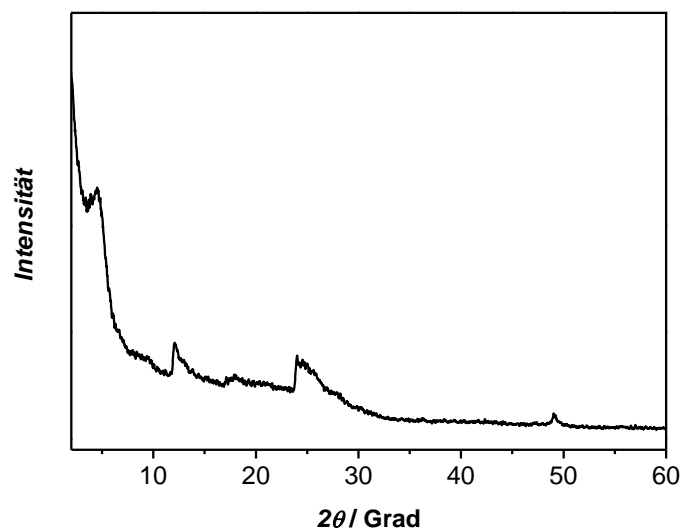


Abbildung 41: Röntgenpulverdiffraktogramm von VB-RUB-18.

Der Basalabstand d_L (d_{001}) beträgt in diesem Hybridmaterial 1.96 nm ($2\theta = 4.52^\circ$). Damit ergibt sich (berechnet aus der experimentell bestimmten Silicatschichtdicke von 0.74 nm) eine Säulenhöhe von 1.22 nm. Geht man von einem nahezu senkrechten Einbau von BTEVS **(4)** aus, stimmt dieser Wert gut überein mit dem berechneten Abstand der an die Divinylbenzol-Einheit gebundenen Silicium-Atome ($\text{Si-C}_{10}\text{H}_8\text{-Si}$) von 1.12 nm. Wie auch bei den anderen in dieser Arbeit vorgestellten organisch modifizierten Schichtsilicaten kann hier aufgrund der Struktur von RUB-18 von einer dipodalen Reaktion von BTEVB **(3)** mit RUB-18 ausgegangen werden (Hinweise finden sich auch in den IR-spektroskopischen Untersuchungen und bei der thermischen Analyse).

In Abbildung 42 ist die Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei 77 K von VB-RUB-18 dargestellt. Das Material weist eine Isotherme des Typs I auf, die charakteristisch ist für mikroporöse Materialien. Die spezifische Oberfläche von VB-RUB-18 beträgt $760 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und liegt somit – wie aufgrund der Größe der organischen Einheiten zu erwarten ist – im Größenbereich von B-Illerit.

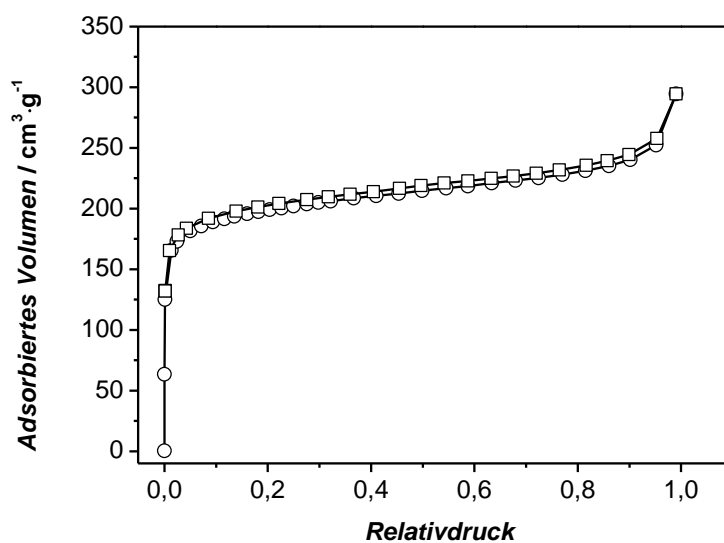


Abbildung 42: Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei 77 K von VB-RUB-18 (○ Adsorption; □ Desorption).

Das spezifische Mikroporenvolumen der Verbindung (bestimmt für Poren kleiner 2.0 nm bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.18$) beträgt $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen von VB-RUB-18 im Vergleich zu denen von RUB-18 sind in Abbildung 43 dargestellt.

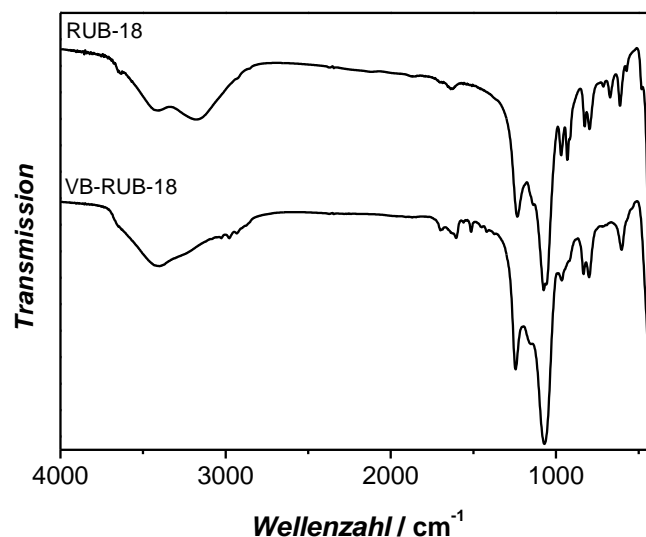


Abbildung 43: Vergleich der IR-Spektren von RUB-18 und von VB-RUB-18 (gemessen als KBr-Pressling).

Tabelle 14: Zusammenstellung und Zuordnung der im IR-Spektrum von VB-RUB-18 beobachteten Banden.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung
2974	$\nu(\text{C-H})$
2939	$\nu(\text{C-H})$
1629	$\nu(\text{C=C})_{\text{vinyl}}$
1610	$\nu(\text{C=C})_{\text{aryl}}$
1510	$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$

Auch hier ist wieder deutlich zu erkennen, dass die Bande bei 3180 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen der Silanol-Gruppen auf der internen Oberfläche zuzuordnen ist, im IR-Spektrum von VB-RUB-18 nicht auftritt. Dies – in Kombination mit den wesentlich schwächer ausgeprägten Banden bei 968 cm^{-1} und 931 cm^{-1} – spricht für eine Reaktion der internen Silanol-Gruppen und somit für einen erfolgreichen Einbau der Divinylbenzol-Einheiten in das Schichtsilicat. Die Silanol-Gruppen auf der externen Oberfläche des Materials hingegen scheinen nicht reagiert zu haben, da die ihnen zugeordnete Bande bei 3428 cm^{-1} unverändert bleibt. In Analogie zum 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMO^[175] können die Bande bei 1610 cm^{-1} und die Schulter bei 1629 cm^{-1} den Schwingungen der C=C-Doppelbindungen des Aromaten sowie denen der in Konjugation dazu stehenden olefinischen Doppelbindungen zugeordnet werden. Die Bande bei 1510 cm^{-1} ist charakteristisch für die Schwingung des Aromaten. Weiterhin sind im Bereich um 2900 cm^{-1} zwei schwache Banden zu erkennen, die wahrscheinlich durch Valenzschwingungen von nicht kondensierten Ethoxy-Gruppen bedingt werden. Eine Bande bei 1704 cm^{-1} kann nicht eindeutig einer Schwingung zugeordnet werden. Sie tritt weder im Spektrum von RUB 18 noch in dem von BTEVB (**2**) auf und liegt in einem Wellenzahlenbereich, in dem charakteristischerweise nur Banden von Carbonyl-Gruppen auftreten.

Die thermische Analyse (Abbildung 44) von VB-RUB-18 zeigt fünf Stufen, von denen die erste mit einem Masseverlust von 4.2 % auf einen Verlust von Wasser, das physisorbiert in den Poren vorliegen kann, zurückzuführen ist. Weiterhin wird in dieser Stufe das Fragment-Ion der Masse $m/z = 31$ detektiert. Dies spricht für eine Freisetzung von Ethanol, das bedingt durch die Extraktion des Materials mit Ethanol in den Poren vorliegt. Ab ungefähr $200 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die thermische Zersetzung des Materials. Die thermische Stabilität ist im Vergleich zum von Cornelius *et al.*^[175] publizierten 1,4-Divinylbenzol-verbrücktem PMO, dessen Zersetzung ab $400 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt, wesentlich geringer. Grund für diese Beobachtung kann der geringere Vernetzungsgrad von VS-RUB-18 im Vergleich zum PMO sein. Die Zersetzung von

VB-RUB-18 umfasst drei exotherme Stufen, wobei in der ersten Zersetzungsstufe erneut das Fragment-Ion der Masse $m/z = 31$ detektiert wird.

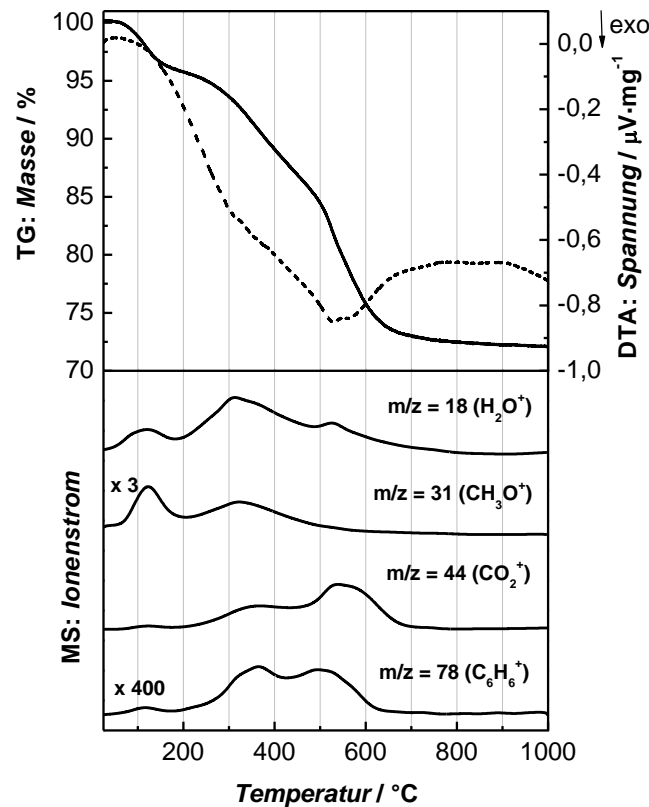


Abbildung 44: Thermische Analyse von VB-RUB-18 gekoppelt mit einer massenspektrometrischen Analyse der Emissionsgase.

Dies spricht für eine Abspaltung von nach der Kondensation verbliebenen Ethoxy-Gruppen, die auch IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Alle Stufen der Zersetzung werden begleitet durch Detektion der Molekül- bzw. Fragment-Ionen der Massen $m/z = 18$, $m/z = 44$ und $m/z = 78$, was einen erfolgreichen Einbau von Divinylbenzol-Einheiten indiziert. Insgesamt beträgt der Masseverlust während der Zersetzung bis ca. 730 °C 22,98 %. Die Restmasse liegt mit 72,78 % vermutlich als Siliciumdioxid vor. Der farblose Rückstand ist röntgenamorph. Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von VS-RUB-18.

Stufe	$T-T' / ^\circ\text{C}$	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–200	4.24	Wasser/Ethanol
2	200–440	8.77	Zersetzung
3	440–550	7.17	Zersetzung
4	550–730	7.04	Zersetzung

Auch durch die Elementanalyse wird der Einbau von organischen Säulen bestätigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16: Zusammenstellung der Ergebnisse der Elementanalyse von VS-RUB-18.

	gemessen	gemessen
C (%)	15.68	15.57
H (%)	2.48	2.67
N (%)	< 0.2	< 0.2

Der niedrige Stickstoffgehalt spricht für eine nahezu vollständige Extraktion des *n*-Hexylamins, das zum Aufweiten des Schichtabstands vor der Kondensation eingesetzt wurde.

Abbildung 45 zeigt die Wasserstoff-Aufnahmekapazität von VB-RUB-18. Diese beträgt 0.82 Gew.-% bei 77 K und 1 bar, nimmt hin zu 107 K rapide ab. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus von VB-RUB-18 und von B-Ilerit sind auch die Aufnahmekapazitäten der Materialien nahezu identisch.

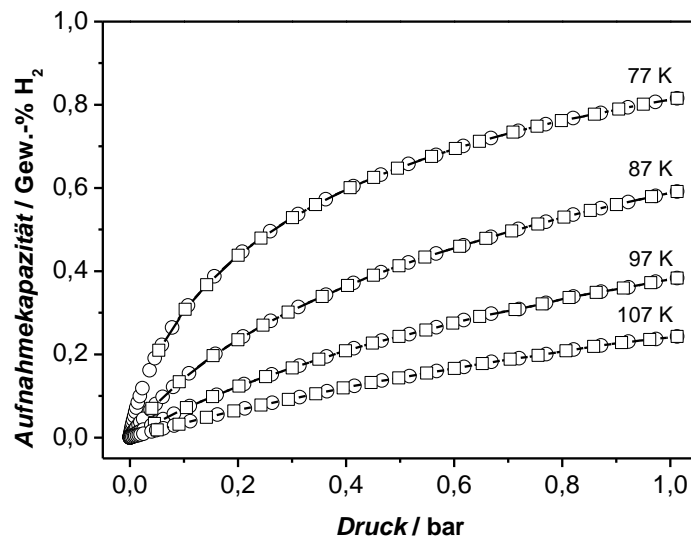


Abbildung 45: Volumetrische bestimmte Wasserstoff-Aufnahmekapazität von VB-RUB-18 bei 77 K, 87 K, 97 K und 107 K (○ Adsorption; □ Desorption).

Die aus den Messungen bei 77 K, 87 K und 97 K bestimmte isosterische Adsorptionseenthalpie (vergleiche Abbildung 46) beträgt bei einer Beladung von 0,05 Gew.-% $7,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und liegt damit wie auch die von B-Illerit und T-RUB-18 in der Größenordnung von MOFs mit offenen Metallzentren. Bis zu einer Beladung von 0,32 Gew.-% fällt sie nur leicht auf $6,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab.

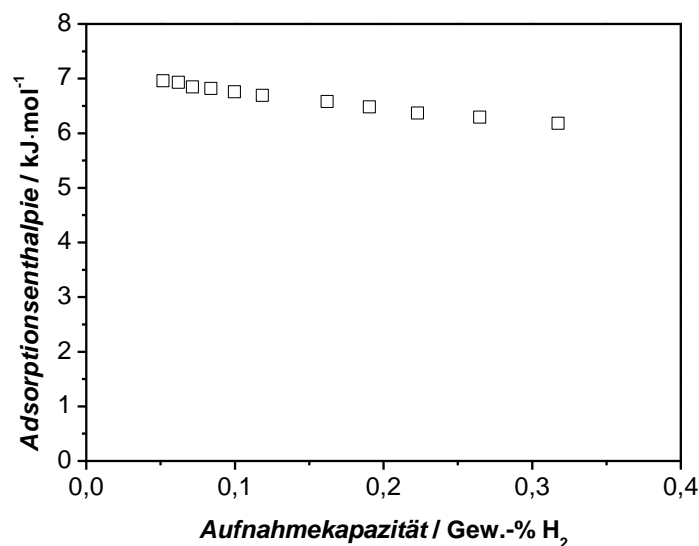
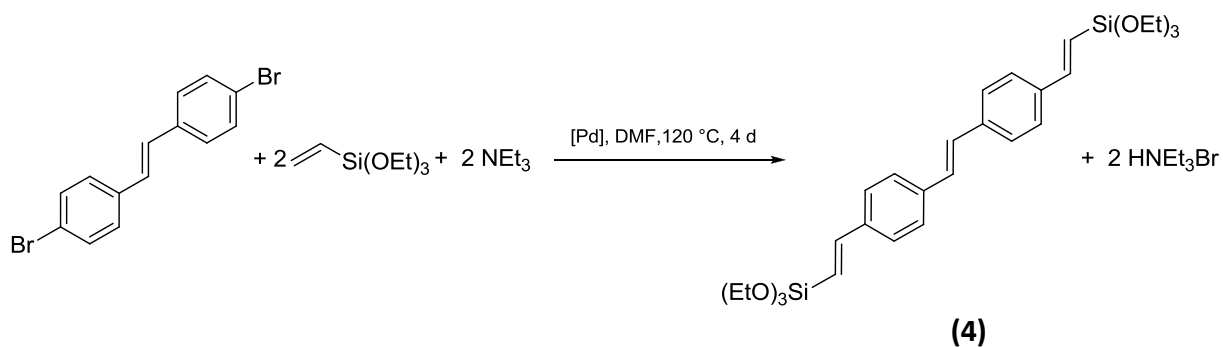


Abbildung 46: Isosterische Adsorptionseenthalpie von VB-RUB-18 aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K.

4.1.2.4 VS-RUB-18

SYNTHESE VON 4,4'-Bis((E)-2-(TRIETHOXSILYL)VINYL)STILBEN (BTEVS)

Durch eine Heck-Kupplung von 4,4'-Transdibromstilben mit Vinyltriethoxysilan in Gegenwart eines Palladiumkatalysators konnte die bissilylierte Vorläuferverbindung BTEVS **(4)** erfolgreich nach Cornelius *et al.*^[177] dargestellt werden, um sie in einer *Grafting*-Reaktion als Säule in H-RUB-18 einzubauen.



Die Ergebnisse der NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sowie der Elementanalyse sind in Kapitel 5.2.3.4 zu finden.

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON VS-RUB-18

Abbildung 47 zeigt ein repräsentatives Röntgenpulverdiffraktogramm des mit BTEVS **(4)** modifizierten Schichtsilicats RUB-18, das im Folgenden als VS-RUB-18 bezeichnet wird. Auch bei diesem Material nimmt die Kristallinität durch den Einbau der organischen Divinylstilben-Einheiten ab. Deutlich zu erkennen ist ein intensiver (001)-Reflex, der bei $2\theta = 3.50\text{ }^\circ$ liegt. Somit weist das Hybridmaterial einen Basalabstand $d_L (d_{001})$ von 2.52 nm auf.

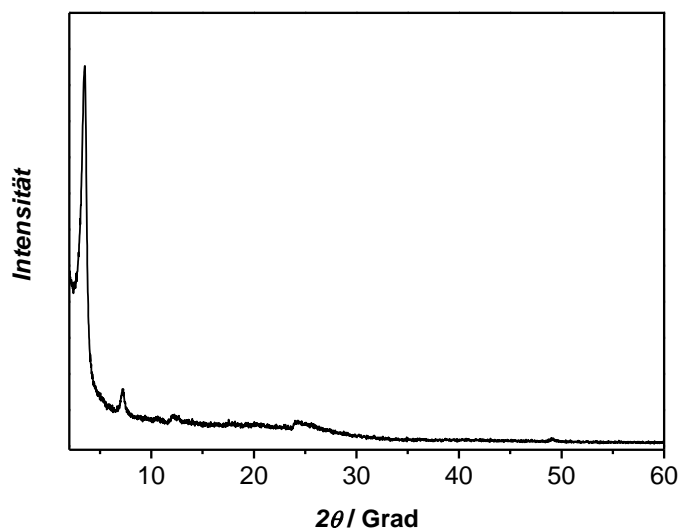


Abbildung 47: Röntgenpulverdiffraktogramm von VS-RUB-18.

Daraus ergibt sich zusammen mit der Schichtdicke einer Silicatschicht (hier 0.74 nm) eine Säulenhöhe von 1.78 nm. Ein Vergleich mit dem berechneten Abstand der Silicium-Atome der Vorläuferverbindung BTEVS (**4**) ($\text{Si-C}_{18}\text{H}_{14}\text{-Si}$) mit 1.82 nm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, was für einen nahezu senkrechten Einbau der organischen Säulen in RUB-18 spricht.

In Abbildung 48 ist die Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei 77 K von VS-RUB-18 dargestellt. Das Material weist eine Isotherme des Typs I auf. Aufgrund der Größe der eingebauten organischen Säule ist eine höhere spezifische Oberfläche als bei VB-RUB-18 und B-Ilerit zu erwarten. Mit einem Wert von $875 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestätigt sich diese Annahme, so dass VS-RUB-18 die größte Oberfläche aller bekannten organisch modifizierten Schichtsilicate aufweist. Das spezifische Mikroporenvolumen (bestimmt für Poren kleiner 2.0 nm bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.18$) beträgt $0.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

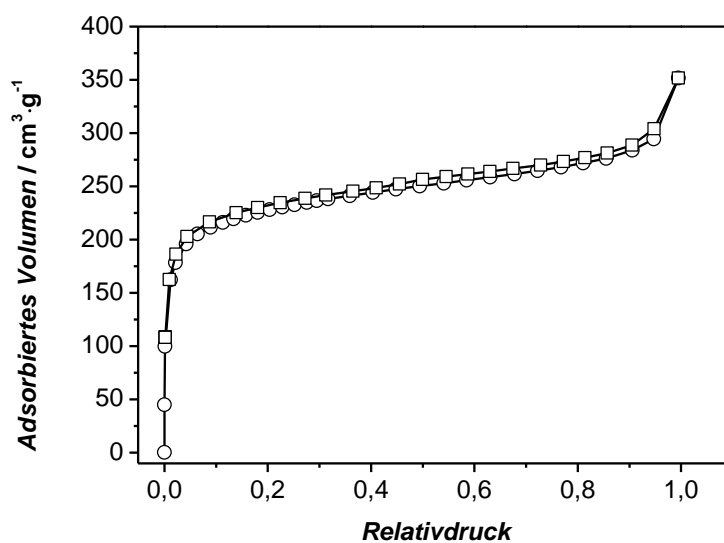


Abbildung 48: Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei 77 K von VS-RUB-18 (○ Adsorption; □ Desorption).

In Abbildung 49 sind die IR-Spektren von VS-RUB-18 und RUB-18 vergleichend dargestellt. Wie auch bei den vorhergehenden Hybridmaterialien haben die Silanol-Gruppen auf der internen Oberfläche von VS-RUB-18 reagiert, da die Bande bei 3180 cm⁻¹ nicht mehr auftritt.

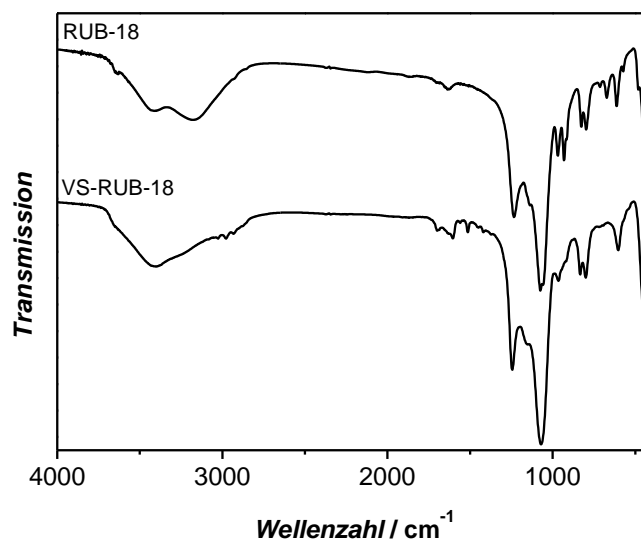


Abbildung 49: Vergleich der IR-Spektren von RUB-18 und von VS-RUB-18 (gemessen als KBr-Pressling).

Tabelle 17: Zusammenstellung und Zuordnung der beobachteten Banden im IR-Spektrum von VS-RUB-18.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung
3030	$\nu(\text{C-H})_{\text{vinyl}}$
2974	$\nu(\text{C-H})$
2933	$\nu(\text{C-H})$
1605	$\nu(\text{C=C})_{\text{vinyl}}$
1513	$\nu(\text{C=C})_{\text{aryl}}$
1419	$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$

In Kombination mit den wesentlich schwächer ausgeprägten Banden bei 968 cm^{-1} und 931 cm^{-1} spricht dies für einen erfolgreichen Einbau der Divinylstilben-Einheiten in das Schichtsilicat. Eine Reaktion der Silanol-Gruppen auf der externen Oberfläche mit BTEVS (**4**) kann ausgeschlossen werden, da die Bande 3428 cm^{-1} unverändert bleibt. Im Bereich der $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen sind im Spektrum des Hybridmaterials neue Banden hinzugekommen, die durch die organische Säule hervorgerufen werden. Die Banden bei 1605 cm^{-1} und 1513 cm^{-1} können den vinylischen bzw. aromatischen $\nu(\text{C=C})$ -Schwingungen zugeordnet werden. Eine Bande bei 1704 cm^{-1} kann nicht eindeutig einer Schwingung zugeordnet werden. Sie tritt weder im Spektrum von RUB 18 noch in dem von BTEVS (**4**) auf und liegt in einem Wellenzahlenbereich, in dem charakteristischerweise nur Banden von Carbonyl-Gruppen auftreten.

Abbildung 50 zeigt die thermische Analyse von VS-RUB-18, deren Ergebnisse in Tabelle 18 zusammengefasst sind. Das Thermogramm weist drei Stufen auf, wobei die thermische Zersetzung des Materials bei *ca.* $250 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt. Der Masseverlust von 12.86 % innerhalb der ersten Stufe korreliert mit der Detektion des Molekül-Ions der Masse $m/z = 18$ und somit mit einem Verlust von Wasser, das in den Poren von VS-RUB-18 vorliegt. Des Weiteren wird Ethanol freigesetzt, das durch die vorhergehende Extraktion in den Poren des Materials vorliegt. Die nächsten beiden Stufen können aufgrund der Detektion der Molekül- bzw. Fragment-Ionen der Massen $m/z = 44$ (Kohlendioxid) und $m/z = 78$ (C_6H_6^+) eindeutig der thermischen Zersetzung des Materials zugeordnet werden. Dementsprechend enthält VS-RUB-18 einen organischen Anteil von 33.31 %, was für den erfolgreichen Einbau von BTEVS steht. Ab *ca.* $200 \text{ }^\circ\text{C}$ wird erneut das Fragment-Ion der Masse $m/z = 31$ detektiert, welches durch die Abspaltung der verbleibenden Ethoxy-Gruppen bedingt wird.

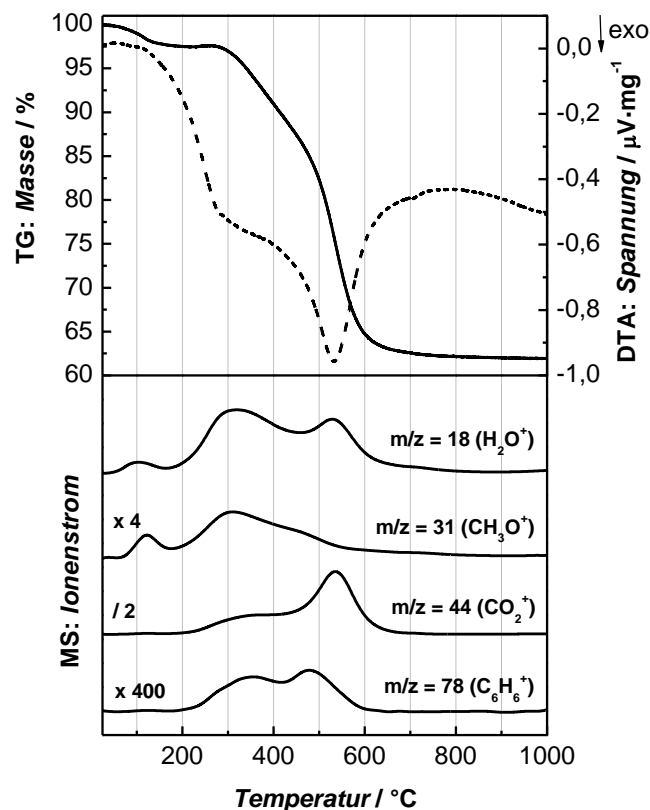


Abbildung 50: Thermische Analyse von VS-RUB-18 gekoppelt mit massenspektrometrischen Analyse der Emissionsgase.

Tabelle 18: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von VS-RUB-18.

Stufe	$T-T'$ / °C	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–256	12.86	Wasser/Ethanol
2	256–468	9.59	Zersetzung
3	468–721	23.72	Zersetzung

Auffällig ist, dass die Zersetzung zweistufig abläuft, wobei 9.59 % der Masse der organischen Einheiten in der ersten der beiden Stufen verloren wird und der weitaus größere Teil von 23.72 % in der zweiten. Beide Zersetzungsstufen verlaufen exotherm. Nach der vollständigen thermischen Zersetzung verbleibt eine Restmasse von 53.34 %, die dem Zersetzungsprodukt Siliciumdioxid zuzuordnen ist. Der farblose Rückstand ist röntgenamorph.

Auch durch die Elementanalyse wird der Einbau von organischen Säulen bestätigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Der niedrige Stickstoffgehalt spricht für eine

nahezu vollständige Extraktion des *n*-Hexylamins, das zum Aufweiten des Schichtabstands vor der Kondensation eingesetzt wurde.

Tabelle 19: Zusammenstellung der Ergebnisse der Elementanalyse von VS-RUB-18.

	gemessen	gemessen
C (%)	21.83	21.38
H (%)	2.92	2.65
N (%)	<0.2	<0.2

Die experimentell bestimmten Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K sind in Abbildung 51 dargestellt und sind nicht mit denen der anderen organisch modifizierten Schichtsilicate vergleichbar. Das Material weist eine Aufnahmekapazität von nur 0.25 Gew.-% bei 77 K und 1 bar auf sowie von 0.18 Gew.-% bei 97 K. Diese sehr niedrigen Werte überraschen im Vergleich zu denen von B-Ilerit, VB-RUB-18 und T-RUB-18 und liegen in der Größenordnung der Aufnahmekapazität der unmodifizierten Ausgangsverbindung H-RUB-18. Ausgehend vom ähnlichen Aufbau der Materialien sowie von vergleichbaren spezifischen Oberflächen sollten für VS-RUB-18 auch Speicherkapazitäten im Niederdruckbereich in der Größenordnung der anderen Verbindungen erhalten werden.

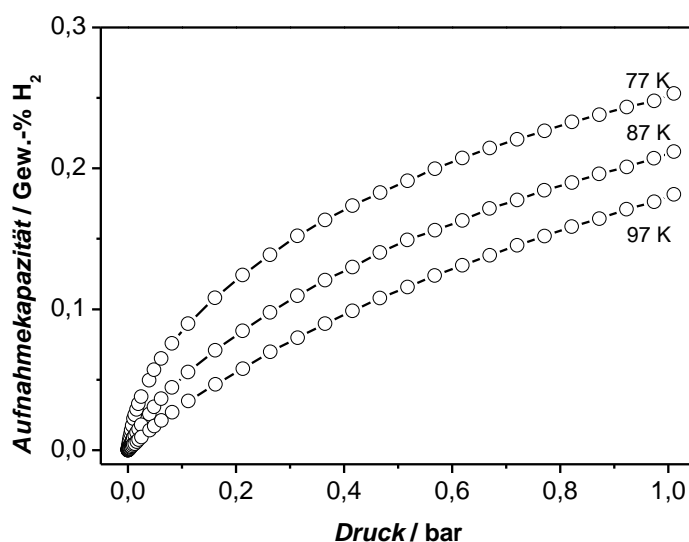


Abbildung 51: Volumetrische bestimmte Wasserstoff-Aufnahmekapazität von VS-RUB-18 bei 77 K, 87 K und 97 K (○ Adsorption).

Die isothermischen Adsorptionseenthalpie, dargestellt in Abbildung 52, nimmt von $5.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Beladung von 0.05 Gew.-% hin zu höheren Beladungen stark ab. Bei der Speicherung von 0.21 Gew.-% Wasserstoff beträgt sie nur noch $2.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese Beobachtungen lassen sich nur durch einen Zusammenbruch der Struktur und somit durch den Verlust der Porosität von VS-RUB-18 erklären. Weitergehende Studien haben gezeigt, dass das Material nach der Messung eine spezifische Oberfläche (berechnet aus der Stickstoff-Physisorptionsisotherme) von nur noch $65 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ aufweist. Die organisch modifizierten Schichtsilicate B-Ilerit, VB-RUB-18 und T-RUB-18 hingegen verzeichnen nach den Messungen keinen Verlust an spezifischer Oberfläche.

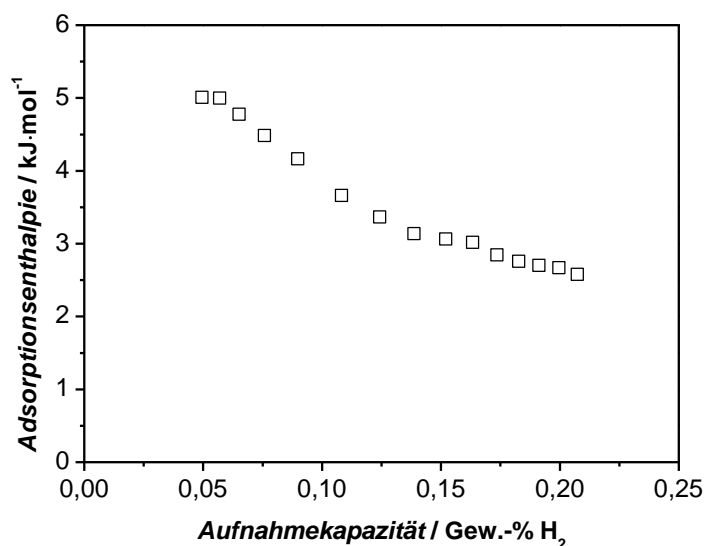


Abbildung 52: Isothermische Adsorptionseenthalpie von VS-RUB-18 aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K.

Diese Beobachtung könnte in den verschiedenen Höhen der eingebauten organischen Säulen begründet liegen, die im Falle von VS-RUB-18 mit 1.78 nm um *ca.* 0.7 nm höher ist als die der anderen drei Verbindungen und die vorliegende Instabilität verursachen könnte.

4.1.3 VERGLEICH DER ORGANISCH MODIFIZIERTEN SCHICHTSILICATE

Im folgenden Abschnitt sollen die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten organisch modifizierten Schichtsilicate vergleichend dargestellt werden. Tabelle 20 gibt einen ersten Überblick der wichtigsten Eigenschaften von aus der Literatur bekanntem B-Ilerit sowie von T-RUB-18, VB-RUB-18 und VS-RUB-18.

In allen Fällen konnte das protonenausgetauschte Schichtsilicat mit den entsprechenden bissilylierten Verbindungen erfolgreich umgesetzt werden, was durch Elementanalysen, thermische Analysen und IR-spektroskopische Untersuchungen belegt werden konnte. Bis auf T-RUB-18 weisen alle Materialien einen nahezu senkrechten Einbau der organischen Säulen auf. Der Basalabstand von dem mit Thiophen-Einheiten modifizierten Schichtsilicat deutet auf den Einbau zweier kondensierter, schräg stehender Moleküle als Säule hin. Dies könnte durch die Verwendung von *n*-Hexylamin hervorgerufen werden, das scheinbar während des Aufquellprozesses den Abstand der Silicatschichten stärker aufweitet als nötig.

Tabelle 20: Zusammenstellung der dargestellten Schichtsilicate sowie derer Eigenschaften.

	Basalabstand d_L / nm	spezifische Oberfläche ^[a] $/ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	organischer Anteil ^[b] / %	Wasserstoff- Aufnahme ^[c] / Gew.-%	isosterische Adsorptionsenthalpie ^[d] $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
B-Ilerit	1.83	771	17.49	0.72	6.6
T-RUB-18	1.83	593	12.21	0.71	7.3
VB-RUB-18	1.96	760	22.98	0.82	7.0
VS-RUB-18	2.52	875	33.31	0.25	5.0

[a] maximal erhaltene spezifische Oberfläche, bestimmt aus der Stickstoff-Isotherme bei 77 K im Relativdruckbereich $p/p_0 = 0.01 - 0.05$; [b] bestimmt aus der thermischen Analyse; [c] 77 K, 1 bar; [d] bestimmt aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K bei einer Beladung von 0.05 Gew.-%.

Die spezifischen Oberflächen der Hybridmaterialien liegen im Bereich von $590 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für T-RUB-18 bis $880 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für VS-RUB-18 und sind somit wesentlich höher als die des Edukts H-RUB-18 mit *ca.* $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Die trotz des ähnlichen Basalabstands niedrigere spezifische Oberfläche von T-RUB-18 im Vergleich zu B-Ilerit lässt auf den Einbau einer geringeren Anzahl an Säulen schließen. Dies spiegelt sich auch in den durch die thermischen Analysen

bestimmten organischen Anteilen der Materialien wider. Die Elementanalysen können hier zur Bestimmung des organischen Anteils nicht verwendet werden, da eine Unterscheidung zwischen Kohlenstoff aus frei in den Poren vorliegendem Ethanol oder aus organischer Säule nicht möglich ist. Neben den spezifischen Oberflächen konnten auch die Wasserstoff-Aufnahmekapazitäten der Materialien durch den Einbau der organischen Säulen erhöht werden; VS-RUB-18 erwies sich allerdings als zu instabil, so dass an diesem Material in intaktem Zustand keine Messungen durchgeführt werden konnten. Die sehr ähnlichen Speicherkapazitäten von B-Ilerit, VB-RUB-18 und T-RUB-18 im Niederdruckbereich bei 77 K sowie sehr ähnliche Adsorptionseenthalpien bei einer Beladung von 0.05 Gew.-% lassen auf einen sehr geringen Einfluss der Natur der Säule auf das Sorptionsverhalten im Niederdruckbereich schließen. Vielmehr ist anzunehmen, dass wie auch bei den metallorganischen Gerüstverbindungen, deren Einfluss erst bei höheren Drücken deutlich sichtbar wird. Auch eine Abhängigkeit der Mengen des adsorbierten Wasserstoffs von den spezifischen Oberflächen bzw. von den spezifischen Porenvolumina der Materialien ist in diesem Druckbereich nicht erkennbar.

Insgesamt weist keines der dargestellten Schichtsilicate herausragende Eigenschaften auf, die diese Materialien für einen Einsatz als Wasserstoffspeicher qualifizieren. Die sehr hohen isosterischen Adsorptionseenthalpien hingegen, die wahrscheinlich durch die silicatischen Anteile der Verbindungen bedingt werden und für die Wasserstoffspeicherung unabdingbar sind, legen weitere Studien an mikroporösen Silica-Materialien nahe.

4.2 MOFs

Im Zuge der vorliegenden Arbeit konnte die Synthese von drei nicht-linearen Tetracarbonsäuren, die Kohlenstoff, Silicium oder Germanium als Zentralatom enthalten, entwickelt werden.

Ihr Aufbau ist in Abbildung 53 dargestellt.

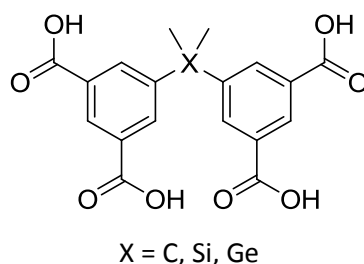


Abbildung 53: Neu dargestellte nicht-lineare Tetracarbonsäuren, die Kohlenstoff, Silicium oder Germanium als sp^3 -hybridisiertes Zentralatom enthalten.

Durch Solvothermalsynthesen ist es gelungen, diese als organische Linker mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat zu neuen metallorganischen Gerüstverbindungen umzusetzen, die zugängliche Porosität aufweisen und im folgenden Kapitel vorgestellt werden sollen. Während UHM-2 (UHM = *University Hamburg Materials*) aus dem auf Kohlenstoff basierenden Linker aufgebaut ist, wurde für die Synthese von UHM-3 bzw. UHM-301 die siliciumhaltige Tetracarbonsäure verwendet. UHM-4 wurde durch die Reaktion des Kupfersalzes mit der auf Germanium basierenden Verbindung dargestellt.

4.2.1 UHM-2

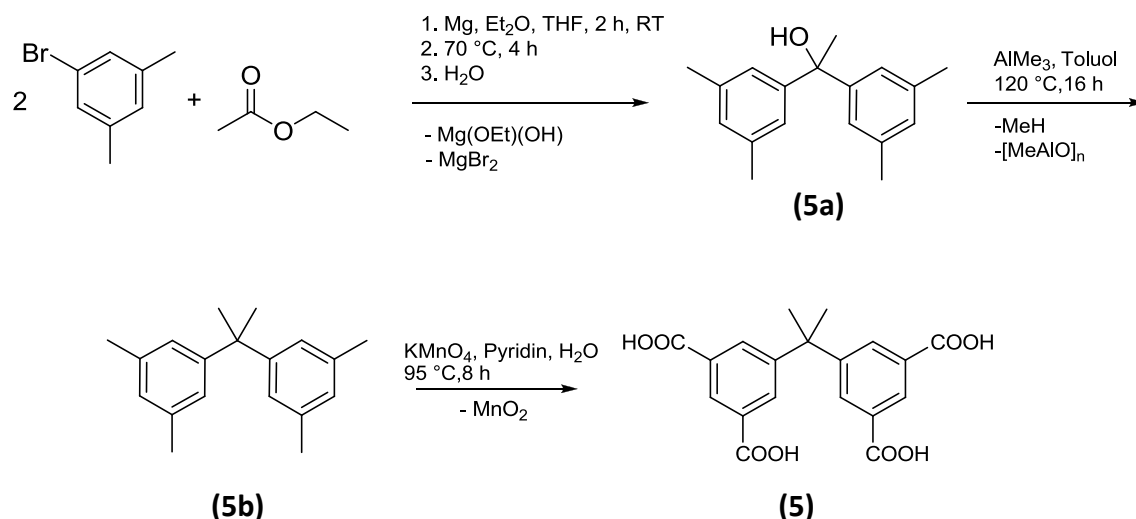
Die neue metallorganische Gerüstverbindung UHM-2 wird im folgenden Abschnitt ausführlich behandelt werden, wobei zu Beginn die Synthese des Linkers 5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure (**5**) vorgestellt werden soll. Neben der standardmäßigen Charakterisierung^[n] durch Röntgenpulverdiffraktometrie und durch thermische Analyse des resultierenden mikroporösen Hybridmaterials wird dabei das Augenmerk auch auf der Aktivierung für die Gasspeicherung (insbesondere für die Wasserstoffspeicherung) liegen. Da nahezu alle in dieser Arbeit dargestellten MOF-Materialien isoretikulär sind, wird nur in diesem Kapitel am Beispiel von UHM-2 das Aufbauprinzip sowie die Porengeometrie der Hybridmaterialien diskutiert.

SYNTHESE DES LINKERS 5,5'-(PROPAN-2,2-DIYL)DIISOPHTHALSÄURE

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte erfolgreich eine Syntheseroute für den neuen Linker 5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure (**5**) entwickelt werden. Dafür wird zunächst 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl)ethanol (**5a**) über eine Grignard-Reaktion von 3,5-Dimethylbrombenzol mit Ethylacetat dargestellt. In einem zweiten Schritt, dessen mechanistischer Ablauf^[162,163] noch nicht sicher geklärt ist, wird 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl)ethanol mit einem Überschuss an Trimethylaluminium umgesetzt, wobei 5,5'-(Propan-2,2-diyl)bis(1,3-dimethylbenzol) (**5b**) entsteht. Es ist davon auszugehen, dass zunächst das entsprechende Dimethylaluminiumalkoxid *in-situ* gebildet wird, dessen anschließende Zersetzung ursprünglich durch den Überschuss an Trimethylaluminium und dann durch gebildetes Methylaluminoxan (MAO^[o]) bei hohen Temperaturen katalysiert wird.

^[n] Die Durchführung einer Elementanalyse um die Zusammensetzung von UHM-2 zu bestimmen, macht an dieser Stelle keinen Sinn, da in den *as-synthesized* Materialien die Menge an frei in den Poren vorliegendem Lösungsmittel erheblich von Probe zu Probe variiert.

^[o] Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit für MAO die generelle Formel $[\text{MeAlO}]_n$ verwendet, da die genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist.



Im letzten Schritt erfolgt die selektive Oxidation der aromatischen Methylgruppen von 5,5'-(Propan-2,2-diyl)bis(1,3-dimethylbenzol) durch Kaliumpermanganat, wobei der Linker 5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure **(5)** gebildet wird. NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen sowie thermische Analyse und Elementanalyse belegen das Vorliegen der Verbindung. Weiterhin konnten von **(5b)** Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die Ergebnisse sämtlicher Untersuchungen des Linkers sind Kapitel 5.3.1.1 zu finden.

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-2

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die gängige Syntheseroute für MOFs – die solvothermale Umsetzung eines geeigneten Linkers mit einem Metallsalz in Anwesenheit eines Lösungsmittels, das gleichzeitig auch als Strukturdirektor fungiert – gewählt. Um die für die Wasserstoffspeicherung günstigen offenen Metallzentren zu erhalten, wurde als Metallsalz standardmäßig Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat verwendet, das häufig zur Bildung der sogenannten Kupfer-Schaukelrad-Einheiten führt.

Im folgenden Abschnitt soll nun die auf diesem Wege mit DMSO als Lösungsmittel und Strukturdirektor dargestellte, neue metallorganische Gerüstverbindung UHM-2 sowie deren Aktivierung für die Gasspeicherung ausführlich behandelt werden.

Da keine Einkristalle von UHM-2 erhalten werden konnten, wurde die Struktur des Materials durch einen Abgleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms mit einem simulierten erhalten. Dazu wurde unter Annahme der gleichen Struktur wie PCN-12 (CCDC Nr. 662918) die Struktur von UHM-2 mit Hilfe einer Art von „Homologie-Modelling“, wie von Loiseau *et al.*^[164] bereits beschrieben wurde, bestimmt.

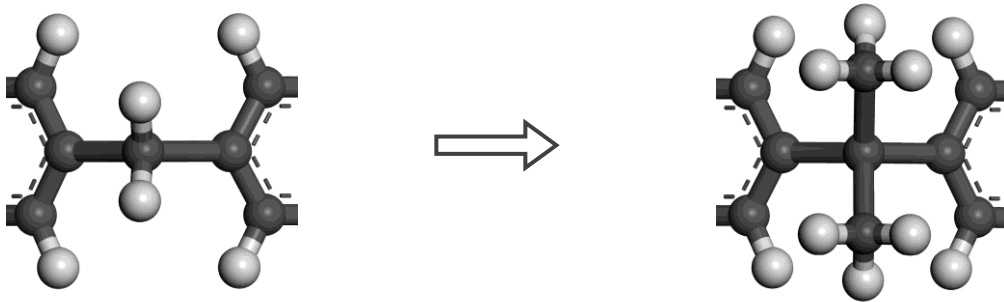


Abbildung 54: Beim „Homologie-Modelling“ der Struktur von UHM-2 wurden die Methylen-Einheiten von PCN-12 durch die entsprechenden Propylen-Einheiten ersetzt.

Dafür wurden zunächst die Methylen-Einheiten von PCN-12 um die entsprechenden Methylgruppen (Abbildung 54) erweitert.

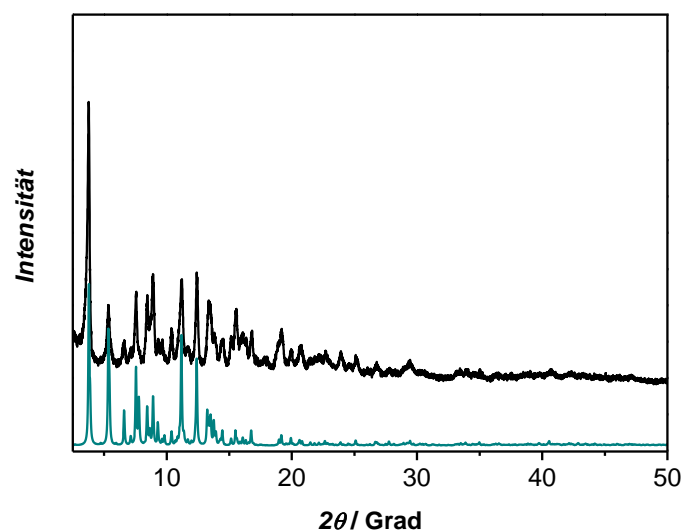


Abbildung 55: Vergleich eines simulierten (grün) Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-2 mit einem experimentellen (schwarz). Die gute Übereinstimmung belegt eine tetragonale Struktur der Raumgruppe $P4/mmm$.

Nach der sich anschließenden Geometrieoptimierung wurde eine tetragonale Struktur der Raumgruppe $P4/mmm$ mit $a = b = 33.0748 \text{ \AA}$, $c = 22.6974 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ sowie $V = 24830 \text{ \AA}^3$ erhalten, für die anschließend ein Röntgenpulverdiffraktogramm simuliert wurde. Abbildung 55 zeigt den Vergleich des experimentell bestimmten Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-2 mit dem simulierten. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen, die das Vorliegen der tetragonalen Struktur belegt.

In Abbildung 56 wird das Aufbau-Prinzip von UHM-2 schematisch dargestellt. Kupfer-Schaukelrad-Einheiten, die auf den zwölf Ecken eines Kuboktaeders sitzen, werden über die Kanten über 24 Isophthalat-Einheiten verknüpft. Ein dreidimensionales Netzwerk entsteht nun durch die Verknüpfung eines Kuboktaeders über den viereckigen Flächen mit sechs weiteren jeweils durch vier Linker-Einheiten.

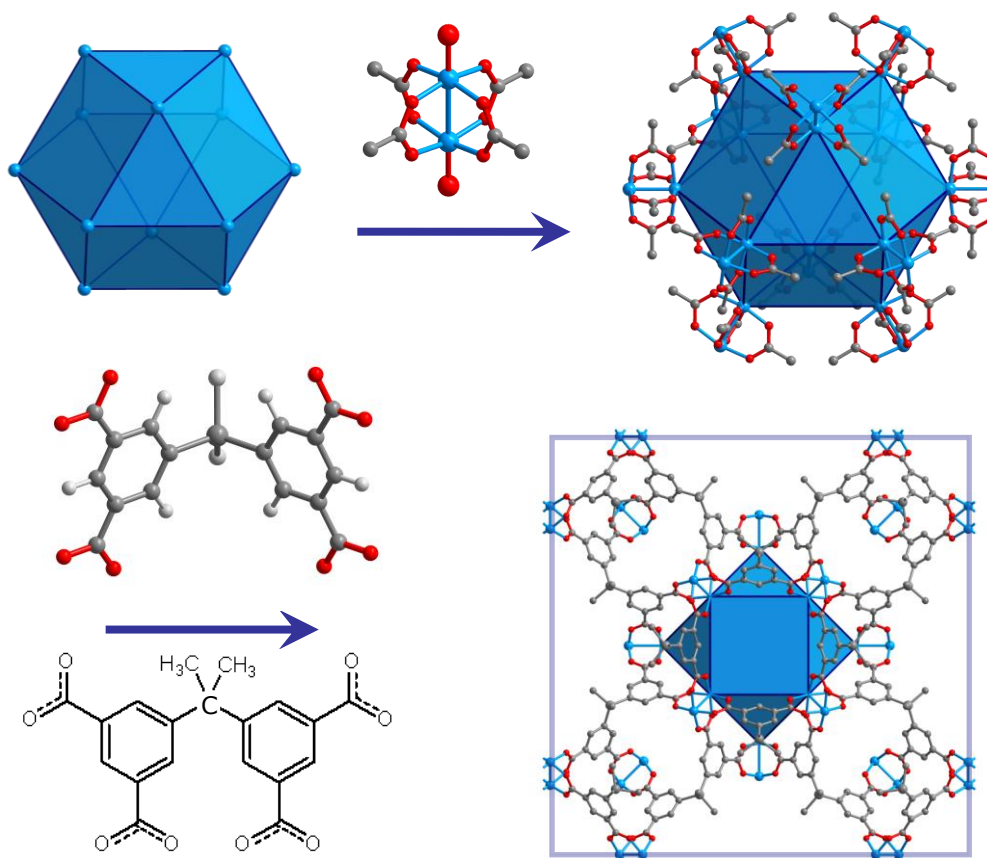


Abbildung 56: Aufbauprinzip von UHM-2; zwölf Kupfer-Schaukelrad-Einheiten auf den Ecken eines Kuboktaeders werden von 24 Isophthalat-Einheiten verknüpft. Unten rechts: Darstellung der Elementarzelle mit Blick entlang der c -Achse.

In dieser Anordnung liegen die Kupfer-Schaukelrad-Einheiten und somit auch die durch Aktivierung erzeugten koordinativ ungesättigten Metallzentren quasi in der kubisch-

dichtesten Packung vor, was unter anderem die hohe Wasserstoff-Aufnahmekapazität von UHM-2 bedingt. Auch die Zugänglichkeit der koordinativ ungesättigten Metallzentren für Wasserstoff ist durch ihre Lage gegeben, da sie in die Pore zeigen.

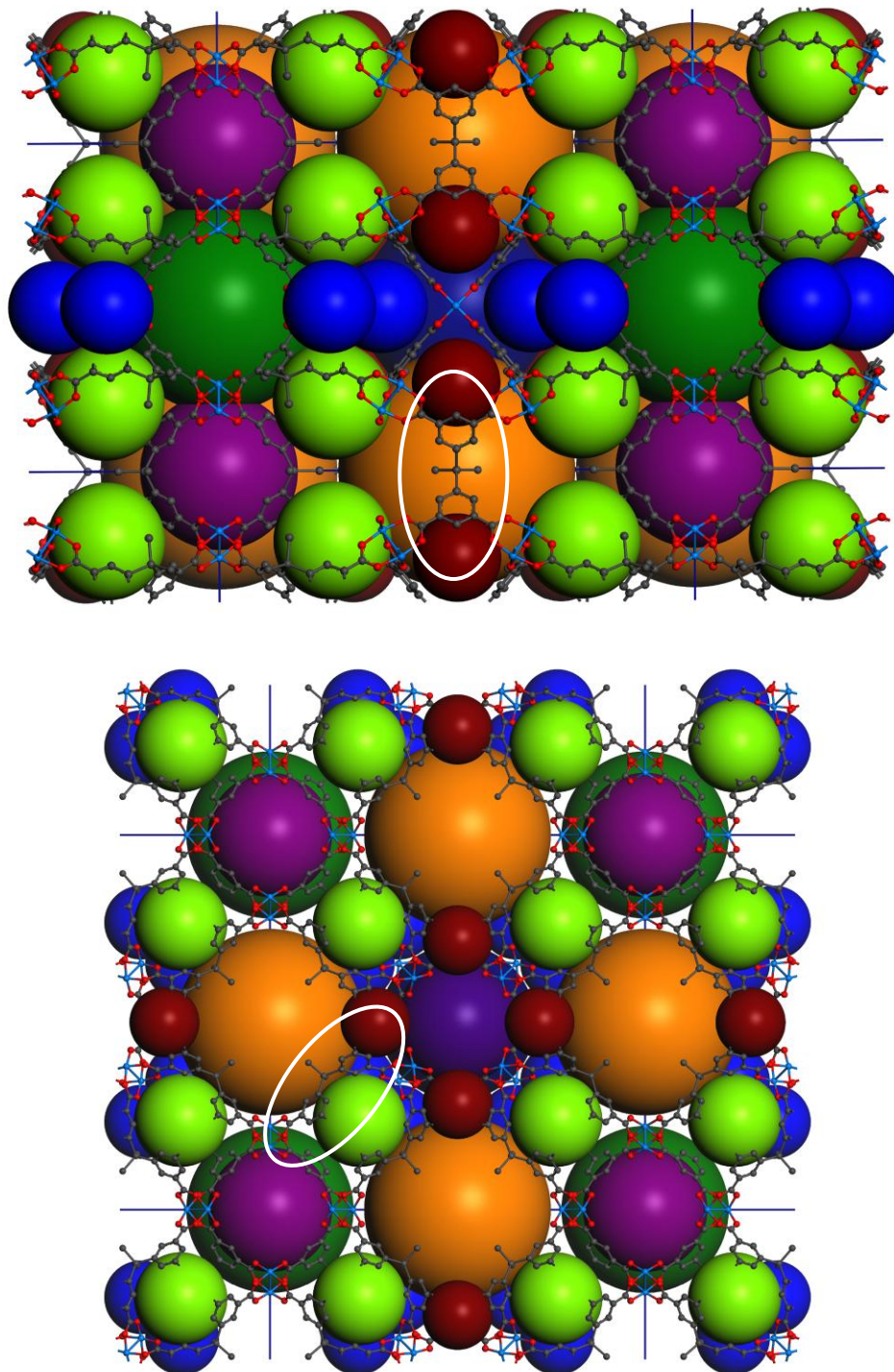


Abbildung 57: Darstellung der vier verschiedenen Porentypen sowie der dazugehörigen Taschen von UHM-2. Oben: Blick entlang der a -Achse; unten: Blick entlang der c -Achse. Beispiele der verschiedenen Konformere des Linkers (**5**) sind weiß markiert. Oben C_{2v} -Symmetrie; unten: C_s -Symmetrie.

Günstig für die Wasserstoffspeicherung ist weiterhin die Vielzahl an Poren und Taschen im Bereich von 8–13 Å, die UHM-2 aufweist. Abbildung 57 zeigt die vier verschiedenen Porentypen von UHM-2 (dargestellt in lila, blau, orange und grün) sowie die dazugehörigen Taschen (dargestellt in rot, hellgrün und hellblau) mit Blick entlang der *a*- bzw. der *c*-Achse.

Durch die relativ geringe Größe der Poren liegen durch die Überlappung mehrerer Potentiale relativ hohe Solid-Fluid-Wechselwirkungen zwischen Porenwand und Wasserstoff vor, die ihren Beitrag zur hohen Aufnahmekapazität des Materials liefern.

Ermöglicht wird der Aufbau der Struktur von UHM-2 durch die Fähigkeit des nicht-linearen Linkers 5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure (**5**), verschiedene Konformationen einzunehmen, die sich vor allem unterscheiden in der Stellung der Ebenen zueinander, die die beiden Phenyl-Ringe aufspannen.

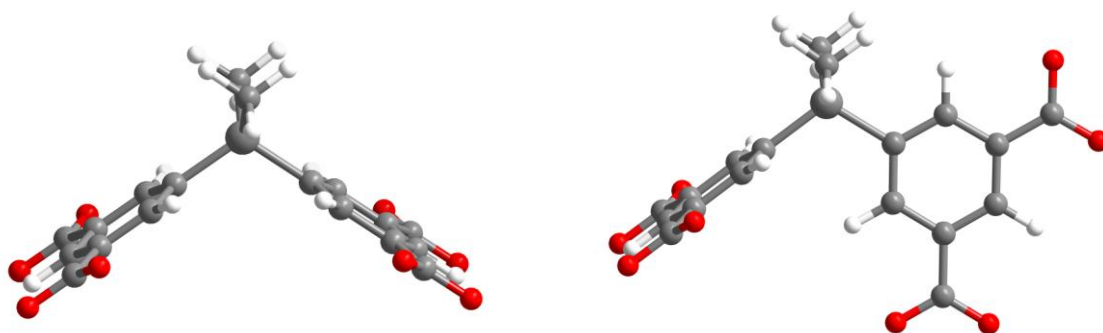


Abbildung 58: Darstellung der beiden Konformere von 5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure (**5**), die in UHM-2 vorliegen. Links: C_{2v} -Symmetrie mit einem Diederwinkel von 0° ; rechts: C_s -Symmetrie mit einem Diederwinkel von 90° .

In UHM-2 liegen zwei Konformere der Linkers vor, die in Abbildung 58 gezeigt werden. Entlang der *c*-Achse weisen die Linker C_{2v} -Symmetrie mit einem Diederwinkel von 0° auf, wohingegen entlang der *a*- und *b*-Achse die Isophthalat-Einheiten in C_s -Symmetrie mit einem Diederwinkel von 90° vorliegen.

Interessanterweise wird UHM-2 im Gegensatz zu UHM-3 und UHM-4 mit DMSO als Lösungsmittel bei höherer Temperatur ($T = 120^\circ\text{C}$) dargestellt. Eine Synthese analog zu der von UHM-3 und UHM-4 (Lösungsmittel DMA, $T = 95^\circ\text{C}$) führt zu einer wesentlich schlechteren Ordnung der Verbindung. Der Vergleich der beiden Pulverdiffraktogramme, dargestellt in Abbildung 59, zeigt, dass nur DMSO in diesem Fall die gewünschten strukturdirigierenden Eigenschaften aufweist. Mit DMA scheint zwar die gleiche Struktur erhalten zu werden; diese ist aber wesentlich schlechter geordnet.

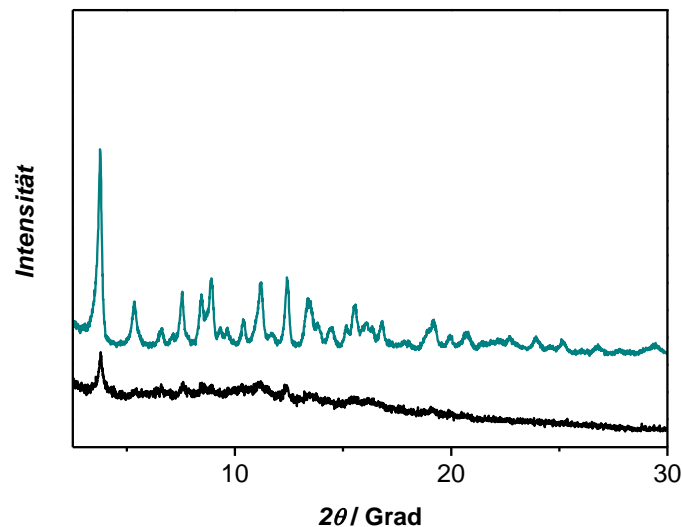


Abbildung 59: Vergleich eines Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-2 (grün) mit dem des Materials, das mit DMA als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 95 °C dargestellt wurde (schwarz).

Diese Ergebnisse stehen allerdings im Widerspruch zu den Beobachtungen von Wang *et al.*^[102], die bei einer Umsetzung von 5,5'-Methylendiisophthalsäure und Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in Gegenwart von DMSO bei 120 °C PCN-12' erhalten. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ und ist somit nicht isoretikulär zu PCN-12. Wang *et al.* postulieren, dass durch die höhere Synthese-Temperatur die Umwandlung aller Linker in C_{2v} -Symmetrie erfolgt und deshalb Polymorphie auftritt. Im Fall von UHM-2 kann diese Beobachtung interessanterweise nicht gemacht werden. Bei einer Synthesetemperatur von 120 °C liegen die Linker-Einheiten sowohl in C_{2v} - als auch in C_s -Symmetrie vor und bedingen somit den Aufbau einer zu PCN-12 isoretikulären Struktur.

Die thermische Analyse des Hybridmaterials ist in Abbildung 60 dargestellt. Das Thermogramm weist vier Stufen auf, wobei mit der Detektion der Molekül- bzw. Fragment-Ionen der Massen $m/z = 78$ ($C_2H_6SO^+$) und $m/z = 63$ (CH_3SO^+) die Abgabe von frei in den Poren vorliegendem und von koordiniertem DMSO (weit über dem Siedepunkt des Lösungsmittels; 189 °C) in der ersten Stufe belegt wird. Ab *ca.* 266 °C beginnt die thermische Zersetzung von UHM-2 (Zersetzungsprodukte Wasser ($m/z = 18$) und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$)), die allerdings mit der Abgabe von DMSO überlappt. Somit erweist sich das Hybridmaterial als instabiler als der Linker **(5)**, dessen Zersetzung ab Temperaturen um 356 °C einsetzt (vergleiche Abbildung 175). In der zweiten Stufe werden in einer stark exothermen Reaktion (vgl. DTA-Kurve) *ca.* 42.83 % der Masse verloren. Die Zersetzung wird

auch in der relativ kleinen dritten Stufe von 313 °C bis 337 °C begleitet von der Abgabe von DMSO. Nur in der letzten Zersetzungsstufe werden allein die Massen der Molekül-Ionen der Zersetzungsprodukte Wasser und Kohlenstoffdioxid detektiert.

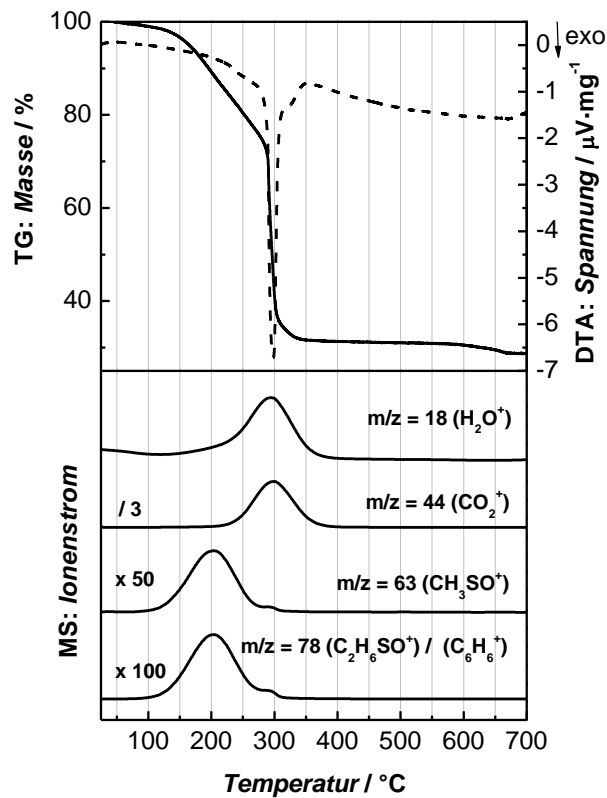


Abbildung 60: Thermische Analyse von *as-synthesized* UHM-2 gekoppelt mit einer massenspektrometrischen Analyse der Emissionsgase.

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse von UHM-2 zusammengefasst.

Tabelle 21: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von UHM-2.

Stufe	$T-T'$ / °C	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–266	22.47	DMSO
2	266–313	42.83	DMSO/Zersetzung
3	313–337	2.65	DMSO/Zersetzung
4	337–678	3.30	Zersetzung

Die nach der thermischen Analyse verbleibende Restmasse von 28.75 % liegt als schwarzes kristallines Pulver vor. Eine Analyse des Röntgenpulverdiffraktogramms (Abbildung 61)

bestätigt das Vorliegen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit, wie von Langford *et al.*^[165] publiziert.

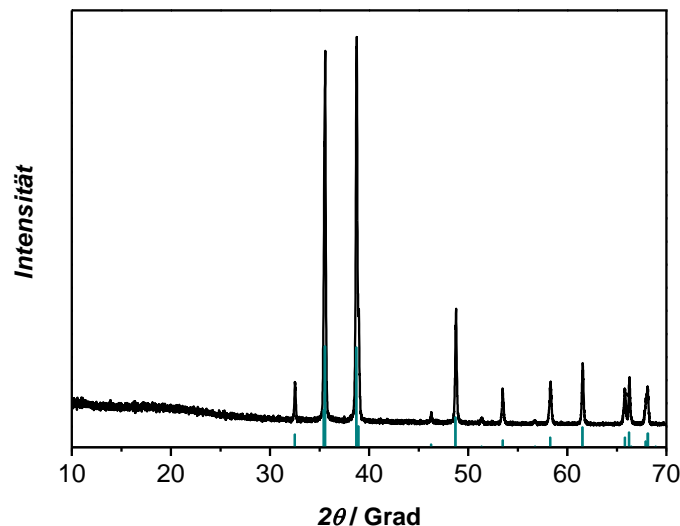


Abbildung 61: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der thermische Analyse von UHM-2 (schwarz) sowie im Vergleich Reflexlagen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit (grün).

STUDIEN ZUR AKTIVIERUNG

Um das Lösungsmittel DMSO aus dem Netzwerk zu entfernen und somit zugängliche Porosität für die Gasspeicherung zu schaffen, muss UHM-2 aktiviert werden.

Generell gibt es drei verschiedene Methoden, um das während der Synthese verwendete freie sowie das eventuell am Metallcluster koordinierte Lösungsmittel aus den Poren zu entfernen: (1) thermische Aktivierung, (2) Lösungsmittelaustausch und anschließende Aktivierung bei moderaten Temperaturen und (3) Behandlung mit überkritischem Kohlenstoffdioxid. In der Praxis treten allerdings genau an diesem Punkt oftmals Probleme auf, da der Aufbau vieler Materialien häufig nur eine unvollständige Entfernung des Lösungsmittels ohne Strukturverlust zulässt und somit die Zugänglichkeit der Porosität eingeschränkt ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb Studien zur Aktivierung von UHM-2 durchgeführt. Dabei sind sowohl thermische Aktivierung und Lösungsmittelaustausch bedacht worden. Die Aktivierung mit überkritischem Kohlenstoffdioxid wurde nicht durchgeführt, da es ähnliche Eigenschaften aufweist wie *n*-Hexan und deshalb für die direkte Extraktion von DMSO nicht

geeignet ist. Eine Extraktion mit überkritischem Kohlenstoffdioxid kann nur nach einem erfolgreichen Lösungsmittelaustausch von DMSO durch ein mit *n*-Hexan mischbares Lösungsmittel durchgeführt werden.

Die Ergebnisse der Studien zur thermischen Aktivierung und zum Lösungsmittelaustausch von UHM-2 werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Abbildung 62 zeigt die Farbänderung des *as-synthesized* UHM-2-Materials hin zum aktivierten Material, die – egal welche Aktivierungsmethode verwendet wird – zu beobachten ist.



Abbildung 62: *As-synthesized* UHM-2 (türkis, links) und die aktivierte Form des Materials (violett, rechts).

Sie wird hervorgerufen durch Entfernung des koordinierten Lösungsmittels und ist reversibel, wenn erneut Lösungsmittel – dies muss nicht das während der Synthese verwendete Lösungsmittel sein – koordiniert wird. Eine Zugabe von nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan ruft keine Farbänderung hervor.

Diese Beobachtung wurde für alle in dieser Arbeit beschriebenen metallorganischen Gerüstverbindungen gemacht und ist ähnlich beschrieben worden von Schlichte *et al.*^[166] für die metallorganische Gerüstverbindung Cu-BTC, die als SBU ebenfalls die Kupfer-Schaukelrad-Einheit aufweist.

Eine weitere interessante Beobachtung konnte an Materialien gemacht werden, deren Struktur während der Aktivierungsprozedur zerstört wurde. Je nach Lösungsmittel- bzw. Wassergehalt konnte wiederum zwischen violetter oder türkiser Farbe unterschieden werden; allerdings wiesen alle Proben einen merkbaren Graustich auf.

THERMISCHE BEHANDLUNG IM VAKUUM

Wie die thermische Analyse (Abbildung 60) von UHM-2 zeigt, ist es nicht möglich, das Material allein durch thermische Behandlung unter Normaldruck vollständig zu aktivieren, da die Abgabe von koordiniertem DMSO leicht mit der thermischen Zersetzung überlappt. Deshalb wurden alle Aktivierungsstudien im Vakuum bei $1 \cdot 10^{-5}$ bar durchgeführt. Ausgehend von der hohen Siedetemperatur von DMSO, die bei $189 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, wurden zunächst Aktivierungstemperaturen von $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$ und $190 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. An den aktivierten Proben wurden anschließend Untersuchungen bezüglich deren Kristallinität, deren Lösungsmittelgehalt und deren Porosität durchgeführt.

Um einen Strukturverlust durch die Aktivierungsprozedur auszuschließen, wurden die Proben nach der thermischen Behandlung röntgenographisch untersucht. Die zugehörigen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 63 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist ein nur geringer Strukturverlust durch das Aktivieren der Probe im Vakuum bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$, der generell bei der Aktivierung von Systemen (wie z.B. PCN-12) auftritt. Die Intensitäten des (001)- und des (111)-Reflexes erhöhen sich durch den Lösungsmittelverlust signifikant. Da die Proben allerdings nicht unter Schutzgasatmosphäre präpariert und gemessen wurden, ist nicht auszuschließen, dass das Röntgenpulverdiffraktogramm nicht den gänzlich aktivierten Zustand widerspiegelt.

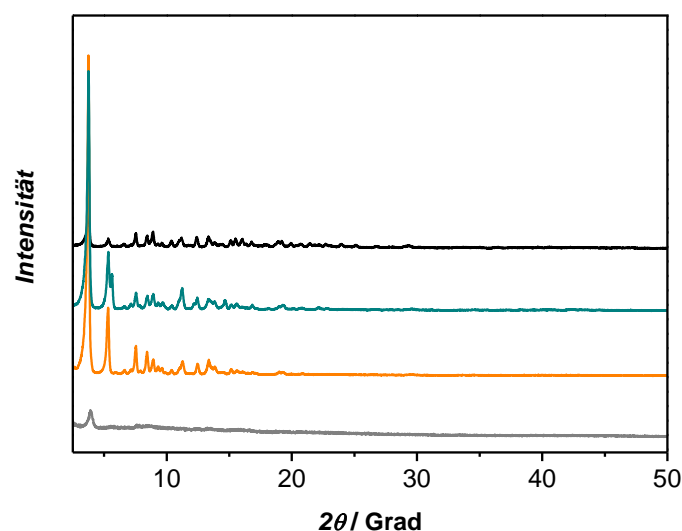


Abbildung 63: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme des *as-synthesized* Materials (schwarz) und der bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (grün), bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (orange) und bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (grau) im Vakuum aktivierten Proben von UHM-2.

Vielmehr ist anzunehmen, dass Wasser aus der Luftatmosphäre schon an einigen Schaufelrad-Einheiten koordiniert. Abhilfe würde hier temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie schaffen. Die Aktivierung von UHM-2 bei einer Temperatur von 190 °C führt zu einem Strukturverlust, der sich auch in der niedrigen spezifischen Oberfläche des Materials (Tabelle 22) widerspiegelt.

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der aktivierten Materialien zeigen den Verlauf einer Typ-I-Isotherme mit nahezu horizontalem Plateau, der typisch für mikroporöse Materialien ist. Während das bei 150 °C aktivierte Material eine spezifische Oberfläche von 1298 m²·g⁻¹ aufweist ist eine Steigerung der Porosität um ca. 13 % hin zu einer spezifischen Oberfläche von 1463 m²·g⁻¹ durch eine Aktivierung bei höherer Temperatur ($T = 170$ °C) erkennbar. Dies wird durch die Entfernung größerer Mengen an DMSO bei höheren Temperaturen bedingt. Wird eine Temperatur von 190 °C gewählt, weist die Verbindung aufgrund des im Pulverdiffraktogramm ersichtlichen Strukturverlusts die niedrigste spezifische Oberfläche mit 810 m²·g⁻¹ auf. Die spezifischen Oberflächen der Materialien sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Zusammenstellung der spezifischen Oberflächen von bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ bar) aktivierten Proben von UHM-2.

Aktivierungstemperatur / °C ($p: 1 \cdot 10^{-5}$ bar)	spezifische Oberfläche / m ² ·g ⁻¹
150	1298
170	1463
190	810

Zur Überprüfung des Lösungsmittelgehalts nach der Aktivierung wurden thermische Analysen gekoppelt mit massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen an den Proben, die bei 150 °C und bei 170 °C aktiviert wurden, durchgeführt (Abbildung 64). Es ist zu erkennen, dass bei beiden Aktivierungstemperaturen noch Lösungsmittel in den jeweiligen Proben enthalten ist, da die Massen der Molekül- bzw. Fragment-Ionen $m/z = 78$ (C₂H₆SO⁺) und $m/z = 63$ (CH₃SO⁺) detektiert werden. Die aktivierten Proben weisen jeweils zwei Maxima im Signal der beiden Ionen im Ionenstrom auf, von denen die ersten bei Temperaturen um

225 °C–245 °C kurz vor der Zersetzung (ab *ca.* 266 °C) und die zweiten bei Temperaturen um 280 °C–295 °C nach der Zersetzung auftreten.

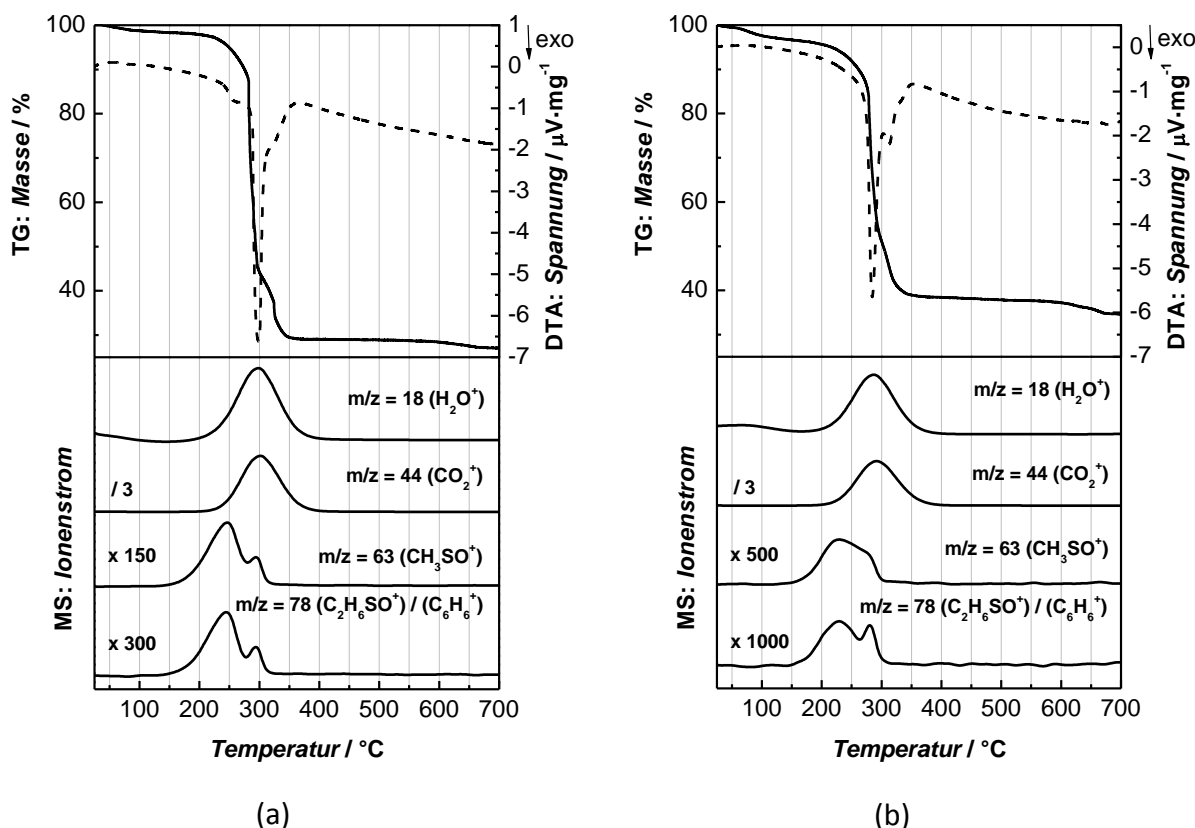


Abbildung 64: Thermogravimetrische Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen von im Vakuum bei 150 °C (a) und bei 170 °C (b) aktivierten Proben von UHM-2.

Auch in der Probe, die bei 170 °C im Vakuum aktiviert wurde, ist also noch Lösungsmittel an den Metallzentren koordiniert. Aufgrund dieser Ergebnisse kann das Vorliegen von zwei, durch Kombination mit den Ergebnissen der thermischen Analyse des *as-synthesized* Materials das Vorliegen von drei verschiedenen DMSO-Spezies in UHM-2 vermutet werden. In Abbildung 65 sind die Signale des Fragment-Ions der Masse $m/z = 63$ der unterschiedlich aktivierten Materialien vergleichend dargestellt. Beim *as-synthesized* Material liegt das Maximum des Signals des Fragment-Ions der Masse $m/z = 63$ bei Temperaturen um den Siedepunkt (189 °C) des Lösungsmittels, was für frei in den Poren vorliegendes DMSO spricht. Eine weitere Auflösung des Signals bei diesen Temperaturen ist aufgrund der großen Menge an abgegebenen DMSO leider nicht möglich, bei Temperaturen um 290 °C ist allerdings eine Schulter im Signal zu erkennen. Die Maxima der Signale in den thermischen Analysen der aktivierten Proben bei *ca.* 245 °C lassen das Freiwerden von an den

Kupferzentren koordinierten Lösungsmittelmolekülen vermuten; freies DMSO wurde durch die thermische Behandlung im Vakuum nahezu komplett entfernt.

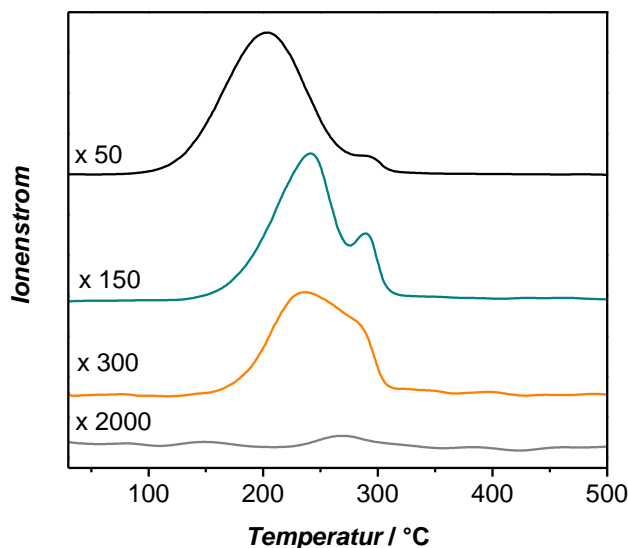


Abbildung 65: Vergleich der Signale des Fragment-Ions der Masse $m/z = 63$ (CH_3SO^+) der unterschiedlich aktivierten Proben von UHM-2; *as-synthesized* (schwarz), bei 150 °C im Vakuum aktiviert (grün), bei 170 °C im Vakuum aktiviert (orange) und mit Methanol behandelt (grau).

Während der Aktivierung bei 170 °C scheint ein Großteil dieser zweiten DMSO-Spezies abgegeben worden zu sein, so dass Wasserstoff-Adsorptionenthalpien erhalten werden, die im Größenbereich von Verbindungen mit koordinativ ungesättigten Metallzentren liegen. Das dritte Maximum des Signals, das erst bei Temperaturen über der Zersetzungstemperatur von UHM-2 auftritt, könnte durch Lösungsmittelmoleküle hervorgerufen werden, die in den kleinen Poren bzw. Taschen des Materials besonders stark aufgrund von erhöhten Wechselwirkungen mit den Wänden adsorbiert sind. Allerdings muss an diesem Punkt kritisch angemerkt werden, dass auch eventuelle Zersetzungsprodukte des Linkers (C_5H_3^+ und C_6H_6^+) den Ionen der Massen $m/z = 63$ und $m/z = 78$ zugeordnet werden können. Eine Klärung des vorliegenden Sachverhalts ist an diesem Punkt nicht möglich. Betrachtet man allerdings die Ergebnisse der Proben, bei denen erfolgreich ein Lösungsmittelaustausch durchgeführt wurde, ist zum Beispiel an der thermischen Analyse des mit Methanol behandelten Materials zu erkennen (vergleiche Abbildung 65 und Abbildung 70), dass während der Zersetzung Ionen der Masse $m/z = 78$, nicht aber der Masse $m/z = 63$, detektiert werden. Letztere können somit eindeutig dem Verlust von DMSO zugeordnet

werden, da Fragment-Ionen der Masse $m/z = 63$ den Hauptpeak des Lösungsmittels darstellen und diese nach einem erfolgreichen Lösungsmittelaustausch nicht mehr detektiert werden können. Die Detektion der Ionen der Masse $m/z = 78$ hingegen indiziert nicht nur die Abgabe von DMSO, sondern sie kann auch durch die thermische Zersetzung von UHM-2 auftreten.

In Abbildung 66 ist ein Vergleich des Thermogramms des *as-synthesized* UHM-2-Materials mit denen der bei 150 °C und bei 170 °C im Vakuum aktivierten Proben dargestellt. Während die *as-synthesized* Probe zwischen 100 °C und 300 °C einen erheblichen Masseverlust aufweist, der durch die Abgabe von DMSO bedingt ist, verlieren die bei 150 °C bzw. bei 170 °C aktivierten Proben in diesem Bereich weniger bzw. fast keine Masse. Deutlich fällt in den beiden Thermogrammen der aktivierten Materialien allerdings bis zu ca. 100 °C ein geringer Masseverlust auf, der durch nach der Aktivierung adsorbiertes Wasser hervorgerufen wird. Die verbleibende Restmasse nimmt erwartungsgemäß aufgrund des sinkenden Gehalts an Lösungsmittel von der bei 150 °C aktivierten Probe mit 27.20 % hin zum bei 170 °C aktivierten Material mit 34.82 % zu. Die Restmasse von 28.87 %, die nach der thermischen Analyse des *as-synthesized* Materials verbleibt, entspricht allerdings nicht den Erwartungen. Sie müsste aufgrund des höchsten Lösungsmittelanteils der *as-synthesized* Verbindung am kleinsten ausfallen. Diese Beobachtung kann nur durch einen Messfehler erklärt werden.

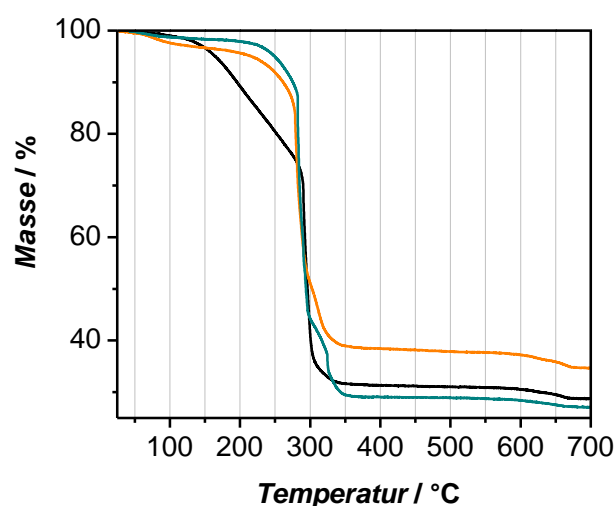


Abbildung 66: Vergleich des Thermogramms der *as-synthesized* Probe (schwarz) mit denen der bei 150 °C (grün) und bei 170 °C (orange) im Vakuum aktivierten Proben von UHM-2.

Generell führt also eine Aktivierungstemperatur von 170 °C als Kompromiss zu den besten Ergebnissen. Bei dieser Temperatur wird zwar DMSO nicht quantitativ entfernt, die Struktur des Materials bleibt aber intakt, so dass mit dieser Aktivierungsprozedur die höchsten Werte für die spezifischen Oberflächen von UHM-2-Materialien erhalten werden.

LÖSUNGSMITTELAUSTAUSCH

Wie in der Literatur häufig beschrieben verspricht ein Lösungsmittelaustausch der während der Synthese verwendeten – oftmals hochsiedenden und vor allem an den Kupferzentren koordinierenden – Lösungsmittel mit flüchtigeren sowie schwächer bzw. nicht koordinierenden Lösungsmitteln in Kombination mit der thermischen Aktivierung bei niedrigen Temperaturen gute Porositäten. Auch Wang *et al.*^[102] konnten bei PCN-12 durch Extraktion des Materials mit Methanol, um *N,N*-Dimethylacetamid zu entfernen, und mit Dichlormethan, um Methanol auszutauschen, sowie anschließender thermischer Aktivierung im Vakuum bei 150 °C gute Erfolge erzielen. Obwohl ein Beweis der vollständigen Entfernung des *N,N*-Dimethylacetamids durch thermische Analyse gekoppelt mit einer Emissionsgasanalyse von den Autoren nicht erbracht wurde, sprechen die hohe spezifische Oberfläche sowie die hohe Wasserstoff-Aufnahmekapazität des Materials für diese Aktivierungsmethode. Aus genannten Gründen wurde deshalb versucht, auch UHM-2 durch Lösungsmittelaustausch zu aktivieren.

Zunächst wurden dafür Methanol, Ethanol und Diethylether als koordinierende sowie Dichlormethan direkt als nichtkoordinierendes Lösungsmittel zur Entfernung von DMSO eingesetzt. Dabei wurden die Proben vier Mal für jeweils 24 Stunden mit dem jeweiligen Lösungsmittel behandelt. Danach wurden sie an Luft getrocknet und anschließend erneut hinsichtlich ihrer Struktur durch Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Abbildung 67 zeigt einen Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Methanol, Ethanol, Diethylether und Dichlormethan behandelten Proben mit dem einer *as-synthesized* Probe. Es ist zu erkennen, dass die Struktur in allen Fällen erhalten worden ist. Während bei den Proben, die mit Alkoholen behandelt worden sind, die Pulverdiffraktogramme einen deutlichen Anstieg des amorphen Anteils im Vergleich zur *as-synthesized* Probe aufweisen,

ist bei den mit Dichlormethan und mit Diethylether behandelten Proben kein Kristallinitätsverlust zu erkennen.

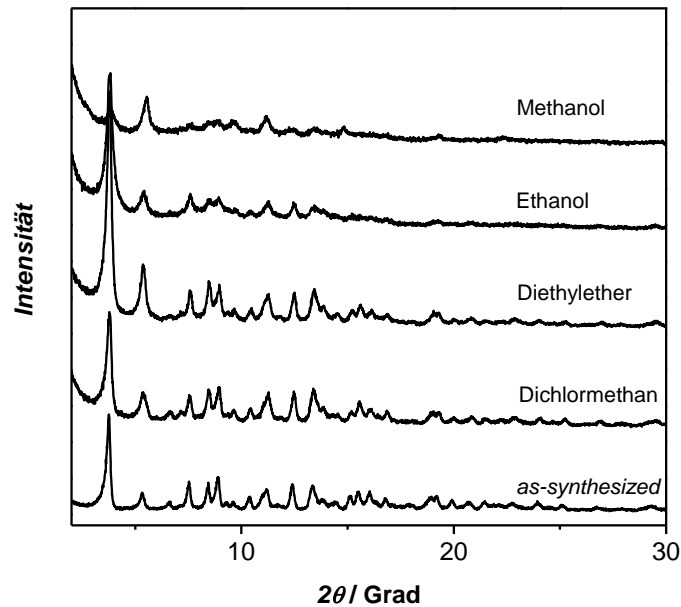


Abbildung 67: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Methanol, Ethanol, Diethylether und Dichlormethan behandelten Proben mit dem einer *as-synthesized* Probe von UHM-2.

Um die spezifischen Oberflächen der Materialien zu bestimmen, wurden Stickstoff-Physisorptionsmessungen bei 77 K durchgeführt. Die Proben wurden dafür zunächst bei 120 °C im Vakuum aktiviert.

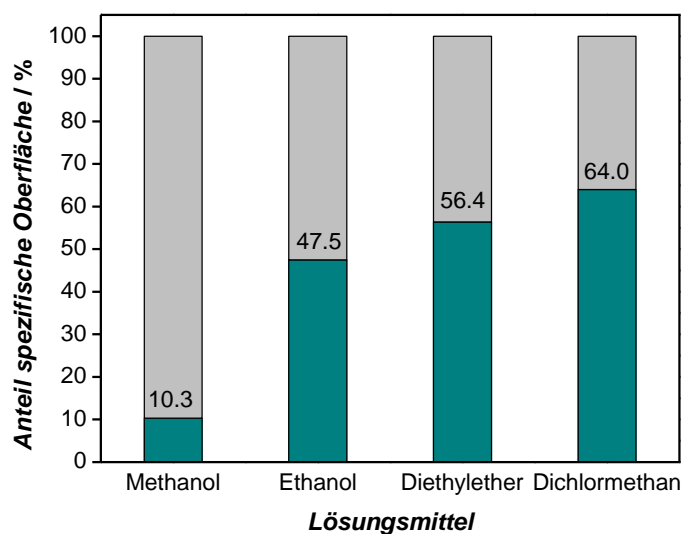


Abbildung 68: Prozentualer Anteil der spezifischen Oberflächen von UHM-2 nach Lösungsmittelaustausch und anschließender Aktivierung im Vakuum bei 120 °C (grün) bezogen auf die spezifische Oberfläche nach thermischer Aktivierung bei 170 °C im Vakuum (grau).

In Abbildung 68 ist der prozentuale Anteil der spezifischen Oberflächen nach Behandlung mit den jeweiligen Lösungsmitteln in Bezug auf die spezifische Oberfläche der Probe nach rein thermischer Aktivierung bei 170 °C im Vakuum dargestellt. Durch Lösungsmittelaustausch konnte in keinem Fall eine größere spezifische Oberfläche als durch rein thermische Aktivierung erhalten werden. Bei sämtlichen Proben wurden wesentlich schlechtere Ergebnisse mit niedrigeren spezifischen Oberflächen erzielt, so dass sich die Methode des Lösungsmittelaustauschs zur Aktivierung von UHM-2 als gänzlich ungeeignet erweist.

Um die Gründe für dieses Ergebnis zu finden, wurden nach der thermischen Aktivierung der lösungsmittelausgetauschten Proben bei 120 °C im Vakuum diese erneut röntgenographisch untersucht, da ein möglicher Zusammenbruch der Struktur, wie schon bei der rein thermischen Aktivierung von UHM-2 bei Temperaturen über 170 °C beobachtet werden konnte, zum Verlust der Porosität führt. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 69 dargestellt.

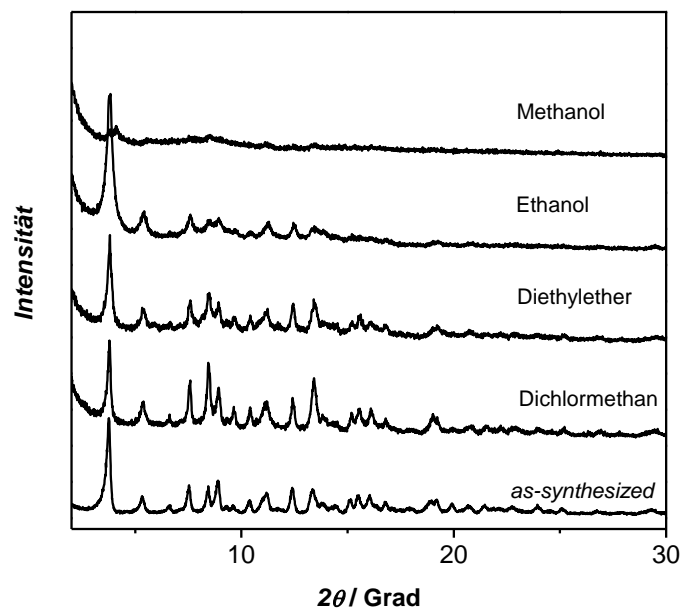


Abbildung 69: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Methanol, Ethanol, Diethylether, Dichlormethan behandelten UHM-2-Proben nach der thermischen Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 20 Stunden mit dem des *as-synthesized* Materials.

Während die Struktur der mit Methanol behandelten Probe durch das Entfernen des Lösungsmittels zusammenbricht und somit die geringe spezifische Oberfläche begründet ist, bleibt das Netzwerk der mit Diethylether und Dichlormethan behandelten Proben intakt. Die

mit Ethanol behandelte Probe zeigt nach dem Ausheizen im Vakuum kaum eine Änderung im Pulverdiffraktogramm.

Eine weitere Erklärung für die niedrigen spezifischen Oberflächen kann generell im Erfolg des Lösungsmittelaustauschs liegen. Die Temperatur von 120 °C im Vakuum ist zwar ausreichend, um Methanol, Ethanol, Diethylether und Dichlormethan zu entfernen, vorhergehende Studien zur thermischen Aktivierung zeigen allerdings eine optimale Temperatur von 170 °C, um DMSO aus UHM-2 zu entfernen. Aus diesem Grund wurden nach der Aktivierung der mit den jeweiligen Lösungsmitteln behandelten Proben bei 120 °C im Vakuum thermische Analysen durchgeführt, um den Gehalt an verbleibendem Lösungsmittel zu bestimmen.

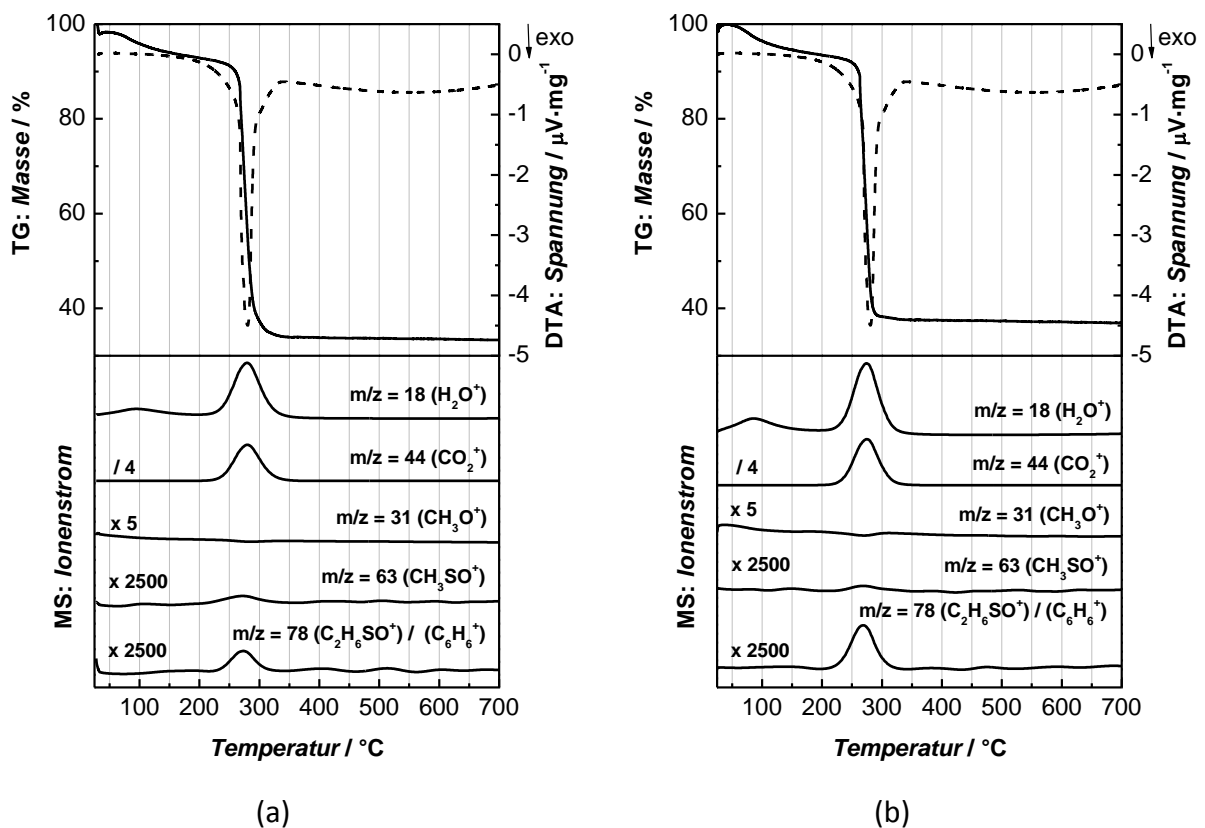


Abbildung 70: Thermogravimetrische Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen von mit Methanol (a) und mit Ethanol (b) behandelten UHM-2-Materialien nach der Aktivierung im Vakuum bei 120 °C.

Abbildung 70 zeigt die thermischen Analysen sowie die gekoppelten Emissionsgasanalysen der mit Methanol und Ethanol behandelten Proben. Fragment-Ionen der Masse $m/z = 63$, die dem Hauptpeak von DMSO (CH_3SO^+) zugeordnet werden können, werden bei beiden Proben kaum detektiert, was für eine nahezu quantitative Entfernung des Lösungsmittels

DMSO spricht. Auch Methanol und Ethanol wurden vollständig durch das Ausheizen bei 120 °C im Vakuum entfernt; Ionen der Masse $m/z = 31$ werden nicht detektiert.

Die niedrigen spezifischen Oberflächen der beiden Proben von UHM-2 können also durch den gänzlichen Zusammenbruch des Netzwerks der mit Methanol behandelten Probe bzw. durch den Anstieg des amorphen Anteils der mit Ethanol behandelten Probe erklärt werden.

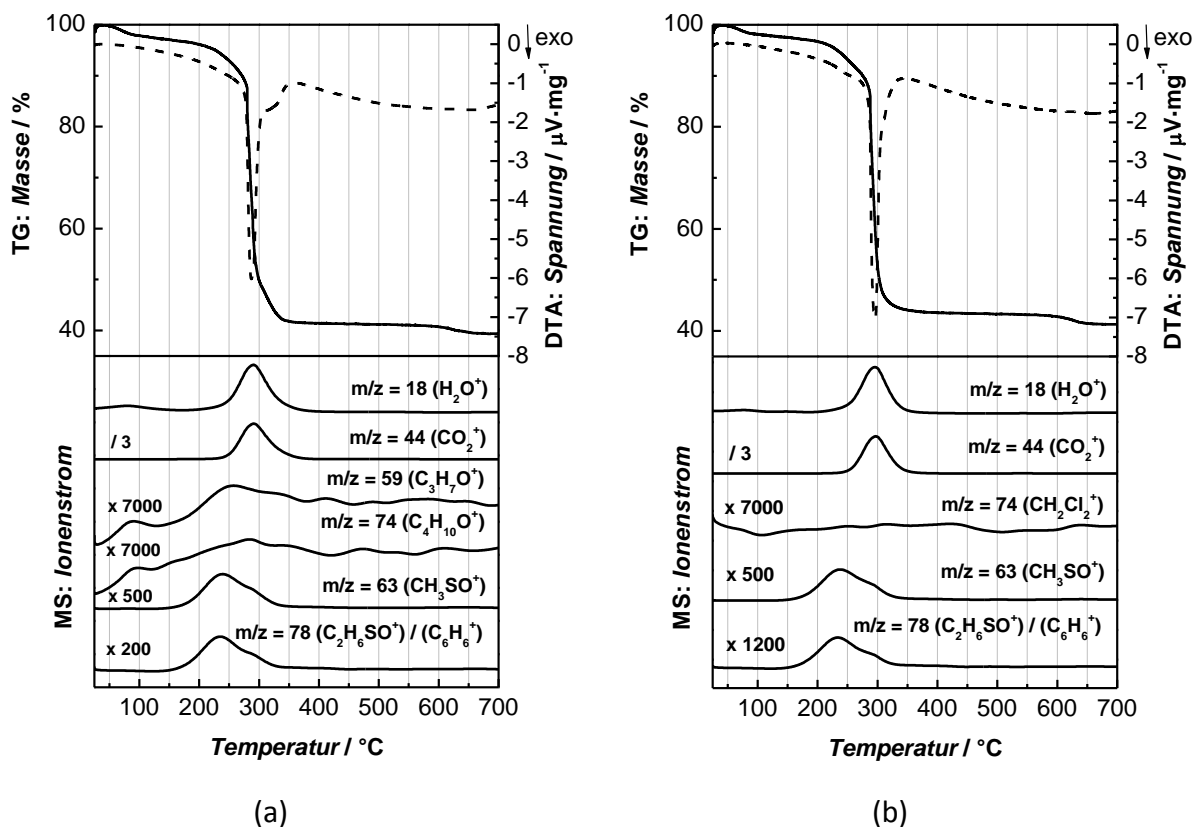


Abbildung 71: Thermogravimetrischen Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen von mit Diethylether (a) und mit Dichlormethan (b) behandelten UHM-2-Materialien nach der Aktivierung im Vakuum bei 120 °C.

Abbildung 71 zeigt die thermischen Analysen der mit Diethylether und Dichlormethan behandelten Proben. Die Temperatur von 120 °C ist hoch genug, um Diethylether und Dichlormethan aus den Proben zu entfernen; die Fragment- bzw. Molekül-Ionen der Massen $m/z = 59$ und $m/z = 74$ treten in des Emissionsgasen nicht auf. In beiden Fällen erweist sich der Lösungsmittelaustausch trotzdem nicht als geeignete Methode, um DMSO aus den Materialien zu entfernen. So wird das Fragment-Ion der Masse $m/z = 63$, welches dem Hauptpeak von DMSO (CH_3SO^+) zugeordnet werden kann, in den Emissionsgasen beider Proben detektiert.

Da Diethylether und Dichlormethan wie auch Ethanol und Methanol im Experiment in DMSO löslich sind, bedarf es einer genaueren Aussage bezüglich der Mischbarkeit der verwendeten Lösungsmittel. Dazu kann der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log K_{OW}$) der jeweiligen Lösungsmittel herangezogen werden, der wie in Gleichung 13 definiert ist:

$$\log K_{OW} = \log \frac{c_O}{c_W} \quad (13)$$

mit

c_O = Konzentration eines Stoffes in der Octanol-reichen Phase

c_W = Konzentration eines Stoffes in der wässrigen Phase

In Tabelle 23 sind die Werte der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der verwendeten Lösungsmittel aufgeführt.

Tabelle 23: Zusammenstellung der theoretisch bestimmten Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten verschiedener Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$\log K_{OW}$ (theoretisch bestimmt ^[167])
DMSO	-1.22
Methanol	-0.63
Ethanol	-0.14
Diethylether	1.05
Dichlormethan	1.34

Obwohl DMSO mit allen eingesetzten Lösungsmitteln mischbar ist, fällt auf, dass die Differenz der $\log K_{OW}$ -Werte von DMSO und Diethylether bzw. Dichlormethan wesentlich höher ist als die von DMSO und Methanol bzw. Ethanol. Der unvollständige Lösungsmittelaustausch von DMSO durch Diethylether bzw. Dichlormethan liegt also in der schlechteren Mischbarkeit der Lösungsmittel bedingt. Die im Vergleich zur thermischen Aktivierung niedrigen spezifischen Oberflächen der mit Diethylether bzw. der mit Dichlormethan behandelten Proben werden also durch das im Material verbleibende DMSO erklärt.

GASSORPTION

An die Versuche zur Aktivierung schließen sich Studien zur Gassorption an. Es wurden dazu Stickstoff, Argon und Wasserstoff als Analytgas verwendet. Da sich die thermische Aktivierung bei 170 °C im Vakuum als beste Methode zur Entfernung von DMSO aus UHM-2 erwies, wurden alle Proben vor den nachfolgenden Messungen auf diese Weise aktiviert.

Abbildung 72 zeigt eine Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei 77 K einer Probe von UHM-2. Der Verlauf entspricht dem einer Typ-I-Isotherme mit nahezu horizontalem Plateau, der typisch für mikroporöse Materialien ist.

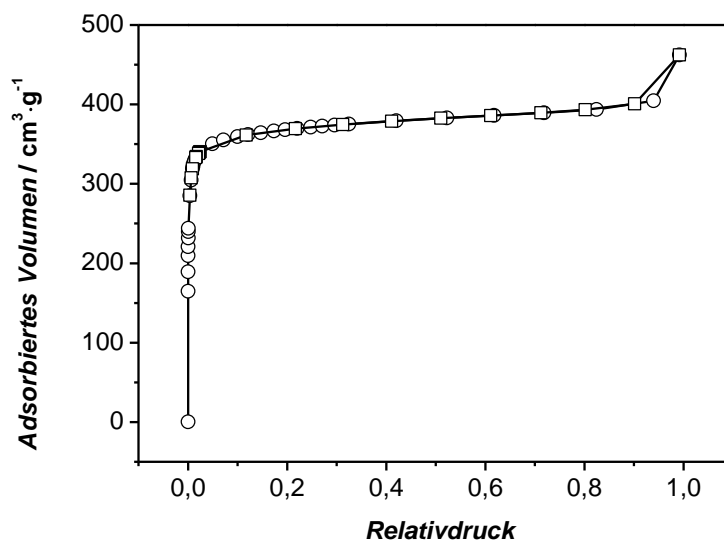


Abbildung 72: Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei 77 K einer bei 170 °C im Vakuum aktivierten Proben von UHM-2 (○ Adsorption; □ Desorption).

Die aus der Stickstoff-Physisorptionsisotherme bestimmte spezifische Oberfläche dieser Probe beträgt $1463 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und das spezifische Mikroporenvolumen beträgt $0.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für Poren kleiner als 2.0 nm ($p/p_0 = 0.20$).^[p]

Die hochaufgelöste Argon-Physisorptionsisotherme weist, dargestellt in logarithmischer Form in Abbildung 73, mehrere Stufen auf, die auf ein multimodales Porensystem hindeuten.

^[p] Im Rahmen dieser Arbeit sind UHM-2-Materialien mit aus Stickstoff-Physisorptionsisothermen bestimmten spezifischen Oberflächen zwischen $1150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $1692 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dargestellt worden. Ein Grund für die erheblichen Unterschiede konnte bislang auf Seite der Synthese nicht gefunden werden.

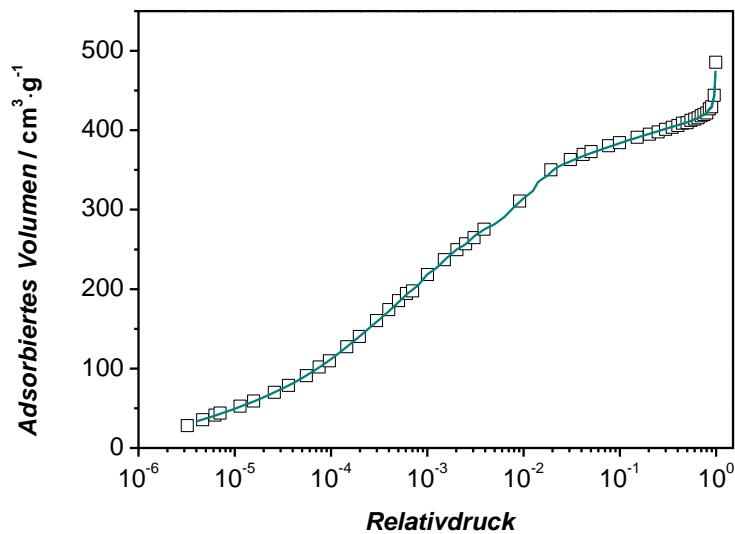


Abbildung 73: Argon-Adsorptionsisotherme (87 K) einer bei 170 °C im Vakuum aktivierten Probe von UHM-2 (Quadrate); NLDFT-Fit (NLDFT Kernel: Argon, 87 K, Zeolithe/Silica, zylindrische Poren, Adsorption; grüne Linie).

Die Porengrößenverteilung von UHM-2 wurde mittels NLDFT-Auswertung aus der Argon-Adsorption bestimmt.

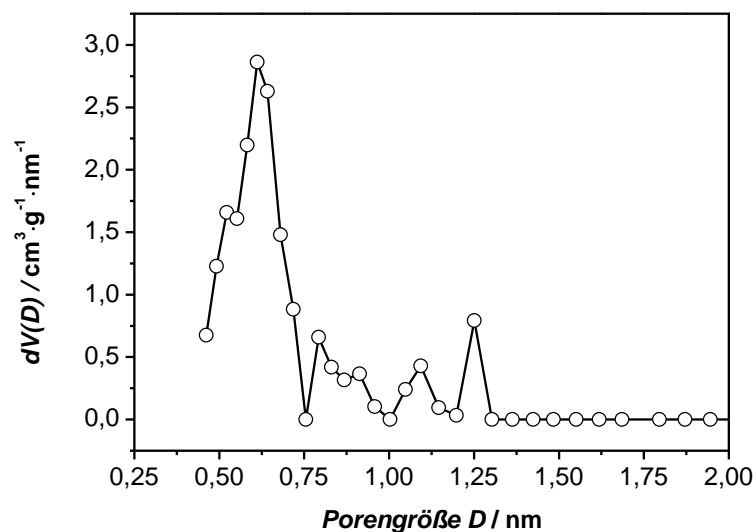


Abbildung 74: Porengrößenverteilung einer bei 170 °C im Vakuum aktivierten Probe von UHM-2 (bestimmt aus der Argon-Adsorptionsisotherme bei 87 K; NLDFT Kernel: Argon, 87 K, Zeolithe/Silica, zylindrische Poren, Adsorption).

Ein Vergleich zwischen experimentellen Daten und Fit ist in Abbildung 73, die Porengrößenverteilung in Abbildung 74 dargestellt. Es ergeben sich Werte für die Porengrößen zwischen 0.47 nm und 1.30 nm, mit Maxima bei 0.61 nm, 0.78 nm, 0.91 nm,

1.09 nm, 1.25 nm. Der Bereich stimmt gut mit dem Bereich der Porengrößen, die aus der simulierten Kristallstruktur bestimmt wurden, überein. Der größte kuboktaedrische Porentyp in UHM-2 weist eine theoretisch bestimmte Porengröße von 1.29 nm, ein weiterer, kleinerer kuboktaedrische Porentyp eine Porengröße von 0.90 nm auf. Aufgrund von relativ komplizierten Porengeometrien ist es allerdings nicht möglich, für alle Porentypen und für die Vielzahl an wesentlich kleineren Taschen eine theoretische Porengröße anzugeben.

In Abbildung 75 sind die Wasserstoff-Physisorptionsisothermen von UHM-2 bei 77 K, 87 K und 97 K dargestellt. Während das Material bei 1 bar und 77 K 2.28 Gew.-% Wasserstoff aufnimmt, sinkt die Aufnahmekapazität mit steigender Temperatur auf 1.13 Gew.-% bei 97 K und gleichem Druck. Mit Hilfe der kristallographischen Dichte ($0.795 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) des Materials ergibt sich aus der gravimetrischen Aufnahmekapazität von 2.28 Gew.-% unter Annahme einer idealen Struktur und vollständiger Aktivierung eine maximale volumetrische Speicherkapazität von $18.55 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei 77 K und 1 bar.

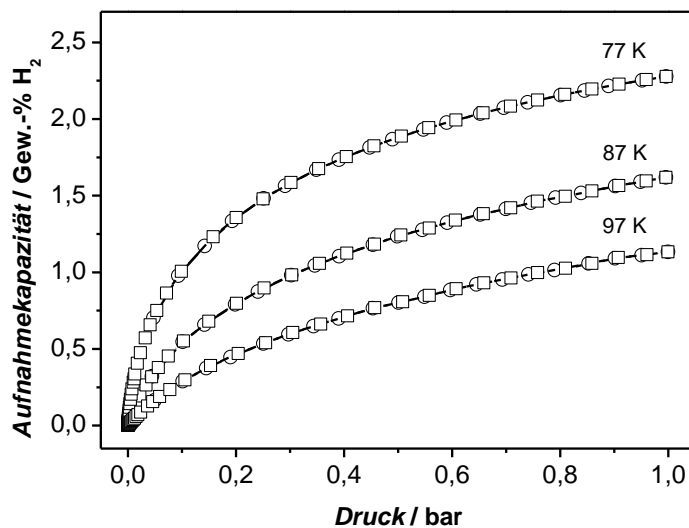


Abbildung 75: Wasserstoff-Physisorptionsisothermen von UHM-2 bei 77 K, 87 K und 97 K (Aktivierung: 170 °C, Vakuum, 20 Stunden; ○ Adsorption; □ Desorption).

Damit weist das Material insgesamt recht gute Speichereigenschaften auf; die Werte liegen allerdings rund 0.8 Gew.-% unter denen von PCN-12 (3.05 Gew.-%). Der Einbau von Methylgruppen und somit von neuen Adsorptionsplätzen in den Poren scheint also nicht zum gewünschten Erfolg zu führen, obwohl sie gerade im Niederdruckbereich bis 1 bar von Vorteil sein könnten. An dieser Stelle ist anzumerken, dass der Einbau von Methylgruppen die Dichte des Materials erhöht (Dichte ohne koordiniertes Lösungsmittel: PCN-12:

$0.762 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[102]; UHM-2: $0.795 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und damit auch die auf das Gewicht bezogene Aufnahmekapazität erniedrigt wird. Somit ist es möglich, dass der Vorteil, der durch neue Adsorptionsplätze geschaffen wird, überdeckt wird durch die höhere Dichte der Verbindung. Dies spiegelt sich auch in der aus der Stickstoff-Physisorptionsisotherme bestimmten spezifischen Oberfläche des Materials wider. Während PCN-12 einen Wert von $1943 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ aufweist (die Autoren machen hier keine Angaben zum verwendeten BET-Bereich; aufgrund der adsorbierten Volumina kann allerdings von der Verwendung des klassischen Bereichs ausgegangen werden), zeigt UHM-2 eine geringere spezifische Oberfläche von $1463 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Wird bei der Auswertung der Isotherme der klassische (in diesem Fall nicht gültige) Bereich anstelle des an Mikroporen angepassten verwendet, führt dies generell zu niedrigeren Werten (im Fall von UHM-2 ergibt sich eine spezifische Oberfläche von $1110 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Weiterhin wurde durch die thermische Analyse einer bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum aktivierten Probe gezeigt, dass das Lösungsmittel DMSO nicht quantitativ aus dem Netzwerk von UHM-2 entfernt werden konnte. Dies kann ebenso eine verminderte Wasserstoff-Aufnahmekapazität bedingen und erklärt auch den im Vergleich zur theoretisch durch GCMC-Simulationen bestimmten Aufnahmekapazität von $2.56 \text{ Gew.}\%$ bzw. $20.89 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[168] niedrigen experimentellen Wert.^[q] Die aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K , 87 K und 97 K ermittelte isosterische Adsorptionsenthalpie (dargestellt in Abbildung 76) beträgt bei einer Beladung $0.05 \text{ Gew.}\%$ $7.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert liegt erwartungsgemäß in der Größenordnung von Materialien, die offene Kupferzentren aufweisen, wie zum Beispiel Cu-BTC mit 6.8 kJ mol^{-1} ^[104] oder UMCM-150^[169] mit $7.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bis zu Beladungen von *ca.* $1 \text{ Gew.}\%$ fällt die Adsorptionsenthalpie nur leicht auf $6.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab.

^[q] Der Unterschied zwischen theoretisch bestimmter und simulierter Aufnahmekapazität wird allerdings noch größer, wenn man bedenkt, dass GCMC-Simulationen nur auf van-der-Waals-Wechselwirkungen basieren und deshalb den Beitrag der offenen Metallzentren zur Aufnahmekapazität nicht beschreiben können, so dass die Aufnahmekapazität durch GCMC-Simulationen in diesem Fall unterschätzt wird.

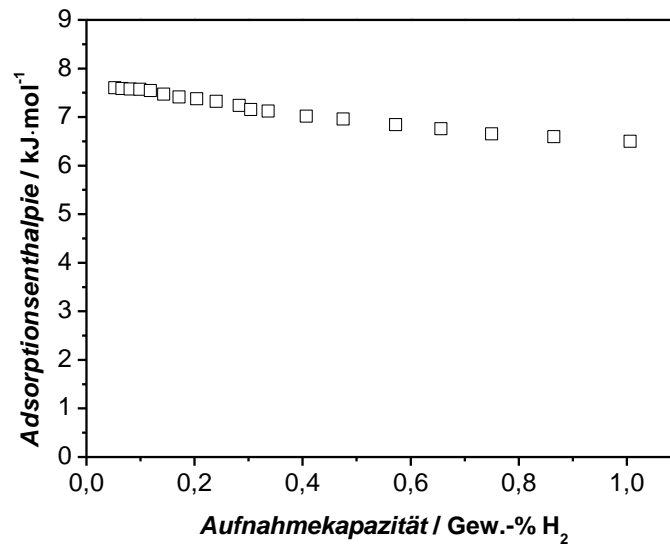


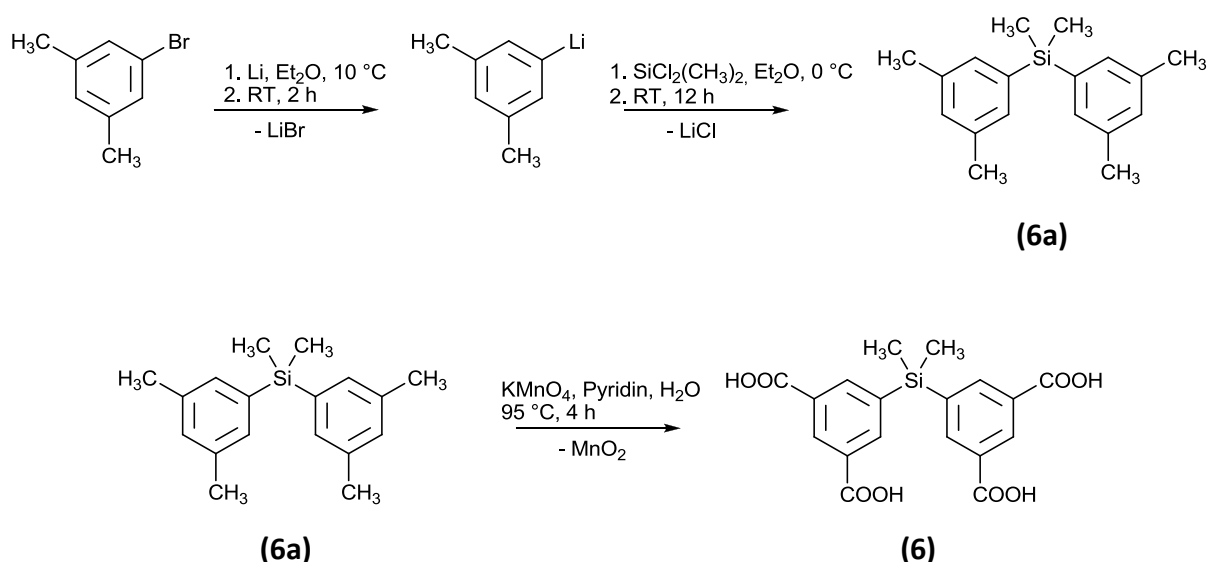
Abbildung 76: Isosterische Adsorptionenthalpie von einer bei 170 °C im Vakuum aktivierten Probe von UHM-2 (bestimmt aus den Wasserstoffisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K).

4.2.2 UHM-3

In diesem Kapitel wird die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellte metallorganische Gerüstverbindung UHM-3 vorgestellt. Zunächst soll kurz auf die Synthese des Linkers 5,5'-(Dimethylsilylandiyl)diisophthalsäure (**6**) eingegangen werden, der erfolgreich zu einem mikroporösen Hybridmaterial umgesetzt werden konnte. Auch hier wird neben der standardmäßigen Charakterisierung^[r] das Augenmerk besonders auf der Aktivierung des Hybridmaterials für die Gasspeicherung sowie auf den sich anschließenden Sorptionsmessungen liegen.

SYNTHESE DES LINKERS 5,5'-(DIMETHYLSILANDIYL)DIISOPHTHALSÄURE

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich eine Syntheseroute für den neuen Linker 5,5'-(Dimethylsilylandiyl)diisophthalsäure (**6**), der für die Synthese von UHM-3 verwendet wird, entwickelt werden.



^[r] Die Durchführung einer Elementanalyse um die Zusammensetzung von UHM-3 zu bestimmen, macht an dieser Stelle keinen Sinn. Zum einen variiert die Menge an Lösungsmittel der *as-synthesized* Materialien stark, zum anderen müsste bei der Auswertung angenommen werden, dass sämtlicher Stickstoff aus dem Lösungsmittel DMA stammt. Dies erscheint aber gerade beim Einsatz von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat als Edukt als fragwürdig.

Zunächst wurde eine Lithiierung von 1-Brom-3,5-dimethylbenzol mit elementarem Lithium durchgeführt, gefolgt von einer Umsetzung mit Dichlordimethylsilan. In einem weiteren Schritt wurden die Methylgruppen am Aromaten mit Kaliumpermanganat oxidiert. NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen belegen unter anderem das Vorliegen der Tetracarbonsäure. Sämtliche am Linker (**6**) und an dessen Vorstufe (**6a**) durchgeführte Messungen sind in Kapitel 5.3.1.2 zu finden.

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-3

Der Linker 5,5'-(Dimethylsilylandiyl)diisophthalsäure (**6**) wurde erfolgreich in einer Solvothermalsynthese mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in Gegenwart von *N,N*-Dimethylacetamid als Lösungsmittel und Strukturdirektor umgesetzt. Es resultierte ein türkis-blaues, kristallines Pulver, dessen Charakterisierung im folgenden Abschnitt diskutiert werden soll.

Der Einsatz von *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel führte zur Ausbildung der gleichen Struktur, wobei alle Proben einen geringeren Kristallisationsgrad aufwiesen, der auch in niedrigeren spezifischen Oberflächen (*ca.* $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) resultierte.

Da UHM-3 bisher nur in Form eines kristallinen Pulvers synthetisiert werden konnte, wurde die Struktur auch bei diesem Material wie bei UHM-2 durch einen Vergleich eines experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms mit einem simulierten bestimmt. Dazu wurden die Methylen-Einheiten von PCN-12 durch die entsprechenden Dimethylsilylen-Fragmente ersetzt (Abbildung 77) und eine Geometrieoptimierung durchgeführt.

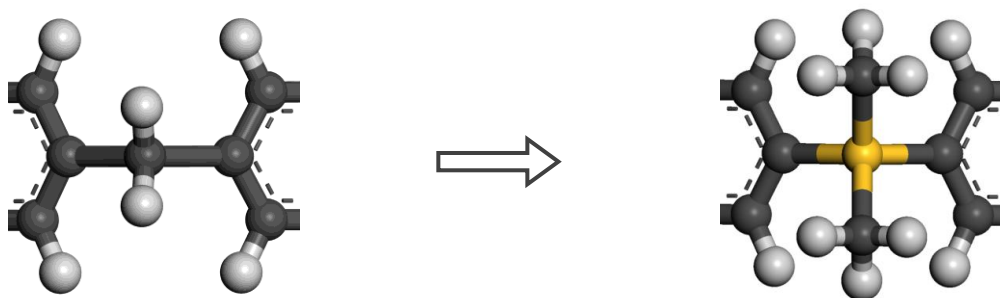


Abbildung 77: Beim „Homologie-Modelling“ der Struktur von UHM-3 wurden die Methylen-Einheiten von PCN-12 ersetzt durch die entsprechenden Silylen-Einheiten.

Dies führte zu einer tetragonalen Struktur der Raumgruppe $P4/mmm$ mit $a = b = 33.7434 \text{ \AA}$, $c = 23.3252 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ sowie $V = 26558 \text{ \AA}^3$, für die anschließend ein Röntgenpulver-

diffraktogramm simuliert wurde, welches in Abbildung 78 vergleichend zum experimentell bestimmten Diffraktogramm dargestellt ist.

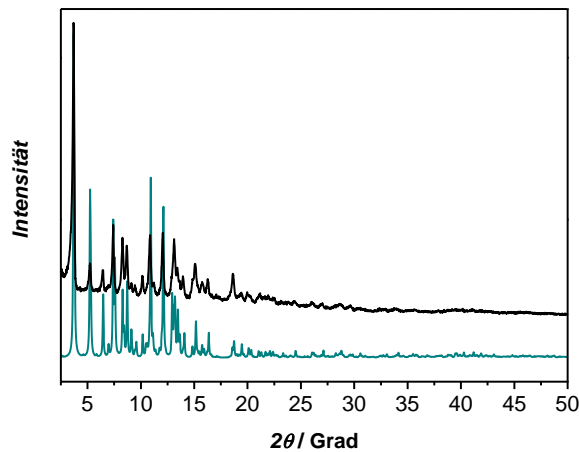


Abbildung 78: Vergleich eines simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-3 (grün) mit einem experimentellen (schwarz). Die gute Übereinstimmung belegt das Vorliegen einer tetragonalen Struktur der Raumgruppe $P4/mmm$.

Da UHM-3 isoretikulär zu UHM-2 ist, wird an dieser Stelle auf eine genauere Beschreibung des Aufbauprinzips und der Porengeometrie verzichtet. Diese sind am Beispiel von UHM-2 erläutert und in Kapitel 4.2.1 zu finden.

Um das thermische Verhalten von UHM-3 zu untersuchen, wurde zunächst eine thermische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse der *as-synthesized* Verbindung durchgeführt, die in Abbildung 79 dargestellt ist.

Das Thermogramm weist vier Stufen auf. In der ersten Stufe verliert das mikroporöse Material frei in den Poren vorliegendes und auch an den Kupfer-Schaufelrad-Einheiten koordiniertes Lösungsmittel *N,N*-Dimethylacetamid, was durch die Detektion des Molekülions der Masse $m/z = 87$ ($C_4H_9NO^+$) belegt wird. Ab *ca.* 244 °C beginnt langsam die thermische Zersetzung, die sich bei 267 °C schlagartig in einer exothermen Reaktion fortsetzt und in einem Masseverlust von 38.37 % endet. Somit erweist sich das Hybridmaterial als thermisch instabiler als die Tetracarbonsäure (**6**), die sich erst ab *ca.* 390 °C zersetzt (vergleiche Abbildung 183). Begleitet wird die zweite Stufe durch die Detektion der Molekülionen der Massen $m/z = 18$ (Wasser) und $m/z = 44$ (Kohlenstoffdioxid), welche durch die Zersetzung der Isophthalat-Einheiten entstehen. Zeitgleich wird DMA frei ($m/z = 87$), das bei

Abgabe-Temperaturen weit über dem Siedepunkt des Lösungsmittels (165 °C) koordiniert an den Kupferclustern vorliegen muss.

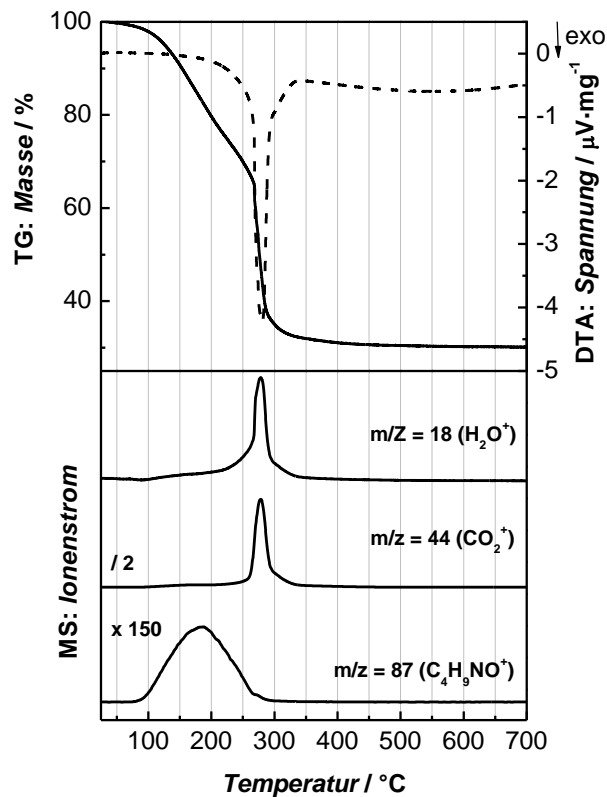


Abbildung 79: Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse von *as-synthesized* UHM-3.

Auch in der dritten Stufe, die der Zersetzung zugeordnet werden kann und die einen Masseverlust von 3.15 % umfasst, wird noch DMA detektiert. Die thermische Zersetzung von UHM-3 ist mit Ende der vierten Stufe bei *ca.* 470 °C abgeschlossen.

Tabelle 24: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von UHM-3.

Stufe	$T-T'$ / °C	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–244	25.55	DMA
2	244–294	38.37	DMA/Zersetzung
3	294–316	2.73	DMA/Zersetzung
4	316–470	3.15	Zersetzung

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Nach der thermischen Analyse verbleibt ein schwarzes Pulver mit einer Restmasse von 30.20 %.

Abbildung 80 zeigt einen Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Rückstands mit der von Langford *et al.* ^[165] publizierten Struktur von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit.

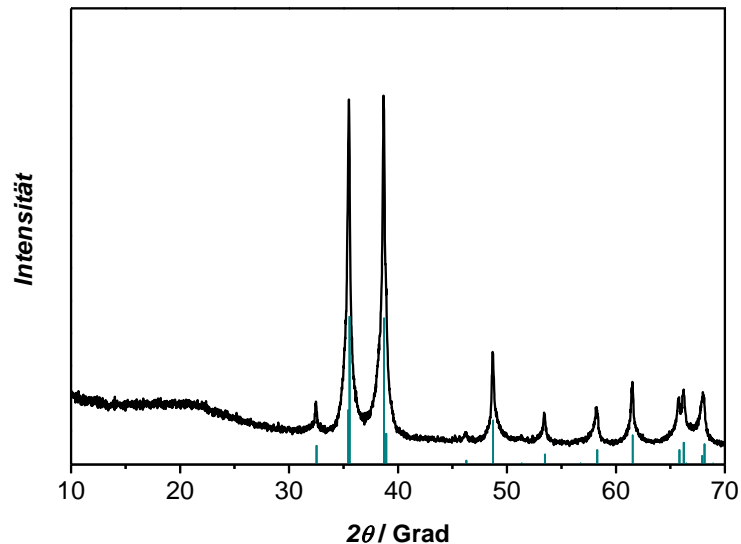


Abbildung 80: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der thermische Analyse von UHM-3 (schwarz) sowie im Vergleich Reflexlagen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit (grün).

Die Übereinstimmung belegt das Vorliegen von Kupfer(II)-oxid. Weiterhin muss noch Siliciumdioxid in amorpher Form im Rückstand vorhanden sein.

STUDIEN ZUR AKTIVIERUNG

Auch bei diesem MOF-Material wurden, um größtmögliche Porosität zu erreichen, Studien zur thermischen Aktivierung und zum Lösungsmittelaustausch durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

THERMISCHE BEHANDLUNG

Zunächst wurden Proben des UHM-3-Materials im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ bar) bei Temperaturen von 150 °C und 170 °C behandelt, um *N,N*-Dimethylacetamid zu entfernen, gefolgt von Untersuchungen bezüglich Porosität, Struktur und verbleibendem Lösungsmittelgehalt. Die

Behandlung im Vakuum wurde gewählt, da die thermische Analyse des *as-synthesized* Materials (vergleiche Abbildung 79) eine Überlappung der Abgabe von DMA und der thermischen Zersetzung zeigt, so dass eine thermische Aktivierung von UHM-3 bei Normaldruck unmöglich ist.

Wie die in Abbildung 81 dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramme belegen, bleibt die Struktur von UHM-3 nach der Aktivierung bei 150 °C im Vakuum erhalten. Da die aktivierten Proben allerdings während der Präparation und der Messung der Luft-Atmosphäre ausgesetzt waren, ist davon auszugehen, dass das Pulverdiffraktogramm in einem Zustand aufgenommen wurde, in dem bereits Wasser an den ehemals offenen Metallzentren koordiniert ist. Durch den Aktivierungs-Prozess steigen die Intensitäten des (001)-Reflexes signifikant an, wobei für alle Reflexe eine Verbreiterung auftritt. Im Gegensatz dazu scheint (anders als bei UHM-2) eine Aktivierung bei höherer Temperatur ($T = 170\text{ °C}$) zu einem Verlust der Kristallinität zu führen, der entweder bedingt wird durch die recht hohe thermische Belastung des Materials oder durch den Verlust des koordinierten Lösungsmittels, das verantwortlich sein könnte für die Stabilität der Struktur. Zu erkennen ist lediglich noch ein wenig intensiver (001)-Reflex. Eine thermische Zersetzung des Materials bei 170 °C kann durch die in Abbildung 79 dargestellte thermische Analyse des *as-synthesized* Materials allerdings ausgeschlossen werden.

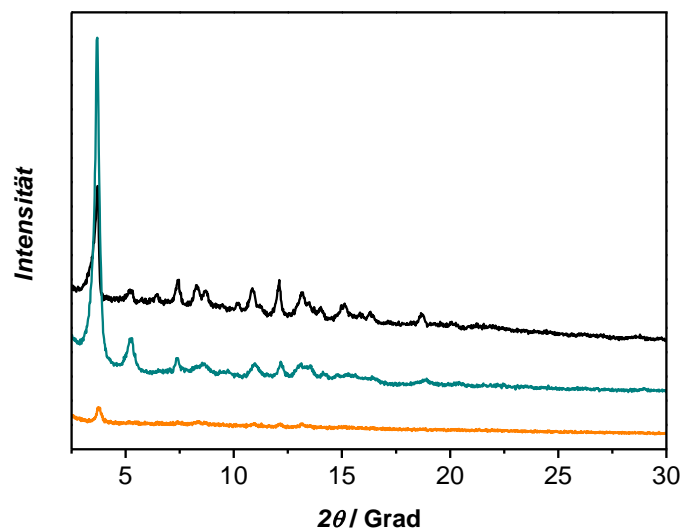


Abbildung 81: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme des *as-synthesized* Materials UHM-3 (schwarz) mit dem der bei 150 °C im Vakuum (grün) aktivierten Probe und dem der bei 170 °C aktivierten Probe (orange).

Die spezifischen Oberflächen (bestimmt mit Stickstoff als Analytgas) der bei 150 °C und 170 °C im Vakuum aktivierten Proben sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Zusammenstellung der spezifischen Oberflächen von bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ bar) aktivierten Proben von UHM-3.

Aktivierungstemperatur / °C ($p: 1 \cdot 10^{-5}$ bar)	spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
150	2430
170	1374

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen spiegeln sich auch in den spezifischen Oberflächen der Materialien wider. Der Verlust der Kristallinität durch die Aktivierung bei 170 °C, der wahrscheinlich von einem Zusammenbruch des Netzwerks begleitet wird, führt zu einer niedrigeren spezifischen Oberfläche als eine thermische Behandlung des Materials bei 150 °C.

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Aktivierung wurden thermische Analysen der bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum aktivierten Proben durchgeführt, die in Abbildung 82 dargestellt sind. Die gekoppelte massenspektrometrische Emissionsgasanalyse sollte dabei Aufschluss über den verbleibenden DMA-Gehalt der Proben geben. Die bei 150 °C im Vakuum aktivierte Probe weist für das Signal des Molekül-Ions der Masse $m/z = 87$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}^+$) zwei Maxima auf, von denen das erste bei 226 °C (also vor der Zersetzung) und das zweite interessanterweise bei 263 °C (also nach dem Beginn der Zersetzung) liegt. Dies in Kombination mit den Ergebnissen der thermischen Analyse des *as-synthesized* Materials (Abbildung 79 und Abbildung 83) deutet auf mindestens zwei (wahrscheinlicher drei) verschiedene DMA-Spezies hin. Das Maximum des Signals der Ionen der Masse $m/z = 87$ liegt beim *as-synthesized* Material bei 178 °C, was kurz über dem Siedepunkt des Lösungsmittels DMA (165 °C) ist. Dies spricht für die Abgabe von frei in den Poren vorliegendem Lösungsmittel bei niederen Temperaturen. Eine weitere Auflösung des Signals ist aufgrund der hohen Abgabemenge an frei in den Poren vorliegendem DMA nicht möglich. Nach der Aktivierung der Probe bei 150 °C im Vakuum scheint allerdings alles frei in den Poren vorliegende DMA entfernt worden zu sein, da nun das erste Maximum des Signals des Molekül-Ions der Masse $m/z = 87$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}^+$) bei 226 °C auftritt.

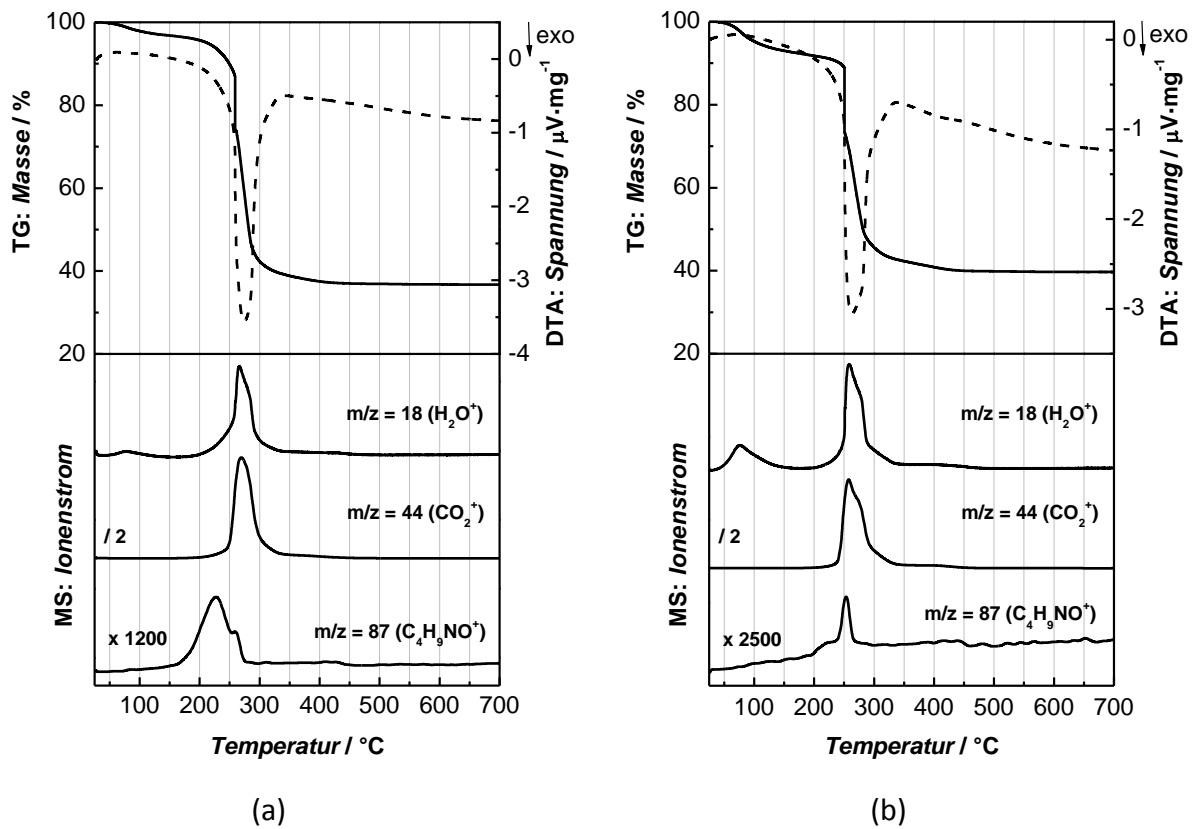


Abbildung 82: Thermogravimetrische Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen von für 20 Stunden im Vakuum bei (a) 150 °C und bei (b) 170 °C behandelten UHM-3-Materialien.

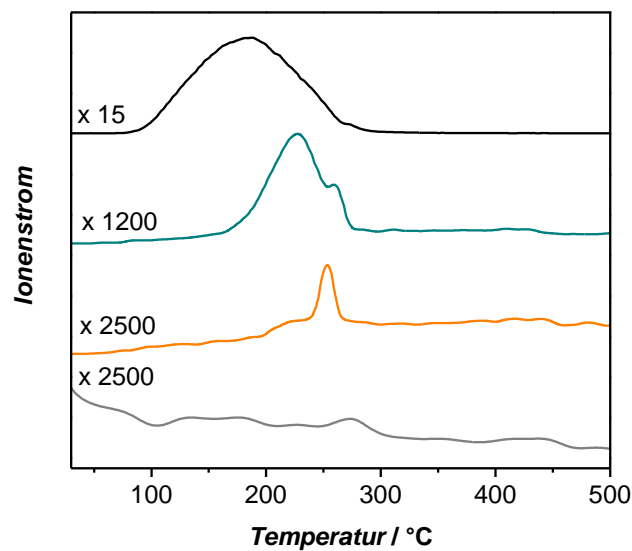


Abbildung 83: Vergleich der Signale des Molekül-Ions der Masse $m/z = 87$ ($C_4H_9NO^+$) der unterschiedlich aktivierten Proben von UHM-3; *as-synthesized* (schwarz), bei 150 °C im Vakuum aktiviert (grün), bei 170 °C im Vakuum aktiviert (orange) und mit Methanol behandelt (grau).

Die hohe Temperatur, die weit über dem Siedepunkt von DMA liegt, lässt auf an den Metallzentren koordiniertes Lösungsmittel schließen. Allerdings liegt die Wasserstoff-Adsorptionenthalpie des Materials (vergleiche Abbildung 96) bei niedrigen Beladungen mit $7.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Größenordnung von Verbindungen, die koordinativ ungesättigte Metallzentren aufweisen. Es ist deshalb davon auszugehen, dass – trotz des auftretenden Maximums bei $226 \text{ }^\circ\text{C}$ – Teile des an den Kupfer-Schaufelrad-Einheiten koordinierten DMAs entfernt wurden. Interessanterweise ist in der thermischen Analyse des bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ aktivierten Materials noch ein weiteres Maximum ($T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$) im Signal des Molekül-Ions der Masse $m/z = 87$ zu erkennen. Diese DMA-Spezies wird erst bei der schlagartigen thermischen Zersetzung der Verbindung frei. Sie findet sich auch in der bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ aktivierten Probe wieder. Eine Erklärung für ihr Auftreten könnte in den teilweise sehr kleinen Poren des Materials begründet liegen, in denen die Lösungsmittelmoleküle aufgrund überlappender Adsorptionspotentiale besonders stark adsorbiert werden können. Betrachtet man die thermischen Analysen des mit Ethanol oder mit Methanol behandelten Materials (vergleiche Abbildung 83 und Abbildung 86), zeigt sich, dass DMA quantitativ entfernt werden kann und in diesem Fall das Molekül-Ion der Masse $m/z = 87$ nicht detektiert wird.

Ein Vergleich des Thermogramms des *as-synthesized* Materials mit denen der bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum aktivierten Probe ist in Abbildung 84 dargestellt.

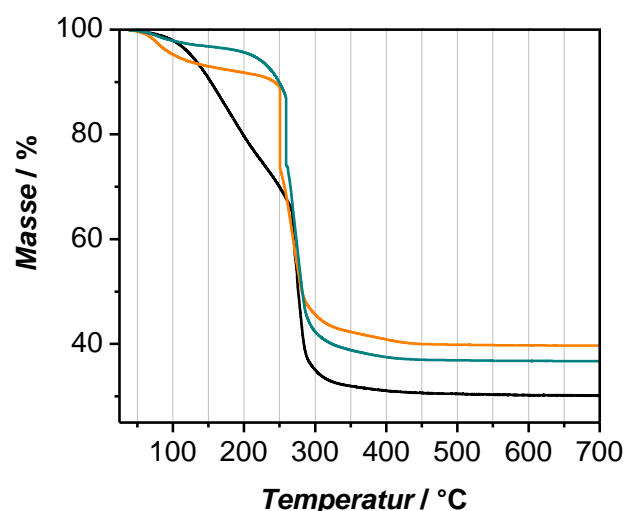


Abbildung 84: Vergleich des Thermogramms der *as-synthesized* Probe (schwarz) mit denen der bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (grün) und bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (orange) im Vakuum aktivierten Proben von UHM-3.

Während die *as-synthesized* Probe zwischen 100 °C und 250 °C einen erheblichen Masseverlust aufweist, der durch die Abgabe von DMA bedingt ist, verlieren die bei 150 °C bzw. bei 170 °C aktivierten Proben in diesem Bereich weniger bzw. fast keine Masse. Deutlich fällt in den beiden Thermogrammen der aktivierten Materialien allerdings bis zu ca. 100 °C ein geringer Masseverlust auf, der durch nach der Aktivierung adsorbiertes Wasser hervorgerufen wird. Die verbleibende Restmasse nimmt erwartungsgemäß aufgrund des sinkenden Gehalts an Lösungsmittel vom *as-synthesized* Material mit 30.20 % hin zum bei 170 °C aktivierten Material mit 39.83 % zu.

Generell führt also eine Aktivierungstemperatur von 150 °C als Kompromiss zu den besten Ergebnissen. Bei dieser Temperatur wird zwar DMA nicht quantitativ entfernt, die Struktur des Materials bleibt aber intakt, so dass mit dieser Aktivierungsprozedur die höchsten Werte für die spezifischen Oberflächen von UHM-3-Materialien erhalten werden.

LÖSUNGSMITTELAUSTAUSCH

Da die rein thermische Aktivierung im Vakuum zur quantitativen Entfernung des Lösungsmittels DMA aus UHM-3 nicht geeignet scheint, wurde versucht, die Verbindung durch Lösungsmittelaustausch und anschließender thermischer Aktivierung bei moderaten Temperaturen vollständig zu aktivieren. Dazu wurden wie bei UHM-2 die Proben vier Mal für jeweils 24 Stunden mit Methanol, Ethanol, Diethylether oder Dichlormethan überschichtet.

Wie ein Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 85 zeigt, verliert das Material interessanterweise bei der Behandlung mit Dichlormethan schon vor einer sich anschließenden thermischen Aktivierung bei moderater Temperatur seine Ordnung. Dies erstaunt, da UHM-2 gegenüber Dichlormethan stabil ist. Die Instabilität muss also im mit Silicium modifizierten Linker begründet liegen. Im Gegensatz dazu scheint eine Behandlung mit koordinierenden Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol und Diethylether zu einem Erhalt der Ordnung zu führen. Auffällig ist weiterhin, dass der Kristallinitätsverlust durch den Lösungsmittelaustausch bei Methanol größer ist als bei Ethanol und Diethylether. Zur Kontrolle der Vollständigkeit des Lösungsmittelaustauschs wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt, die in Abbildung 86 dargestellt sind. Deutlich zu erkennen ist bei den Proben, die mit Methanol und mit Ethanol behandelt wurden, dass DMA vollständig entfernt

wurde, da keine Detektion der Molekül-Ionen der Masse $m/z = 87$ ($C_4H_9NO^+$) in den Emissionsgasen erfolgte.

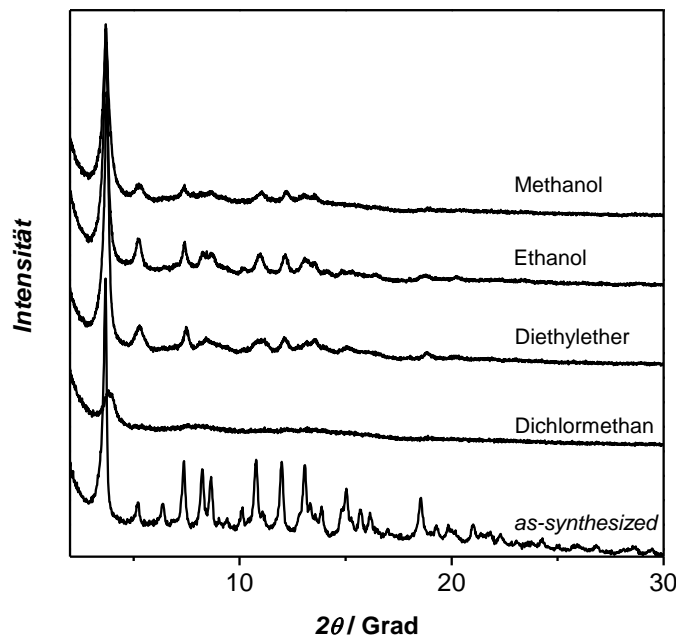


Abbildung 85: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Methanol, Ethanol, Diethylether und Dichlormethan behandelten UHM-3-Proben mit dem des *as-synthesized* Materials.

Der Verlust der ausgetauschten Lösungsmittel ($m/z = 31$; CH_3O^+) erfolgt bis zu Temperaturen von *ca.* 200 °C und ist deutlich abgegrenzt von der thermischen Zersetzung des Materials, die wie auch beim *as-synthesized* Material bei 250 °C beginnt. Die hohen Abgabemperaturen bis über die Siedepunkte der Lösungsmittel (Methanol: 65 °C, Ethanol: 78 °C) hinaus sprechen für eine Koordination an den offenen Metallzentren. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Signale der Fragment-Ionen der Masse $m/z = 31$, die bei Temperaturen über 250 °C zeitgleich mit der thermischen Zersetzung der Materialien auftreten, nicht ausschließlich durch die Zersetzung von Methanol oder Ethanol hervorgerufen werden, da sie auch bei der thermischen Analyse des *as-synthesized* Materials, das weder Methanol noch Ethanol enthält, auftreten.

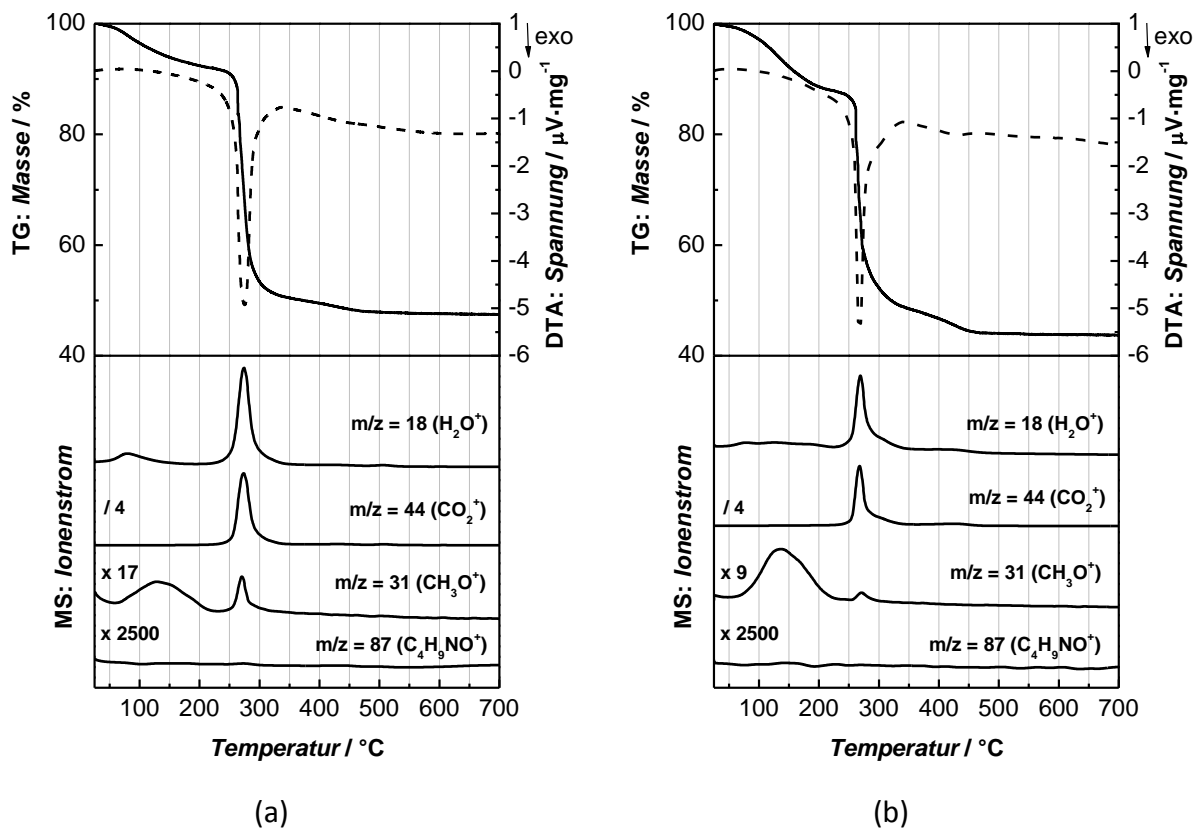


Abbildung 86: Thermogravimetrische Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen von mit Methanol (a) und mit Ethanol (b) behandelten UHM-3-Materialien.

Im Gegensatz zu Methanol und Ethanol sind Diethylether ($m/z = 59$, $C_3H_7O^+$ und $m/z = 74$; $C_4H_{10}O^+$) sowie Dichlormethan ($m/z = 84$; $CH_2Cl_2^+$), wie in Abbildung 87 dargestellt, nicht geeignet, um DMA aus UHM-3 zu entfernen. In beiden Fällen wird noch DMA ($m/z = 87$), dessen Abgabe mit der thermischen Zersetzung des Materials überlappt, detektiert. Während Diethylether als koordinierendes Lösungsmittel erst während der thermischen Analyse ab *ca.* 50 °C frei wird, beginnt die Abgabe von Dichlormethan, das nicht an den offenen Metallzentren koordiniert, schon bei Raumtemperatur.

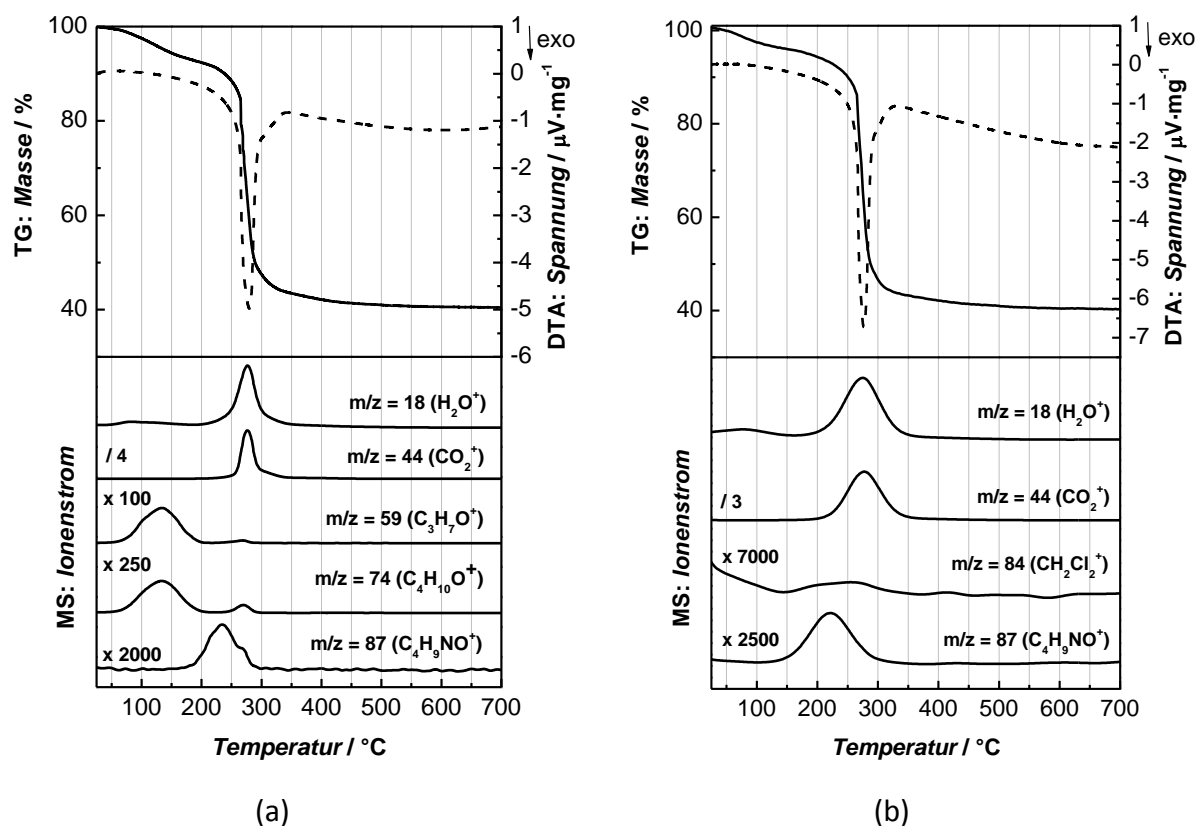


Abbildung 87: Thermogravimetrische Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen von mit Diethylether (a) und mit Dichlormethan (b) behandelten UHM-3-Materialien.

Auch im Fall von UHM-3 kann der Erfolg bzw. der Misserfolg des Lösungsmittelaustauschs anhand der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der verwendeten Lösungsmittel, die in Tabelle 26 aufgeführt sind, erklärt werden.

Tabelle 26: Zusammenstellung der theoretisch bestimmten Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten verschiedener Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$\log K_{ow}$ (theoretisch bestimmt ^[167])
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	-0.49
Methanol	-0.63
Ethanol	-0.14
Diethylether	1.05
Dichlormethan	1.34

Obwohl DMA mit allen eingesetzten Lösungsmitteln mischbar ist, fällt auf, dass die Differenz der $\log K_{OW}$ -Werte von DMA und Methanol bzw. Ethanol im Vergleich zur Differenz der Werte von DMA und Diethylether bzw. Dichlormethan sehr klein ist. Dies spricht für eine wesentlich bessere Mischbarkeit von Ethanol und Methanol mit DMA, was sich auch in den Ergebnissen der thermischen Analyse widerspiegelt. Der fehlgeschlagene Lösungsmittel-austausch mit Diethylether und Dichlormethan kann auf die wesentlich schlechtere Mischbarkeit, die durch eine große Differenz der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ausgedrückt wird, erklärt werden.

Zur Aktivierung wurden die lösungsmittelausgetauschten Proben bei 120 °C im Vakuum für 20 Stunden ausgeheizt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme, die nach dieser Prozedur aufgenommen wurden, sind in Abbildung 88 dargestellt. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen der unaktivierten Proben fällt auf, dass die mit Methanol behandelte Probe durch die Aktivierung ihre Ordnung verloren hat. Zu erkennen ist nur noch der (001)-Reflex. Auch die mit Diethylether behandelte Probe hat eindeutig an Kristallinität verloren. Neben dem (001)-Reflex treten noch weitere, wenig intensive auf, die der tetragonalen Struktur entsprechen. Lediglich die mit Ethanol behandelte Probe scheint durch die Aktivierung bei 120 °C ihre Ordnung nicht gänzlich verloren zu haben.

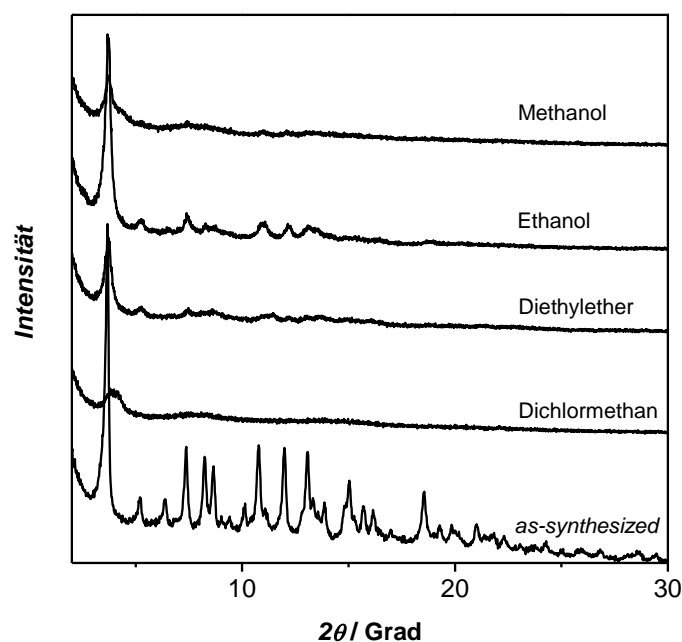


Abbildung 88: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Methanol, Ethanol, Diethylether und Dichlormethan behandelten UHM-3-Proben nach der thermischen Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 20 Stunden mit dem des *as-synthesized* Materials.

Die Ergebnisse der Stickstoff-Physisorptionsmessungen sind in Abbildung 89 als prozentualer Anteil von spezifischer Oberfläche nach Lösungsmittelaustausch und anschließender Aktivierung bei 120 °C im Vakuum in Bezug auf spezifische Oberfläche der jeweiligen Probe nach thermischer Aktivierung bei 150 °C im Vakuum dargestellt.

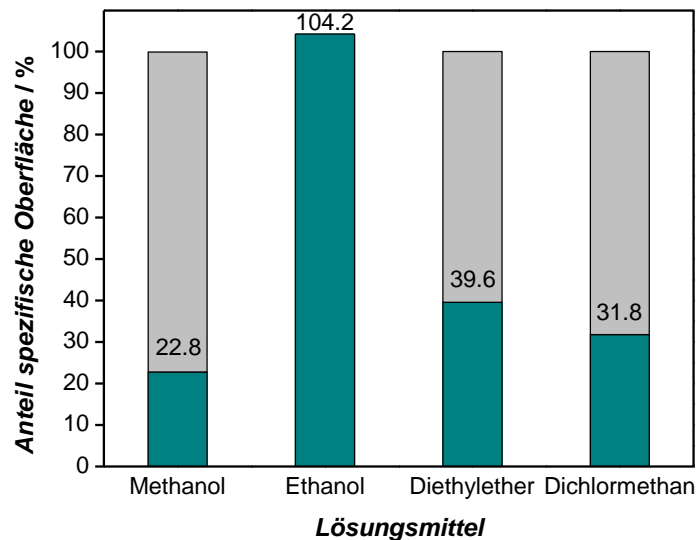


Abbildung 89: Prozentualer Anteil der spezifischen Oberflächen von UHM-3 nach Lösungsmittelaustausch und anschließender Aktivierung im Vakuum bei 120 °C (grün) bezogen auf die spezifische Oberfläche nach thermischer Aktivierung bei 150 °C im Vakuum (grau).

Wie aufgrund der Röntgenpulverdiffraktogramme und der thermischen Analyse zu erwarten ist, weisen – bis auf die mit Ethanol behandelte Probe – alle lösungsmittelausgetauschten Proben im Vergleich zu den rein thermisch aktivierten Materialien geringere spezifische Oberflächen auf. Auch die mit Ether behandelte Probe hat eine kleinere spezifische Oberfläche, obwohl im Röntgenpulverdiffraktogramm noch andeutungsweise die ursprüngliche Struktur zu erkennen ist. Es ist davon auszugehen, dass diese Probe noch DMA enthält, das weder durch den Lösungsmittelaustausch noch durch die sich anschließende thermische Aktivierung bei 120 °C entfernt wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden schon für UHM-2 erhalten. Um 4.2 % höher ist die spezifische Oberfläche der mit Ethanol behandelten Probe im Vergleich zu der der rein thermisch aktivierten Probe.

Um sicherzustellen, dass diese Probe vollständig aktiviert und Ethanol entfernt wurde, wurde erneut eine thermische Analyse durchgeführt, die in Abbildung 90 dargestellt ist. Es ist deutlich am Signal der Fragment-Ionen der Masse $m/z = 31$ zu erkennen, dass durch die Aktivierung bei 120 °C sämtliches Ethanol entfernt werden und die Probe vollständig ohne

Verlust aktiviert werden konnte. Das Maximum bei Temperaturen um 260 °C wird durch Zersetzungsprodukte des Linkers hervorgerufen.

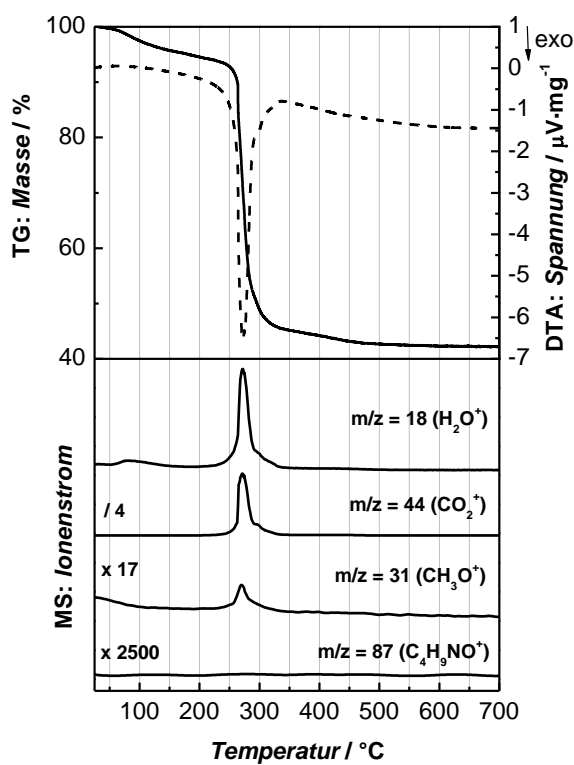


Abbildung 90: Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse des mit Ethanol behandelten und anschließend bei 120 °C im Vakuum aktivierten UHM-3-Materials.

GASSORPTION

Nach der erfolgreichen Aktivierung von UHM-3 sollen nun im folgenden Abschnitt die durchgeführten Sorptionsmessungen dargestellt werden. Da durch Lösungsmittelaustausch mit Ethanol die Oberfläche des Materials nur geringfügig im Vergleich zur rein thermischen Aktivierung erhöht werden konnte, wurde aus praktischen Gründen vor nachfolgenden Messungen die thermische Aktivierung im Vakuum durchgeführt.

Abbildung 91 zeigt eine repräsentative Stickstoff-Physisorptionsisotherme von UHM-3. Die metallorganische Gerüstverbindung weist eine für mikroporöse Materialien typische Isotherme des Typs I auf. Die spezifische Oberfläche dieser Probe beträgt nach thermischer

Aktivierung im Vakuum bei 150 °C $2430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[5], was in Relation zu PCN-12 mit einer spezifischen Oberfläche von $1943 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ein sehr hoher Wert ist. Vergleicht man allerdings den Verlauf der Isothermen beider Materialien sowie das adsorbierte Volumen an Stickstoff, wird klar, dass der Unterschied von *ca.* $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bedingt sein muss durch einen unterschiedliche gewählten BET-Bereichs bei der Auswertung. Da Wang *et al.*^[102] keine gesonderten Angaben zum verwendeten BET-Bereich geben, kann davon ausgegangen werden, dass sie im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit an Typ-I-Isothermen angepassten Bereich (vgl. Kapitel 3.3) den klassischen (hier allerdings nicht gültigen) Relativdruckbereich ($p/p_0 = 0.05\text{--}0.30$) verwendet haben.

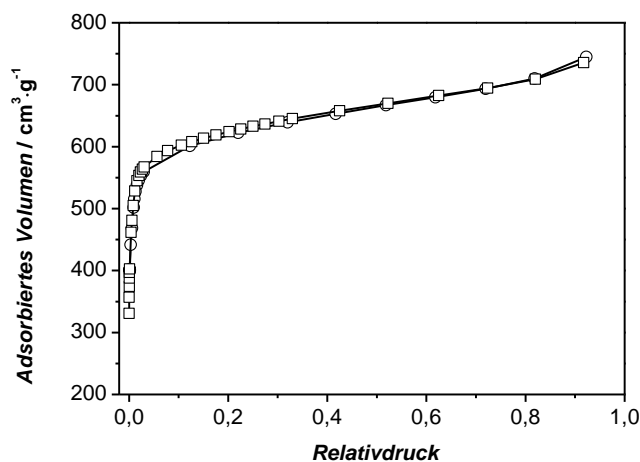


Abbildung 91: Stickstoff-Physisorptionsisotherme von UHM-3 (Aktivierung der Probe: 150 °C, 20 Stunden; gemessen bei 77 K; ○ Adsorption; □ Desorption).

Die Verwendung des klassischen BET-Bereichs führt im Falle von UHM-3 zu einer spezifischen Oberfläche von $1830 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, die somit in der Größenordnung von PCN-12 liegt. Die im Vergleich zu PCN-12 ($0.762 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ähnliche Dichte von UHM-3 ($0.767 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) kann dieses Ergebnis bedingen.

Die metallorganische Gerüstverbindung weist ein großes, aus der Stickstoff-Physisorptionsisotherme bestimmtes Mikroporenvolumen von $0.97 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für Poren kleiner als 2.1 nm ($p/p_0 = 0.20$) auf, welches vergleichbar mit dem von PCN-12 mit $0.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ist.

^[5] Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben von UHM-3 dargestellt, die nach thermischer Aktivierung bei 150 °C im Vakuum spezifischen Oberflächen zwischen $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $2800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aufwiesen. Leider konnte bislang keine Erklärung für diese großen Unterschiede gefunden werden.

Die hochaufgelöste Argon-Physisorptionsisotherme weist, dargestellt in logarithmischer Form in Abbildung 92, mehrere Stufen auf. Dies deutet auf ein multimodales Porensystem hin.

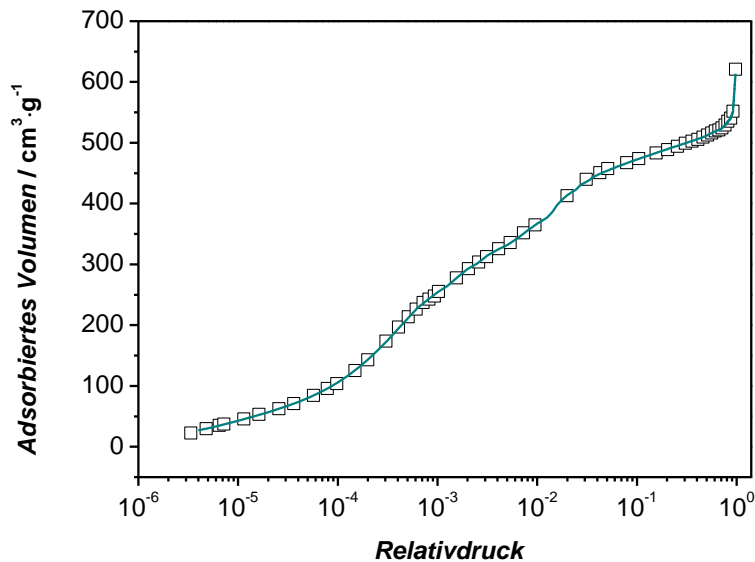


Abbildung 92: Argon-Adsorptionsisotherme (87 K) von einer bei 150 °C im Vakuum aktivierten Proben von UHM-3 (Quadrate); NLDFT-Fit (NLDFT Kernel: Argon, 87 K, Zeolithe/Silica, zylindrische Poren, Adsorption; grüne Linie).

Die Porengrößenverteilung von UHM-3 wurde mittels NLDFT-Auswertung aus der Argon-Adsorption bestimmt. Ein Vergleich zwischen experimentellen Daten und Fit ist in Abbildung 92, die Porengrößenverteilung in Abbildung 93 dargestellt.

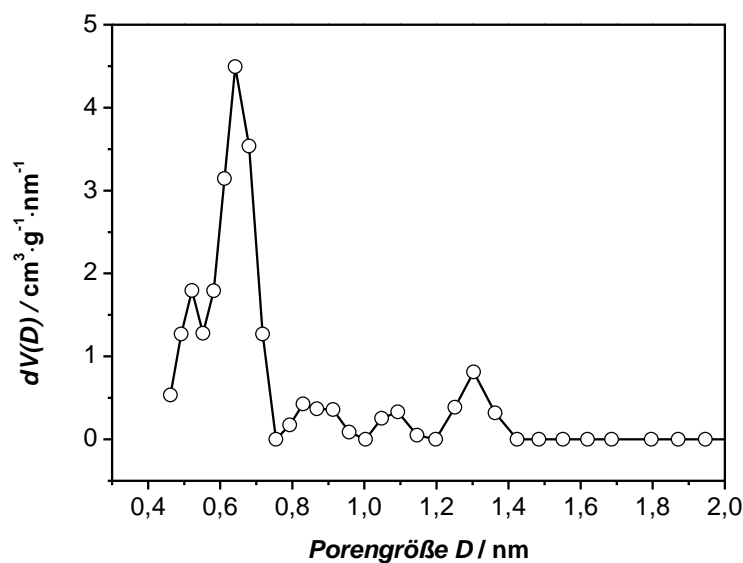


Abbildung 93: Porengrößenverteilung einer bei 150 °C im Vakuum aktivierten Probe von UHM-3 (bestimmt aus der Argon-Adsorptionsisotherme bei 87 K; NLDFT Kernel: Argon, 87 K, Zeolithe/Silica, zylindrische Poren, Adsorption).

Es ergeben sich Werte für die Porengrößen zwischen 0.46 nm und 1.41 nm, mit Maxima bei 0.51 nm, 0.64 nm, 0.82 nm, 0.91 nm, 1.08 nm, 1.31 nm. Der Wertebereich der Porengrößenverteilung stimmt gut mit dem aus der simulierten Kristallstruktur bestimmten Bereich überein. Die theoretische Porengröße des größten kuboktaedrischen Porentyps beträgt 1.30 nm; ein weiterer Porentyp mit ähnlicher Geometrie weist eine Porengröße von 0.91 nm auf. Wie auch beim isoretikulären Material UHM-2 ist es aufgrund von komplizierten Porengeometrien und aufgrund einer Vielzahl an kleinen Taschen nicht möglich, weitere Porengrößen aus der Kristallstruktur genauer zu bestimmen.

Abbildung 94 zeigt die Wasserstoff-Physisorptionsisotherme der bei 150 °C im Vakuum aktivierten Probe von UHM-3 mit einer spezifischen Oberfläche von $2430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Mit 2.57 Gew.-% bei 77 K und 1 bar weist die Probe eine sehr hohe Wasserstoff-Aufnahmekapazität auf. Mit Hilfe der kristallographischen Dichte ($0.767 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) des Materials ergibt sich für eine Aufnahme von 2.57 Gew.-% unter Annahme einer idealen Struktur und vollständiger Aktivierung eine maximale volumetrische Speicherkapazität von $20.24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 77 K und 1 bar. Diese stimmt gut mit der durch GCMC-Simulationen bestimmten Speicherkapazität von 2.54 Gew.-% bzw. $20.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ überein, obwohl in diesem Fall die Simulationen die Aufnahmekapazität aufgrund des fehlenden Beitrags der koordinativ ungesättigten Metallzentren unterschätzen. Die sehr ähnlichen Werte können durch unzureichende Aktivierung von UHM-3 bedingt werden.^[170]

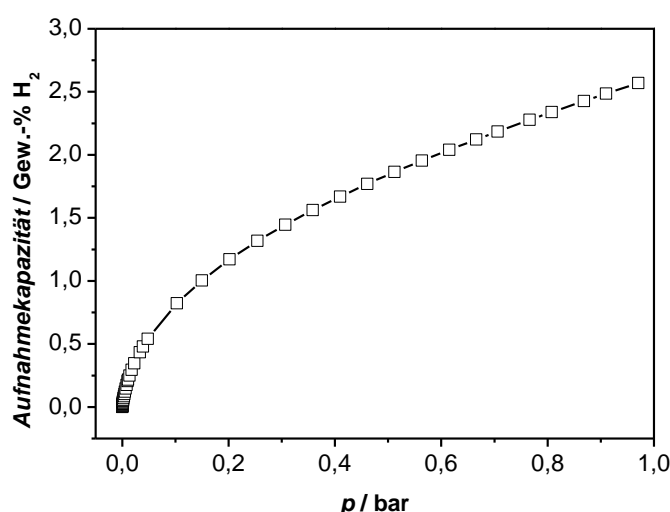


Abbildung 94: Wasserstoff-Physisorptionsisotherme von UHM-3 (Aktivierung der Probe: 150 °C, 20 Stunden; gemessen bei 77 K).

Aus technischen Gründen war es leider nicht möglich, an dieser Probe weitere Isothermen bei 87 K und 97 K zu messen, um anschließend die Adsorptionseenthalpie zu bestimmen. Deshalb wurden nachfolgende Messungen an einer anderen Probe mit ähnlicher spezifischer Oberfläche ($2543 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) durchgeführt (Abbildung 95).

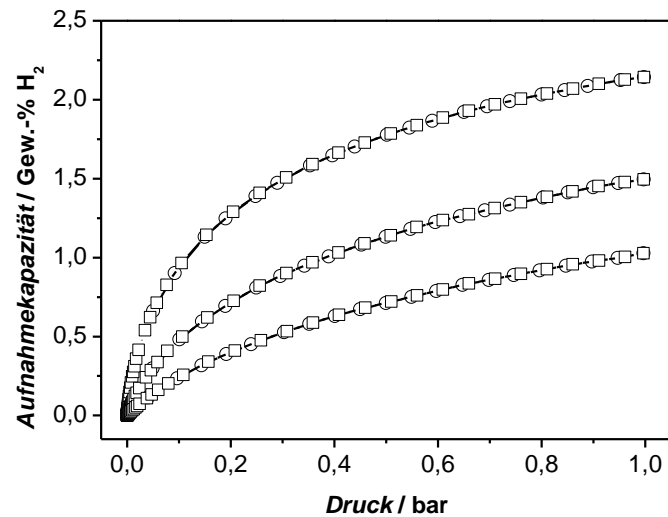


Abbildung 95: Wasserstoff-Physorptionsisothermen von UHM-3 bei 77 K, 87 K und 97 K (Aktivierung: $150 \text{ }^\circ\text{C}$, Vakuum, 20 Stunden; \circ Adsorption; \square Desorption).

Diese Probe weist allerdings eine geringere Aufnahmekapazität von 2.14 Gew.-% bei 77 K und 1 bar, von 1.50 Gew.-% bei 87 K und von 1.03 Gew.-% bei 97 K auf.

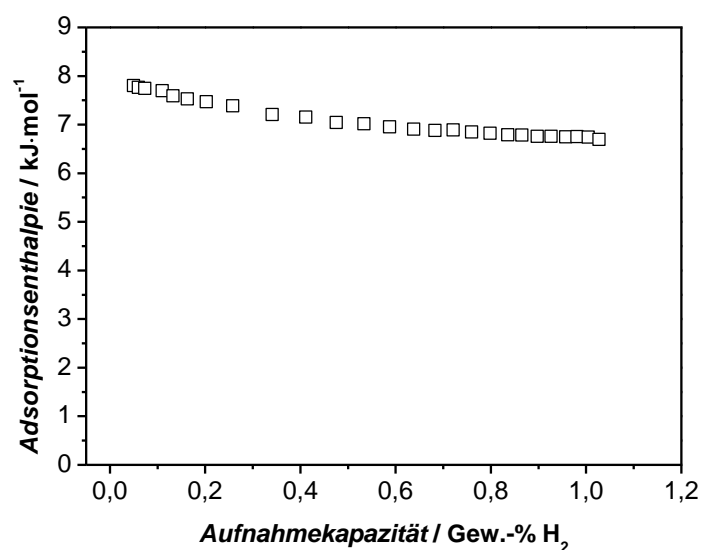


Abbildung 96: Isosterische Adsorptionseenthalpie von einer bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum aktivierten Probe von UHM-3 (bestimmt aus den Wasserstoffisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K).

Die auftretenden Unterschiede können durch schlechteren Erfolg bei der Aktivierung bedingt sein.

Die isosterische Adsorptionsenthalpie des Materials, die in Abbildung 96 dargestellt ist und aus den Isothermen bei 77 K, 87 K und 97 K berechnet wurde, beträgt bei einer Beladung von 0.05 Gew.-% $7.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sie fällt bis zu einer Wasserstoffaufnahme von 1.03 Gew.-% nur leicht auf $6.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab. Geht man von einer Beladung von einem Wasserstoff-Molekül pro offenem Metallzentrum aus, sind alle Metallzentren von vollständig aktiviertem UHM-3-Material bei *ca.* 0.78 Gew.-% belegt. Der nur leichte Abfall der isosterischen Adsorptionsenthalpie bei höheren Beladungen kann deshalb hauptsächlich auf das Vorhandensein einer Vielzahl an kleinen Poren und Taschen in der Struktur zurückgeführt werden. GCMC-Simulationen für UHM-3 ergeben einen niedrigeren Wert für die isosterische Adsorptionsenthalpie von $6.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei Nullbeladung, der bis zur Sättigung (4.8 Gew.-%, 77 K, 30 bar) ebenfalls nur leicht auf $5.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ abfällt.^[170]

Um die Wasserstoff-Aufnahmekapazität von UHM-3 im Hochdruckbereich zu bestimmen wurden gravimetrische Messungen durchgeführt, die in Abbildung 97 dargestellt sind. Die niedrige *Excess*-Aufnahmekapazität von 2.87 Gew.-% bzw. $22.68 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei 30 bar wird durch eine unzureichende Aktivierung ($S_{\text{BET}} = 1260 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) in der Magnetschwebewaage bedingt. Aus technischen Gründen ist eine maximale Aktivierungstemperatur von nur 130 °C möglich.

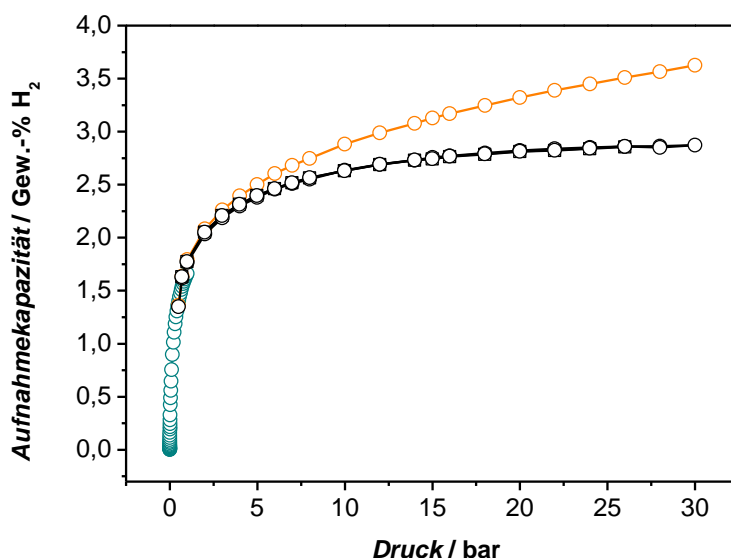


Abbildung 97: Gravimetrisch bestimmte *Excess*-Aufnahmekapazität (schwarz) und die daraus berechnete absolute Wasserstoff-Aufnahmekapazität (orange) sowie volumetrisch bestimmte Wasserstoff-Aufnahmekapazität (grün) von bei 130 °C im Vakuum aktiviertem UHM-3-Material (○ Adsorption; □ Desorption).

Die aus der *Excess*-Aufnahmekapazität berechnete absolute Aufnahmekapazität beträgt bei 30 bar 3.63 Gew.-%. Vergleichend ist außerdem die volumetrisch bestimmte Aufnahmekapazität der Probe (Aktivierungstemperatur 130 °C) im Niederdruckbereich in Abbildung 97 dargestellt. Die Werte bei 1 bar stimmen mit 1.66 Gew.-% für die volumetrische Methode und mit 1.77 Gew.-% für die gravimetrische Methode gut überein.

4.2.3 UHM-301

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der neuen metallorganischen Gerüstverbindung UHM-301, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgreich dargestellt werden konnte. In Anlehnung an die Darstellung von PCN-12'^[102] wurde eine Solvothermalsynthese der Verbindung mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und 5,5'-(Dimethylsilandiyl)diisophthalsäure (**6**) als Linker in Gegenwart von DMSO bei einer Temperatur von 120 °C durchgeführt. Hier sei angemerkt, dass das eingesetzte Lösungsmittel sowohl wegen seines Lösungsvermögens als auch wegen seiner Funktion als Strukturdirektor Bedeutung findet. Dies in Kombination mit der erhöhten Synthesetemperatur von 120 °C führt bei PCN-12' trotz Verwendung gleicher Edukte wie bei der Synthese von PCN-12 zur Ausbildung einer zu der von PCN-12 polymorphen Struktur, in der der Linker 5,5'-Methyldiisophthalat nur in C_{2v} -Symmetrie vorliegt. Dies begründen die Autoren mit der höheren Synthese-Temperatur, bei der alle Linker, die in C_s -Symmetrie vorliegen, in C_{2v} -Symmetrie übergehen.

Die Verwendung von DMSO als Lösungsmittel anstelle von DMA, das bei der Synthese von UHM-3 eingesetzt wurde, führt zu einer gänzlich neuen Phase. Dies war aufgrund der Struktur des Lösungsmittels sowie der höheren Synthesetemperatur und aufgrund von ähnlichen Beobachtungen von Wang *et al.*^[102] zu erwarten, die unter genannten Bedingungen ein Polymorph von PCN-12 (nämlich PCN-12') darstellen konnten.

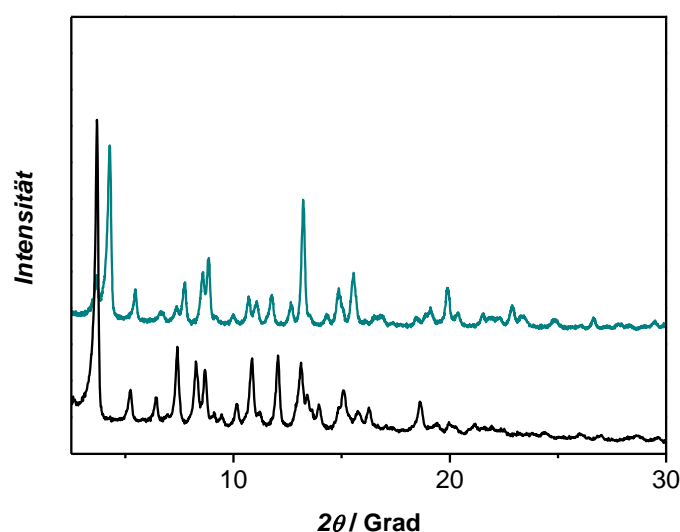


Abbildung 98: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme des *as-synthesized* UHM-3-Materials (schwarz) und des *as-synthesized* UHM-301-Materials (grün).

Abbildung 98 zeigt einen Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von UHM-3 und von UHM-301, der unterschiedliche Strukturen belegt. Erstaunlicherweise steht diese neu erhaltene Phase in keinem strukturellen Zusammenhang zu dem Material PCN-12', das aus Kupfersalzen und 5,5'-Methylen-diisophthalat unter identischen Synthesebedingungen dargestellt wurde. Das experimentell erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramm der UHM-301-Probe ist nicht mit einem unter Annahme einer isoretikulären Struktur zu PCN-12' simulierten Röntgenpulverdiffraktogramm identisch. Ein Vergleich der beiden Diffraktogramme ist in Abbildung 99 zu sehen.

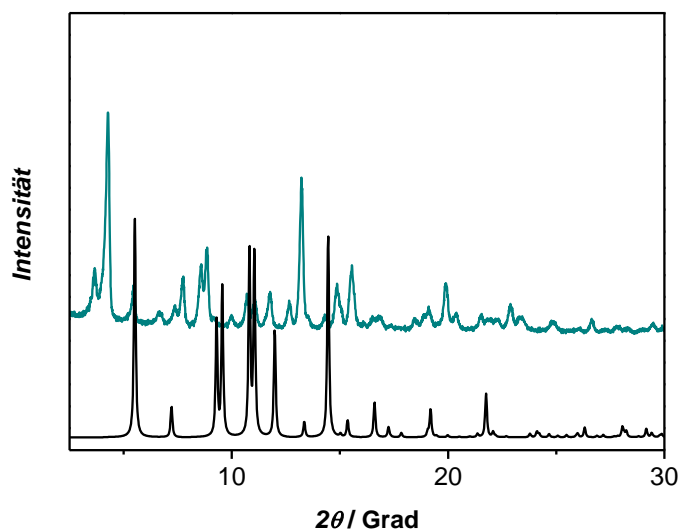


Abbildung 99: Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms einer *as-synthesized* UHM-301-Probe, die mit DMSO als Lösungsmittel hergestellt wurde (grün) mit einem simulierten Röntgenpulverdiffraktogramm, das auf Annahme einer isoretikulären Struktur zu PCN-12' basiert (schwarz). Die Diffraktogramme zeigen, dass kein struktureller Zusammenhang besteht.

Leider konnten von UHM-301 keine Einkristalle erhalten werden, so dass die Struktur des Materials an dieser Stelle nicht aufgeklärt werden kann.

In Abbildung 100 ist die thermische Analyse des anorganisch-organischen Hybridmaterials dargestellt. Das Thermogramm weist fünf Stufen auf, von denen die ersten beiden dem Verlust von insgesamt 23.31 % Wasser und Lösungsmittel zugeordnet werden können. Ab 234 °C beginnt die thermische Zersetzung der Verbindung in drei Stufen, die indiziert wird durch den Beginn der Detektion der Molekül-Ionen der Massen $m/z = 18$ (Wasser) und $m/z = 44$ (Kohlenstoffdioxid). Anfangs werden parallel auch die Ionen der Massen $m/z = 63$ und $m/z = 78$, die durch DMSO hervorgerufen werden, detektiert. Damit erweist sich das

Material als instabiler als der Linker (6), dessen Zersetzung bei Temperaturen um 390 °C beginnt (vergleiche Abbildung 183).

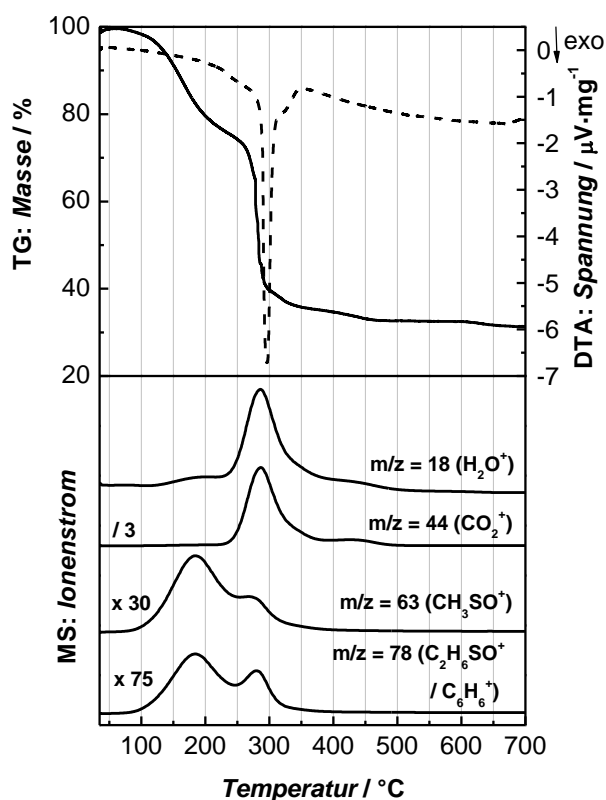


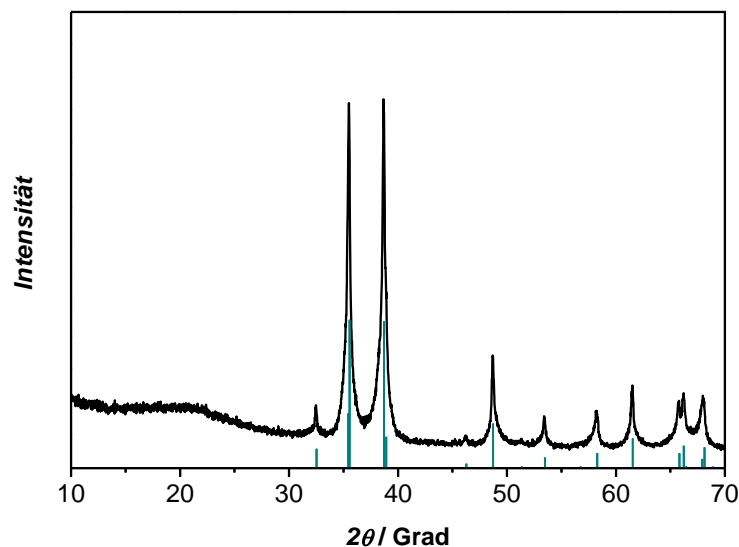
Abbildung 100: Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse von *as-synthesized* UHM-301.

Die Zersetzung des Hybridmaterials ist erst bei 700 °C vollständig beendet. Interessanterweise weisen die Signale, die durch DMSO bedingt werden, ein Maximum bei Temperaturen um den Siedepunkt von DMSO (185 °C) auf, was für die Abgabe von frei in den Poren vorliegendem Lösungsmittel spricht. Ein weiteres Maximum tritt bei 278 °C, also weit über dem Siedepunkt, auf. Diese Beobachtung könnte durch Koordination des Lösungsmittels an Metallzentren hervorgerufen werden. Leider konnte deren Existenz nicht durch eine Einkristallstrukturanalyse belegt werden; die Höhe der Wasserstoffadsorptionsenthalpie lässt allerdings ebenso koordinativ ungesättigte Metallzentren vermuten, die nur durch die Entfernung von an Kupferzentren koordiniertem DMSO erhalten werden können. In Tabelle 27 werden die Ergebnisse der thermischen Analyse zusammengefasst.

Tabelle 27: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von UHM-301.

Stufe	$T-T' / ^\circ\text{C}$	Masseverlust / %	Zuordnung
1	35–99	0.70	Wasser/DMSO
2	99–234	22.61	Wasser/DMSO
3	234–303	36.36	DMSO/Zersetzung
4	303–361	3.91	DMSO/Zersetzung
5	381–700	4.27	DMSO/Zersetzung

Im Vergleich zu UHM-2-Material, das ebenfalls mit DMSO als Lösungsmittel hergestellt wurde, erweist sich die Verbindung UHM-301 als thermisch instabiler. Während bei UHM-2 die Zersetzung bei Temperaturen um 260 °C einsetzt, beginnt sie bei UHM-2 bei *ca.* 30 °C niedrigeren Temperaturen. Für beide Materialien finden sich in den Massenspektren der Emissionsgase Hinweise auf frei in den Poren vorliegendes DMSO und auf an Metallzentren koordiniertes Lösungsmittel. Beide Lösungsmittel-Spezies werden allerdings bei UHM-301 erst bei höheren Temperaturen abgegeben und sind bei dieser Verbindung sogar für das *as-synthesized* Material als zwei Maxima im Ionenstrom der Masse $m/z = 63$ erkennbar. Nach der thermischen Analyse verbleibt ein schwarzes Pulver mit einer Restmasse von 29.13 %. Abbildung 101 zeigt ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Rückstands mit den Reflexlagen der von Langford *et al.* ^[165] publizierten Struktur von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit.

**Abbildung 101:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der thermische Analyse von UHM-301 (schwarz) sowie im Vergleich Reflexlagen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit (grün).

Die Übereinstimmung zeigt, dass es sich beim Rückstand der thermischen Analyse um Kupfer(II)-oxid handeln muss. Weiterhin muss Siliciumdioxid in amorpher Form im Rückstand enthalten sein.

STUDIEN ZUR AKTIVIERUNG

Auch an UHM-301 wurden Studien zur Aktivierung durch thermische Behandlung im Vakuum und durch Lösungsmittelaustausch durchgeführt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden sollen. Da sich Ethanol für den Lösungsmittelaustausch von DMA in UHM-3 und auch für den Austausch von DMSO in UHM-2 als am geeignetsten erwies, wurde es auch für den Lösungsmittelaustausch von DMSO in UHM-301 verwendet.

THERMISCHE AKTIVIERUNG IM VAKUUM

Um das durch die Synthese in den Poren vorliegende Lösungsmittel zu entfernen, wurde die Aktivierung des Materials bei 150 °C, bei 170 °C und bei 190 °C für jeweils 20 Stunden im Vakuum durchgeführt. Ein Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 102 zeigt, dass nur bei der thermischen Behandlung bei 150 °C und 170 °C die ursprüngliche Struktur erhalten bleibt, wenngleich die Kristallinität der Probe leicht abnimmt. Bei höherer Temperatur ($T = 190 \text{ °C}$) erfolgt ein Zusammenbruch der Struktur. Im Pulverdiffraktogramm sind lediglich die ersten beiden Reflexe zu erkennen.

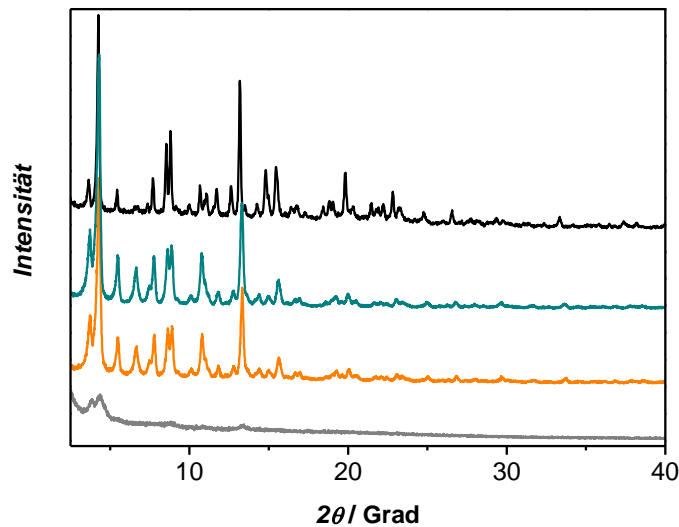


Abbildung 102: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von bei 150 °C (grün), bei 170 °C (orange) und bei 190 °C (grau) im Vakuum aktivierten Proben von UHM-301 mit einem Röntgenpulverdiffraktogramm des *as-synthesized Materials* (schwarz).

Die durch Stickstoff-Physisorptionsmessungen bestimmten spezifischen Oberflächen der Proben von UHM-301 bestätigen die röntgenographischen Ergebnisse. Die Aktivierung bei 150 °C führt zu Werten für die spezifische Oberfläche von $996 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, wohingegen bei 170 °C $1252 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erreicht werden. Der strukturelle Zusammenbruch bei einer Aktivierungstemperatur von 190 °C spiegelt sich in einer Abnahme der spezifischen Oberfläche um rund 50 % auf $606 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ wider. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 28.

Tabelle 28: Zusammenstellung der spezifischen Oberflächen einer bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ bar) aktivierten Proben von UHM-301.

Aktivierungstemperatur / °C ($p: 1 \cdot 10^{-5}$ bar)	spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
150	996
170	1252
190	606

Um den Lösungsmittelgehalt nach der Aktivierungsprozedur zu bestimmen, wurden thermischen Analysen an den bei 150 °C und bei 170 °C aktivierten Proben durchgeführt, die in Abbildung 103 dargestellt sind. Weiterhin sind in Abbildung 104 die Signale des Fragment-

Ionen der Masse $m/z = 63$ (CH_3SO^+) aus den Emissionsgasanalysen der *as-synthesized*, der thermisch aktivierten und der mit Ethanol behandelten Proben vergleichend gezeigt.

In den Emissionsgasen der thermisch aktivierten Proben werden in beiden Fällen Ionen der Massen $m/z = 63$ (CH_3SO^+) und $m/z = 78$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}^+$), die DMSO zugeordnet werden können, detektiert. Das Maximum beider Signale liegt bei *ca.* 280 °C weit über dem Siedepunkt (189 °C) des Lösungsmittels. Dies spricht für eine Koordination des Lösungsmittels an den Kupferzentren. Auch im Signal der *as-synthesized* Probe tritt dieses Maximum auf, allerdings ist dort ein weiteres Maximum bei 190 °C zu erkennen, das durch frei in den Poren vorliegendes DMSO bedingt wird. Im Vergleich zu UHM-2 wird bei UHM-301 koordiniertes DMSO ab *ca.* 30 °C höheren Temperaturen abgegeben, was für stärkere Wechselwirkungen zwischen UHM-301 und DMSO spricht.

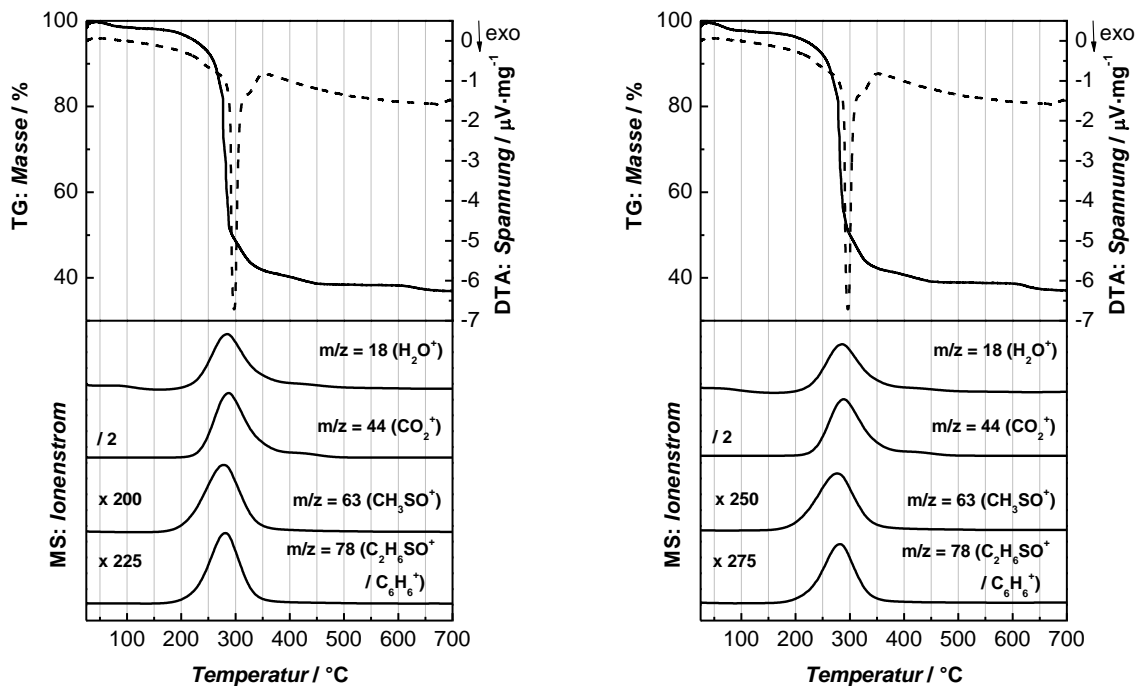


Abbildung 103: Thermische Analysen sowie gekoppelte massenspektrometrische Emissionsgasanalysen von bei 150 °C bzw. 170 °C im Vakuum aktivierten Proben von UHM-301.

Es kann durch einen Vergleich mit der thermischen Analyse einer Probe, an der ein Lösungsmittelaustausch mit Ethanol durchgeführt wurde, ausgeschlossen werden, dass Ionen der Masse $m/z = 63$ im Gegensatz zu Ionen der Masse $m/z = 78$ von Zersetzungsprodukten von UHM-301 (C_6H_6^+) stammen.

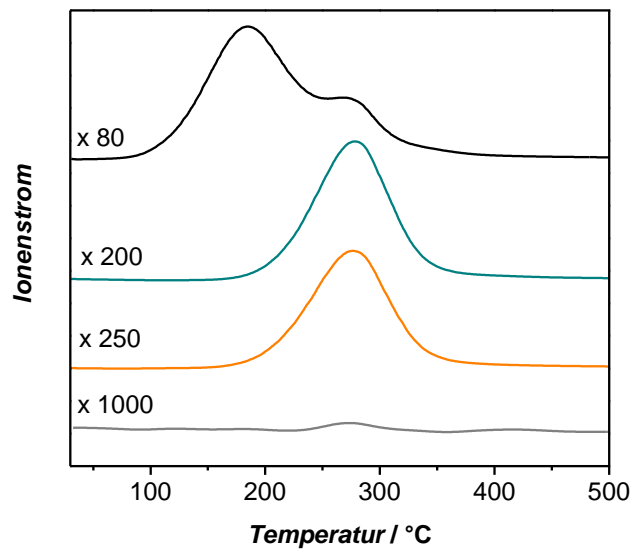


Abbildung 104: Vergleich der Signale des Fragment-Ions der Masse $m/z = 63$ (CH_3SO^+) der unterschiedlich aktivierten Proben von UHM-301; *as-synthesized* (schwarz), bei 150 °C im Vakuum aktiviert (grün), bei 170 °C im Vakuum aktiviert (orange) und mit Ethanol behandelt (grau).

Ein Vergleich der Thermogramme der *as-synthesized* Verbindung mit denen der aktivierten Materialien zeigt für die *as-synthesized* Probe einen erheblichen Masseverlust bis ca. 240 °C, der auf die Abgabe von DMSO zurückzuführen ist.

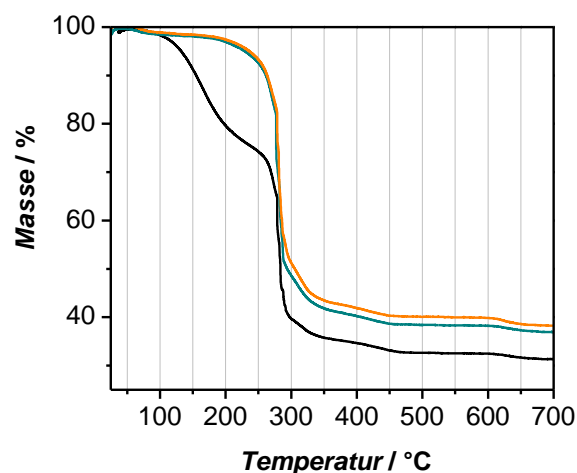


Abbildung 105: Vergleich des Thermogramms der *as-synthesized* Probe (schwarz) mit denen der bei 150 °C (grün) und bei 170 °C (orange) im Vakuum aktivierten Proben von UHM-301.

Dieser sehr ausgeprägte Masseverlust ist aufgrund der Aktivierung in den Thermogrammen der thermisch behandelten Proben nicht vorhanden. Erwartungsgemäß steigt die Restmasse

von 29.13 % für die *as-synthesized* Verbindung hin zu 38.34 % für die bei 170 °C im Vakuum aktivierte Probe.

Aus den vorhergehenden Studien ergibt sich also für UHM-301 eine optimale Aktivierungstemperatur von 170 °C im Vakuum, obwohl DMSO bei dieser Temperatur nicht quantitativ entfernt werden kann. Da Ausheizen bei höheren Temperaturen allerdings zum Zusammenbruch der Struktur führt, stellt diese Temperatur einen geeigneten Kompromiss dar.

LÖSUNGSMITTELAUSTAUSCH

An die thermische Aktivierung im Vakuum schließt sich die Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch an. Da bei UHM-2 und UHM-3 Ethanol die besten Resultate beim Austausch von DMSO bzw. DMA aufwies, wurde auch für folgende Studie an UHM-301 dieses Lösungsmittel benutzt. Dazu wurde eine Probe viermal für jeweils 24 Stunden mit Ethanol versetzt.

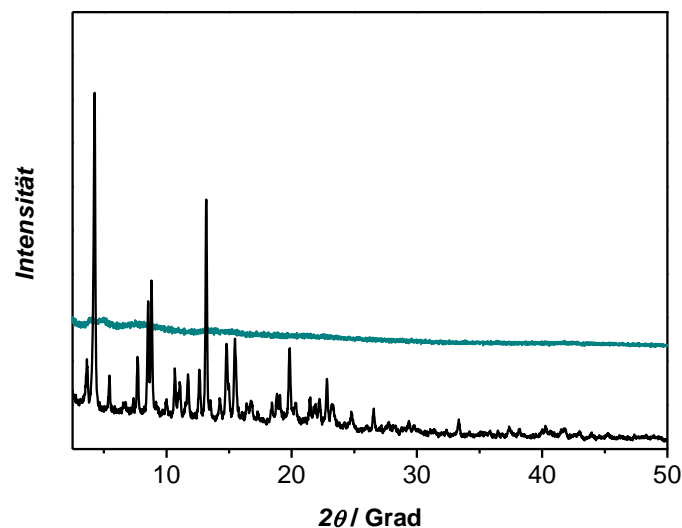


Abbildung 106: Röntgenpulverdiffraktogramm der mit Ethanol behandelten Probe von UHM-301 im Vergleich zu dem des *as-synthesized* Materials.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm, dargestellt in Abbildung 106, der so behandelten Probe, weist auf einen erheblichen Kristallinitätsverlust des Materials durch den Lösungsmittelaustausch hin und lässt einen Zusammenbruch der Struktur vermuten. Um

dies zu überprüfen und die Probe für die Gassorption zu aktivieren, erfolgte anschließend eine Behandlung im Vakuum bei 120 °C.

Die thermische Analyse sowie die gekoppelte Emissionsgasanalyse der Probe, die Aufschluss über den verbleibenden Lösungsmittelgehalt geben sollen, sind in Abbildung 107 dargestellt. Durch die Aktivierungsprozedur konnten sowohl Ethanol quantitativ (das Maximum des Signals des Fragment-Ions der Masse $m/z = 31$ (CH_3O^+) wird durch die Zersetzungsprodukte von UHM-301 hervorgerufen) als auch DMSO ($m/z = 63$, CH_3SO^+) nahezu vollständig entfernt werden. Allerdings weist die Probe nach der Behandlung mit Ethanol und anschließendem Ausheizen bei 120 °C im Vakuum keine Porosität mehr auf. Einhergehend mit dem Lösungsmittelaustausch mit Ethanol muss also ein Zusammenbruch des Netzwerks erfolgen, so dass sich diese Methode für die Aktivierung von UHM-301 als ungeeignet erweist.

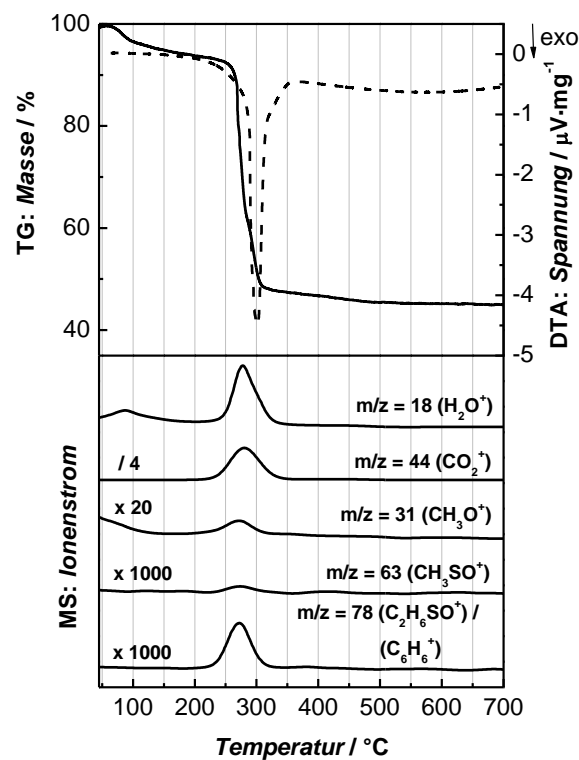


Abbildung 107: Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse von einer mit Ethanol behandelten Probe von UHM-301 nach der Aktivierung im Vakuum bei 120 °C.

GASSORPTION

Da die thermische Aktivierung bei 170 °C im Vakuum zu den besten Ergebnissen führte, wurden folgende Gassorptionsmessungen an Proben durchgeführt, die ebenso aktiviert wurden. Für die Messungen wurden Stickstoff, Argon und Wasserstoff als Analytgas eingesetzt.

Abbildung 108 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei 77 K von UHM-301. Der Verlauf entspricht dem der für Mikroporen charakteristischen Typ-I-Isotherme. Das Material weist nach der thermischen Aktivierung eine spezifische Oberfläche von $1252 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sowie ein spezifisches Mikroporenvolumen für Poren $< 2.1 \text{ nm}$ ($p/p_0 = 0.20$) von $0.51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf.

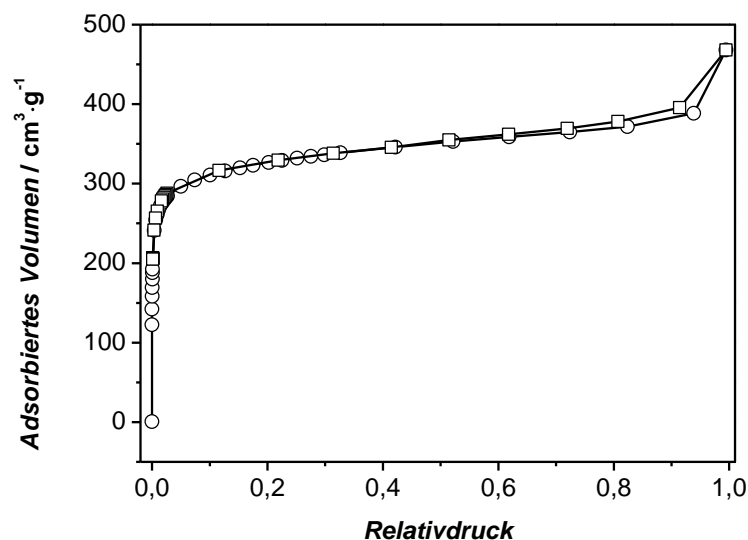


Abbildung 108: Stickstoff-Physisorptionsisotherme von UHM-301 bei 77 K (Aktivierung: 170 °C, Vakuum, 20 Stunden; ○ Adsorption; □ Desorption).

In Abbildung 109 ist eine hochaufgelöste Argon-Physisorptionsisotherme des Materials bei 87 K in logarithmischer Form dargestellt. Bis zu einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.1$ weist die Isotherme mehrere Stufen auf, die auf ein multimodales Porensystem hindeuten.

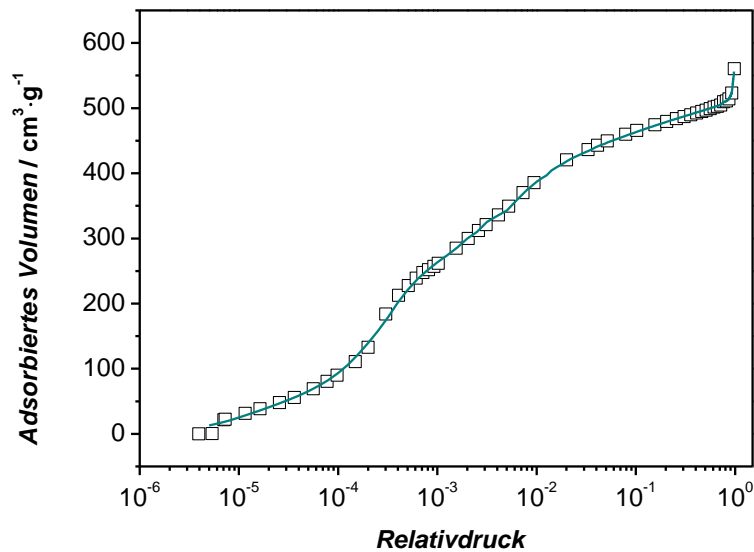


Abbildung 109: Argon-Adsorptionsisotherme (87 K) von einer bei 170 °C im Vakuum aktivierten Proben von UHM-301 (Quadrate); NLDFT-Fit (NLDFT Kernel: Argon, 87 K, Zeolithe/Silica, zylindrische Poren, Adsorption; grüne Linie).

Mittels NLDFT-Auswertung wurde die Porengrößenverteilung von UHM-301 aus der Argon-Adsorption bestimmt. Ein Vergleich zwischen experimentellen Daten und Fit ist in Abbildung 109, die Porengrößenverteilung in Abbildung 110 dargestellt.

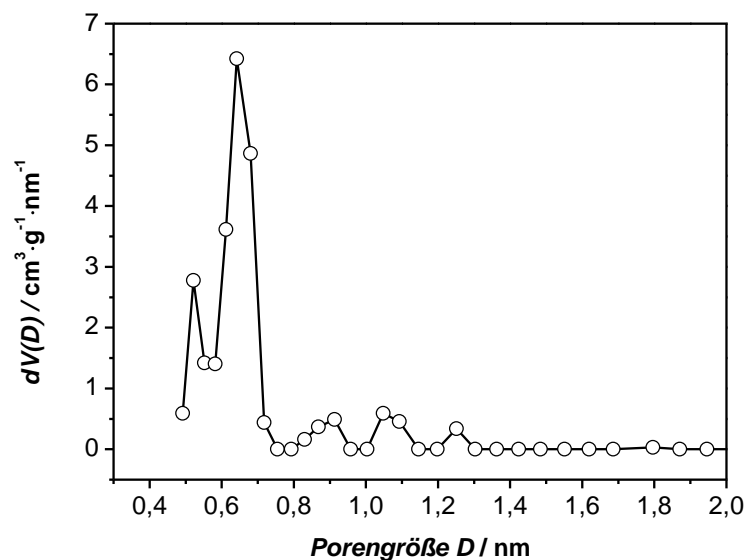


Abbildung 110: Porengrößenverteilung einer bei 170 °C im Vakuum aktivierten Probe von UHM-301 (bestimmt aus der Argon-Adsorptionsisotherme bei 87 K; NLDFT Kernel: Argon, 87 K, Zeolithe/Silica, zylindrische Poren, Adsorption).

Es treten Maxima in der Porengrößenverteilung bei 0.51 nm, 0.65 nm, 0.91 nm, 1.05 nm und bei 1.24 nm auf.

Die Wasserstoff-Physorptionsisothermen bei Temperaturen von 77 K, 87 K und 97 K sind in Abbildung 111 dargestellt. Während das Material bei 77 K und 1 bar 1.73 Gew.-% speichert, sinkt die Aufnahmekapazität bei 97 K und gleichem Druck auf 1.04 Gew.-%.

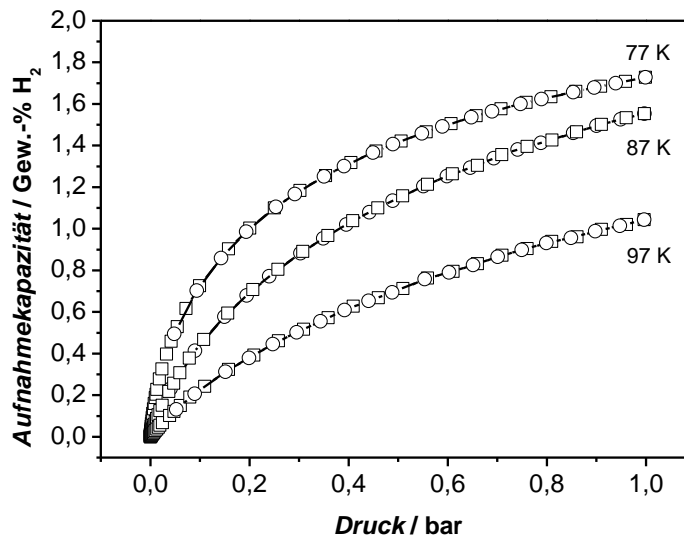


Abbildung 111: Wasserstoff-Physorptionsisothermen von UHM-301 bei 77 K, 87 K und 97 K (Aktivierung: 170 °C, Vakuum, 20 Stunden ; ○ Adsorption; □ Desorption).

Aus den Isothermen bei 77 K, 87 K und 97 K wurde die isosterische Adsorptionsenthalpie bestimmt (Abbildung 112).

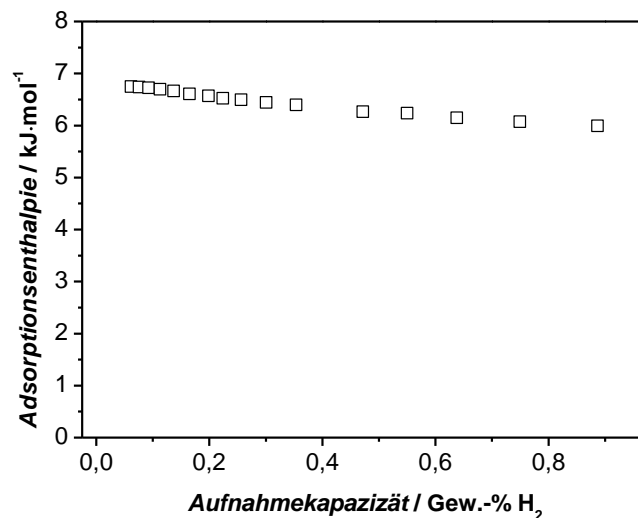


Abbildung 112: Isosterische Adsorptionsenthalpie von einer bei 170 °C im Vakuum aktivierten Probe von UHM-301 (bestimmt aus den Wasserstoffisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K).

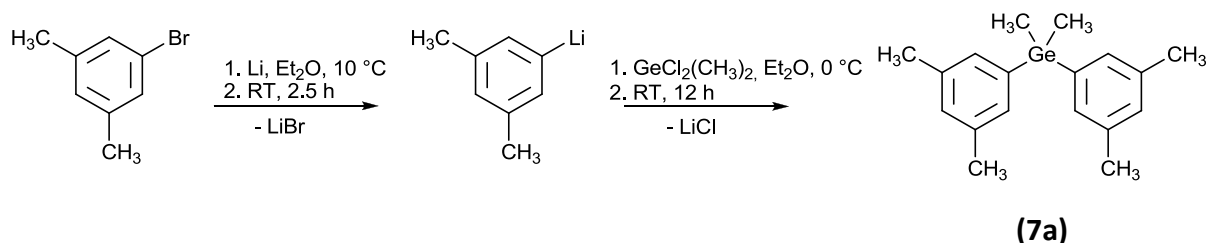
Bei einer Beladung von 0.05 Gew.-% beträgt diese $6.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und fällt nur leicht auf $6.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Beladung von 0.89 Gew.-% ab. Die Höhe der Adsorptionseenthalpie lässt das Vorhandensein von koordinativ ungesättigten Metallzentren vermuten. Eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zu UHM-2, UHM-3 und UHM-4 geringere Adsorptionseenthalpie sowie für die ebenso im Vergleich niedrigere Aufnahmekapazität könnte in einer schlechteren Zugänglichkeit der koordinativ ungesättigten Metallzentren liegen.

4.2.4 UHM-4

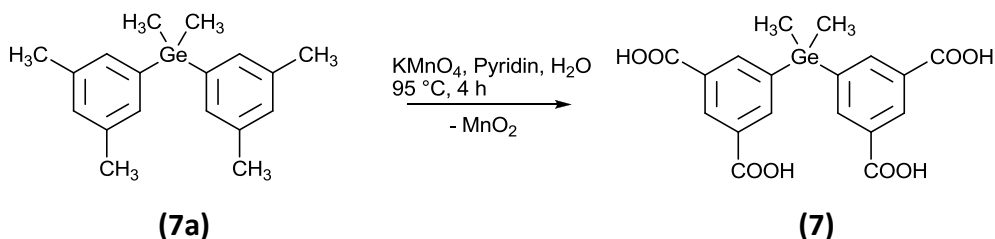
Im folgenden Kapitel soll die neue metallorganische Gerüstverbindung UHM-4 vorgestellt werden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurde. Zunächst wird die Darstellung des Linkers **(7)** kurz erläutert werden, um anschließend neben der standardmäßigen Charakterisierung^[t] Aktivierungsstudien am resultierenden mikroporösen Hybridmaterial zu zeigen, das dann im Hinblick auf seine Sorptionseigenschaften charakterisiert wird.

SYNTHESE DES LINKERS 5,5'-(DIMETHYLGERMANDIYL)DIISOPHTHALSÄURE

Der neue auf Germanium basierende Linker 5,5'-(Dimethylgermandiyl)diisophthalsäure **(7)** konnte erfolgreich im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden. Auch hier wurde eine Lithiierung von 1-Brom-3,5-dimethylbenzol mit elementarem Lithium durchgeführt, gefolgt von einer Umsetzung mit dem entsprechenden German. Die Oxidation der Methylgruppen am Aromaten erfolgte mit Kaliumpermanganat. NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen belegen unter anderem das Vorliegen der Tetracarbonsäure **(7)** in Form eines farblosen Pulvers. Weiterhin konnten von der Verbindung sowie von ihrer Vorstufe Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Sämtliche Messungen, die an **(7)** und **(7a)** durchgeführt wurden, sind in Kapitel 5.3.1.3 zu finden.



^[t] Auch an UHM-4 wurde keine Elementanalyse durchgeführt, da wie bei den anderen MOFs in dieser Arbeit der Gehalt an frei in den Poren vorliegendem Lösungsmittel stark variiert. Desweiteren erscheint eine Auswertung basierend auf der Annahme, dass sämtlicher bestimmter Stickstoff aus dem Lösungsmittel DMA stammt, beim Einsatz von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat als fragwürdig.



SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-4

UHM-4 konnte durch eine Solvothermalsynthese mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und DMA als Lösungsmittel und Strukturdirektor im Autoklaven analog zur Synthese von UHM-3 in Form eines kristallinen Pulvers dargestellt werden.

Abbildung 113 zeigt das experimentell bestimmte Röntgenpulverdiffraktogramm im Vergleich zu einem simulierten (vergleiche Kapitel 4.2.1 zum Verfahren der Simulation).

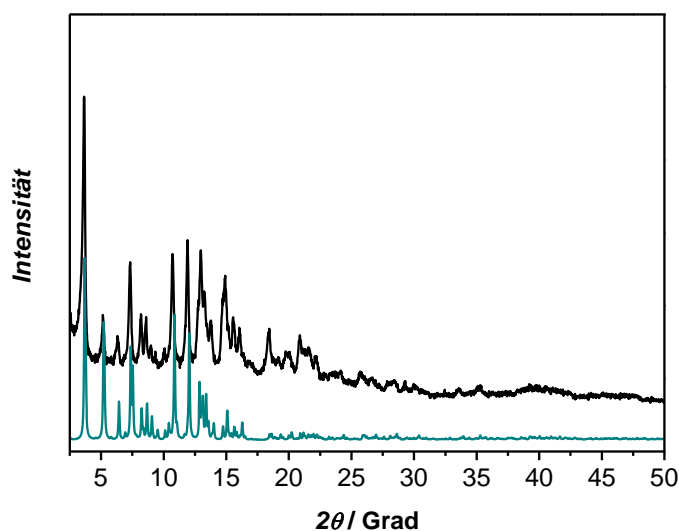


Abbildung 113: Vergleich eines simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-4 (grün) mit einem experimentellen (schwarz). Die gute Übereinstimmung belegt das Vorliegen einer tetragonalen Struktur der Raumgruppe $P4/mmm$.

Die gute Übereinstimmung der Daten belegt das Vorliegen einer tetragonalen Struktur der Raumgruppe $P4/mmm$ mit $a = b = 33.9424 \text{ \AA}$, $c = 23.4374 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Da die Struktur isoretikulär zu der von UHM-2 (vergleiche Kapitel 4.2.1) ist, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet.

Die thermische Analyse des Materials ist in Abbildung 114 dargestellt. Das Thermogramm weist fünf Stufen auf, von denen die ersten beiden mit einem Masseverlust von insgesamt 26.39 % aufgrund der Detektion der Molekül-Ionen der Massen $m/z = 18$ (H_2O^+) und $m/z = 87$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}^+$) der Abgabe von Wasser und DMA zugeordnet werden können. Es handelt sich hier wahrscheinlich um frei in den Poren vorliegendes sowie um an den Kupfer-Schaufelrad-Einheiten koordiniertes Lösungsmittel. Die thermische Zersetzung des Hybridmaterials, indiziert durch die Detektion der Molekül-Ionen der Masse $m/z = 44$ (Kohlenstoffdioxid), beginnt langsam bei ca. 223 °C und setzt sich in einer exothermen Reaktion schlagartig ab 265 °C fort. Damit erweist sich das Hybridmaterial als instabiler als die Tetracarbonsäure (**7**), deren Zersetzung erst bei Temperaturen um 345 °C beginnt (vergleiche Abbildung 193).

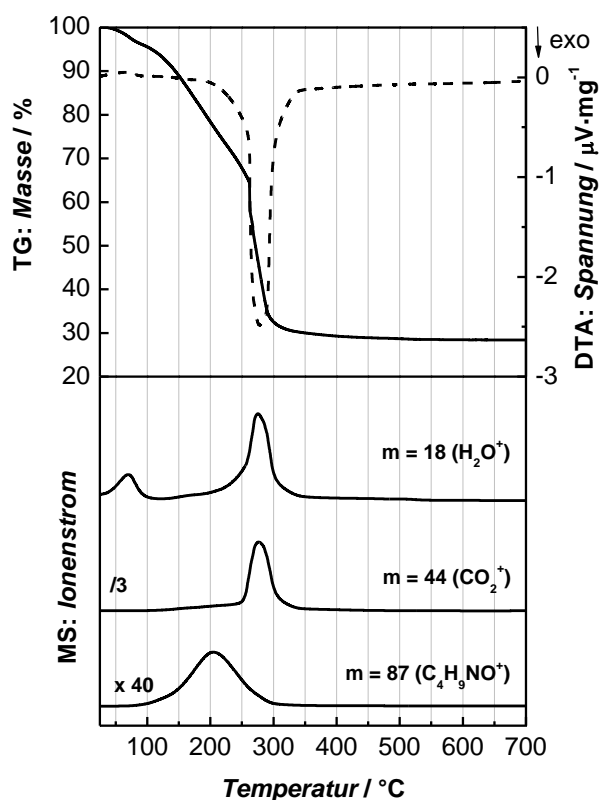


Abbildung 114: Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse von *as-synthesized* UHM-4.

Bis zu Temperaturen über 600 °C werden während der Zersetzung von UHM-4 innerhalb von drei Stufen 45.17 % der Masse verloren. Wie bei UHM-3 ist die Zersetzung begleitet durch die Abgabe von DMA ($m/z = 87$), das bei Temperaturen weit über dem Siedepunkt des

Lösungsmittels bis ca. 300 °C detektiert wird. Die Ergebnisse der thermischen Analyse und der Emissionsgasanalyse sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von UHM-4.

Stufe	$T-T' / ^\circ\text{C}$	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–93	3.96	Wasser/DMA
2	93–223	22.43	Wasser/DMA
3	223–275	26.70	DMA/Zersetzung
4	275–324	16.21	DMA/Zersetzung
5	324–608	2.26	Zersetzung

Es verbleibt ein schwarzes kristallines Pulver mit einer Restmasse von 28.44 %, bei dem es sich um Kupfer(II)-metagermanat (CuGeO_3) handelt. Abbildung 115 zeigt einen Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Rückstands mit den Reflexlagen der von Breuer *et al.*^[171] publizierten Struktur von Kupfer(II)-metagermanat. Die gute Übereinstimmung belegt das Vorliegen der Verbindung.

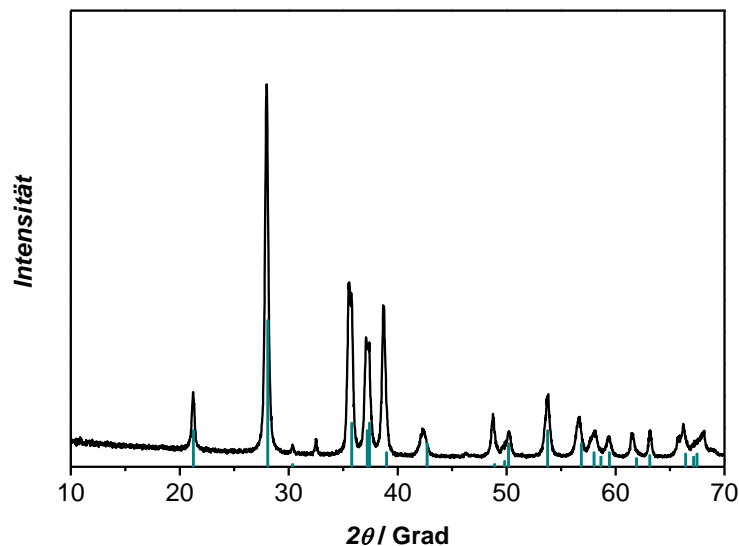


Abbildung 115: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Analyse von UHM-4 (schwarz) sowie im Vergleich Reflexlagen von Kupfer(II)-metagermanat (grün).

STUDIEN ZUR AKTIVIERUNG

An UHM-4 wurden Studien zur Aktivierung durchgeführt, um die größtmögliche Porosität des Materials zu erlangen. Es wurde sowohl eine rein thermische Aktivierung im Vakuum als auch die Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch untersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

THERMISCHE AKTIVIERUNG IM VAKUUM

Auch bei dieser metallorganischen Gerüstverbindung wurde zunächst eine thermische Aktivierung im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ bar) durchgeführt, da vorhergehende thermische Analysen zeigten, dass beim Erhitzen des Materials die Abgabe von DMA mit der Zersetzung überlappt. Es wurden dazu im Vergleich zu UHM-2 und UHM-3 zunächst niedrigere Aktivierungstemperaturen von 100 °C, 120 °C und anschließend vergleichbare Temperaturen von 150 °C sowie 170 °C gewählt, da aufgrund der schwächeren Kohlenstoff-Germanium-Bindung (vergleiche dazu Kapitel 4.2.6) das Material instabiler sein könnte. Abbildung 116 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der aktivierten Materialien und der *as-synthesized* Verbindung vergleichend.

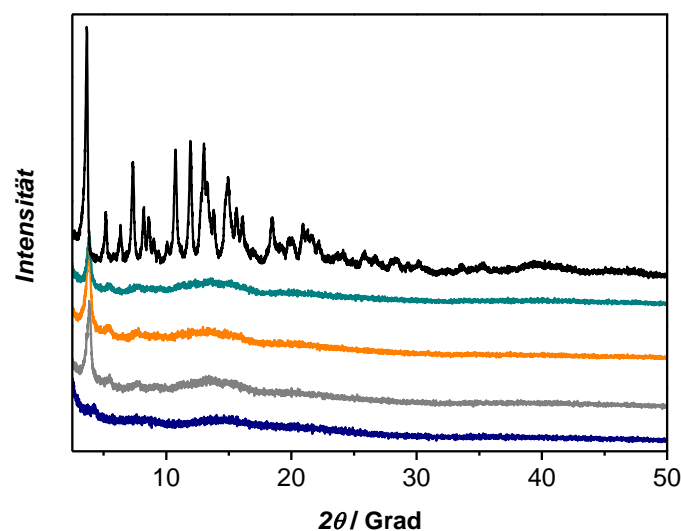


Abbildung 116: Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms einer *as-synthesized* Probe von UHM-4 (schwarz) mit denen der bei 100 °C (grün), bei 120 °C (orange), bei 150 °C (grau) sowie bei 170 °C (blau) im Vakuum aktivierten Proben.

Bei allen aktivierten Materialien – unabhängig von der verwendeten Aktivierungstemperatur – zeigt sich ein Verlust der Ordnung. Lediglich die (001)-Reflexe der bei Temperaturen bis 150 °C aktivierten Proben sind noch deutlich zu erkennen; einige weitere Reflexe zeichnen sich ansatzweise vom Rauschen ab. Das bei 170 °C aktivierte Material verliert seine Kristallinität durch die thermische Behandlung gänzlich. Erstaunlicherweise zeigen alle bei Temperaturen bis 150 °C aktivierten Proben trotz verminderter Kristallinität noch hohe Porosität, so dass ein gänzlicher Zusammenbruch der Struktur ausgeschlossen werden kann. Das dreidimensionale Netzwerk scheint also (zumindest zum Teil) intakt zu sein, so dass lediglich eine Verzerrung des Gerüsts vorliegen muss, die in der relativ schwachen Kohlenstoff-Germanium-Bindung begründet liegen kann (vgl. Kapitel 4.2.6). Im Gegensatz dazu bedingt eine Aktivierungstemperatur von 170 °C einen Zusammenbruch des Netzwerks, der sich auch in der niedrigeren spezifischen Oberfläche des Materials widerspiegelt. Die aus den entsprechenden Stickstoff-Physisorptionsisothermen bestimmten spezifischen Oberflächen der bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum aktivierten Proben sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30: Zusammenstellung der spezifischen Oberflächen von einer bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ bar) aktivierten Proben von UHM-4.

Aktivierungstemperatur / °C ($p: 1 \cdot 10^{-5}$ bar)	spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
100	932
120	958
150	1360
170	181

Mit steigender Aktivierungstemperatur werden durch den Verlust von DMA größere Werte für die spezifischen Oberflächen von bis zu $1360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für eine bei 150 °C aktivierte Probe erhalten. Eine höhere Ausheiztemperatur erweist sich für UHM-4 als nicht geeignet.

Um den verbleibenden Lösungsmittelgehalt der Proben nach den verschiedenen Aktivierungsprozeduren zu bestimmen, wurden thermische Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 117 und Abbildung 118 dargestellt, wobei für alle Proben noch DMA in den Emissionsgasen detektiert werden kann.

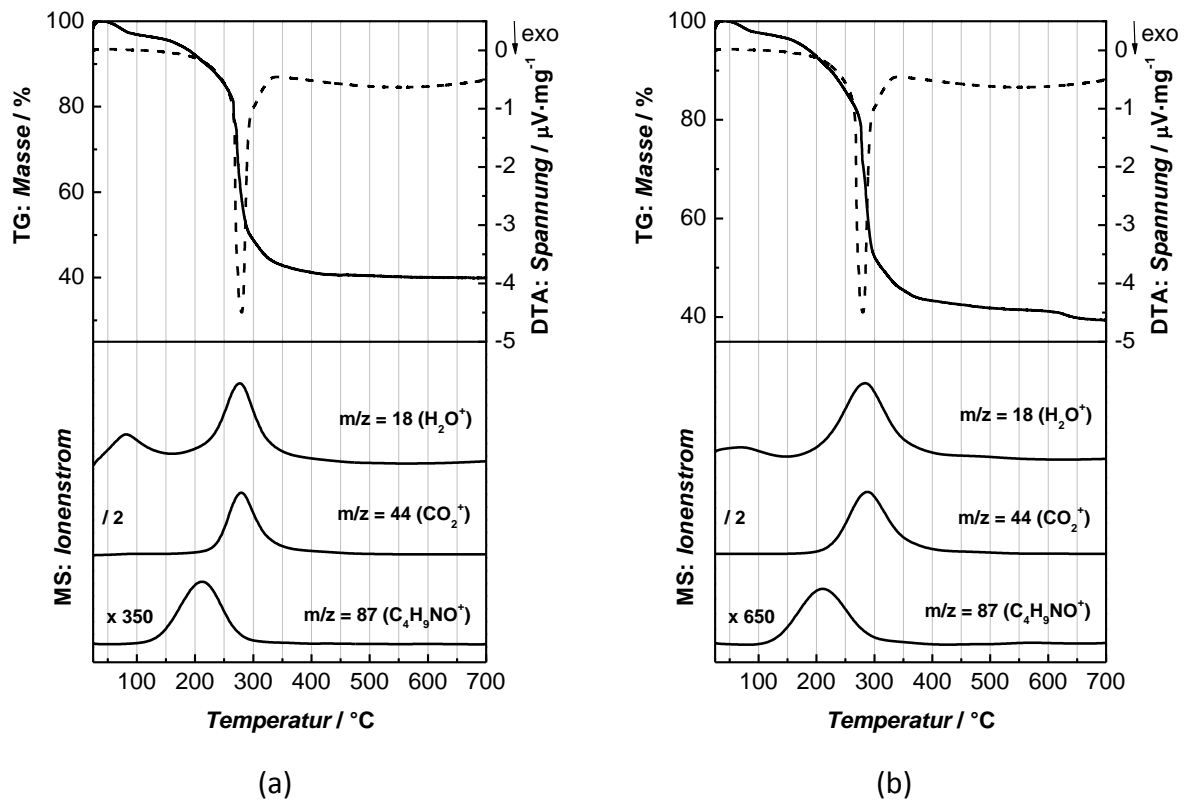


Abbildung 117: Thermogravimetrische Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen von für 20 Stunden im Vakuum bei (a) 100 °C und bei (b) 120 °C behandelten UHM-4-Materialien.

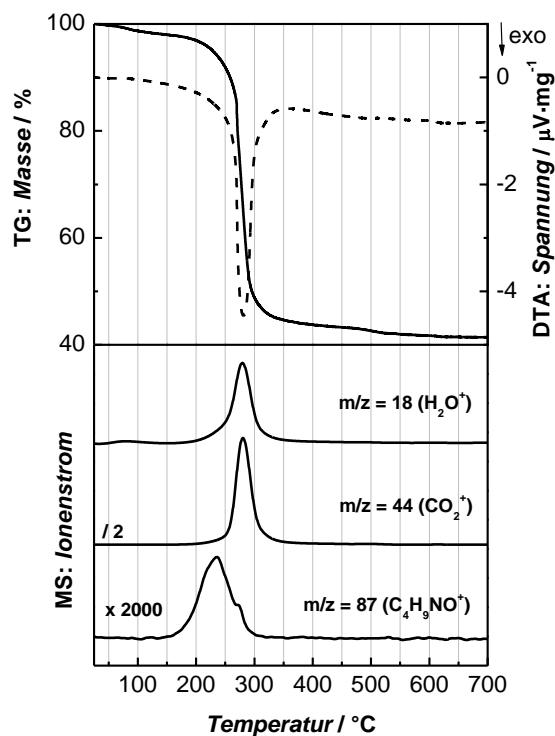


Abbildung 118: Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse von für 20 Stunden im Vakuum bei 150 °C behandeltem UHM-4-Material.

Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 119 die Signale des Molekül-Ions der Masse $m/z = 87$ ($C_4H_9NO^+$) der *as-synthesized* Probe, der bei unterschiedlichen Temperaturen aktivierten Proben und der mit Methanol behandelten Probe vergleichend gezeigt.

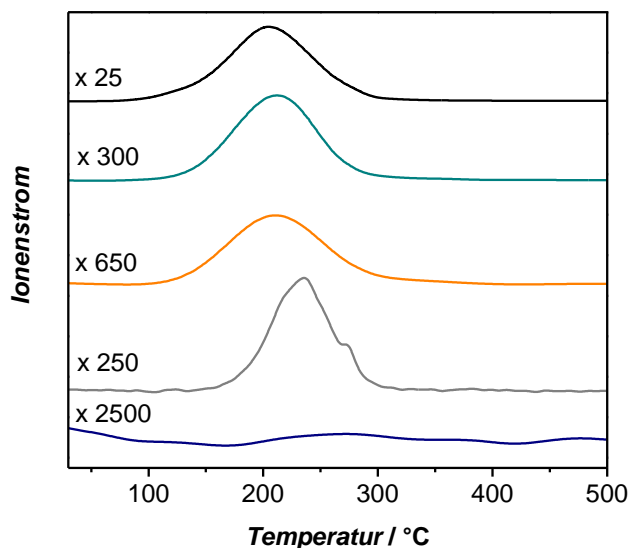


Abbildung 119: Vergleich der Signale des Molekül-Ions der Masse $m/z = 87$ ($C_4H_9NO^+$) der unterschiedlich aktivierten Proben von UHM-4; *as-synthesized* (schwarz), bei 100 °C im Vakuum aktiviert (grün), bei 120 °C im Vakuum aktiviert (orange), bei 150 °C im Vakuum aktiviert (grau) und mit Methanol behandelt (blau).

Wie in den Emissionsgasen des *as-synthesized* Materials wird sowohl beim Erhitzen der bei 100 °C als auch der bei 120 °C aktivierten Probe das Molekül-Ion der Masse $m/z = 87$ mit einem Maximum bei Temperaturen um 205 °C detektiert. Es handelt sich hier wahrscheinlich um nicht an den offenen Metallzentren koordiniertes Lösungsmittel, auch wenn die Abgabetemperatur deutlich über dem Siedepunkt von DMA (165 °C) liegt^[u]. Auch bei der Probe, die bei 150 °C ausgeheizt wurde, erfolgt noch eine Abgabe des Lösungsmittels während der thermischen Analyse. Interessanterweise weist hier das Signal des Molekül-Ions der Masse $m/z = 87$ zwei Maxima auf, von denen das erste bei höheren Temperaturen liegt als die Maxima der *as-synthesized* und der bei 100 °C und bei 120 °C aktivierten Proben. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich beim ersten Maximum um an den offenen Metallzentren koordiniertes DMA handelt, das erst weit über der Siedetemperatur bei ca. 236 °C abgegeben wird. Wie auch bei UHM-2 und UHM-3 tritt zusätzlich eine dritte

^[u] Ähnliche Beobachtungen treten auch bei den Emissionsgasanalysen von UHM-3 auf. Allerdings ist die Abgabetemperatur von frei in den Poren vorliegendem DMA mit ca. 180 °C wesentlich niedriger und somit kurz über dem Siedepunkt von DMA. Die auftretenden Temperaturunterschiede können z.B. durch die unterschiedlichen Heteroatome und somit durch die verschiedene Polarität der Porenwände bedingt sein.

Lösungsmittelspezies auf, die als Schulter im Ionenstrom der bei 150 °C aktivierten Probe zu erkennen ist. Auch hier ist dies vermutlich DMA, das in den kleinen Poren aufgrund überlappender Adsorptionspotentiale besonders stark adsorbiert ist und erst bei der schlagartigen Zersetzung des Materials entweicht.

Abbildung 120 zeigt die Thermogramme des *as-synthesized* Materials und der bei unterschiedlichen Temperaturen aktivierten Proben vergleichend. Während die *as-synthesized* Verbindung bis zu Temperaturen um 260 °C einen großen Masseverlust zeigt, der durch die Abgabe von DMA bedingt ist, wird dieser mit steigender Aktivierungstemperatur geringer, so dass die bei 150 °C aktivierte Probe in diesem Bereich nahezu keinen Masseverlust aufweist. Lediglich bis *ca.* 100 °C verlieren alle Proben an Masse, was durch die Abgabe von Wasser hervorgerufen wird. Die verbleibenden Restmassen der Verbindungen steigen von der *as-synthesized* Probe mit 28.44 % erwartungsgemäß zu der bei 150 °C aktivierten Probe mit 41.70 % an.

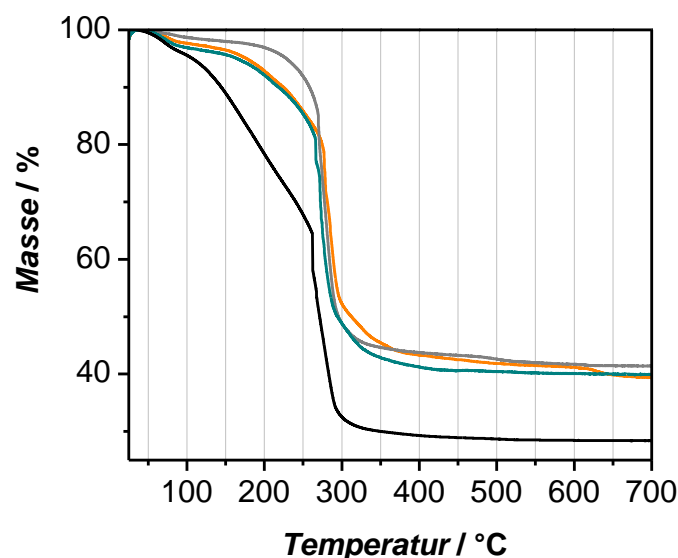


Abbildung 120: Vergleich des Thermogramms der *as-synthesized* Probe (schwarz) mit denen der bei 100 °C (grün), bei 120 °C (orange) und bei 150 °C (grau) im Vakuum aktivierten Proben von UHM-4.

Da die Aktivierung von UHM-4 bei 170 °C zu einem Verlust der Struktur führt, wurden keine weiteren thermischen Analysen an diesem Material durchgeführt.

Eine Aktivierungstemperatur von 150 °C weist also für das Material UHM-4 die besten Ergebnisse auf. Auch hier stellt die Temperatur einen Kompromiss zwischen Entfernung des DMAs und dem Erhalt des porösen Netzwerks dar.

LÖSUNGSMITTELAUSTAUSCH

Auch an UHM-4 wurden Studien zum Lösungsmittelaustausch durchgeführt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden sollen. Dazu wurden die koordinierenden Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Diethylether sowie Dichlormethan als nicht koordinierendes Lösungsmittel verwendet. Die Proben wurden dazu vier Mal für jeweils 24 Stunden mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Materialien nach dem Lösungsmittelaustausch sind vergleichend zu dem einer *as-synthesized* Probe in Abbildung 121 dargestellt.

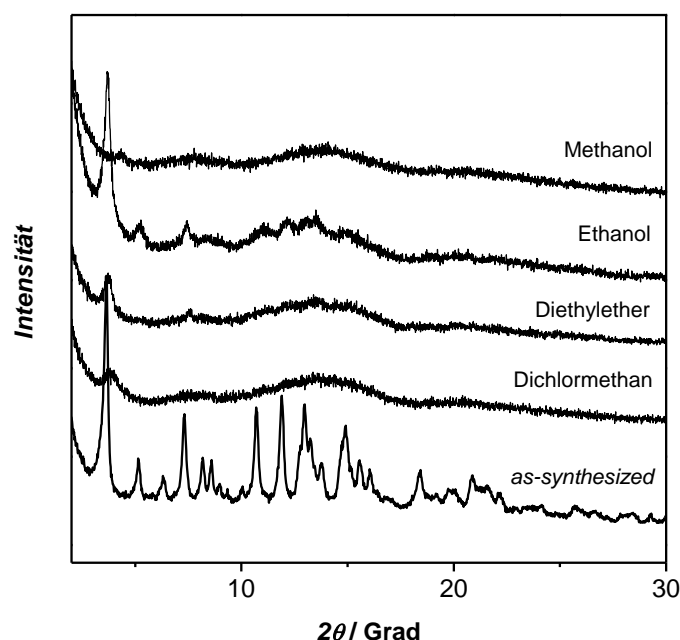


Abbildung 121: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Methanol, Ethanol, Diethylether und Dichlormethan behandelten UHM-4-Proben nach der thermischen Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 20 Stunden mit dem des *as-synthesized* Materials.

Bei allen Materialien tritt ein Verlust der Kristallinität auf, lediglich bei der mit Ethanol behandelten Probe ist der (001)-Reflex sowie einige andere noch gut zu erkennen.

Um den Erfolg des Lösungsmittelaustauschs zu überprüfen, wurden nach der Behandlung thermische Analysen sowie gekoppelte Emissionsgasanalysen durchgeführt, die in Abbildung 122 und Abbildung 123 dargestellt sind. Wie schon bei UHM-3 konnte nur unter Verwendung der Alkohole DMA ($m/z = 87$, $C_4H_9NO^+$) quantitativ entfernt werden. In beiden Fällen zeigt das Thermogramm zunächst eine große Stufe, die dem Verlust der Alkohole

(jeweils *ca.* 10 %) zuzuordnen ist, wobei Methanol aufgrund des geringeren Siedepunkts leichter als Ethanol entfernt werden kann. Es verbleiben dementsprechend auch ähnliche Restmassen von *ca.* 45 %.

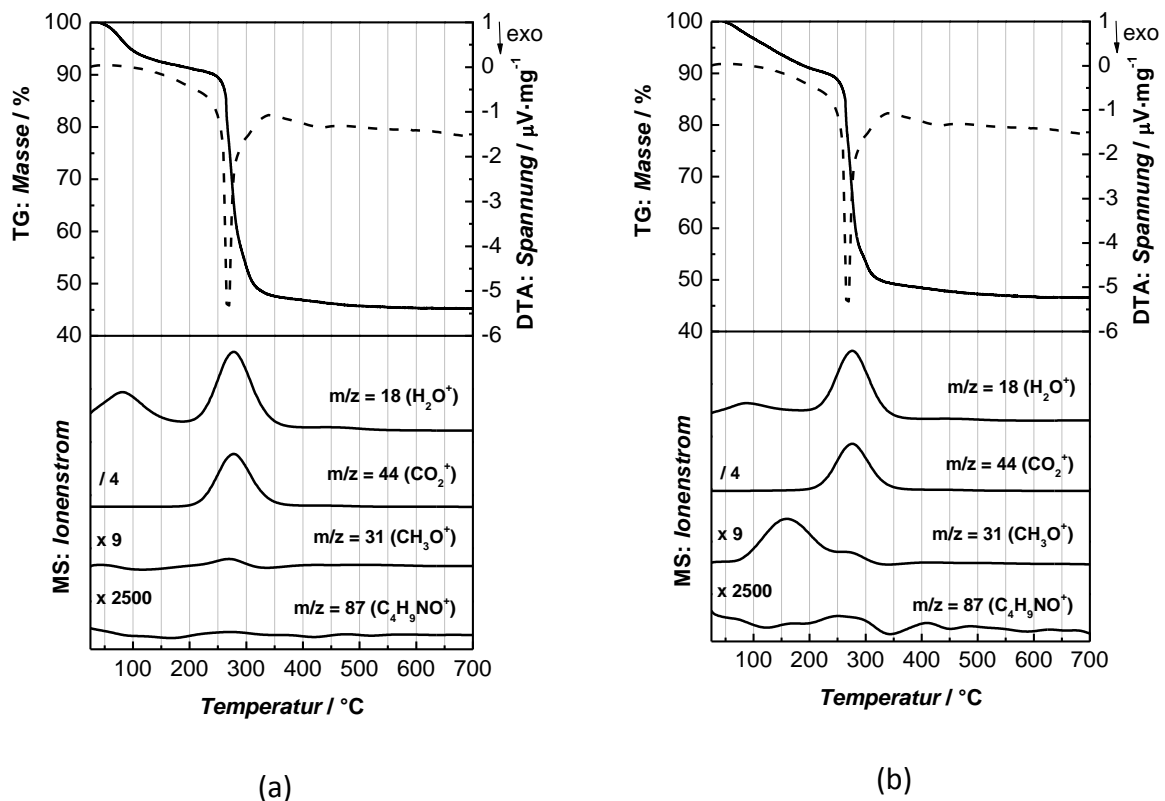


Abbildung 122: Thermogravimetrische Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen von mit Methanol (a) und mit Ethanol (b) behandelten UHM-4-Materialien.

In den Emissionsgasen der mit Diethylether und mit Dichlormethan behandelten Proben kann das Molekül-Ion der Masse $m/z = 87$ (DMA, $C_4H_9NO^+$) jeweils mit einem Maximum bei Temperaturen um *ca.* 220 °C detektiert werden (Abbildung 123), was für einen unvollständigen Lösungsmittelaustausch spricht. Während Diethylether als koordinierendes Lösungsmittel erst während der thermischen Analyse ab *ca.* 40 °C frei wird, beginnt die Abgabe von Dichlormethan als nicht koordinierendes Lösungsmittel schon bei Raumtemperatur.

Auch hier können für den Erfolg bzw. den Misserfolg des Lösungsmittelaustauschs die Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (vergleiche Tabelle 26) zur Erklärung herangezogen werden. Während DMA mit den Alkoholen relativ gut mischbar ist, ist die Differenz der Verteilungskoeffizienten von DMA und Diethylether bzw. Dichlormethan wesentlich größer. Es kann an dieser Stelle aufgrund der bisherigen Ergebnisse der

röntgenographischen und der thermischen Analysen also davon ausgegangen werden, dass die Behandlungen mit Methanol, Diethylether und Dichlormethan nicht die gewünschten Resultate bezüglich der Porosität der Materialien aufweisen werden.

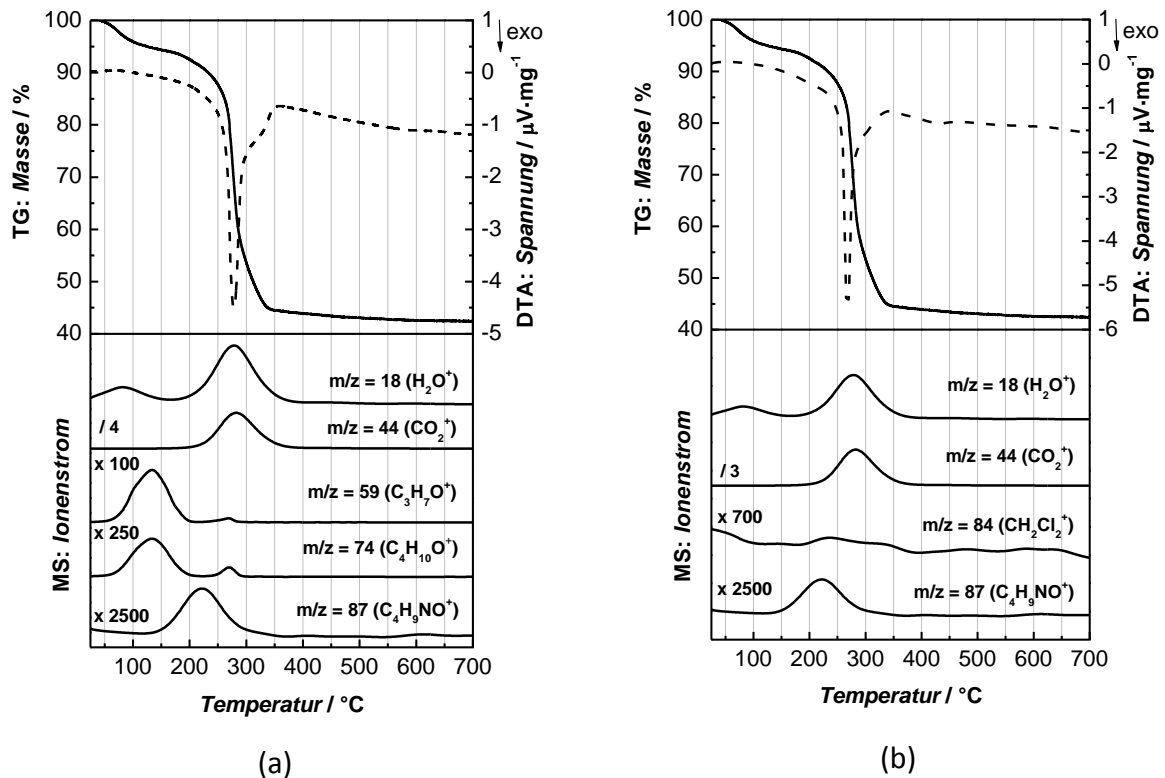


Abbildung 123: Thermogravimetrische Analysen mit gekoppelten massenspektrometrischen Emissionsgasanalysen von mit Diethylether (a) und mit Dichlormethan (b) behandelten UHM-4-Materialien.

Nach dem Lösungsmittelaustausch wurden alle Proben bei 120 °C im Vakuum aktiviert, um anschließend Stickstoff-Physisorptionsmessungen durchzuführen. Die prozentualen Anteile der spezifischen Oberflächen von UHM-4 nach Lösungsmittelaustausch bezogen auf die spezifischen Oberflächen nach thermischer Aktivierung der Materialien sind in Abbildung 124 zusammengestellt. Während die sehr niedrigen spezifischen Oberflächen der mit Methanol, mit Diethylether und mit Dichlormethan behandelten Proben den Erwartungen entsprechen, verwundert allerdings die mit Ethanol behandelte Probe, die ebenfalls eine um 75,5 % niedrigere spezifische Oberfläche im Vergleich zur spezifischen Oberfläche nach der thermischen Aktivierung bei 150 °C im Vakuum aufweist.

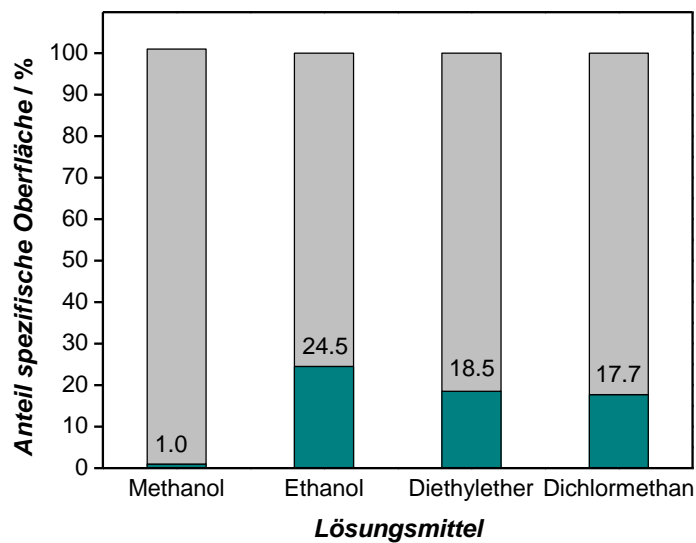


Abbildung 124: Prozentualer Anteil der spezifischen Oberflächen von UHM-4 nach Lösungsmittelaustausch und anschließender Aktivierung im Vakuum bei 120 °C (grün) bezogen auf die spezifische Oberfläche nach thermischer Aktivierung bei 150 °C im Vakuum (grau).

In Abbildung 125 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der mit den verschiedenen Lösungsmitteln behandelten Proben nach der Aktivierung bei 120 °C im Vakuum vergleichend dargestellt.

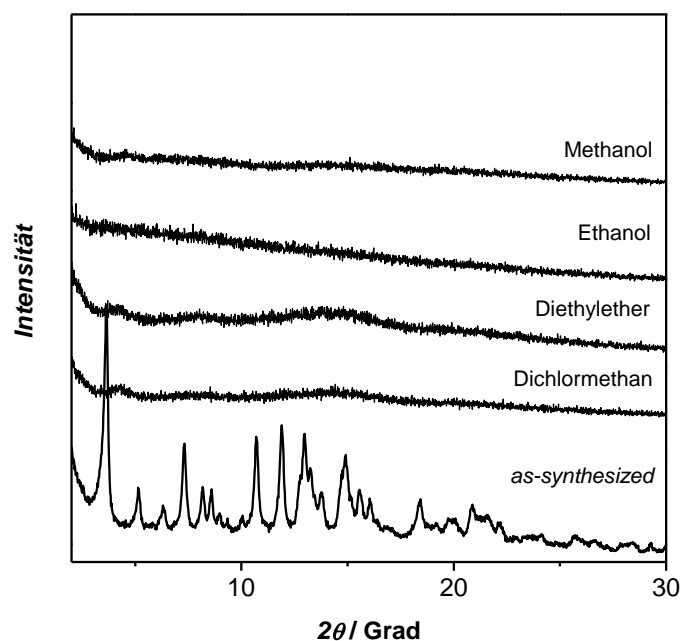


Abbildung 125: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Methanol, Ethanol, Diethylether und Dichlormethan behandelten UHM-4-Proben nach der thermischen Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 20 Stunden mit dem des *as-synthesized* Materials.

Einhergehend mit dem vollständigen Verlust der Kristallinität der mit Ethanol behandelten Probe während des Ausheizens muss auch ein Zusammenbruch des Netzwerks erfolgen, der in der sehr niedrigen spezifischen Oberfläche resultiert.

GASSORPTION

Da die thermische Aktivierung im Vakuum bei 150 °C die besten Ergebnisse erzielte, wurden folgende Untersuchungen zur Gassorption an Proben durchgeführt, die ebenso aktiviert wurden. Es wurden Stickstoff, Argon und Wasserstoff als Analytgase verwendet.

Abbildung 126 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisotherme des mikroporösen Materials, die dem Verlauf einer Typ-I-Isotherme entspricht. Die spezifische Oberfläche der Verbindung beträgt $1360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[v], woraus sich ein Mikroporenvolumen für Poren < 2.1 nm von $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($p/p_0 = 0.20$) ergibt.

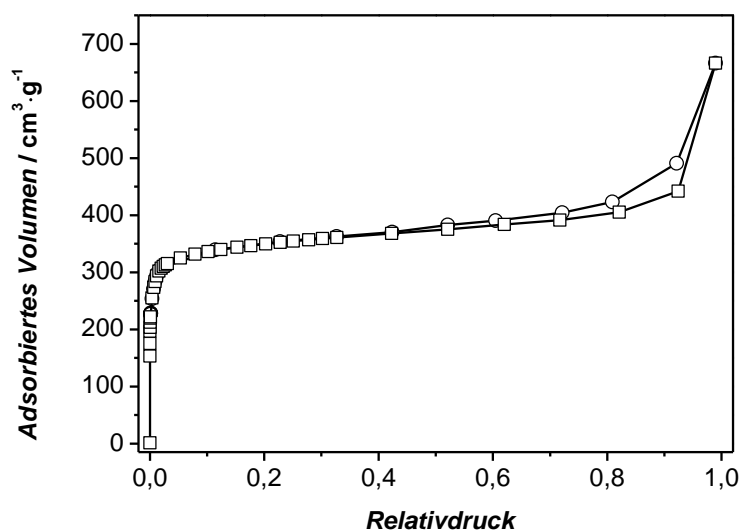


Abbildung 126: Stickstoff-Physisorptionsisotherme von UHM-4 bei 77 K (Aktivierung: 150 °C, Vakuum, 20 Stunden; ○ Adsorption; □ Desorption).

Die hochaufgelöste Argon-Physisorptionsisotherme, dargestellt in logarithmischer Form, weist im Vergleich zu UHM-2 und UHM-3 keine erkennbaren Stufen auf. Mittels NLDFT-

^[v] Im Rahmen dieser Arbeit sind Materialien mit aus Stickstoff-Isothermen bestimmten spezifischen Oberflächen zwischen $525 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $1360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dargestellt worden. Ein Grund für die erheblichen Unterschiede konnte bislang auf Seite der Synthese nicht gefunden werden.

Auswertung wurde die Porengrößenverteilung von UHM-4 aus der Argon-Adsorption bestimmt. In Abbildung 127 ist ein Vergleich zwischen experimentellen Daten und Fit dargestellt. Die daraus bestimmte Porengrößenverteilung ist in Abbildung 128 dargestellt.

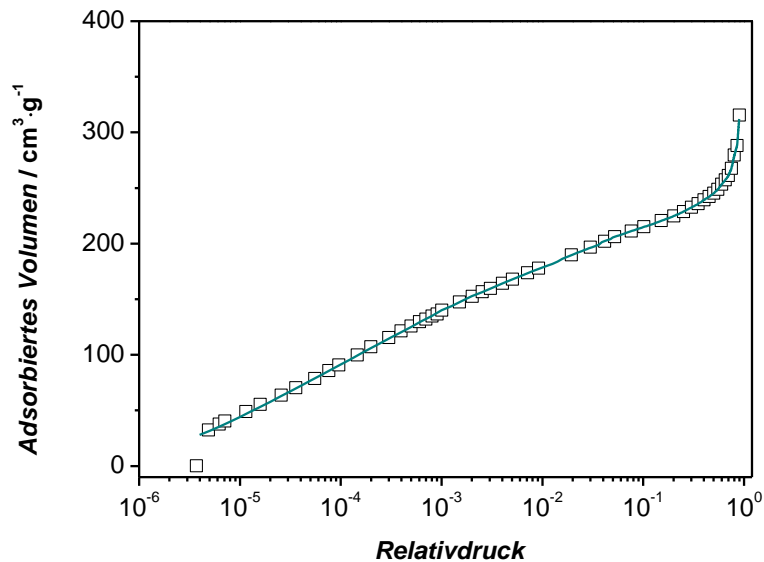


Abbildung 127: Argon-Adsorptionsisotherme (87 K) von einer bei 150 °C im Vakuum aktivierten Proben von UHM-4 (Quadrate); NLDFT-Fit (NLDFT Kernel: Argon, 87 K, Zeolithe/Silica, zylindrische Poren, Adsorption; grüne Linie).

Es ergeben sich Werte für die Porengrößen zwischen 0.45 nm und 1.42 nm, wobei im Vergleich zu den isoretikulären Materialien UHM-2 und UHM-3 weniger Maxima auftreten. Während diese bei 0.52 nm und 1.31 nm relativ deutlich zu erkennen sind, tritt ein zusätzliches bei 1.85 nm auf, das wahrscheinlich durch interpartikuläre Porosität verursacht wird. Insgesamt stimmt der experimentell bestimmte Bereich der Porengrößen von UHM-4 gut mit dem aus der Kristallstruktur simulierten überein, allerdings sollten aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Porentypen weitere Maxima erkennbar sein. Der größte kuboktaedrische Porentyp in UHM-4 weist eine theoretisch bestimmte Porengröße von 1.31 nm auf, die gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

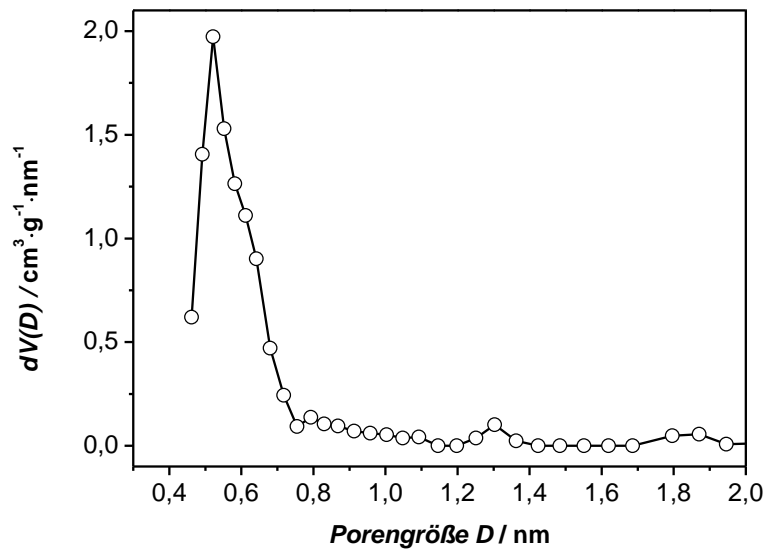


Abbildung 128: Porengrößenverteilung einer bei 150 °C im Vakuum aktivierten Probe von UHM-4 (bestimmt aus der Argon-Adsorptionsisotherme bei 87 K; NLDFT Kernel: Argon, 87 K, Zeolithe/Silica, zylindrische Poren, Adsorption).

In Abbildung 129 ist eine Wasserstoff-Physisorptionsisothermen von UHM-4 bei 77 K dargestellt. Das Material speichert bei 1 bar und 77 K 2.62 Gew.-% Wasserstoff und weist damit gute Speichereigenschaften auf, die allerdings nicht besser sind als die von PCN-12 mit 3.05 Gew.-%.

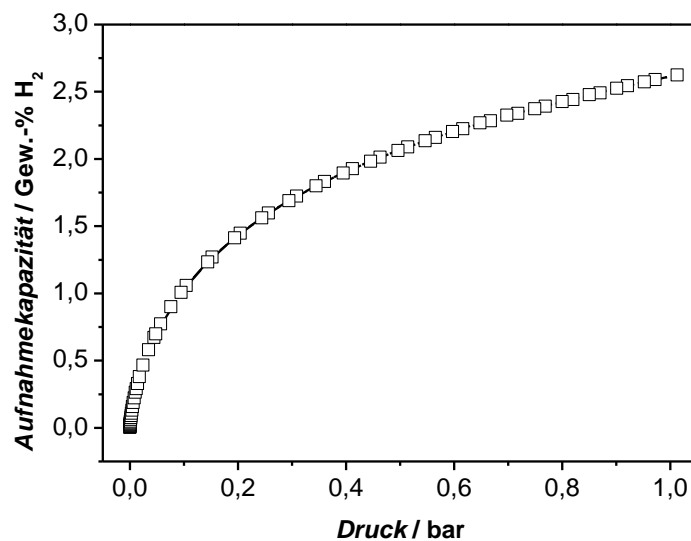


Abbildung 129: Wasserstoff-Physisorptionsisotherme von UHM-4 bei 77 K (Aktivierung: 150 °C, Vakuum, 20 Stunden ; ○ Adsorption; □ Desorption).

Mit Hilfe der kristallographischen Dichte (ohne Lösungsmittel: $0.821 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) des Materials ergibt sich für eine Aufnahmekapazität von 2.62 Gew.-% unter Annahme einer idealen Struktur und vollständiger Aktivierung eine maximale volumetrische Speicherkapazität von $22.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei 77 K und 1 bar. Diese experimentellen Werte liegen über denen, die mit Hilfe von GCMC-Simulationen (2.29 Gew.-% bzw. $19.23 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) bestimmt wurden. Die Unterschiede können durch zwei Faktoren bedingt sein. Einerseits unterschätzt die Simulation aufgrund des nicht berücksichtigten Beitrags der koordinativ ungesättigten Metallzentren die Aufnahmekapazität, andererseits müssen gerade für das Element Germanium und dessen Einfluss die zur Simulation verwendeten Kraftfeld-Parameter weiter evaluiert werden.^[168]

Aus technischen Gründen war es leider nicht möglich, an dieser Probe weitere Isothermen bei 87 K und 97 K zu messen, um anschließend die Adsorptionsenthalpie zu bestimmen. Deshalb wurden diese Messungen an einer anderen Probe mit einer niedrigeren spezifischen Oberfläche von $1012 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ durchgeführt.

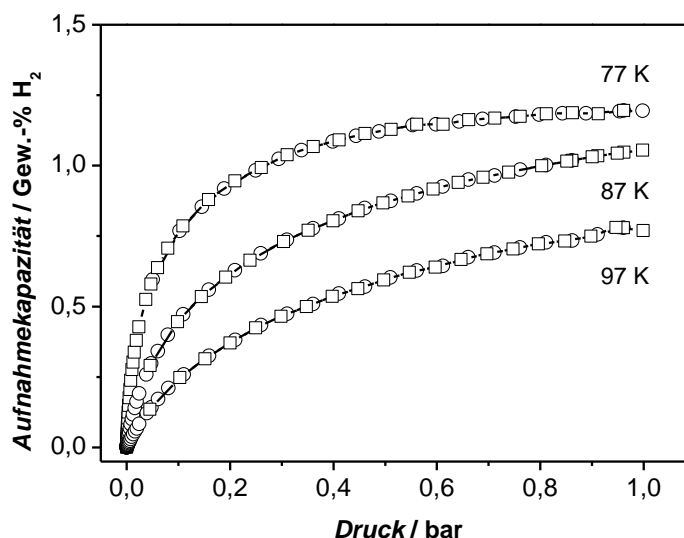


Abbildung 130: Wasserstoff-Physisorptionsisothermen von UHM-4 bei 77 K, 87 K und 97 K (Aktivierung: 150 °C, Vakuum, 20 Stunden; ○ Adsorption; □ Desorption).

Während diese Probe bei 77 K und 1 bar 1.20 Gew.-% speichert, sinkt die Aufnahmekapazität mit steigender Temperatur auf 0.78 Gew.-% bei 97 K und gleichem Druck. Die Unterschiede in der Wasserstoff-Aufnahmekapazität können durch die niedrigere spezifische Oberfläche oder durch schlechteren Erfolg bei der Aktivierung bedingt sein. Damit weist das Material insgesamt recht gute Speichereigenschaften auf; die maximal erhaltenen Werte liegen allerdings rund 0.4 Gew.-% unter denen von PCN-12 (3.05 Gew.-%). Der Einbau von Methyl-

Gruppen und somit von neuen Adsorptionsplätzen sowie von Germanium im Linker scheint also im Niederdruckbereich nicht zum gewünschten Erfolg zu führen, was durch die höhere Dichte des Materials UHM-4 ($0.821 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) im Vergleich zu der von PCN-12 mit $0.762 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bedingt sein kann. Weiterhin wurde durch thermische Analyse einer bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum aktivierten Probe gezeigt, dass das Lösungsmittel DMA nicht quantitativ aus dem Netzwerk von UHM-4 entfernt werden konnte. Dies kann ebenso zu einer verminderten Wasserstoff-Aufnahmekapazität führen. Die aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K , 87 K und 97 K ermittelte isosterische AdsorptionSENTHALPIE beträgt bei einer Beladung von $0.05 \text{ Gew.}\%$ $8.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und liegt somit in der Größenordnung von Materialien, die offene Kupferzentren aufweisen. Bis zu Beladungen von *ca.* $0.7 \text{ Gew.}\%$ fällt die AdsorptionSENTHALPIE nur leicht auf $6.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab.

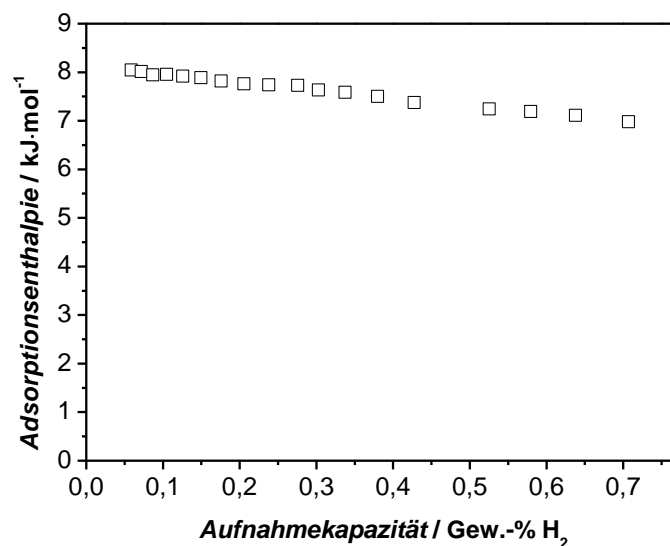


Abbildung 131: Isosterische AdsorptionSENTHALPIE von einer bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum aktivierten Probe von UHM-4 (bestimmt aus den Wasserstoffisothermen bei 77 K , 87 K und 97 K).

4.2.5 UHM-3-4

Da es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen ist, UHM-4 ohne Verlust der Kristallinität zu aktivieren, wurde versucht, über die Synthese sogenannter *Mixed MOFs* stabilere germaniumhaltige Materialien darzustellen und 5,5'-(Dimethylsilandiyl)diisophthalsäure (**6**) sowie 5,5'-(Dimethylgermandiyl)diisophthalsäure (**7**) als Linker in einem Material zu vereinen. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus der in dieser Arbeit synthetisierten Linker, die sich nur in dem enthaltenen Zentral-Atom unterscheiden, könnte es unter Erhaltung der Struktur von PCN-12 möglich sein, einen MOF darzustellen, der in homogener Verteilung die beiden Linker mit unterschiedlichen Polarisierbarkeiten enthält.

Generell sind hier allerdings drei abweichende Fälle vorstellbar:

- (1) Die Reaktivität der beiden Linker 5,5'-(Dimethylsilandiyl)diisophthalsäure (**6**) sowie 5,5'-(Dimethylgermandiyl)diisophthalsäure (**7**) ist unterschiedlich, so dass nur eine Spezies reagiert.
- (2) Sollten beide Linker reagieren, könnte aufgrund der unterschiedlichen Zellkonstanten von UHM-3 und UHM-4 eine makroskopische Phasenseparation analog einer physikalischen Mischung eintreten.
- (3) Beide Linker reagieren und werden gemäß des vorgegebenen Anteils in der Reaktionsmischung in das Netzwerk eingebaut. Dies geschieht jedoch in einer Weise, dass sich lokal Bereiche ergeben, in denen unter Beibehalt der prinzipiellen Topologie und Konnektivität von UHM-3 bzw. UHM-4 nur der eine oder der andere Linker integriert ist. Die Konsequenz wären Kristallkompartimente mit unterschiedlich großen Elementarzellen (die jedoch innerhalb eines Einkristalls einen Verband darstellen), was sich möglicherweise in einem Symmetrieverlust mit einhergehender Änderung der zugehörigen Raumgruppe widerspiegeln würde.

Da sowohl UHM-3 als auch UHM-4 unter gleichen Reaktionsbedingungen dargestellt wurden, ist davon auszugehen, dass das Zentralatom die Reaktivität des Linkers nicht wesentlich beeinflusst und auch für die Synthese eines *Mixed MOFs* die Reaktionsbedingungen beibehalten werden sollten. Der Aufbau eines zu PCN-12

isoretikulären MOFs scheint hier wahrscheinlich, da die Silicium-Kohlenstoff-Bindung mit 188 pm und die Germanium-Kohlenstoffbindung mit 195 pm sich nur wenig in ihrer Länge unterscheiden und somit auch die Zellkonstanten (UHM-3 (simuliert): $a = 33.74 \text{ \AA}$, $c = 23.33 \text{ \AA}$; UHM-4 (simuliert): $a = 33.94 \text{ \AA}$, $c = 23.44 \text{ \AA}$) sehr nah beieinander liegen. Durch die Variation des molaren Verhältnisses der verschiedenen Linker während der Synthese, sollte es im Idealfall möglich sein, auch das Verhältnis der Linker im resultierenden MOF zu steuern und somit auch dessen Eigenschaften bezüglich Gassorption bzw. dessen Polarisierbarkeit gezielt zu beeinflussen.

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit deshalb ausgehend von der Synthese von UHM-3 schrittweise der molare Anteil von 5,5'-(Dimethylgermandiyl)diisophthalsäure (**7**) erhöht. In Abbildung 132 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der resultierenden Materialien, die im Folgenden als UHM-3-4 bezeichnet werden, dargestellt. In Klammern werden jeweils die molaren Verhältnisse von Silicium zu Germanium angegeben werden.

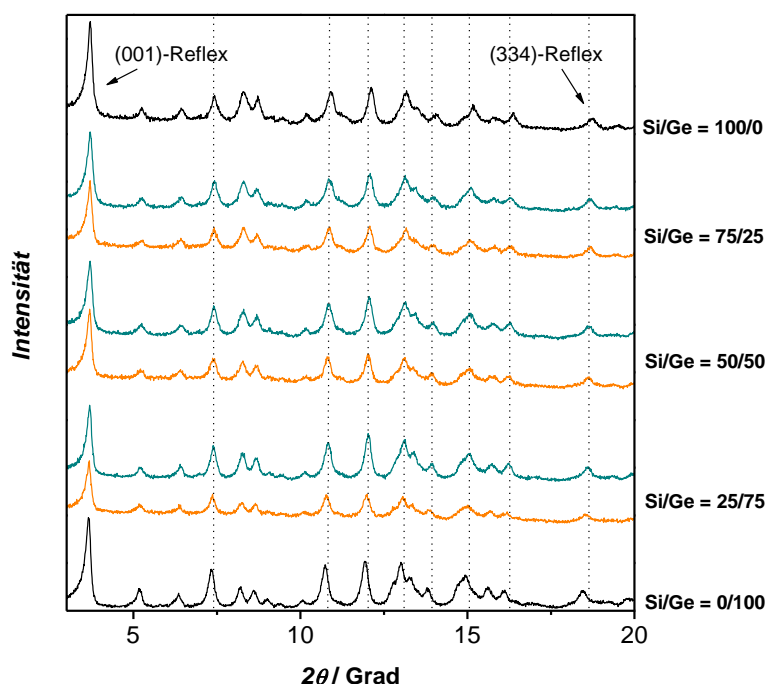


Abbildung 132: Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen UHM-3, UHM-4 (beide schwarz), UHM-3(75)-4(25), UHM-3(50)-4(50), UHM-3(25)-4(75) (grün dargestellt) sowie der entsprechenden physikalischen Mischungen (orange) von UHM-3 und UHM-4.

Sämtliche Röntgenpulverdiffraktogramme der UHM-3-4 Proben zeigen identische Pulverdiffraktogramme, die belegen, dass in allen Mischungen eine zu PCN-12 isoretikuläre, tetragonale Struktur der Raumgruppe $P4/mmm$ vorliegt. Es fällt allerdings eine leichte Verschiebung der Reflexe hin zu größeren d -Werten mit steigendem Germanium-Gehalt auf, die für den Einbau beider Linker in das Netzwerk spricht. Zum Vergleich werden in Abbildung 132 neben den Pulverdiffraktogrammen der UHM-3-4-Materialien auch die von physikalischen Mischungen mit den entsprechenden Mischungsverhältnissen von Silicium zu Germanium von 75/25, 50/50 und 25/75 dargestellt. In Tabelle 31 und Tabelle 32 werden weiterhin die Verschiebungen der (001)- und (334)-Reflexe aufgeführt. Dabei verschiebt sich die Lage des (001)-Reflexes von $2\theta = 3.71^\circ$ (23.82 Å) für das siliciumhaltige Material UHM-3 hin zu $2\theta = 3.65^\circ$ (24.17 Å) für das germaniumhaltige Material UHM-4. Deutlicher sind die Unterschiede beim (334)-Reflex, dessen Lage sich von $2\theta = 18.74^\circ$ (4.73 Å) hin zu $2\theta = 18.46^\circ$ (4.80 Å) ändert.

Tabelle 31: Verschiebung der Lage des (001)-Reflexes der Materialien UHM-3-4 sowie der physikalischen Mischungen von UHM-3 und UHM-4 in Abhängigkeit von den molaren Verhältnissen von Silicium zu Germanium.

molares Verhältnis Si/Ge	UHM-3-4		physikalische Mischung	
	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$
100/0	3.71	23.82	-	-
75/25	3.70	23.89	3.70	23.89
50/50	3.69	23.90	3.68	23.98
25/75	3.68	23.96	3.66	24.12
0/100	3.65	24.17	-	-

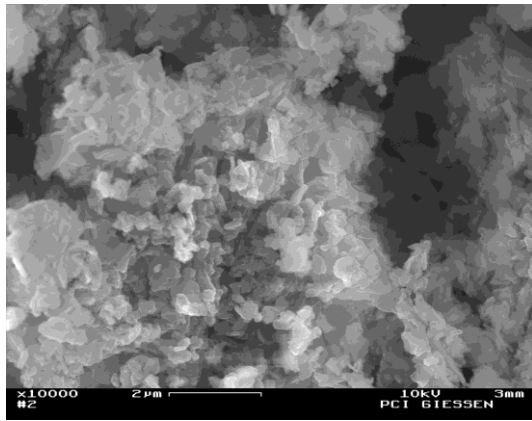
Es ist weiterhin eine Verschiebung der Lagen der (001)- und (334)-Reflexe der UHM-3-4-Materialien sowie der der physikalischen Mischungen mit steigendem Gehalt an Germanium hin zu größeren d -Werten zu erkennen.

Tabelle 32: Verschiebung der Lage des (344)-Reflexes der Materialien UHM-3-4 sowie der physikalischen Mischungen von UHM-3 und UHM-4 in Abhängigkeit von den molaren Verhältnissen von Silicium zu Germanium.

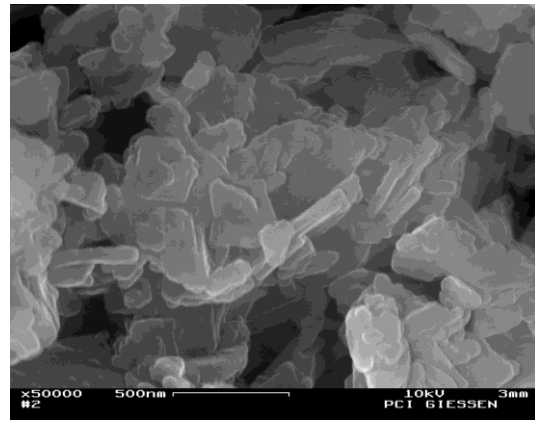
molares Verhältnis Si/Ge	UHM-3-4		physikalische Mischung	
	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$
100/0	18.74	4.73	-	-
75/25	18.67	4.75	18.68	4.75
50/50	18.63	4.76	18.61	4.76
25/75	18.60	4.77	18.54	3.78
0/100	18.46	4.80	-	-

Da sowohl in den chemischen als auch in den physikalischen Mischungen der gleiche Trend vorliegt, lassen sich an dieser Stelle folgende Thesen aufstellen: (1) Die Reaktivität der Linker ist nahezu identisch, so dass beide Spezies im Netzwerk der UHM-3-4-Materialien eingebaut wurden und (2) die eingesetzten molaren Verhältnisse der Linker während der Synthese liegen auch annähernd in den resultierenden MOFs vor.

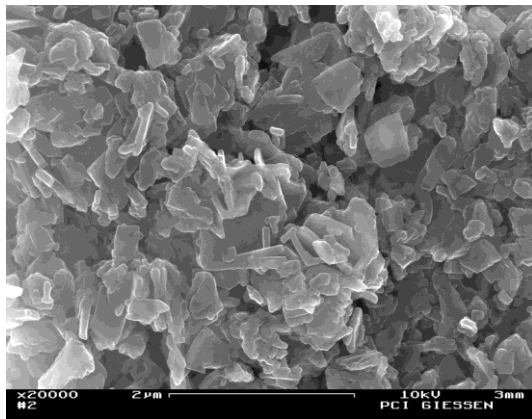
Nachdem durch den Einsatz von Röntgenpulverdiffraktometrie gezeigt werden konnte, dass alle UHM-3-4-Proben ungefähr in ihrer Zusammensetzung den durch die Synthese vorgegebenen molaren Verhältnissen der Linker entsprechen, muss weiterhin geklärt werden, ob die einzelnen Kristallite sowohl silicium- als auch germaniumhaltige Linker enthalten oder ob beide Materialien nebeneinander analog der physikalischen Mischung vorliegen. Die in Abbildung 133 dargestellten HREM-Bilder zeigen für alle Materialien, dass die Kristallite häufig in Form von Plättchen vorwiegend aber als unregelmäßig geformte, konglomerierte Teilchen vorliegen. Die Größe variiert dabei von wenigen Nanometern bis hin zu *ca.* einem Mikrometer.



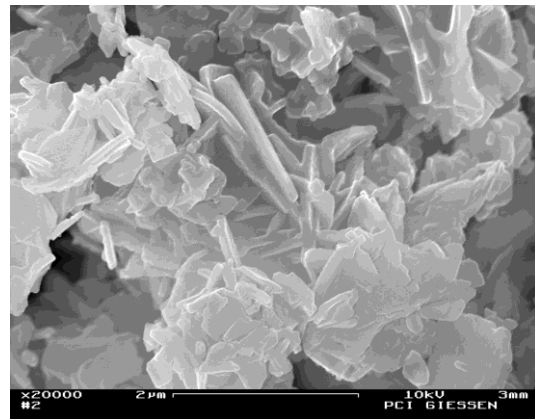
a



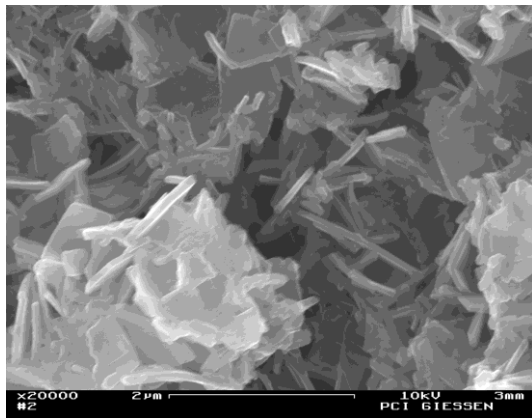
b



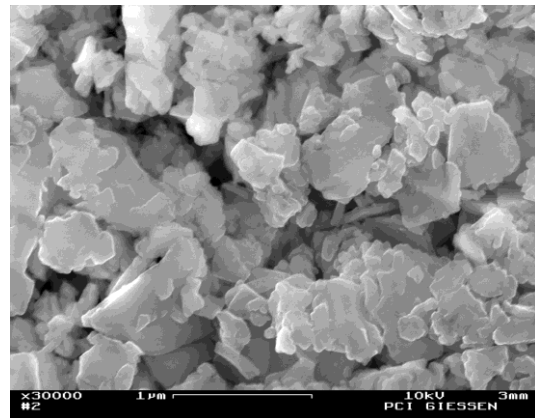
c



d



e



f

Abbildung 133: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Materialien UHM-3(75)-4(25) (a + b), UHM-3(50)-4(50) (c + d) und UHM-3(25)-4(75) (e + f).

Von jeder UHM-3-4-Probe wurden mit Hilfe der EDX-Analyse fünf verschiedene Kristallite untersucht, wobei an je zwei Kristalliten zwei bis drei verschiedene Stellen im Größenbereich von $ca. 200 \text{ nm}^2$ analysiert wurden. Wie anhand der REM-Aufnahmen bestätigt wird, genügt diese Auflösung, um einzelne Kristallite einer EDX-Analyse zu unterziehen.

Die auftretenden Signale im EDX-Spektrum, verursacht durch K_{α} -Strahlung des Siliciums und L_{α} -Strahlung des Germaniums, ermöglichen neben einer qualitativen Analyse auch durch einen Vergleich der Integrale der Signale eine quantitative Bestimmung der Elemente. In Abbildung 134 sind zwei EDX-Spektren von Kristalliten der verschiedenen reinen Materialien UHM-3 und UHM-4 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die auftretenden Signale bedingt durch Silicium und Germanium, welche bei 1.74 keV bzw. 1.20 keV liegen, nicht überlappen, so dass eine quantitative Analyse über die Flächen der Signale möglich ist.

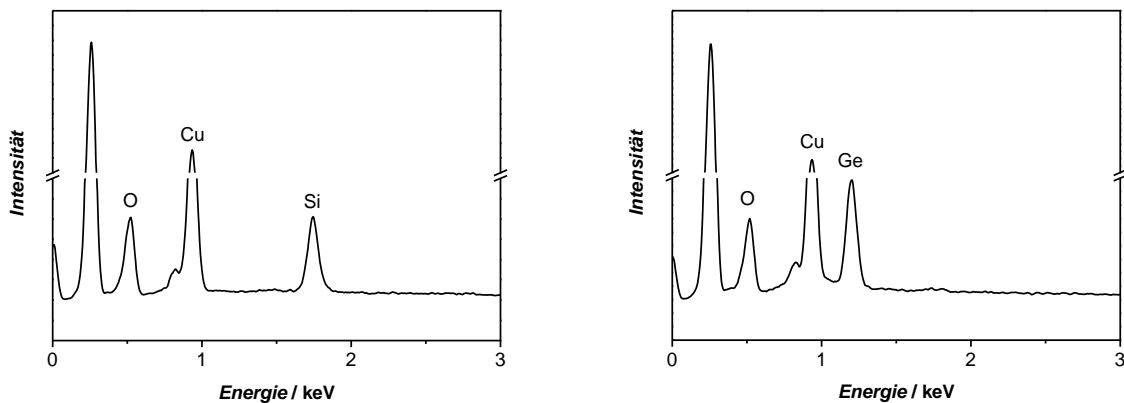


Abbildung 134: EDX-Spektren von UHM-3 (links) und von UHM-4 (rechts).

Abbildung 135 zeigt drei repräsentative EDX-Spektren der UHM-3-4-Materialien, die mit verschiedenen molaren Verhältnissen der Linker während der Synthese dargestellt wurden. Eine Integration der Flächen der Signale ergibt für diese drei Spektren eine gute Übereinstimmung der Verhältnisse von im Netzwerk eingebautem Silicium zu Germanium mit den durch die Synthese vorgegebenen molaren Verhältnissen. So wurde für ein molares Verhältnis von siliciumhaltigem zu germaniumhaltigem Linker von 75/25 während der Synthese in dem resultierenden Netzwerk UHM-3(75)-4(25) der äquivalente Einbau in einem Verhältnis von 73/27 bestätigt, wie in Abbildung 135 (oben) zu erkennen ist. Wurde ein molares Verhältnis von Silicium zu Germanium von 50/50 vorgegeben (Abbildung 135, mitte), konnte durch EDX-Analyse ein Verhältnis von 56/44 in UHM-3(50)-4(50) gefunden werden.

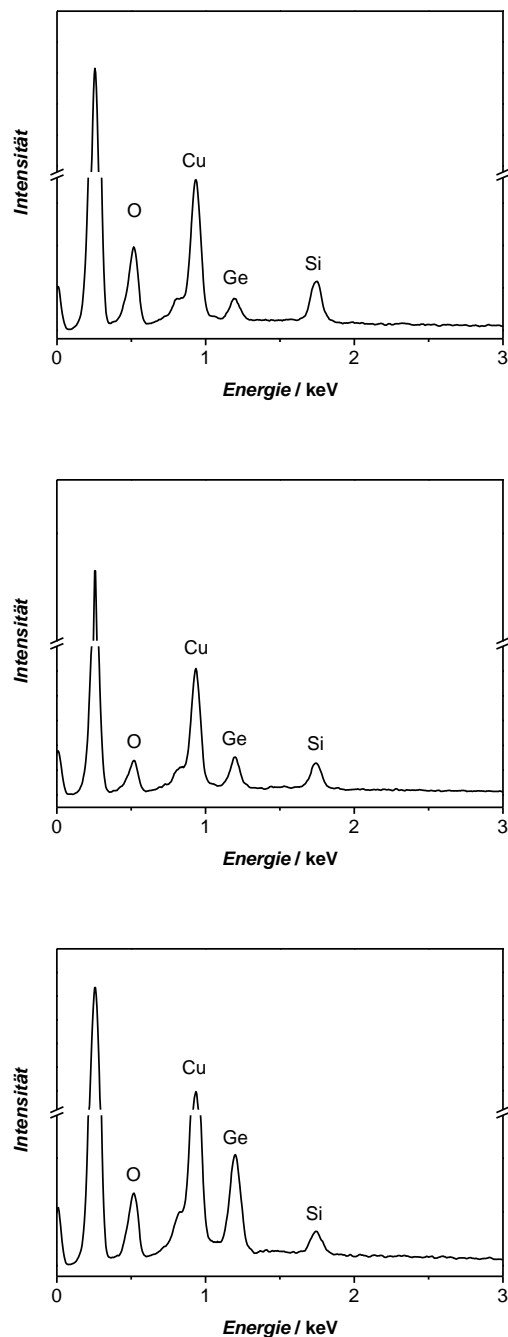


Abbildung 135: EDX-Spektren der UHM-3-4-Materialien; UHM-3(75)-4(25) (oben), UHM-3(50)-4(50) (mitte) und UHM-3(25)-4(75) (unten).

Eine ähnlich gute Übereinstimmung zeigte sich auch für die Verbindung UHM-3(25)-4(75) (Abbildung 135, unten) mit einem molaren Verhältnis von Silicium zu Germanium von 26/74, das dem durch die Synthese vorgegebenen Verhältnis von 25/75 nahezu entspricht.

Die Ergebnisse aller (auch in dieser Arbeit nicht abgebildeten) EDX-Spektren sind in Tabelle 33 zusammengestellt:

Tabelle 33: Durch EDX-Analyse bestimmte molare Verhältnisse von Silicium zu Germanium in den Kristalliten der Materialien UHM-3(75)-4(25), UHM-3(50)-4(50) und UHM-3(25)-4(75).

Material	Kristallit 1		Kristallit 2	Kristallit 3		Kristallit 4		Kristallit 5	
	Stelle 1	Stelle 1	Stelle 1	Stelle 1	Stelle 2	Stelle 1	Stelle 2	Stelle 3	
UHM-3(75)-4(25)	71/29	79/21	67/33	64/36	66/34	85/15	85/15	83/17	
UHM-3(50)-4(50)	54/46	50/50	50/50	51/49	54/46	56/44	57/43	59/41	
UHM-3(25)-4(75)	40/60	21/79	22/78	26/74	26/74	26/74	26/74	26/74	

Es ergeben sich aus den in Tabelle 33 aufgeführten Werten folgende Mittelwerte und Standardabweichungen:

Tabelle 34: Statistische Auswertung der Ergebnisse der EDX-Analyse von UHM-3(75)-4(25), UHM-3(50)-4(50) und UHM-3(25)-4(75).

Material	Mittelwerte und Standardabweichungen der molaren Verhältnisse von Silicium zu Germanium
UHM-3(75)-4(25)	75/25 ± 9
UHM-3(50)-4(50)	54/46 ± 3
UHM-3(25)-4(75)	27/73 ± 5

Die Auswertung aller EDX-Spektren belegt, dass die Reaktivität des silicium- und des germaniumhaltigen Linkers nahezu identisch sein muss, und dass deshalb beide Spezies in den resultierenden Materialien in annähernd den Verhältnissen vorliegen, wie sie durch die Synthese vorgegeben wurden. Die Größe der einzelnen Linker und die daraus resultierenden Größen der Elementarzellen der reinen Materialien scheint in diesem Fall also nah genug beieinander zu liegen, um keine Phasenseparation sondern eine homogene Verteilung der Linker innerhalb der Kristallite zu bedingen.

Diese Ergebnisse lassen sich nicht mit denen einer EDX-Analyse einer physikalischen 50/50-Mischung vergleichen, die, um die Gültigkeit der Methode zu beweisen, zusätzlich aufgenommen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 35: Durch EDX-Analyse bestimmte molare Verhältnisse von Silicium zu Germanium in den Kristalliten einer physikalischen Mischung (50/50) aus UHM-3 und UHM-4.

Kristallit 1		Kristallit 2		Kristallit 3	
Stelle 1	Stelle 1	Stelle 2	Stelle 1	Stelle 2	Stelle 3
96/4	100/0	98/2	52/48	15/85	2/98

Die gefundenen Verhältnisse von Silicium zu Germanium innerhalb der physikalischen Mischung variieren enorm, wobei in vier von sechs Fällen mit geringen Abweichungen das reine UHM-3- bzw. das reine UHM-4-Material nachgewiesen werden konnte.

Durch die EDX-Analyse konnte also gezeigt werden, dass es gelungen ist, *Mixed MOFs* mit verschiedenen Verhältnissen von silicium- zu germaniumhaltigem Linker darzustellen. Somit ist es möglich, gezielte Synthesen durchzuführen und die Polarisierbarkeit der UHM-3-4-Materialien einzustellen.

Die thermische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse von UHM-3(50)-4(50) ist in Abbildung 136 dargestellt. Das Thermogramm weist fünf Stufen auf, von denen die ersten beiden mit einem Masseverlust von 15.69 % durch die Abgabe von Wasser und DMA ($m/z = 18$ und $m/z = 87$) gekennzeichnet sind. Ähnlich wie bei UHM-4 beginnt die thermische Zersetzung des Hybridmaterials, indiziert durch die Detektion der Molekül-Ionen der Massen der Zersetzungsprodukte der organischen Linker ($m/z = 18$ für Wasser und $m/z = 44$ für Kohlenstoffdioxid), bei 224 °C, verläuft zunächst langsam und ab ca. 270 °C schlagartig in einer exothermen Reaktion. Eine Erhöhung der thermischen Stabilität im Vergleich zu UHM-4, dessen Zersetzung bei Temperaturen um ca. 223 °C einsetzt, konnte also durch den Einbau von siliciumhaltigen Linker-Einheiten nicht erreicht werden. UHM-3 weist eine höhere Zersetzungstemperatur von 244 °C auf. Im Ionenstrom der Molekül-Ionen $m/z = 18$ und $m/z = 44$ sind neben den Maxima bei ca. 270 °C (die auch bei UHM-3 und UHM-4 auftreten) jeweils zwei Schultern bei höherer Temperatur zu erkennen. Obwohl sich alle UHM-3 und UHM-4-Materialien wie auch alle UHM-3-4-Verbindungen in drei Stufen zersetzen, scheint bei dieser Probe die zweite Stufe sehr ausgeprägt. Eine Erklärung hierfür bedarf weiterer Untersuchungen zum Ablauf der Zersetzung, zumal in den thermischen Analysen der aktivierten Materialien diese Schultern nicht auftreten. Leider überlappt wie auch bei UHM-3 und bei UHM-4 die Abgabe von DMA mit der Zersetzung des Materials, so dass eine thermische Aktivierung des Materials bei Normaldruck nicht möglich sein wird.

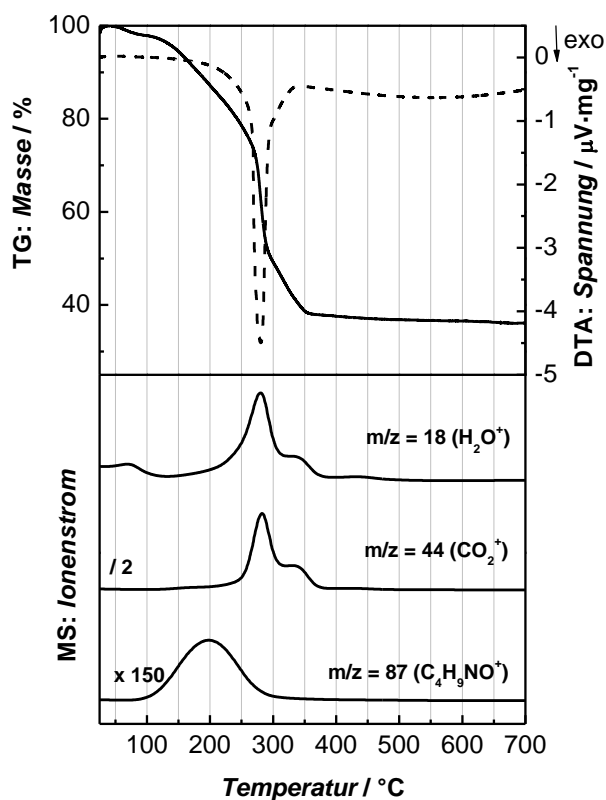


Abbildung 136: Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse von *as-synthesized* UHM-3(50)-4(50).

Die Ergebnisse der thermischen Analyse mit gekoppelter Emissionsgasanalyse sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von UHM-3(50)-4(50).

Stufe	$T-T' / ^\circ\text{C}$	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–96	1.23	Wasser
2	96–224	14.46	Wasser/DMA
3	224–303	34.93	DMA/Zersetzung
4	303–364	10.53	DMA/Zersetzung
5	364–523	1.24	Zersetzung

Nach der thermischen Analyse verbleibt ein schwarzes kristallines Pulver mit einer Restmasse von 37.61 %, bei dem es sich um ein Gemisch aus Kupfer(II)-oxid und Kupfer(II)-metagermanat handelt. Abbildung 137 zeigt einen Vergleich des Pulverdiffraktogramms des

Rückstands der thermischen Analyse von UHM-3(50)-4(50) mit den Reflexlagen der von Langford *et al.* [165] und von Breuer *et al.* [171] publizierten Strukturen von Kupfer(II)-oxid und von Kupfer(II)-metagermanat.

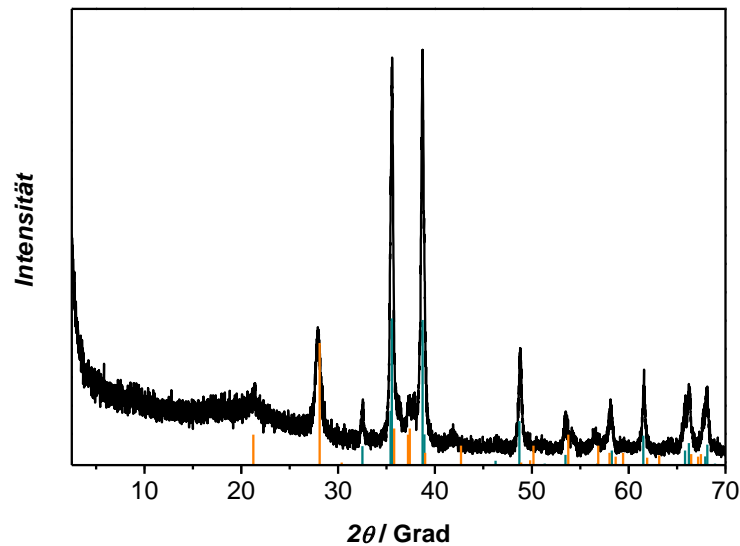


Abbildung 137: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der thermische Analyse von UHM-3(50)-4(50) (schwarz) sowie im Vergleich Reflexlagen von Kupfer(II)-oxid (orange) und von Kupfer(II)-metagermanat (grün).

Aufgrund des geringeren Anteils von Germanium in UHM-3(50)-4(50) im Vergleich zu UHM-4 bildet sich während der Zersetzung neben Kupfer(II)-metagermanat auch Kupfer(II)-oxid. Weiterhin muss im Rückstand noch Siliciumdioxid in amorpher Form vorliegen.

STUDIEN ZUR AKTIVIERUNG

Auch an den UHM-3-4-Materialien wurden Studien zur thermischen Aktivierung im Vakuum und zur Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch durchgeführt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden sollen.

THERMISCHE AKTIVIERUNG

Da vorhergehende Ergebnisse zeigten, dass das Material UHM-3 bei einer Temperatur von 150 °C ohne Strukturverlust im Vakuum aktiviert werden kann, wurde diese Temperatur auch für die *Mixed MOFs* gewählt. Die nach der Aktivierung aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme, die in Abbildung 138 dargestellt sind, zeigen, dass die Materialien mit zunehmendem Gehalt an Germanium bei der thermischen Aktivierung an Kristallinität verlieren. Während das reine UHM-3-Material nach dem Erhitzen auf 150 °C im Vakuum noch Kristallinität aufweist, verliert UHM-4 diese. Im Röntgenpulverdiffraktogramm ist deutlich nur noch der (001)-Reflex zu erkennen. Die UHM-3-4-Materialien hingegen weisen nach der Aktivierung eine intakte Struktur auf, wenngleich der amorphe Anteil der Proben leicht ansteigt. Bedenkt man, dass die Silicium-Kohlenstoff-Bindung stabiler ist als die Germanium-Kohlenstoff-Bindung und auch UHM-3 stabiler ist als UHM-4 scheint diese Beobachtung nicht verwunderlich. In der Elementarzelle von UHM-3(25)-4(75) finden sich 24 Kupfer-Schaukelrad- sowie 24 Isophthalat-Einheiten, von denen jede vierte Silicium als Zentralatom enthält. Da jeder Linker mit vier Kupfer-Schaukelrad-Einheiten verknüpft ist, ist an jedem Metallzentrum bei statistischer Verteilung eine auf Silicium basierende Isophthalat-Einheit gebunden.

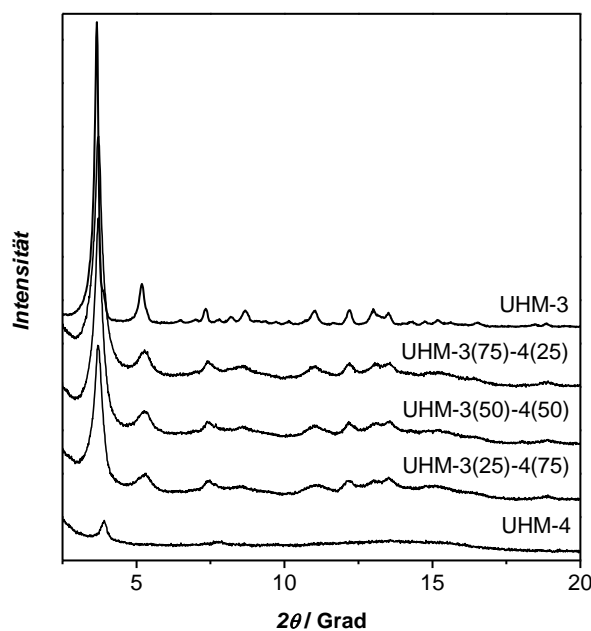


Abbildung 138: Röntgenpulverdiffraktogramme von UHM-3 und UHM-4 sowie von UHM-3(75)-4(25), UHM-3(50)-4(50) und UHM-3(25)-4(75) nach der thermischen Aktivierung der Materialien für 20 Stunden bei 150 °C im Vakuum.

Während bei UHM-4 das Netzwerk beim Erhitzen bis 150 °C seine Ordnung, nicht aber seine Porosität verliert, bleibt diese bei allen UHM-3-4-Materialien erhalten. Der Einbau von 5,5'-(Dimethylsilandiyl)diisophthalsäure (**6**) scheint aufgrund der stabileren Silicium-Kohlenstoff-Bindung auch das resultierende Netzwerk zu stabilisieren.

Alle dargestellten UHM-3-4-Materialien weisen nach der thermischen Aktivierung bei 150 °C im Vakuum eine Isotherme des Typs I auf, die charakteristisch für mikroporöse Materialien ist. Die spezifischen Oberflächen (berechnet aus den Stickstoff-Isothermen) liegen im Bereich von 894 m²·g⁻¹ bis 995 m²·g⁻¹, wobei die der reinen Materialien aus der gleichen Ansatzreihe mit 1093 m²·g⁻¹ für UHM-3 und 1152 m²·g⁻¹ für UHM-4 höher sind als die der Mischungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

Tabelle 37: Zusammenstellung der spezifischen Oberflächen von UHM-3, UHM-4, UHM-3(75)-4(25), UHM-3(50)-4(50) und UHM-3(25)-4(75) nach der Aktivierung bei 150 °C im Vakuum.

Material	spezifische Oberfläche / m ² ·g ⁻¹
UHM-3	1093
UHM-3(75)-4(25)	995
UHM-3(50)-4(50)	990
UHM-3(25)-4(75)	894
UHM-4	1152

Zur Überprüfung des verbleibenden Gehalts an DMA nach der thermischen Aktivierung bei 150 °C im Vakuum wurde an UHM-3(50)-4(50) stellvertretend für alle UHM-3-4-Materialien eine thermische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse durchgeführt. Diese ist in Abbildung 139 dargestellt. Wie auch bei UHM-3 und UHM-4 ist es nicht gelungen, das Lösungsmittel bei 150 °C im Vakuum zu entfernen. In den Emissionsgasen der thermischen Analyse werden Molekül-Ionen der Masse $m/z = 87$ im Bereich von 100 °C bis 300 °C detektiert. Eine höhere Aktivierungstemperatur sollte zwar zur quantitativen Entfernung von DMA führen, da aber sowohl UHM-3 als auch UHM-4 einen Zusammenbruch des Netzwerks bei höheren Aktivierungstemperaturen aufweisen, sind diese auch für UHM-3-4 wahrscheinlich nicht geeignet.

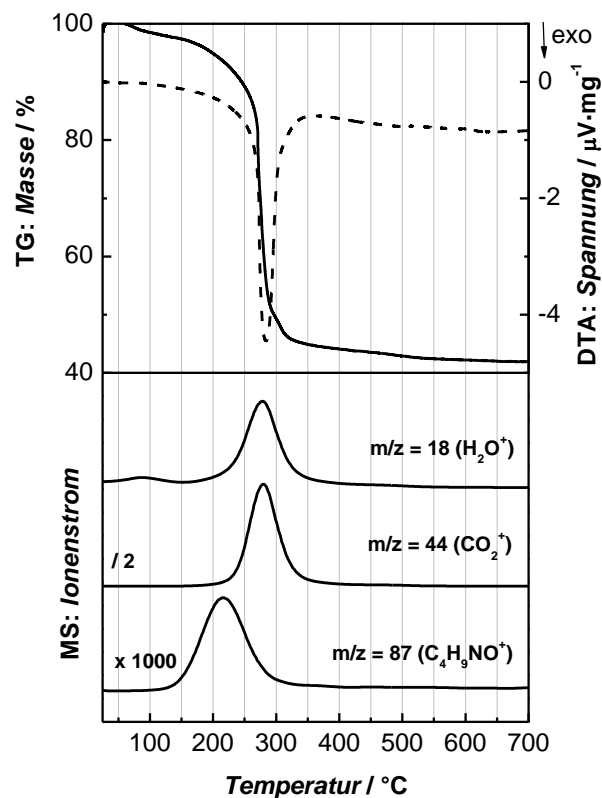


Abbildung 139: Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse von einer bei 150 °C im Vakuum aktivierten Probe von UHM-3(50)-4(50).

LÖSUNGSMITTELAUSTAUSCH

Da mit Ethanol die besten Ergebnisse beim Lösungsmittelaustausch von UHM-3 und UHM-4 erzielt werden konnten, wurde dieses Lösungsmittel auch für nachfolgende Studien an UHM-3(50)-4(50) verwendet.

Abbildung 140 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der mit Ethanol behandelten Probe im Vergleich zu dem der *as-synthesized* Probe. Der Lösungsmittelaustausch bedingt einen Verlust der Kristallinität. Lediglich der (001)-Reflex ist noch deutlich, einige andere sind noch ansatzweise zu erkennen.

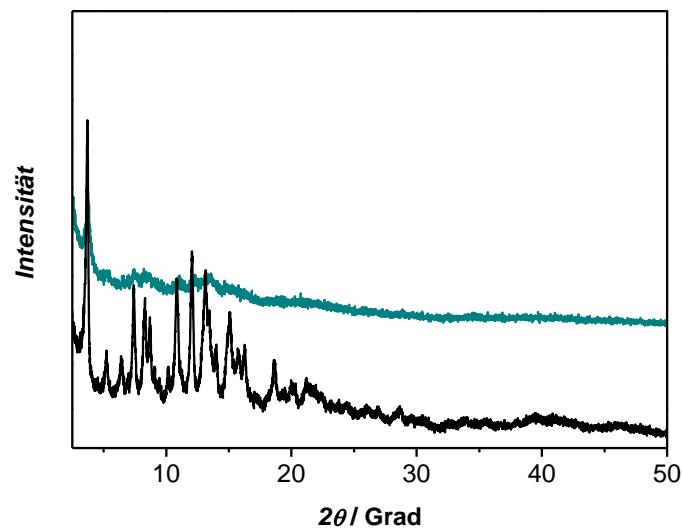


Abbildung 140: Röntgenpulverdiffraktogramm einer mit Ethanol behandelten Probe von UHM-3(50)-4(50) (grün) im Vergleich zu dem des *as-synthesized* Materials (schwarz).

Um den verbleibenden Gehalt an DMA zu bestimmen, wurde anschließend eine thermische Analyse gekoppelt mit einer massenspektrometrischen Analyse der Emissionsgase durchgeführt.

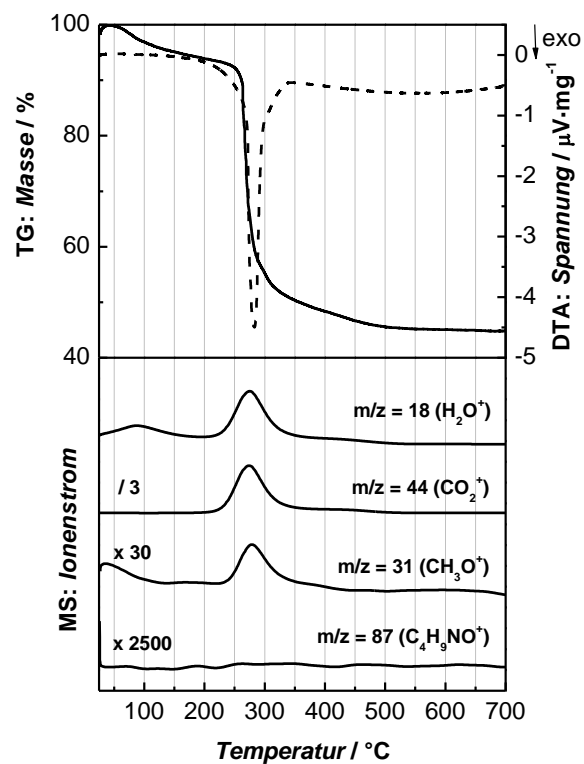


Abbildung 141: Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter massenspektrometrischer Emissionsgasanalyse der mit Ethanol behandelten Probe von UHM-3(50)-4(50).

Die Ergebnisse sind in Abbildung 141 dargestellt. Da keine Detektion von Ionen der Masse $m/z = 87$ erfolgte, ist davon auszugehen, dass DMA quantitativ aus dem Netzwerk entfernt wurde. Gleichzeitig konnten die für Ethanol charakteristischen Fragment-Ionen der Masse $m/z = 31$ bei Temperaturen unter 100 °C gefunden werden. Dies spricht insgesamt für einen erfolgreichen Lösungsmittelaustausch. Das Maximum im Signal der Ionen der Masse $m/z = 31$ bei einer Temperatur von *ca.* 275 °C wird auch bei dieser Verbindung durch Zersetzungsprodukte des Linkers hervorgerufen.

Erstaunlicherweise zeigt die Probe nach thermischer Aktivierung im Vakuum bei 120 °C nur eine geringe spezifische Oberfläche (berechnet aus der Stickstoff-Physisorption) von $196\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Eine rein thermische Aktivierung bei 150 °C im Vakuum führte zu einem Wert von $990\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Dies lässt einen gänzlichen Zusammenbruch der Struktur während der Aktivierungsprozedur nach dem Lösungsmittelaustausch vermuten, der durch die in Abbildung 142 dargestellte röntgenographische Untersuchung belegt wird.

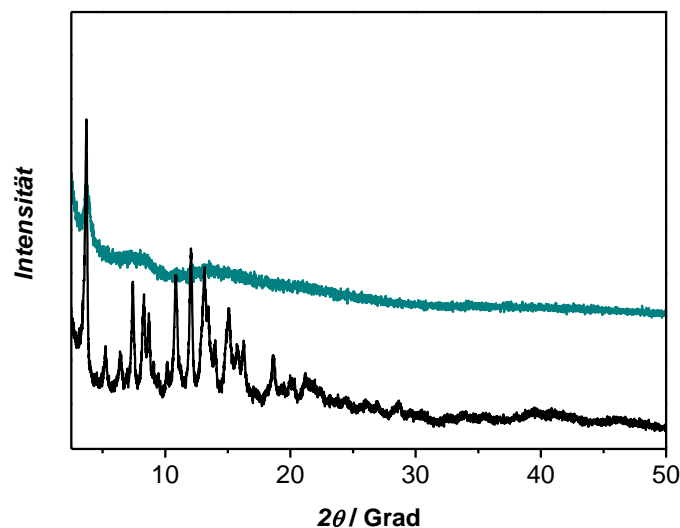


Abbildung 142: Röntgenpulverdiffraktogramm einer mit Ethanol behandelten und im Vakuum bei 120 °C aktivierten Probe von UHM-3(50)-4(50) (grün) im Vergleich zu dem des *as-synthesized* Materials (schwarz).

GASSORPTION

Da durch die thermische Aktivierung im Vakuum bei 150 °C die größten spezifischen Oberflächen erlangt werden konnten, wurde diese Methode für nachfolgende

Gassorptionsstudien gewählt, bei denen Stickstoff und Wasserstoff als Analytgas verwendet wurden.

Abbildung 143 zeigt eine Stickstoff-Physisorptionsisotherme einer Probe von UHM-3(50)-4(50). Das Material weist eine Typ-I-Isotherme auf. Die spezifische Oberfläche des Materials beträgt $990 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Für Poren mit Porengrößen unter 2.1 nm ($p/p_0 = 0.20$) ergibt sich ein spezifisches Mikroporenvolumen von $0.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

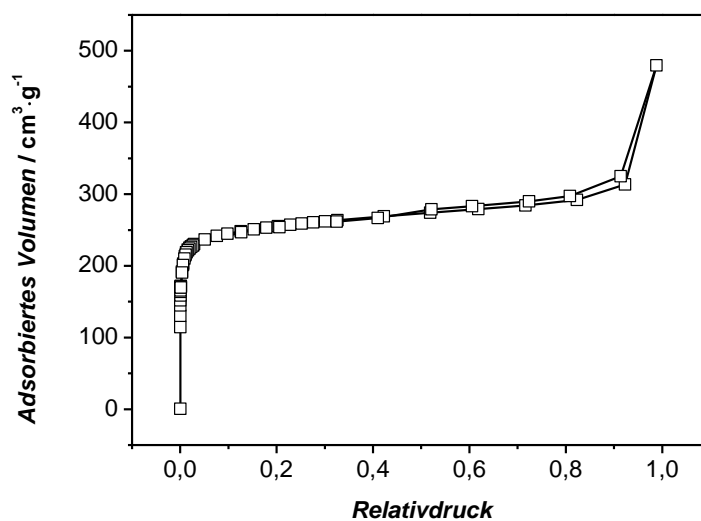


Abbildung 143: Stickstoff-Physisorptionsisotherme von UHM-3(50)-4(50) (Aktivierung der Probe: $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 Stunden; gemessen bei 77 K ; \circ Adsorption; \square Desorption).

Abbildung 144 zeigt die Wasserstoff-Physisorptionsisothermen des Materials bei 77 K , 87 K und 97 K . Während das Material bei 77 K und 1 bar $1.88 \text{ Gew.}\%$ Wasserstoff aufnimmt, sinkt die Speicherkapazität bei 97 K auf $0.94 \text{ Gew.}\%$. Die im Vergleich zu UHM-3 und UHM-4 sehr niedrige Wasserstoffaufnahme kann mit dem höheren amorphen Anteil dieses Materials erklärt werden, der durch den Einbau von auf Silicium sowie auf Germanium basierenden Linkern begründet ist.

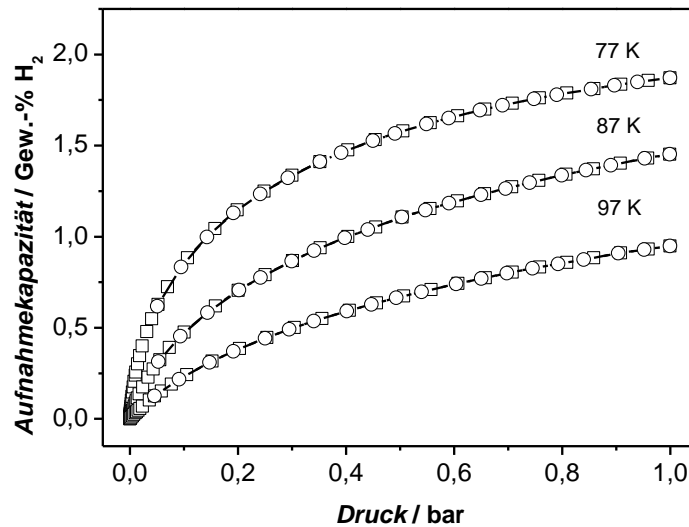


Abbildung 144: Wasserstoff-Physisorptionsisothermen von UHM-3(50)-4(50) (Aktivierung der Probe: 150 °C, 20 Stunden; gemessen bei 77 K, 87 K und 97 K; ○ Adsorption; □ Desorption).

Die isothermische Adsorptionseenthalpie des Materials wurde aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K bestimmt und ist in Abbildung 145 dargestellt.

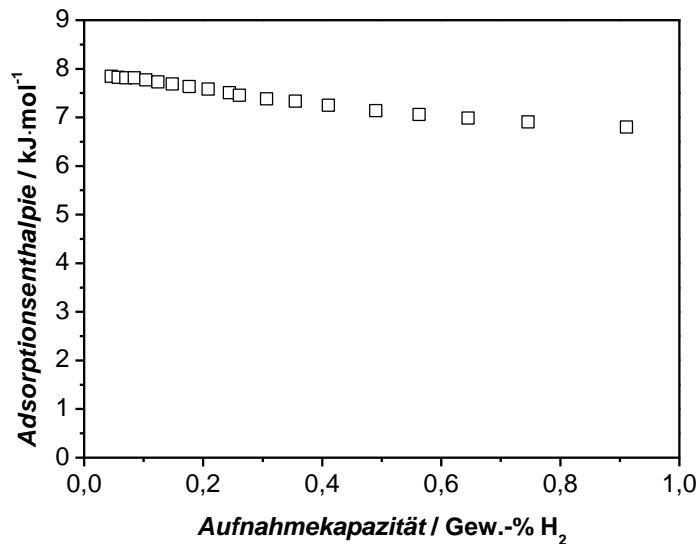


Abbildung 145: Isothermische Adsorptionseenthalpie von UHM-3(50)-4(50) berechnet aus Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K.

Bei einer Beladung von 0,05 Gew.-% liegt diese bei 7,9 kJ·mol⁻¹ und fällt auf 6,8 kJ·mol⁻¹ bei einer Beladung von 0,91 Gew.-% nur wenig ab.

4.2.6 VERGLEICH DER UHM-MATERIALIEN

An dieser Stelle sollen nun die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten isoretikulären Materialien UHM-2, UHM-3, UHM-4 und UHM-3-4 vergleichend dargestellt werden. Auf UHM-301 wird nicht näher eingegangen werden, da das Material eine andere, bislang unbekannte Struktur aufweist.

Abbildung 146 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der metallorganischen Gerüstverbindungen UHM-2, UHM-3 und UHM-4 sowie eine vergrößerte Darstellung bis zu einem Winkel von $2\theta = 10^\circ$.

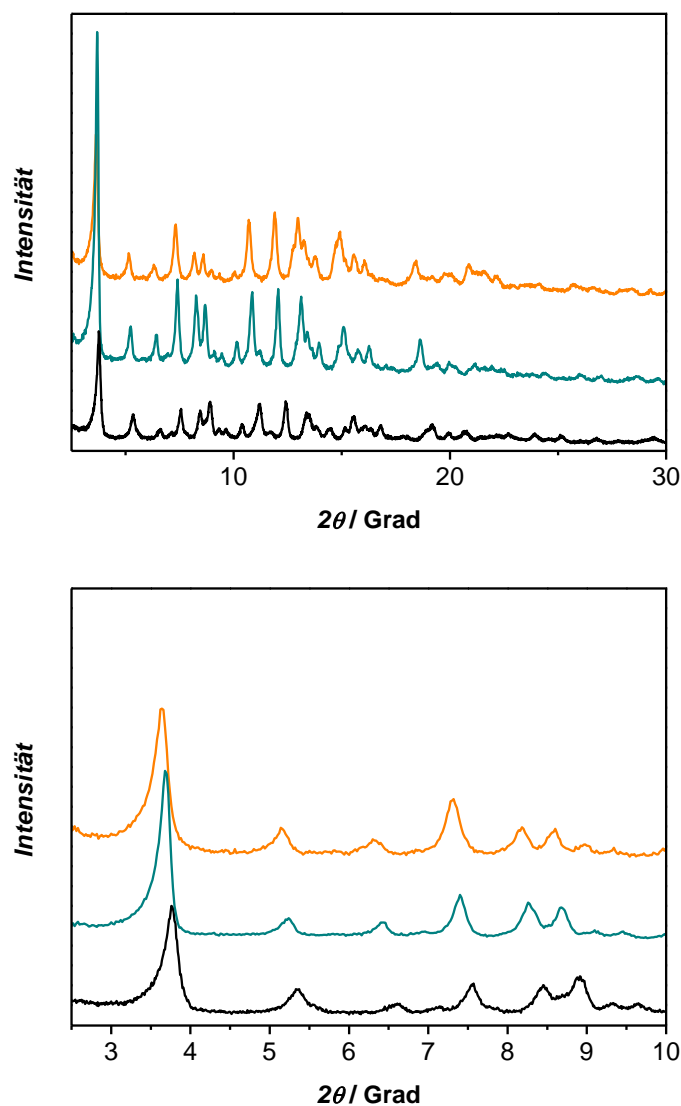


Abbildung 146: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (oben) von UHM-2 (schwarz), UHM-3 (grün) und UHM-4 (orange) sowie ein vergrößerter Ausschnitt (unten).

Es ist deutlich zu erkennen, dass (1) die Verbindungen isoretikulär sind und (2) die Reflexlagen entsprechend der unterschiedlichen Zellkonstanten der Materialien verschoben sind. Auch die Verbindungen der UHM-3-4-Serie, deren Röntgenpulverdiffraktogramme hier nicht dargestellt sind, erweisen sich als isoretikulär. In Tabelle 38 sind die aus der simulierten Struktur bestimmten Gitterkonstanten a und c sowie die experimentell ermittelte Lage der (001)-Reflexe und die dazugehörigen d -Werte zusammengestellt.

Tabelle 38: Zusammenstellung der simulierten Zellkonstanten von UHM-2, UHM-3, UHM-3(50)-4(50) und UHM-4 sowie der experimentell bestimmten Lagen der (001)-Reflexe der Verbindungen und der entsprechenden d -Werte.

Material	$a / \text{Å}$ (simuliert)	$c / \text{Å}$ (simuliert)	$2\theta / ^\circ$ (001)-Reflex	$d / \text{Å}$ (001)-Reflex
UHM-2	33.08	22.70	3.77	23.44
UHM-3	33.74	23.33	3.71	23.82
UHM-3(50)-4(50)	-	-	3.69	23.90
UHM-4	33.94	23.44	3.63	24.29

Sowohl die Werte der simulierten Gitterkonstante c als auch die entsprechenden experimentell bestimmten d -Werte des (001)-Reflexes steigen von UHM-2 zu UHM-4 an. Dies liegt begründet in den unterschiedlichen Bindungslängen von X-C (mit $X = \text{C, Si, Ge}$), die ebenso mit steigender Ordnungszahl zunehmen und in Tabelle 39 zusammengefasst sind.

Tabelle 39: Zusammenstellung der Bindungslängen und der Bindungsenergien von X-C.^[172]

X	Bindungslänge von X-C / pm	Bindungsenergie von X-C / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C	154	348
Si	188	301
Ge	195	255
Sn	217	225
Pb	224	130

Einhergehend mit der Abnahme der Bindungsenergien (Tabelle 39) von X-C ändert sich auch die thermische Stabilität der metallorganischen Gerüstverbindungen. Während UHM-2 die

höchste Zersetzungstemperatur aufweist, nimmt diese hin zu UHM-4 ab. Bei UHM-3(50)-4(50) konnte durch den Einbau von **(6)** als Linker allerdings keine Erhöhung der Stabilität im Vergleich zu UHM-4 erreicht werden. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

Tabelle 40: Zusammenstellung der Zersetzungstemperaturen und der geeigneten Temperaturen für die thermische Aktivierung im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ bar) der metallorganischen Gerüstverbindungen UHM-2, UHM-3, UHM-3(50)-4(50) und UHM-4.

Material	Zersetzungstemperatur / °C	Aktivierungstemperatur / °C ($p: 1 \cdot 10^{-5}$ bar)
UHM-2	266	170
UHM-3	244	150
UHM-3(50)-4(50)	224	150
UHM-4	223	150

Diese Beobachtungen spiegeln sich auch in den für die Materialien gewählten Aktivierungstemperaturen im Vakuum wider. Eine thermische Aktivierung ohne Verlust der Kristallinität ist für UHM-2 bis zu Temperaturen von 170 °C hin möglich. Im Gegensatz dazu konnte für UHM-4 schon bei einer Aktivierungstemperatur von 100 °C ein Verlust der Ordnung beobachtet werden. Interessanterweise erhöht der Einbau von Silicium bei allen UHM-3-4-Materialien im Vergleich zu UHM-4 die Toleranz gegenüber der Aktivierungsprozedur, so dass diese Verbindungen bis zu einer Temperatur von 150 °C ohne Verlust der Kristallinität ausgeheizt werden konnten.

Bei allen Materialien konnte durch thermische Aktivierung im Vakuum zugängliche Porosität erhalten werden; allerdings ist es in keinem Fall gelungen, das entsprechende Lösungsmittel quantitativ zu entfernen. Auch eine Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch mit unterschiedlich stark koordinierenden bzw. nicht koordinierenden Lösungsmitteln führte in keinem Fall zu größeren spezifischen Oberflächen als die thermische Aktivierung im Vakuum. In Tabelle 41 sind die spezifischen Oberflächen und die Ergebnisse der Wasserstoff-Physisorption zusammengefasst. Erstaunlicherweise variieren die spezifischen Oberflächen sehr stark. Die kann einerseits durch unterschiedliche Erfolge während der Aktivierungsprozedur bedingt sein, andererseits müssen an dieser Stelle zwei weitere Faktoren bedacht werden.

Tabelle 41: Zusammenstellung der spezifischen Oberflächen, der Wasserstoff-Aufnahmekapazitäten und der isosterischen Adsorptionseenthalpien von UHM-2, UHM-3, UHM-3(50)-4(50) und UHM-4.

Material	spez. Oberfläche ^[a] / m ² ·g ⁻¹	Wasserstoff- Aufnahmekapazität ^[b] / Gew.-%	isosterische Adsorptionseenthalpie ^[c] / kJ·mol ⁻¹
UHM-2	1692	2.28	7.6
UHM-3	2800	2.57	7.9
UHM-3(50)-4(50)	990	1.88	7.9
UHM-4	1360	2.62	8.1

[a] maximal erhaltene spezifische Oberfläche, bestimmt aus der Stickstoff-Isotherme bei 77 K im Relativdruckbereich $p/p_0 = 0.01 - 0.05$; [b] maximal erhaltene Wasserstoff-Aufnahmekapazität, bestimmt bei 77 K und 1 bar; [c] bestimmt aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K bei einer Beladung von 0.05 Gew.-%.

(1) Wie in Tabelle 42 aufgeführt ändert sich die Dichte der Materialien von UHM-2 über UHM-3 zu UHM-4. Bedingt durch den im Verhältnis großen Unterschied der Bindungslängen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (154 pm) zu einer Silicium-Kohlenstoff-Bindung (188 pm) und dem kleinen Unterschied der molaren Massen der jeweiligen Elemente (Kohlenstoff: 12.011 g·mol⁻¹, Silicium: 28.086 g·mol⁻¹) ist die kristallographische Dichte von UHM-2 größer als die von UHM-3, was sich in einer kleineren spezifischen Oberfläche widerspiegeln sollte.

Tabelle 42: Zusammenstellung der kristallographischen Dichten (ohne Lösungsmittel) von UHM-2, UHM-3 und UHM-4.

Material	kristallographische Dichte / g·cm ⁻³ (ohne Lösungsmittel)
UHM-2	0.795129
UHM-3	0.767487
UHM-4	0.820568

Für UHM-4 ergibt sich die größte Dichte da hier der Einfluss der molaren Masse (72.610 g·mol⁻¹) im Vergleich zu dem der Bindungslänge der Germanium-Kohlenstoff-Bindung (195 pm) überwiegt, so dass das Material dementsprechend auch die kleinste

spezifische Oberfläche aufweisen sollte. (2) Weiterhin sollte bedacht werden, dass die Materialien aufgrund der verschiedenen Linker auch unterschiedlich starke Solid-Fluid-Wechselwirkungen zwischen Porenwand und Stickstoff aufweisen, die die Bestimmung der spezifischen Oberfläche beeinflussen. Die gravimetrischen Wasserstoff-Aufnahmekapazitäten folgen nicht dem Trend der spezifischen Oberflächen. Auch hier spielt der Erfolg bei der Aktivierungsprozedur eine erhebliche Rolle. Allerdings legen die Aufnahmekapazitäten die Vermutung nahe, dass – obwohl theoretische GCMC-Simulationen nicht zu diesem Ergebnis kommen – auch im Niederdruckbereich die Polarisierbarkeit des Linkers einen Einfluss auf die Aufnahmekapazität hat. Die These wird durch den Verlauf der insgesamt sehr hohen isosterischen Adsorptionenthalpien bekräftigt, die von $7.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für UHM-2 auf $8.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für UHM-4 leicht ansteigen. Die geringe spezifische Oberfläche sowie die niedrige Wasserstoff-Aufnahmekapazität von UHM-3(50)-4(50) lassen sich durch die wesentlich schlechtere Ordnung des Materials, die durch die Verwendung der beiden Linker **(6)** und **(7)** bedingt wird, begründen.

Interessanterweise konnten zusätzlich folgende Beobachtungen gemacht werden: Die Anlagerung von Wasser aus der Luftatmosphäre an den koordinativ ungesättigten Metallzentren in aktivierten Proben von UHM-2 (indiziert durch eine Farbänderung von violett zu türkis) verlief wesentlich langsamer als in Proben von UHM-3. In UHM-4 konnte der Farbumschlag am schnellsten beobachtet werden. Eine Erklärung hierfür liefert der Linker, der in UHM-2 wesentlich hydrophober ist als in den anderen beiden Materialien. Die erhöhte Polarisierbarkeit über den siliciumhaltigen Linker hin zum germaniumhaltigen Linker spiegelt sich ebenso in dieser Beobachtung wider und begünstigt die Diffusion des Wassers in das Material zu den koordinativ ungesättigten Metallzentren.

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN

Sämtliche Synthesen, die den Ausschluss von Wasser erforderten, wurden nach Standard-Schlenk-Technik in Stickstoff- oder Argonatmosphäre mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether wurden mit einer Natrium/Kalium-Legierung und mit Benzophenon als Feuchtigkeitsindikator, *N,N*-Dimethylformamid, Toluol und Triethylamin mit Calciumhydrid getrocknet. Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid und *N,N*-Dimethylacetamid wurden in trockener Form käuflich erworben. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vorab im Ölpumpenvakuum ausgeheizt.

Bei Synthesen mit Lithium wurde Argon anstatt Stickstoff als Inertgas verwendet, um die Bildung von Lithiumnitrid zu vermeiden.

5.2 ORGANISCH MODIFIZIERTE SCHICHTSILICATE

5.2.1 SYNTHESE VON RUB-18

Es wurde eine literaturbekannte Synthese des Natriumsilicathyrats RUB-18 durchgeführt.^[173]

Dazu wurden 4.0 g (0.10 mol) Natriumhydroxid, 12.0 g (0.200 mol) Siliciumdioxid und 25.2 g demineralisiertes Wasser in einem mit Teflon ausgekleideten Autoklaven ($V = 50$ mL) neun Tage bei 105 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde filtriert und das in Form eines farblosen Pulvers erhaltene Produkt mit demineralisiertem Wasser gewaschen sowie an Luft getrocknet.

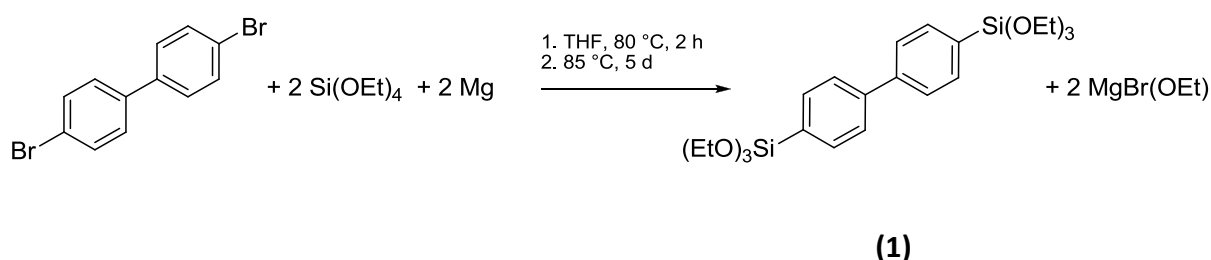
5.2.2 SYNTHESE VON H-RUB-18

Es wurde eine literaturbekannte Synthese von H-RUB-18 durchgeführt.^[173]

Dazu wurden 0.50 g RUB-18 zwei Tage in 50 mL Salzsäure (0.1 M) bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Produkt in Form eines farblosen Pulvers mit demineralisiertem Wasser chloridfrei gewaschen. H-RUB-18 wurde an Luft getrocknet.

5.2.3 BISSILYLIERTE VORLÄUFERVERBINDUNGEN

5.2.3.1 SYNTHESE VON 4,4'-BIS(TRIETHOXYSILYL)BIPHENYL (BTEBP)



Es wurde eine literaturbekannte Synthese durchgeführt.^[174]

Zu einer Lösung von 40.0 g (0.128 mol) 4,4'-Dibrombiphenyl in 300 mL THF wurden 200 mL (0.895 mol) TEOS (Tetraethylorthosilicat) und 12.0 g (0.493 mol) Magnesiumspäne gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss zuerst auf 80 °C und nach *ca.* zwei Stunden auf 85 °C erhitzt, wobei sich eine grau-grüne Trübung einstellte. Nach fünf Tagen wurde die Reaktion beendet und THF unter vermindertem Druck entfernt, so dass die während der Reaktion entstandenen Magnesiumsalze ausfielen. Nach der Zugabe von 220 mL *n*-Hexan wurde filtriert, das *n*-Hexan unter vermindertem Druck verdampft und TEOS im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Abschließend wurde das Rohprodukt in einer Kugelrohrdestille ebenfalls im Ölpumpenvakuum bei 200 °C destilliert. Es resultierte eine farblose Flüssigkeit **(1)**.

Ausbeute: 13.5 g (0.0282 mol) **(1)** entsprechen einer praktischen Ausbeute von 22 % bezogen auf 4,4'-Dibrombiphenyl.

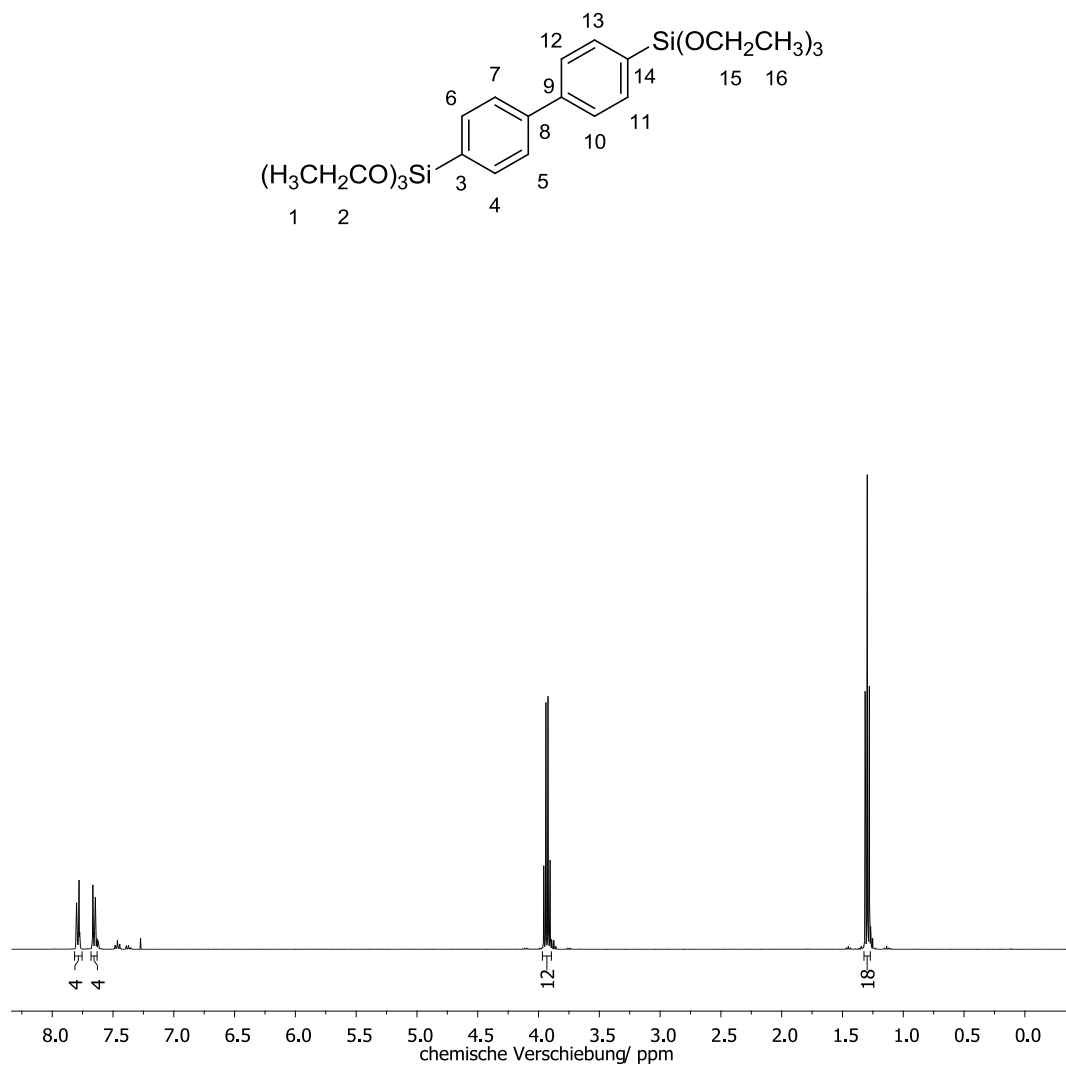


Abbildung 147: ¹H-NMR-Spektrum von **(1)**.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) = 7.79 (*d*, 4 H, $^3J = 8.2$ Hz, H-5, H-7, H-10, H-12); 7.66 (*d*, 4 H, $^3J = 8.2$ Hz, H-4, H-6, H-11, H-13); 3.93 (*q*, 12 H, $^3J = 7.0$ Hz, H-2, H-15); 1.30 (*t*, 18 H, $^3J = 7.0$ Hz, H-1, H-16).

Weitere Signale: δ (ppm) = 7.26 (*s*, Chloroform)

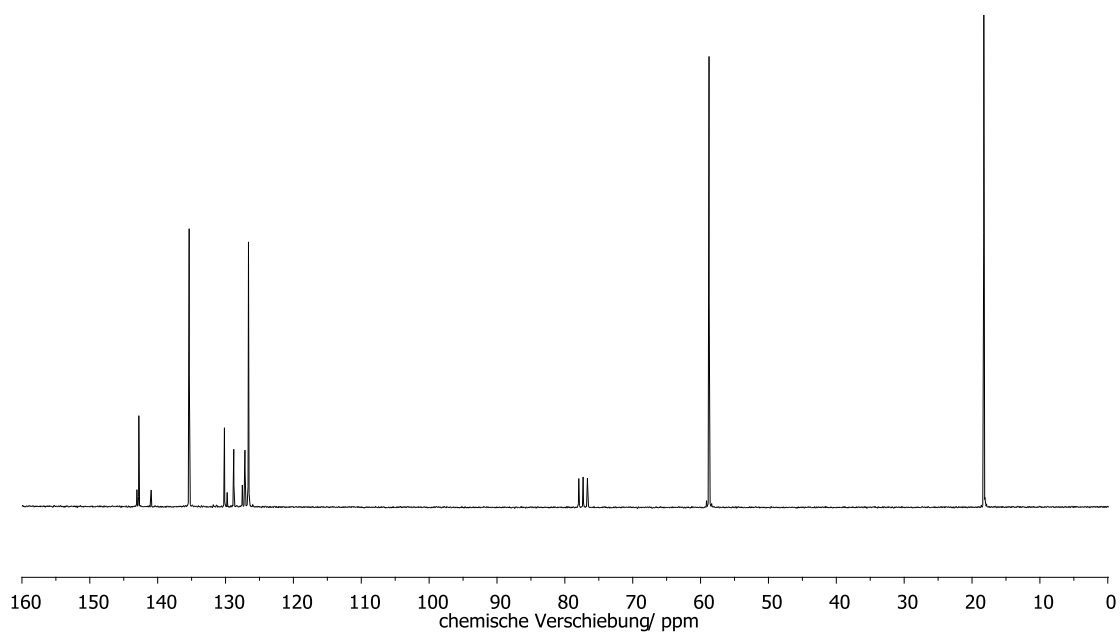


Abbildung 148: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (1).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ (ppm) = 142.8 (C-3, C-14); 135.4 (C-8, C-9); 130.2 (C-4, C-6, C-11, C-13); 126.6 (C-5, C-7, C-10, C-12); 58.8 (C-2, C-15); 18.3 (C-1, C-16).

Weitere Signale: δ (ppm) = 77.2 (Chloroform)

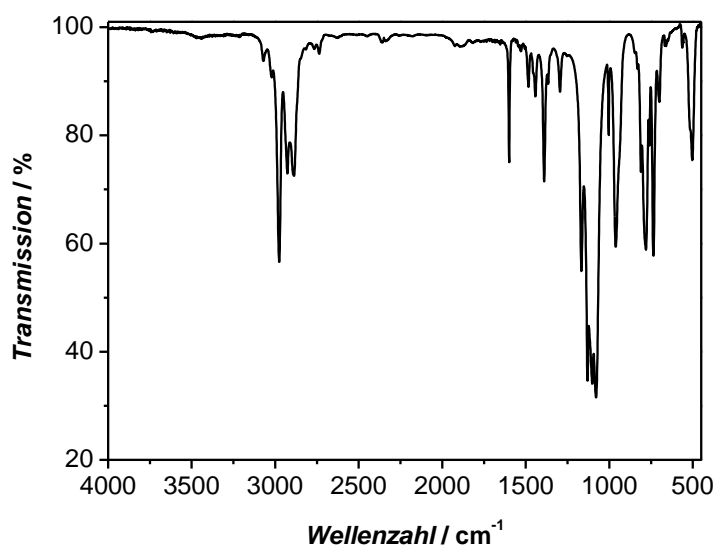


Abbildung 149: IR-Spektrum von (1).

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2975, 2927, 2887 [ν (C-H)]; 1599 [ν (C=C)_{aryl}]; 1484, 1442, 1390 [δ (C-H)]; 1295 [ν (C-C)_{central}]; 1167, 1130, 1102, 1079 [ν (C-O), ν (Si-O)]; 1003 [δ (C-H)_{aryl}]; 780 [δ (C-H)].

Elementanalyse:

Tabelle 43: Elementanalyse von **(1)**.

	gemessen	gemessen	berechnet
C (%)	62.28	62.21	60.22
H (%)	7.91	7.93	8.00
O (%)	-	-	11.73
Si (%)	-	-	20.05

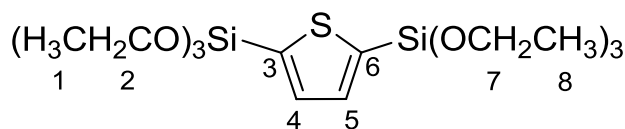
5.2.3.2 SYNTHESE VON 2,5-BIS(TRIETHOXSILYL)THIOPHEN (BTET)



Es wurde eine literaturbekannte Synthese durchgeführt.^[161]

Zu 200 mL THF, 280 mL (1.45 mol) TEOS und 9.0 g (0.37 mol) Magnesiumspänen wurden langsam 30.0 g (0.124 mol) 2,5-Dibromthiophen in 30 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss für drei Stunden auf 85 °C erhitzt, wobei sich eine grau-grüne Trübung einstellte. Nach dem Abkühlen wurde THF unter vermindertem Druck entfernt, so dass die während der Reaktion entstandenen Magnesiumsalze ausfielen. Nach Zugabe von 220 mL *n*-Hexan wurde filtriert, das *n*-Hexan unter vermindertem Druck verdampft und TEOS im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Abschließend wurde das Rohprodukt ebenfalls im Ölpumpenvakuum bei 130 °C destilliert. Es resultierte eine farblose Flüssigkeit **(2)**.

Ausbeute: 17.8 g (0.0436 mol) **(2)** entsprechen einer praktischen Ausbeute von 35 % bezogen auf 2,5-Dibromthiophen.



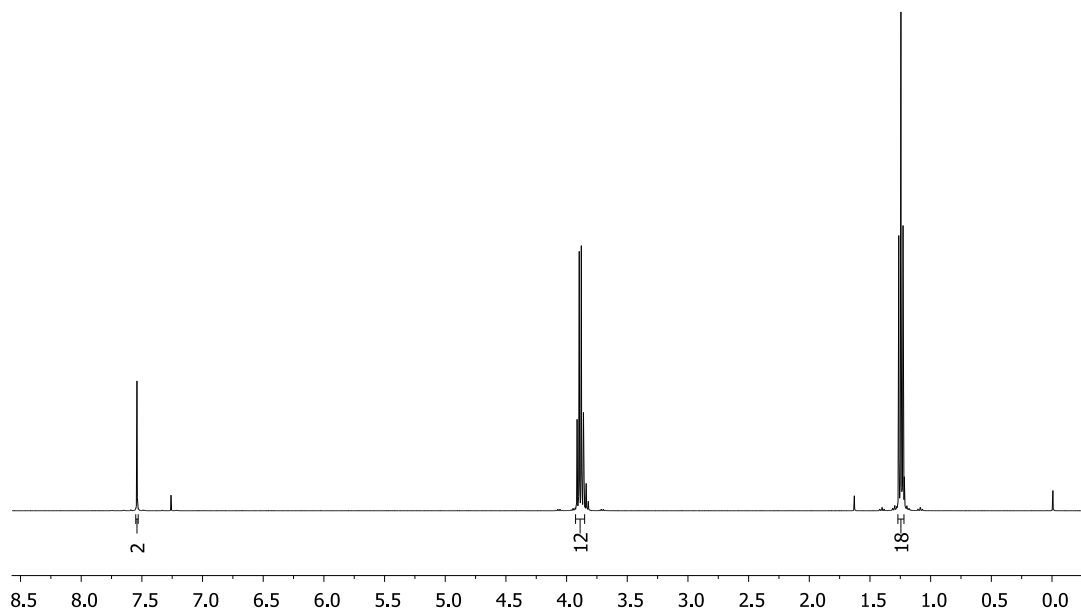


Abbildung 150: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.54 (*s*, 2 H, H-4, H-5); 3.89 (*q*, 12 H, $^3J = 7.1$ Hz, H-2, H-7); 1.24 (*t*, 18 H, $^3J = 7.1$ Hz, H-1, H-8).

Weitere Signale: δ (ppm) = 7.26 (*s*, Chloroform)

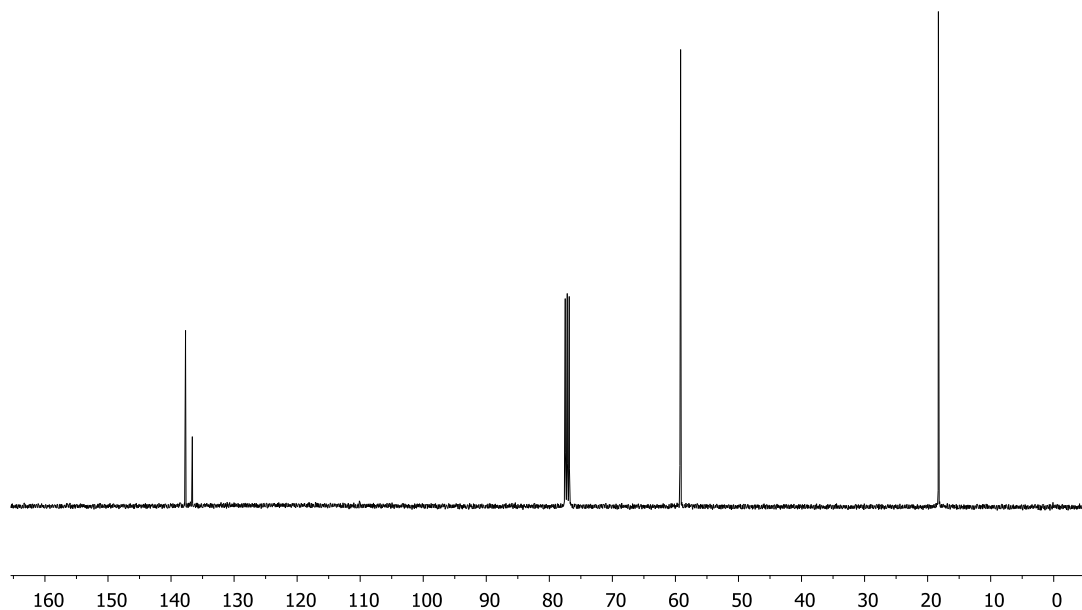


Abbildung 151: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (2).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 137.7 (C-3, C-6); 136.6 (C-4, C-5); 59.3 (C-2, C-7); 18.3 (C-1, C-8).

Weitere Signale: δ (ppm) = 77.2 (Chloroform)

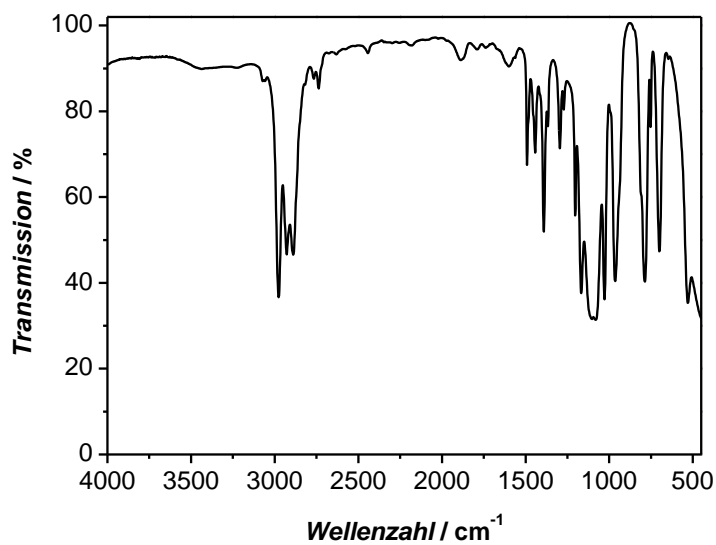


Abbildung 152: IR-Spektrum von (2).

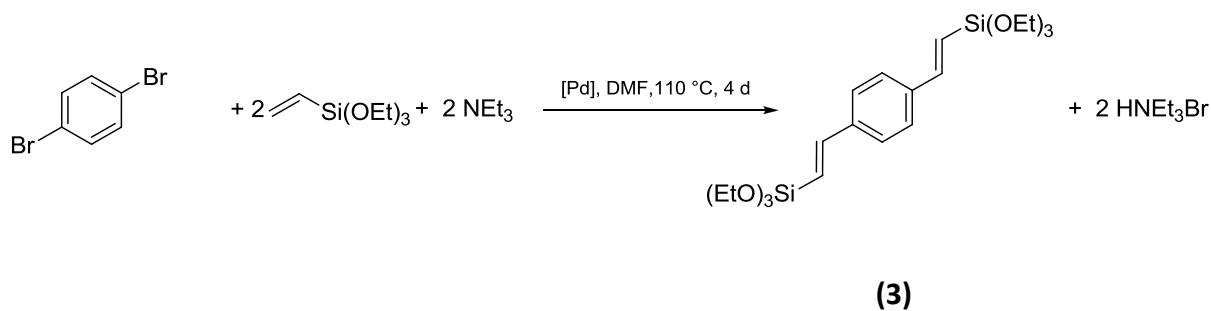
FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2976, 2927, 2888 [ν (C-H)]; 1491, 1442, 1391 [δ (C-H)]; 1167, 1080 [ν (C-O), ν (Si-O)]; 786 [δ (C-H)].

Elementanalyse:

Tabelle 44: Elementanalyse von **(2)**.

	gemessen	gemessen	berechnet
C (%)	47.35	47.28	47.02
H (%)	8.09	8.11	7.89
O (%)	-	-	23.49
S (%)	7.59	7.58	7.85
Si (%)	-	-	13.75

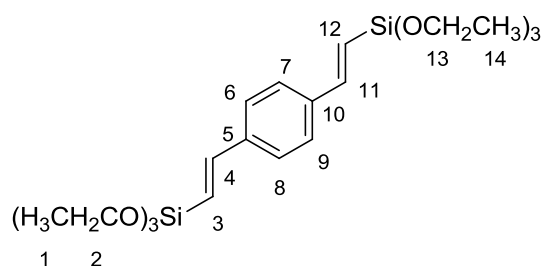
5.2.3.3 SYNTHESE VON 1,4-BIS((*E*)-2-(TRIETHOXSILYL)VINYLBENZOL (BTEVB)



Es wurde eine literaturbekannte Synthese durchgeführt.^[175]

Zu 30.1 g (0.128 mol) 1,4-Dibrombenzol in 220 mL DMF wurden 55 mL (0.26 mol) Vinyltriethoxysilan, 70 mL (0.51 mol) Triethylamin und 0.49 g ($4.3 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren vier Tage auf 110 °C zum Rückfluss erhitzt und anschließend im Eisbad gekühlt, um das Auskristallisieren von Triethylammoniumbromid zu vervollständigen. Anschließend wurde filtriert und DMF unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene rote, zähflüssige Rohprodukt wurde zur Reinigung zweimal mit einer Kugelrohrdestille unter vermindertem Druck bei 180 °C destilliert. Das Produkt **(3)** wurde schließlich als eine schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 32.0 g (0.0704 mol) **(3)** entsprechen einer praktischen Ausbeute von 55 % bezogen auf 1,4-Dibrombenzol.



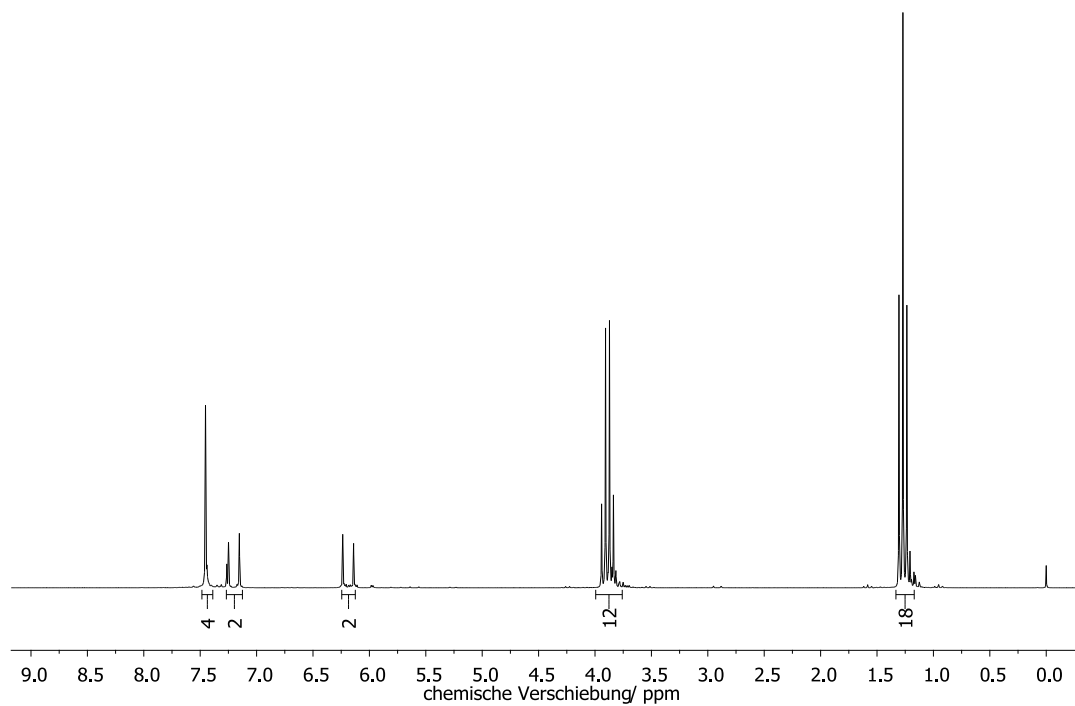


Abbildung 153: ^1H -NMR-Spektrum von (3).

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm) = 7.45 (s, 4 H, H-6, H-7, H-8, H-9); 7.19 (d, 2 H, $^3J = 19.2$ Hz, H-4, H-11); 6.12 (d, 2 H, $^3J = 19.2$ Hz, H-3, H-12); 3.89 (q, 12 H, $^3J = 6.9$ Hz, H-2, H-13); 1.27 (t, 18 H, $^3J = 6.9$ Hz, H-1, H-14).

Weitere Signale: δ (ppm) = 7.26 (s, Chloroform)

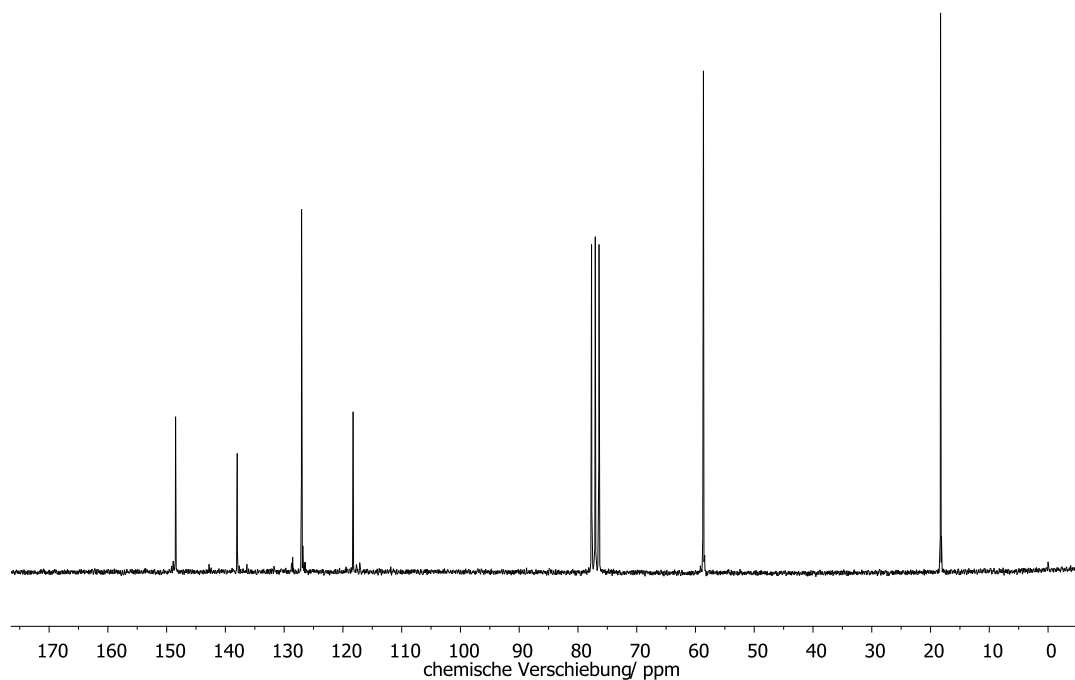


Abbildung 154: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (3).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ (ppm) = 148.5 (C-4, C-11); 138.1 (C-5, C-10); 127.0 (C-6, C-7, C-8, C-9); 118.1 (C-3, C-12); 58.9 (C-2, C-13); 18.4 (C-1, C-14).

Weitere Signale: δ (ppm) = 77.2 (Chloroform)

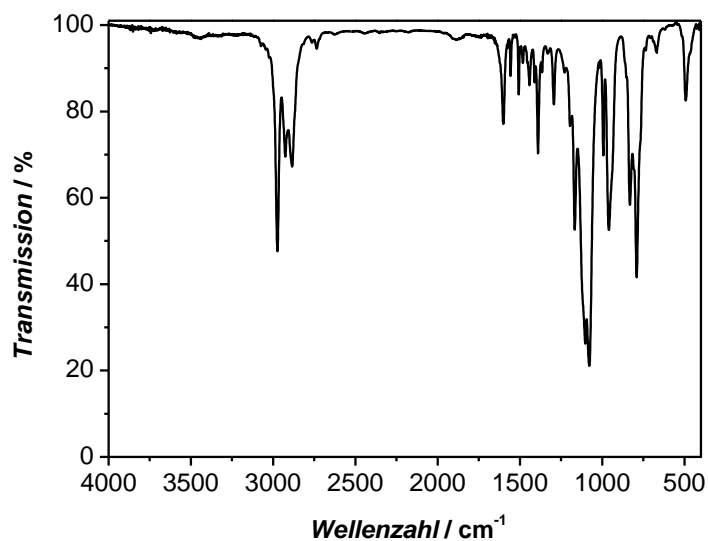


Abbildung 155: IR-Spektrum von (3).

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2975, 2928, 2885 [ν (C-H)]; 1601, 1508 [ν (C=C)_{aryl}]; 1390 [δ (C-H)]; 1167 [ν (C-O)]; 1078 [ν (C-O), ν (Si-O)]; 993 [δ (C-H)_{vinyl}]; 796 [δ (C-H)_{aryl}].

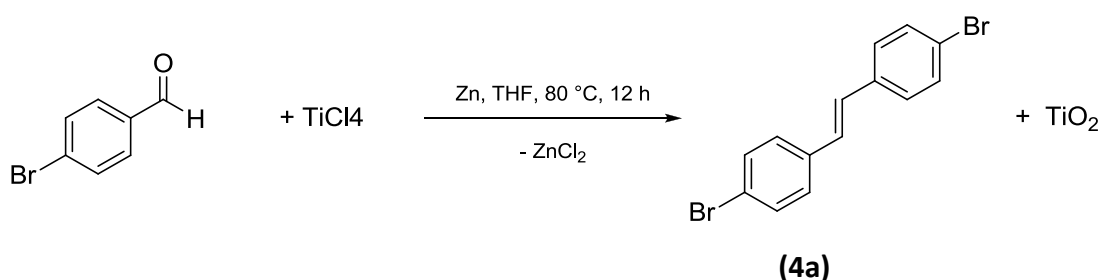
Elementanalyse:

Tabelle 45: Elementanalyse von **(3)**.

	gemessen	gemessen	berechnet
C (%)	58.81	58.87	58.11
H (%)	8.38	8.39	8.42
O (%)	-	-	12.35
Si (%)	-	-	21.11

5.2.3.4 SYNTHESE VON 4,4'-BIS((*E*)-2-(TRIETHOXSILYL)VINYL)STILBEN (BTEVS)

Synthese von Trans-4,4'-dibromstilben (**4a**)



Es wurde eine literaturbekannte Synthese durchgeführt.^[176]

Zu 19.9 g (0.302 mol) Zinkpulver in 300 mL THF wurden innerhalb einer Stunde bei -15 °C 16.5 mL (0.151 mol) Titan(IV)-chlorid zugetropft. Anschließend wurden 10.0 g (0.0540 mol) 4-Brombenzaldehyd in 250 mL THF in der Siedehitze tropfenweise zugegeben, wobei über gelb-grün ein Farbumschlag nach dunkelbraun erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere zwölf Stunden zum Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen mit *ca.* 1 L gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Anschließend wurde filtriert und der schwarze Feststoff für 24 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Essigsäureethylester extrahiert. Das Extrakt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend eingeeengt, wobei ein gelber Feststoff (**4a**) erhalten wurde, der nach Umkristallisation aus Essigsäureethylester farblos wurde.

Ausbeute: 7.5 g (0.022 mol) (**4a**) entsprechen einer praktischen Ausbeute von 41 % bezogen auf 4-Brombenzaldehyd.

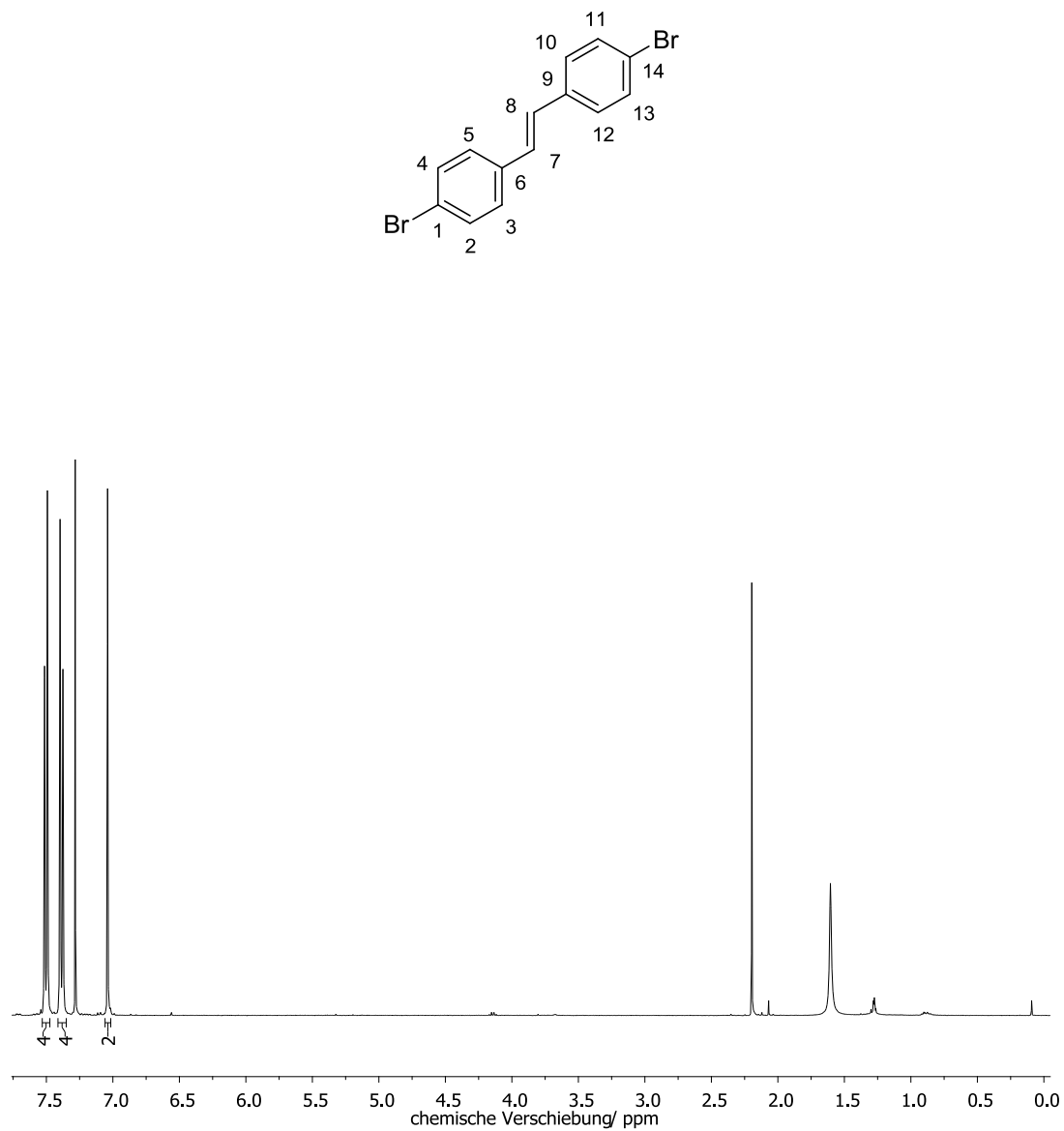


Abbildung 156: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (4a).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.50 (*m*, 4 H, H-2, H-4, H-11, H-13); 7.39 (*m*, 4 H, H-3, H-5, H-10, H-12); 7.04 (*s*, 2 H, C-7, C-8).

Weitere Signale: δ (ppm) = 1.56 (*s*, Wasser), 2.17 (*s*, Aceton), 7.26 (*s*, Chloroform)

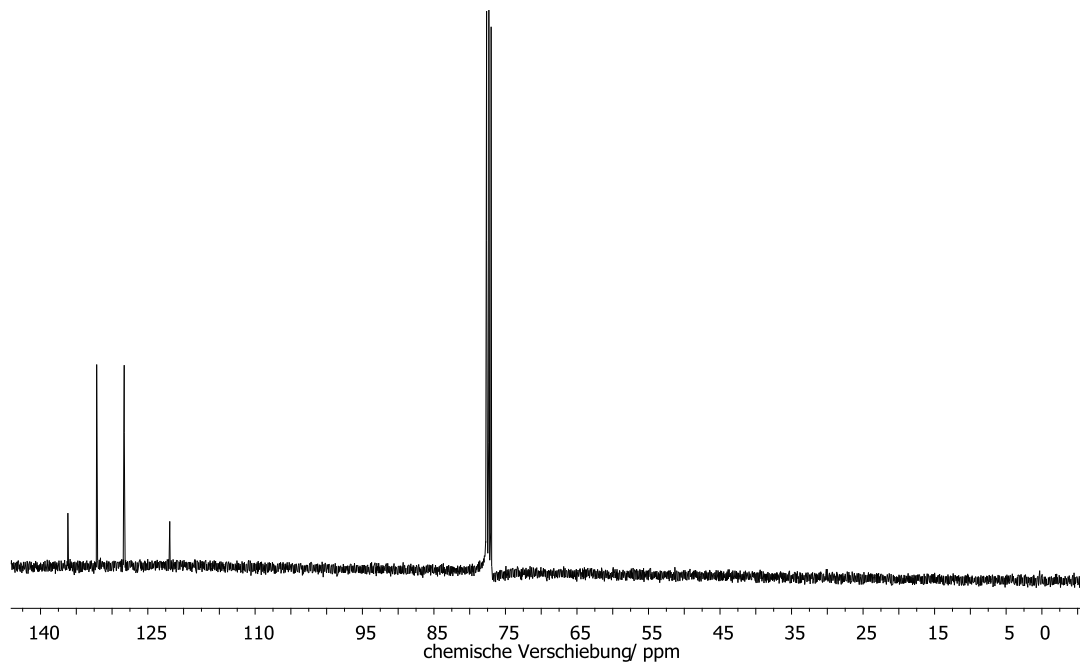


Abbildung 157: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (4a).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 136.2 (C-6, C-9); 131.9 (C-2, C-4, C-11, C-13); 128.4 (C-3, C-5, C-10, C-12); 128.3 (C-7, C-8); 122.0 (C-1, C-14).

Weitere Signale: δ (ppm) = 77.2 (Chloroform)

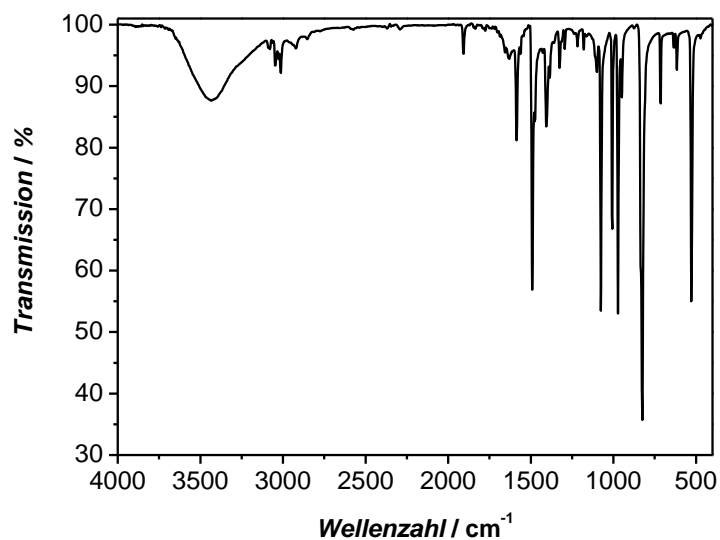


Abbildung 158: IR-Spektrum von (4a).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3013 [$\nu(\text{C-H})_{\text{vinyl}}$]; 1586 [$\nu(\text{C}=\text{C})$]; 1491 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 1406 [$\nu(\text{C-H})_{\text{vinyl}}$]; 1325, 1294 [$\delta(\text{C-H})_{\text{vinyl}}$]; 1179 [$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 927 [$\delta(\text{C-H})_{\text{vinyl}}$]; 825 [$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$].

Elementanalyse:

Tabelle 46: Elementanalyse von **(4a)**.

	gemessen	gemessen	berechnet
C (%)	48.61	48.47	49.74
H (%)	3.07	3.04	2.98
Br (%)	-	-	47.27

Röntgenpulverdiffraktometrie:

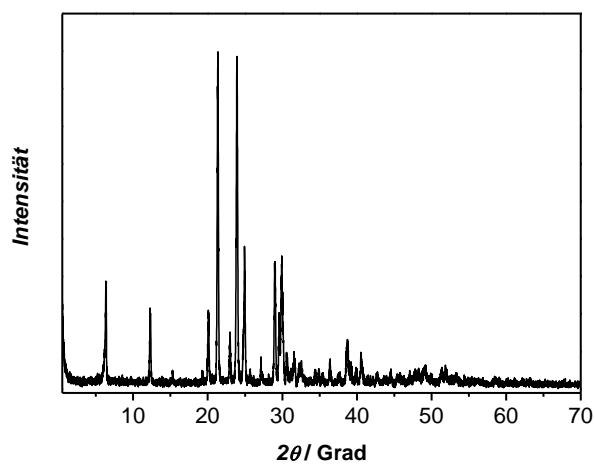
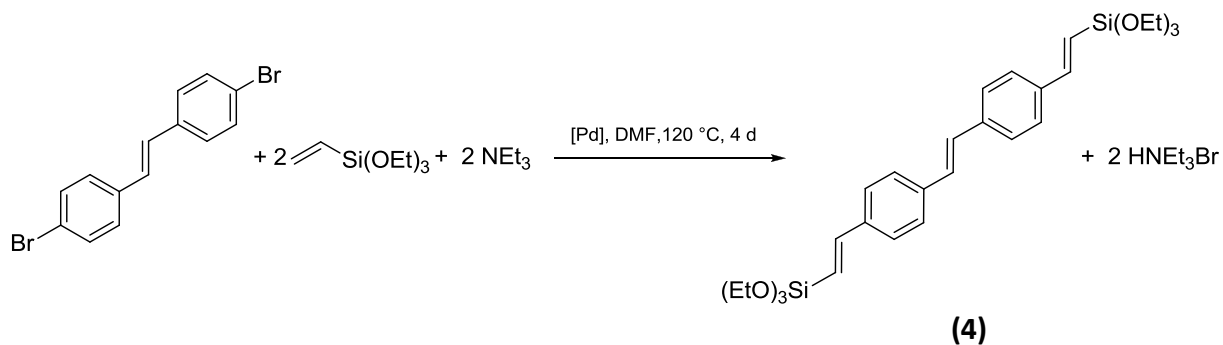


Abbildung 159: Röntgenpulverdiffraktogramm von **(4a)**.

Synthese von 4,4'- Bis((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben (BTEVS) (**4**)

Es wurde eine literaturbekannte Synthese durchgeführt.^[177]

Zu 20.3 g (0.0600 mol) Trans-4,4'-dibromostilben (**4a**) in 250 mL DMF wurden 34 mL (0.16 mol) Vinyltriethoxysilan, 41 mL (0.30 mol) Triethylamin und 0.20 g ($1.7 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde vier Tage auf 120 °C zum Rückfluss erhitzt und anschließend im Eisbad gekühlt, um das Auskristallisieren von Triethylammoniumbromid zu vervollständigen. Anschließend wurde filtriert und DMF unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene dunkelbraune, zähflüssige Rohprodukt wurde in ca. 100 mL Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, filtriert und erneut unter vermindertem Druck eingengt. Die Reinigung erfolgte durch doppelte Destillation mit einer Kugelrohrdestille im Ölpumpenvakuum bei 240 °C. Das Produkt (**4**) wurde schließlich als eine schwach gelbe Flüssigkeit erhalten, die nach einiger Zeit bei RT zu einem schwach gelben Feststoff erstarrte.

Ausbeute: 7.5 g (0.013 mol) (**4**) entsprechen einer praktischen Ausbeute von 22 % bezogen auf Trans-4,4'-dibromostilben (**4a**).

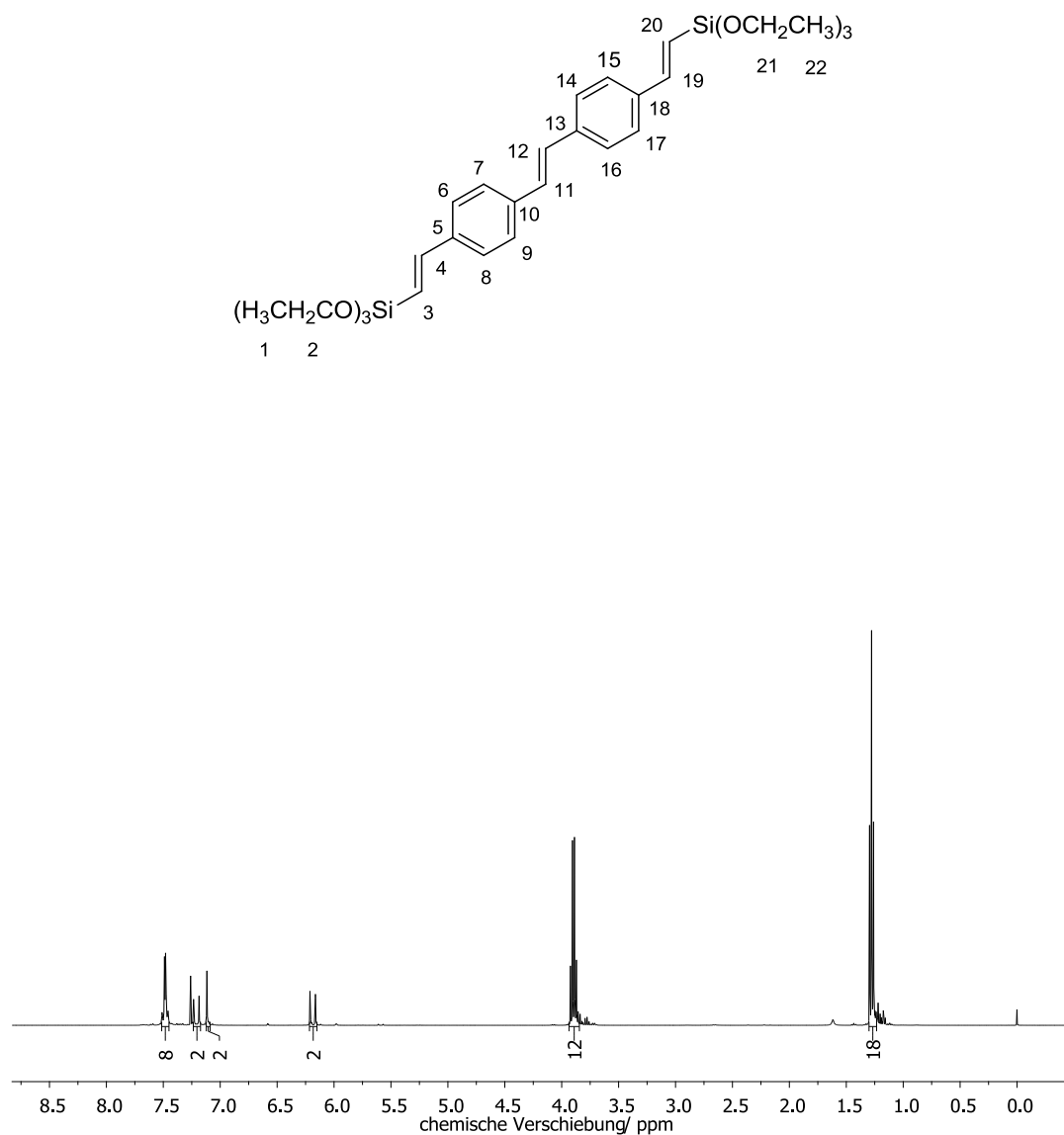


Abbildung 160: ¹H-NMR-Spektrum von (4).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.48 (*m*, 8 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-14, H-15, H-16, H-17); 7.21 (*d*, 2 H, ³*J* = 19.3 Hz, H-4, H-19); 7.11 (*s*, 2 H, H-11, H-12); 6.19 (*d*, 2 H, ³*J* = 19.3 Hz, H-3, H-20); 3.90 (*q*, 12 H, ³*J* = 7.0 Hz, H-2, H-21); 1.29 (*t*, 18 H, ³*J* = 7.0 Hz, H-1, H-22).

Weitere Signale: δ (ppm) = 7.26 (*s*, Chloroform)

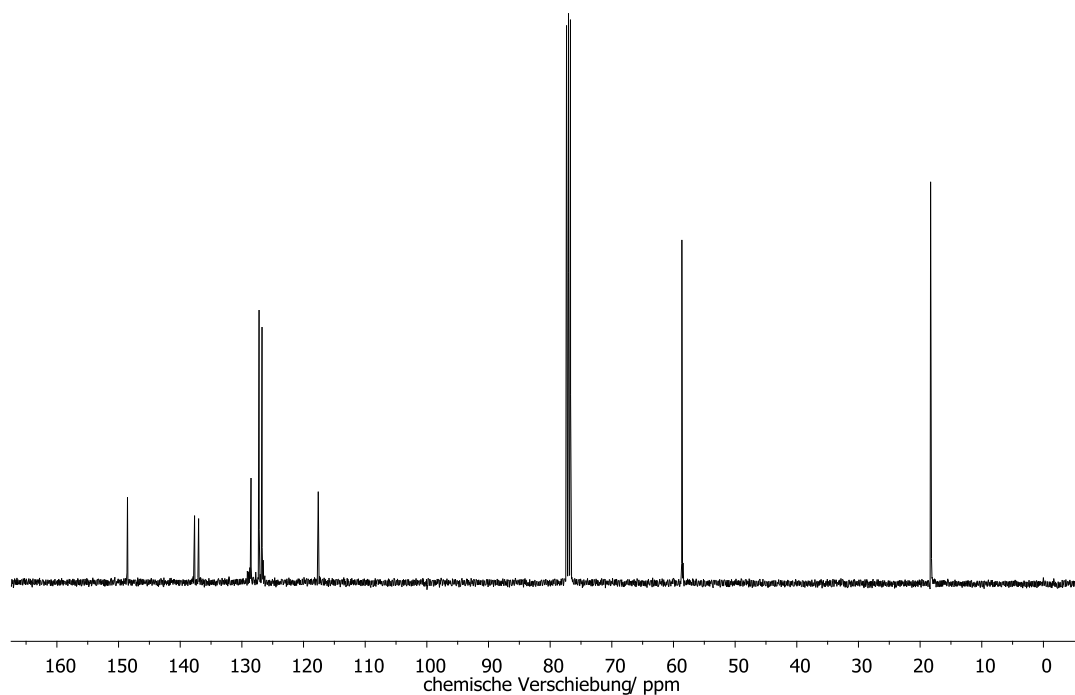


Abbildung 161: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **(4)**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 148.6 (C-4, C-19); 137.7 (C-10, C-13); 136.8 (C-4, C-18); 128.5 (C-11, C-12); 127.2 (C-7, C-9, C-14, C-16); 126.7 (C-6, C-8, C-15, C-17); 117.6 (C-3, C-20); 58.4 (C-2, C-21); 18.3 (C-1, C-22).

Weitere Signale: δ (ppm) = 77.2 (Chloroform)

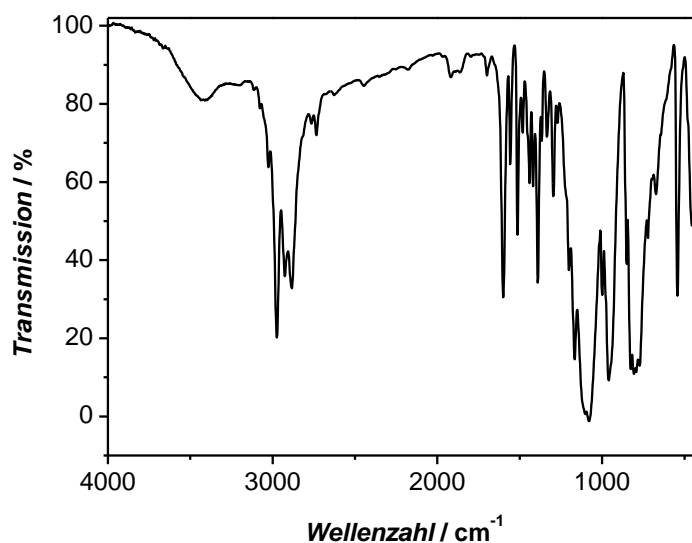


Abbildung 162: IR-Spektrum von (4).

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3025, 2974, 2925, 2883 [$\nu(\text{C-H})$]; 1600 [$\nu(\text{C=C})_{\text{vinyl}}$]; 1482 [$\nu(\text{C=C})_{\text{aryl}}$]; 1440, 1390 [$\delta(\text{C-H})$]; 1295 [$\delta(\text{C=C})_{\text{vinyl}}$]; 1270 [$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 1078 [$\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{Si-O})$]; 960 [$\delta(\text{C-H})_{\text{vinyl}}$]; 851, 826, 806 [$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 672 [$\delta(\text{C-H})_{\text{vinyl}}$].

Elementanalyse:

Tabelle 47: Elementanalyse von (4).

	gemessen	gemessen	berechnet
C (%)	65.09	65.24	64.71
H (%)	7.85	7.92	7.96
O (%)	-	-	17.24
Si (%)	-	-	10.09

5.2.4 SYNTHESE VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN SCHICHTSILICATEN

Die Synthesen wurden analog einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[80]

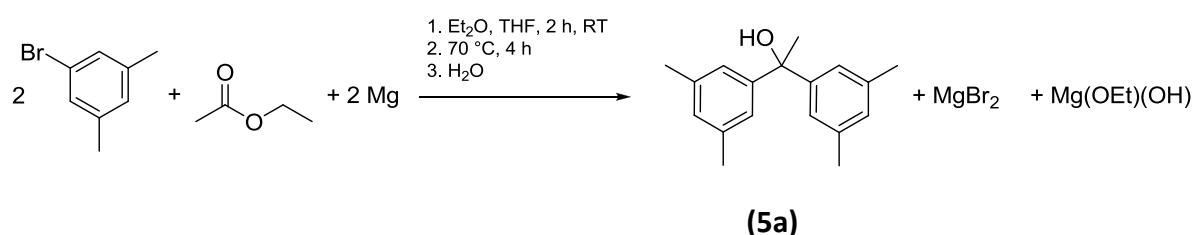
0.3 g H-RUB-18 wurden mit 1.8 mL *n*-Hexylamin für zwei Tage bei Raumtemperatur in einem verschließbaren Teflongefäß gerührt. Nach Zugabe von 15 mL bzw. 30 mL *n*-Hexan und 0.75 mL der entsprechenden bissilylierten Verbindung (BTET **(2)**, BTEBP **(1)**, BTEVB **(3)** bzw. BTEVS **(4)**) wurde für weitere sieben Tage gerührt, der Feststoff abzentrifugiert und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Das *n*-Hexylamin wurde durch Extraktion (sechs Tage, Raumtemperatur) des farblosen Feststoffes mit 100 mL Ethanol und 3 mL Salzsäure (32 %) entfernt. Das Produkt wurde nach der Filtration an Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

5.3 METALLORGANISCHE GERÜSTVERBINDUNGEN

5.3.1 LINKER

5.3.1.1 SYNTHESE VON 5,5'-(PROPAN-2,2-DIYL)DIISOPHTHALSÄURE

Synthese von 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl)ethanol (**5a**)



Zu 8.10 g (0.333 mol) Magnesiumspänen in 12 mL Diethylether und 12 mL Tetrahydrofuran wurden innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur 40.0 mL (0.294 mol) 1-Brom-3,5-dimethylbenzol und 9.5 mL (0.097 mol) Essigsäureethylester in 20 mL Diethylether sowie 40 mL Tetrahydrofuran getropft, wobei das Reaktionsgemisch leicht siedete und sich oliv färbte. Anschließend wurde für vier Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Temperieren auf Raumtemperatur wurde unter Kühlung mit Eis mit *ca.* 40 mL demineralisiertem Wasser hydrolysiert. Die nun rote Lösung wurde von den ausgefallenen Salzen und überschüssigem Magnesium getrennt, indem über Glaswolle filtriert wurde. Die organische Phase wurde mit demineralisiertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedunstet. Es resultierte eine gelbe Flüssigkeit, die säulenchromatographisch (Kieselgel, 70–230 mesh; *n*-Hexan/Essigsäureethylester, Volumenverhältnis 6/1) gereinigt wurde. Das Produkt (**5a**) wurde in Form eines schwach gelben, zähflüssigen Öls erhalten.

Ausbeute: 12.7 g (0.0499 mol) (**5a**) entsprechen einer praktischen Ausbeute von 48 % bezogen auf Essigsäureethylester.

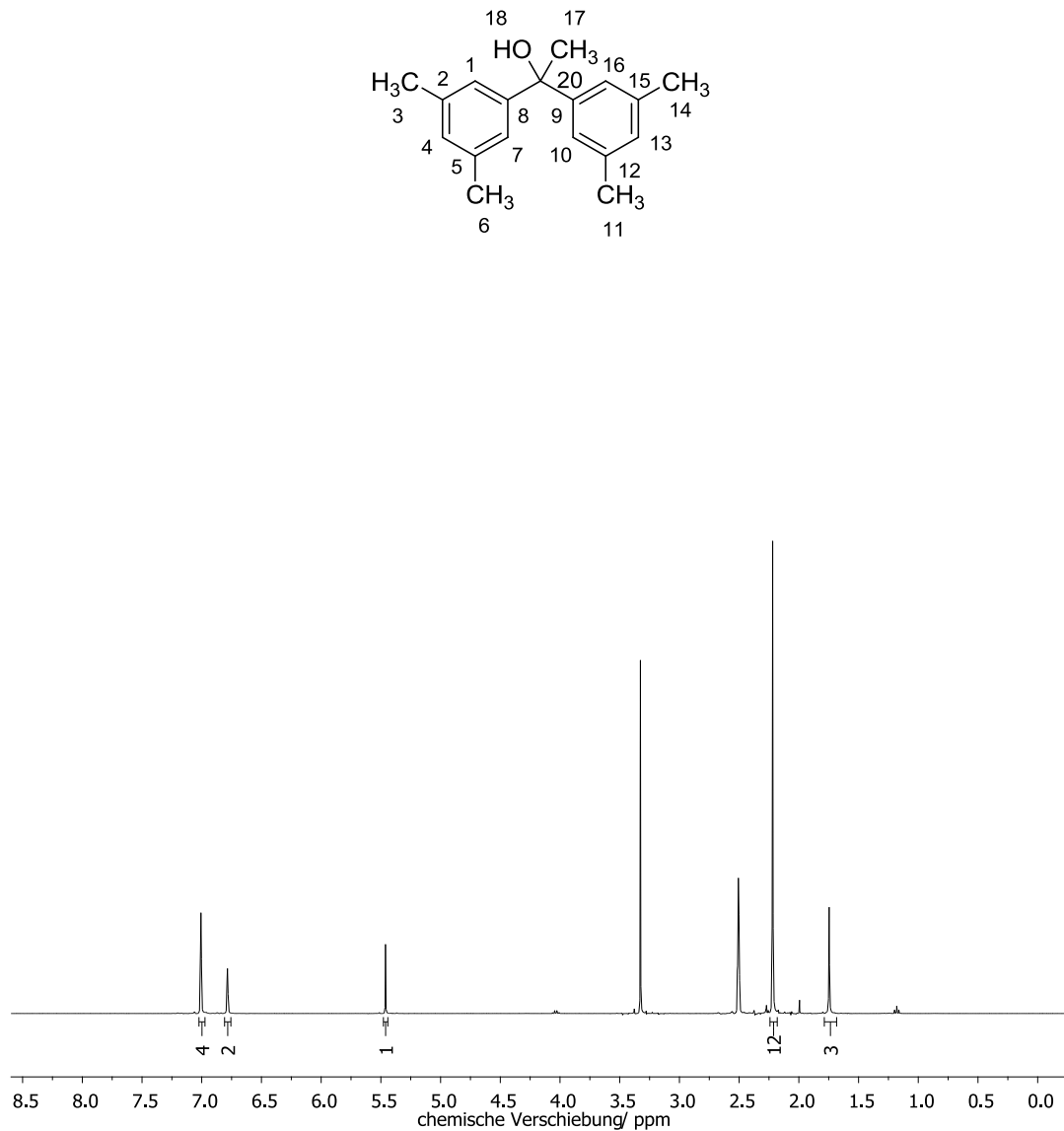


Abbildung 163: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (5a).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ (ppm) = 7.01 (s, 4 H, H-2, H-7, H-10, H-16); 6.78 (s, 2 H, H-4, H-13); 5.46 (s, 1 H, H-18); 2.22 (s, 12 H, H-3, H-6, H-11, H-14); 1.75 (s, 3 H, H-17).

Weitere Signale: δ (ppm) = 1.20 (t, Essigsäureethylester); 1.97 (s, Essigsäureethylester); 4.05 (m, Essigsäureethylester); 2.50 (m, Dimethylsulfoxid) 3.33 (s, Wasser)

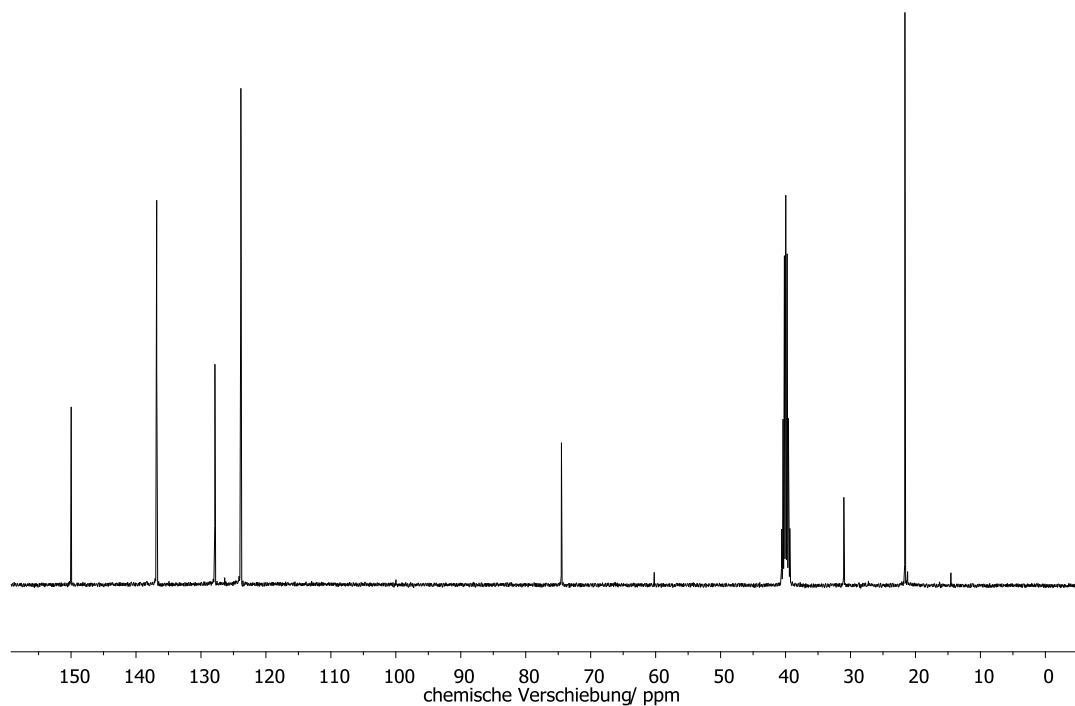


Abbildung 164: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (5a).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) = 149.3 (C-8, C-9); 136.5 (C-2, C-5, C-12, C-15); 127.4 (C-4, C-13); 123.4 (C-1, C-7, C-10, C-16); 74.0 (C-20); 30.6 (C-17); 21.0 (C-3, C-6, C-11, C-14).

Weitere Signale: δ (ppm) = 39.5 (*m*, DMSO)

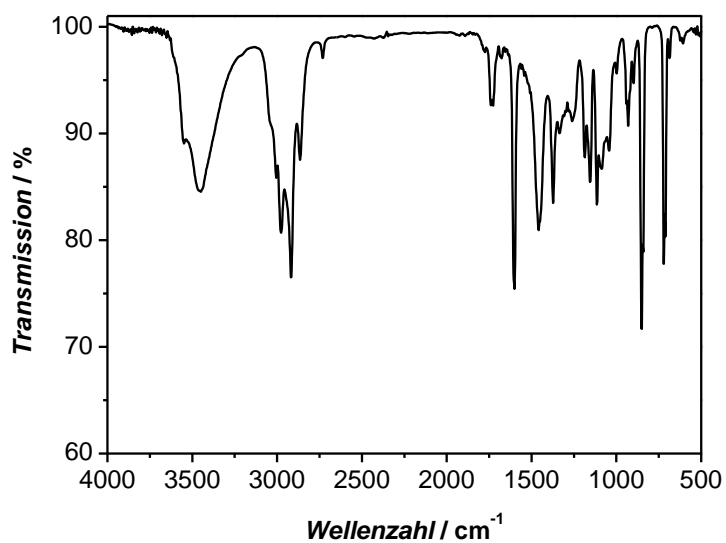


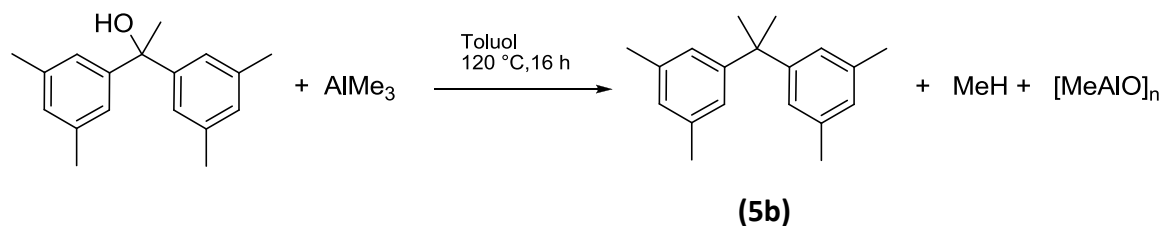
Abbildung 165: IR-Spektrum von (5a).

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3652, 3449 [ν (O-H)]; 2976, 2917, 2864 [ν (C-H)]; 1600 [ν (C=C)]; 1458, 1372 [δ (C-H)]; 1186 [ν (C-O)]; 1042 [δ (C-H)]; 998, 930, 851 [δ (C-H)_{aryl}].

Elementanalyse:

Tabelle 48: Elementanalyse von **(5a)**.

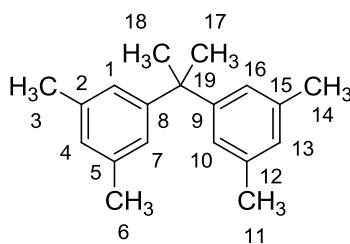
	gemessen	gemessen	berechnet
C (%)	84.31	84.22	84.99
H (%)	8.50	8.53	8.72
O (%)	-	-	6.29

Synthese von 5,5'-(Propan-2,2-diyl)bis(1,3-dimethylbenzol) (**5b**)

10.0 g (0.0393 mol) 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl)ethanol (**5a**) in 80 mL Toluol wurden innerhalb einer Stunde zu 4.25 g Trimethylaluminium (0.0590 mol) in 200 mL Toluol getropft. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch für 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Um überschüssiges Trimethylaluminium zu vernichten, wurde anschließend mit *ca.* 150 mL Salzsäure (1 M) hydrolysiert, wobei eine starke Gasentwicklung auftrat.

Die Phasen wurden getrennt und die wässrige drei Mal mit jeweils *ca.* 100 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein farbloser Feststoff (**5b**) zurück blieb. Dieser wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 4.20 g (0.0166 mol) (**5b**) entsprechen einer praktischen Ausbeute von 42 % bezogen auf 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl)ethanol (**5a**).



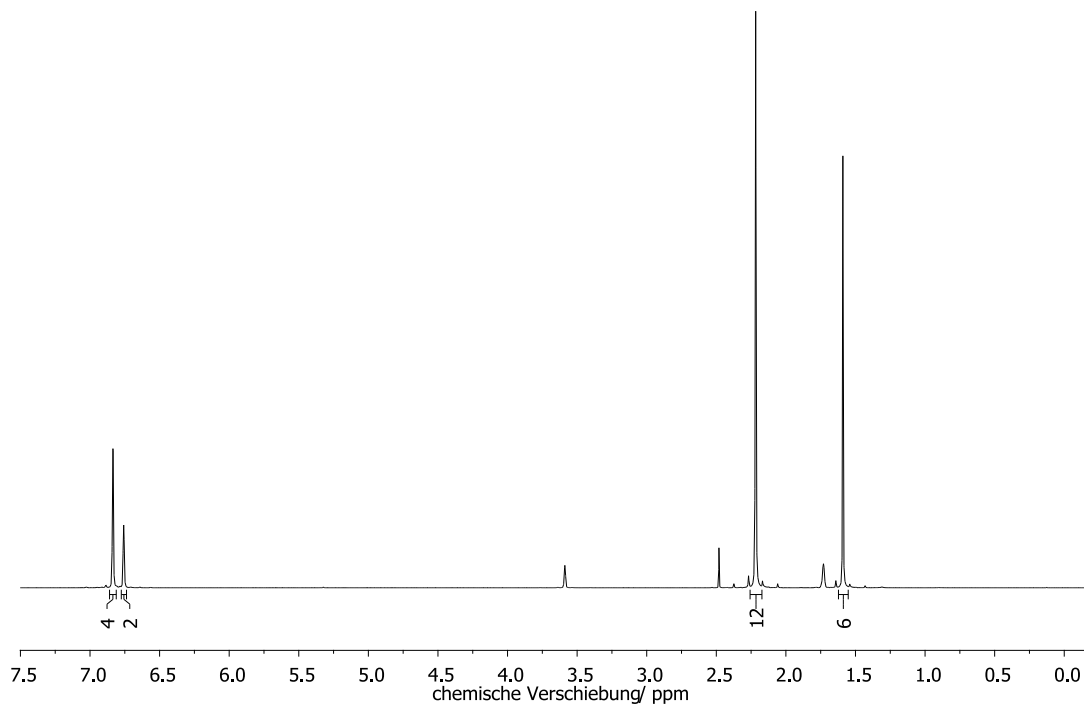


Abbildung 166: ^1H -NMR-Spektrum von **(5b)**.

^1H -NMR (THF-*d*8, 400 MHz): δ (ppm) = 6.84 (s, 4 H, H-1; H-7; H-10; H-16); 6.76 (s, 2 H, H-4; H-13); 2.22 (s, 12 H, H-3; H-6; H-11; H-14); 1.59 (s, 6 H, H-17; H-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 1.73 (*m*, THF); 2.45 (s, Wasser); 3.55 (*m*, THF)

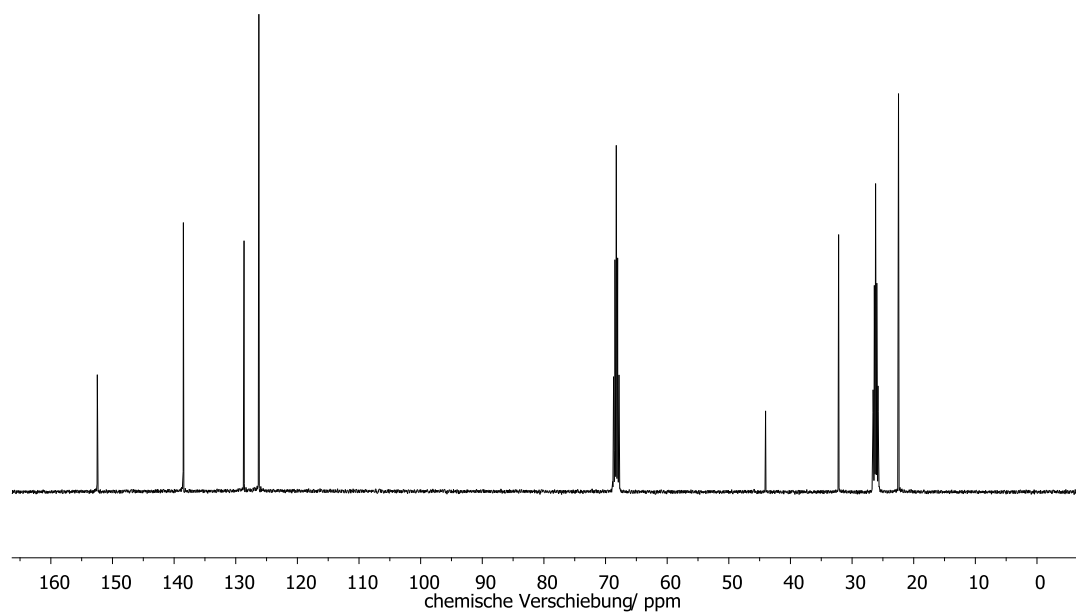


Abbildung 167: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **(5b)**.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF-*d*8, 100 MHz): δ (ppm) = 149.3 (C-8, C-9); 138.5 (C-2, C-5, C-12, C-15); 129.9 (C-4, C-13); 124.7 (C-1, C-7, C-10, C-16); 47.9 (C-19); 30.3 (C-17, C-18); 21.8 (C-3, C-6, C-11, C-15).

Weitere Signale: δ (ppm) = 25.2 (*m*, THF); 67.4 (*m*, THF)

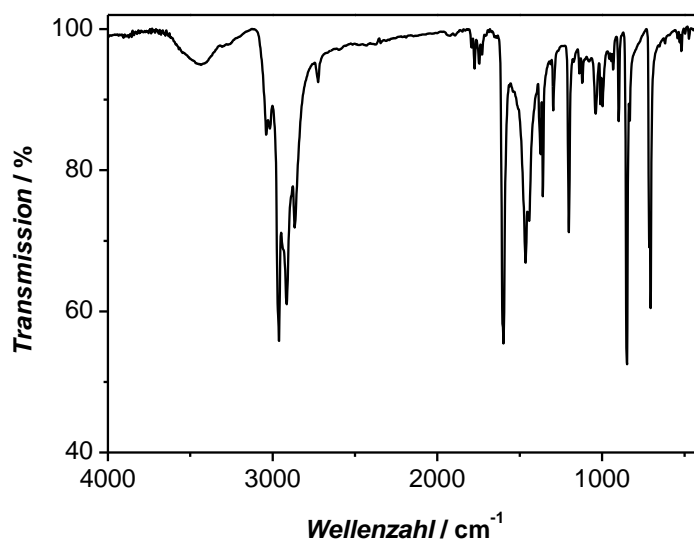


Abbildung 168: IR-Spektrum von (5b).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2961, 2914, 2866 [ν (C-H)]; 1598 [ν (C=C)]; 1464, 1443, 1373 [δ (C-H)]; 1039 [δ (C-H)]; 997, 932, 849 [δ (C-H)_{aryl}].

Elementanalyse:

Tabelle 49: Elementanalyse von (5b).

	gemessen	gemessen	berechnet
C (%)	90.20	90.68	90.24
H (%)	9.50	9.41	9.58

Einkristallstrukturanalyse:

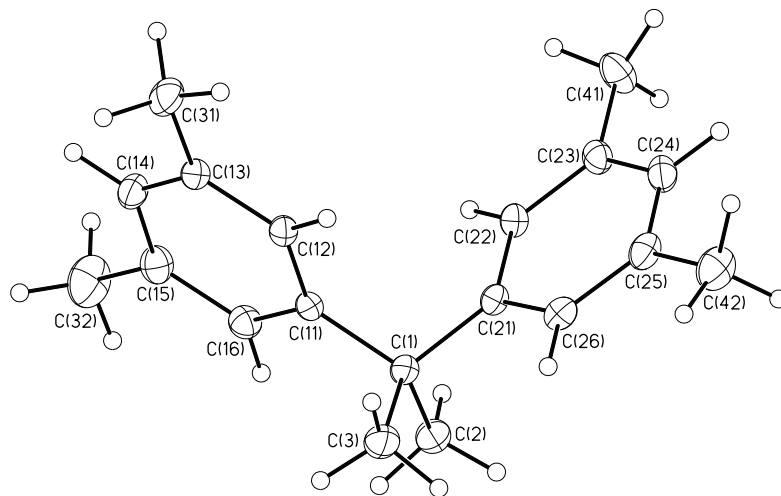


Abbildung 169: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **(5b)**. Die Ellipsoide repräsentieren die anisotropen Auslenkungsfaktoren auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau.

Röntgenpulverdiffraktometrie:

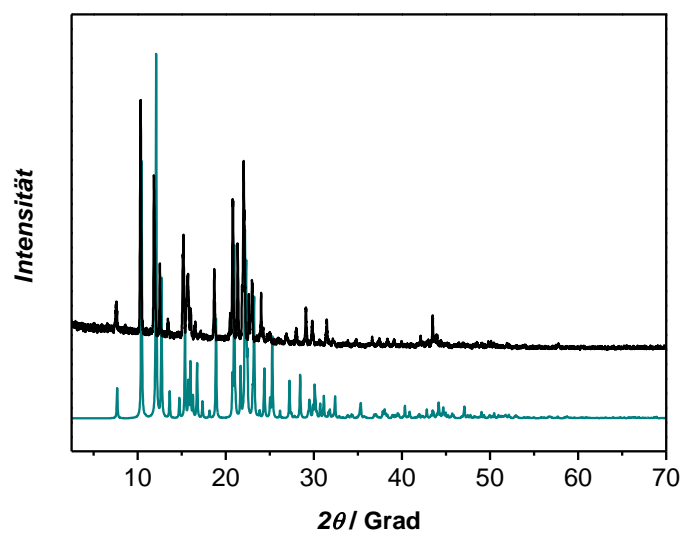
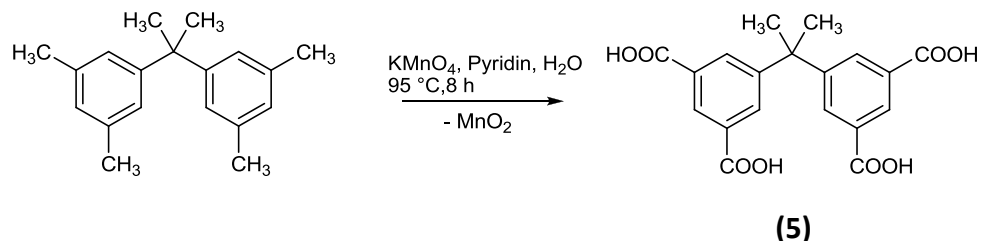


Abbildung 170: Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von **(5b)** (schwarz) mit dem aus der Kristallstruktur simulierten (grün). Die gute Übereinstimmung belegt das Vorliegen der gleichen Modifikation von **(5b)** im Einkristall bei 100 K und im Pulver bei 298 K.

5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure (**5**)

4.20 g (0.0166 mol) 5,5'-(Propan-2,2-diyl)bis(1,3-dimethylbenzol) (**5b**) wurden in Pyridin gelöst und auf 95 °C erhitzt. Ca. 2 g von 50.5 g (0.320 mol) Kaliumpermanganat wurden in 60 mL demineralisiertem Wasser gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Nach dem vollständigen Farbumschlag von violett zu braun wurde das restliche Permanganat portionsweise zugegeben.

Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei 95 °C wurde filtriert, um das während der Reaktion entstandene Mangan(IV)-oxid abzutrennen, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und erneut filtriert. Anschließend wurde das Produkt mit Salzsäure (32 %) ausgefällt. Nach erneuter Filtration wurde das farblose Pulver in kalter gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelöst, mit Aktivkohle behandelt und durch Zugabe von Salzsäure (32 %) erhalten.

Anschließend wurde das entstandene Mangan(IV)-oxid mit ca. 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung gründlich gewaschen, um weiteres Produkt aus dem Feststoff zu lösen. Die Lösung wurde wie oben beschrieben behandelt.

Die Niederschläge wurden vereinigt und das Produkt (**5**) in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 4.39 g (0.0118 mol) (**5**) entsprechen einer praktischen Ausbeute von 71 % bezogen auf 5,5'-(Propan-2,2-diyl)bis(1,3-dimethylbenzol) (**5b**).

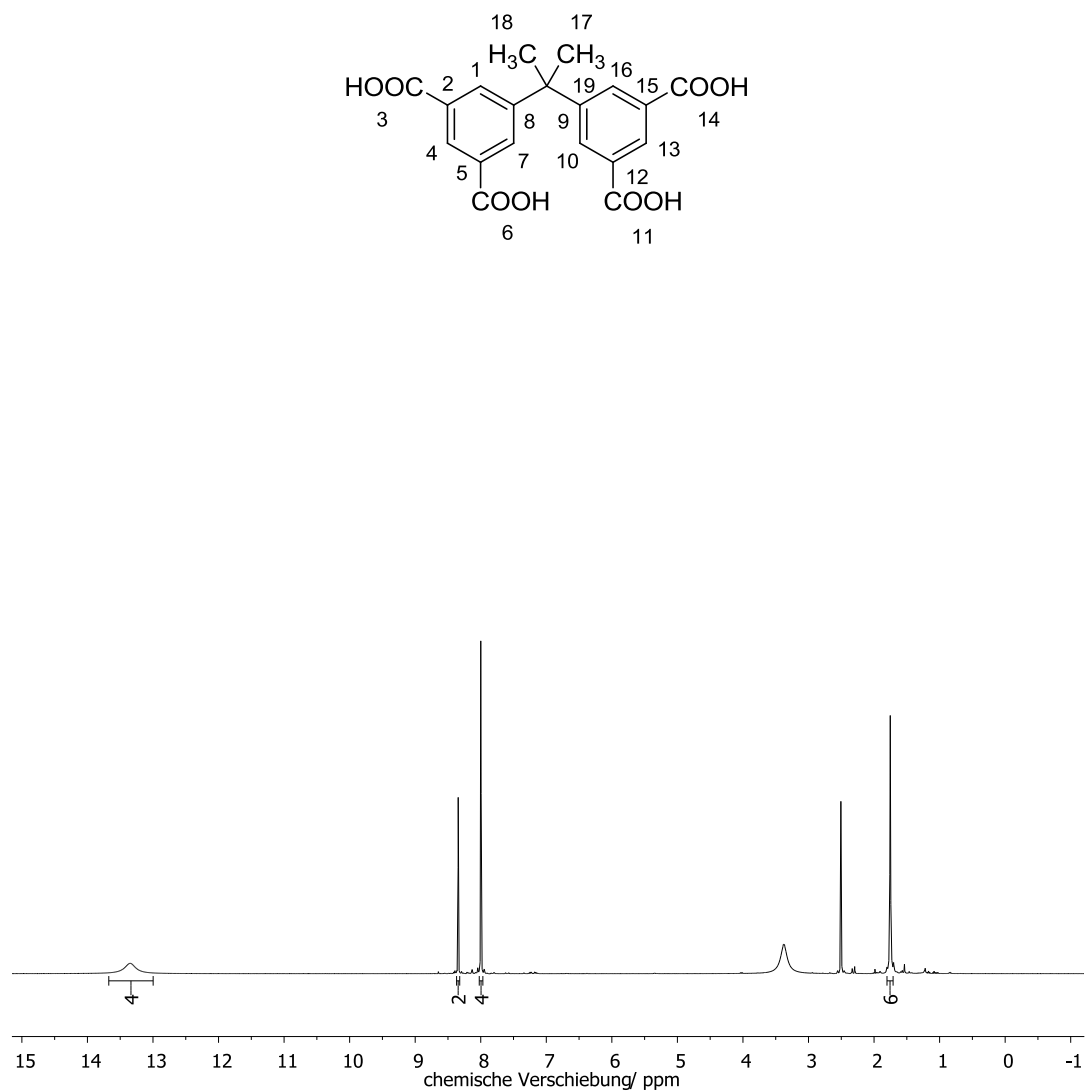


Abbildung 171: ¹H-NMR-Spektrum von (5).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ (ppm) = 13.35 (s, 4 H, H-3, H-6, H-11, H-14); 8.34 (t, ⁴J = 1.49 Hz, 2 H, H-4, H-13); 8.00 (d, 4 H, ⁴J = 1.50 Hz, H-1, H-7, H-10, H-16); 1.75 (s, 6 H, H-17, H-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 2.50 (m, Dimethylsulfoxid); 3.33 (s, Wasser)

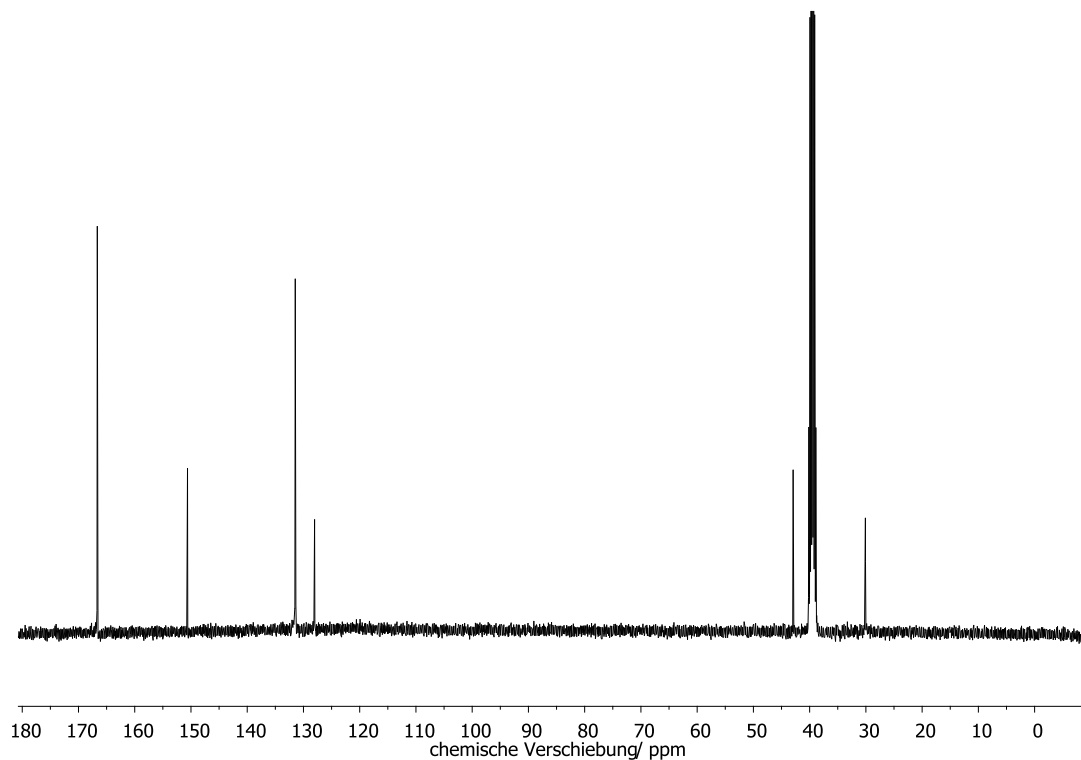


Abbildung 172: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (5).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) = 166.7 (C-3, C-6, C-11, C-14); 150.6 (C-8, C-9); 131.5 (C-1, C-7, C-10, C-16); 131.4 (C-2, C-5, C-12, C-15); 128.0 (C-4, C-13); 42.9 (C-19); 30.1 (C-17, C-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 39.5 (*m*, DMSO)

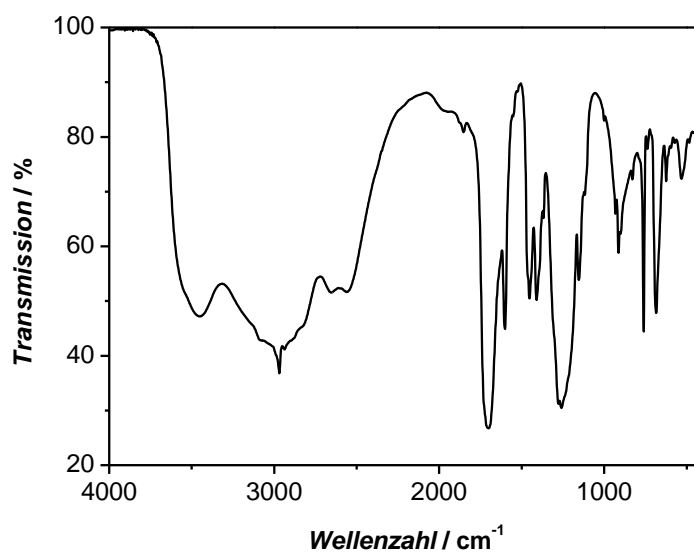


Abbildung 173: IR-Spektrum von (5).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3450, 2968, 2654, 1700, [$\nu(\text{O-H})$]; 1601 [$\nu(\text{C=C})$]; 1453 [$\delta(\text{C-H})$]; 1409 [$\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{O-H})$]; 1367 [$\delta(\text{C-H})$]; 1259, 1153 [$\nu(\text{C-O})$]; 931 [$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 828 [$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$].

Elementanalyse:

Tabelle 50: Elementanalyse von (5).

	gemessen	gemessen	berechnet ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$)	berechnet ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
C (%)	53.84	53.71	61.29	54.55
H (%)	5.05	5.03	4.33	5.09
O (%)	-	-	34.38	40.37

Röntgenpulverdiffraktometrie:

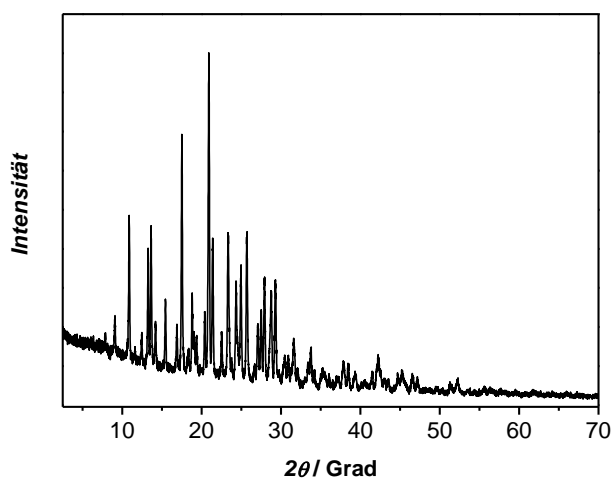


Abbildung 174: Röntgenpulverdiffraktogramm von (5).

Thermische Analyse:

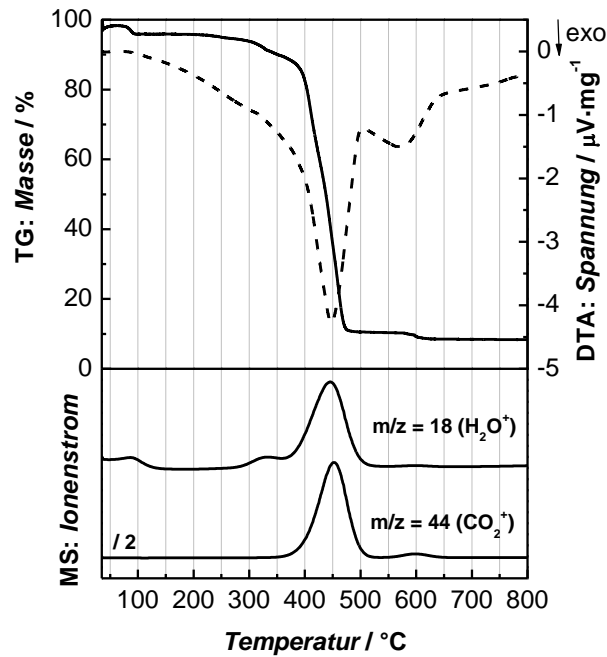
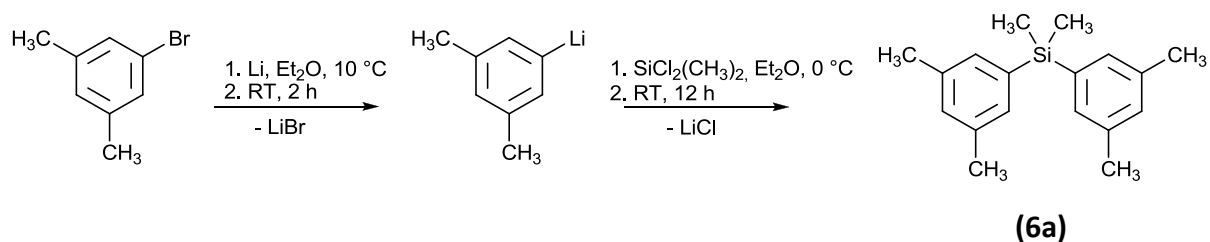


Abbildung 175: Thermische Analyse sowie gekoppelte Emissionsgasanalyse von (5).

Tabelle 51: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von (5).

Stufe	$T-T'$ / °C	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–134	2.67	Wasser
2	134–356	6.10	Wasser
3	356–427	30.35	Zersetzung
4	427–490	48.72	Zersetzung
5	490–700	2.20	Zersetzung

5.3.1.2 SYNTHESE VON 5,5'-(DIMETHYLSILANDIYL)DIISOPHTHALSÄURE

Synthese von Bis(3,5-dimethylphenyl)dimethylsilan (**6a**)

Zu 1.93 g (0.278 mol) Lithium in 60 mL Diethylether wurden innerhalb von drei Stunden bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ 25.0 g (0.135 mol) 1-Brom-3,5-dimethylbenzol in 6 mL Diethylether zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch grau-schwarz färbte. Nach dem Temperieren auf Raumtemperatur wurde für weitere zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, und innerhalb einer Stunde wurden 6.96 g (0.0539 mol) Dichlordimethylsilan in 3 mL Diethylether zugetropft. Während der exothermen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch farblos und Lithiumsalze fielen aus. Bei Raumtemperatur wurde das Gemisch für weitere 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde über Glaswolle filtriert, um überschüssiges Lithium sowie ausgefallene Salze zu entfernen, und die hellgelbe Reaktionslösung wurde mit *ca.* 100 mL eisgekühltem demineralisiertem Wasser versetzt. Die organische Phase wurde nacheinander mit *ca.* 100 mL Salzsäure (5%), 100 mL Natriumhydroxid-Lösung (5%) und zuletzt mit 100 mL demineralisiertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es resultierte eine schwach gelbe Flüssigkeit (**6a**).

Ausbeute: 13.1 g (0.0484 mol) (**6a**) entsprechen einer praktischen Ausbeute von 91% bezogen auf Dichlordimethylsilan.

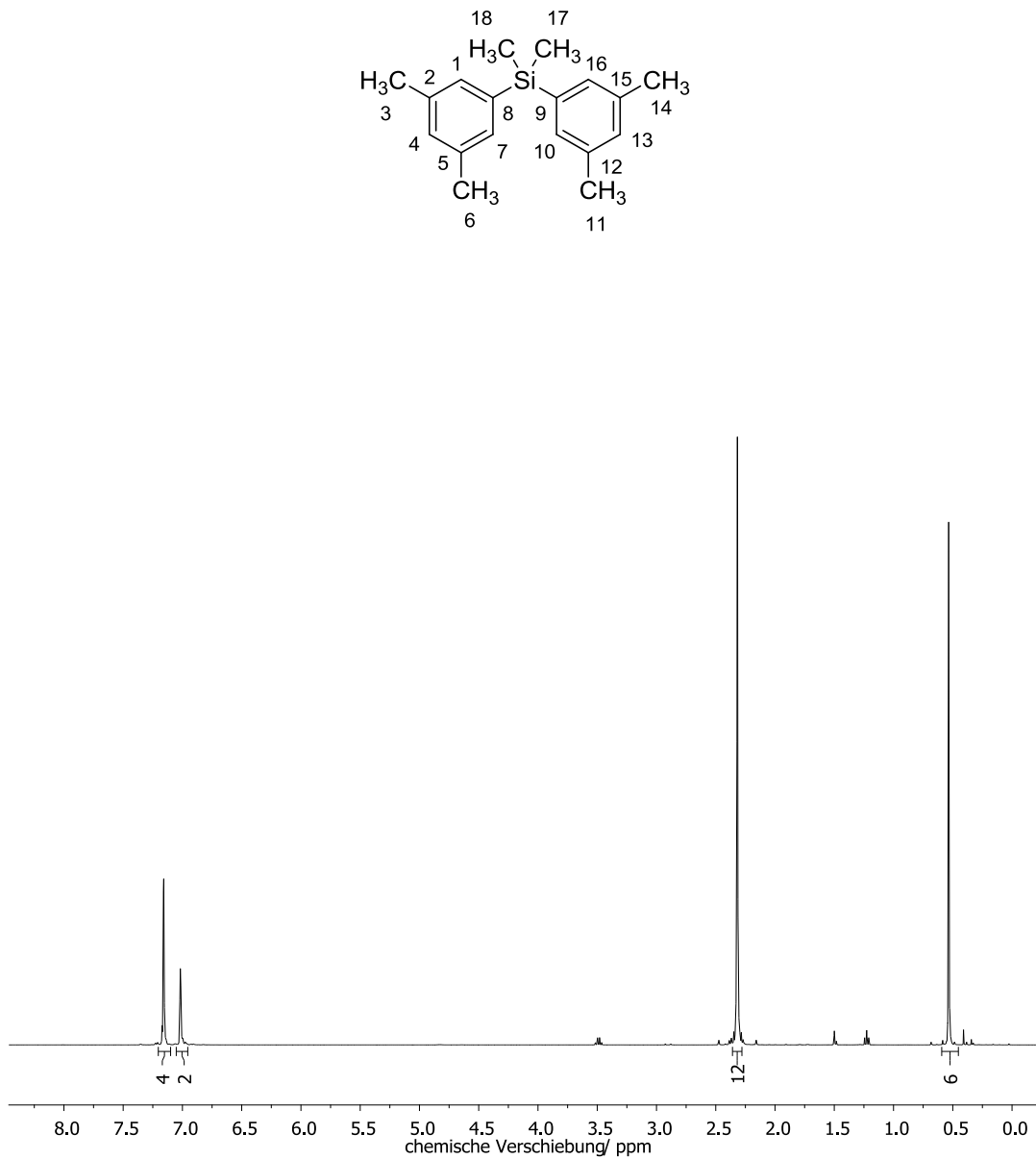


Abbildung 176: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (6a).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.16 (s, 4 H, H-2, H-7, H-10, H-15); 7.02 (s, 2 H, H-4, H-13); 2.32 (s, 12 H, H-3, H-6, H-11, H-14); 0.54 (s, 6 H, H-17, H-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 1.11 (m, Diethylether); 7.26 (s, Chloroform); 3.41 (m, Diethylether)

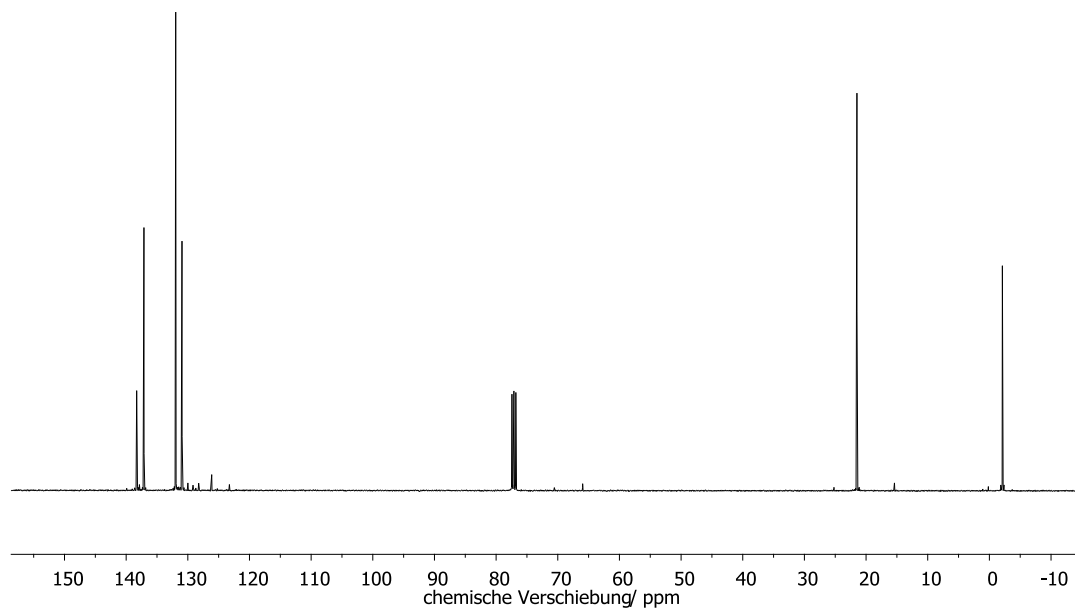


Abbildung 177: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (6a).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 138.3 (C-8, C-9); 137.1 (C-2, C-5, C-12, C-15); 132.0 (C-1, C-7, C-10, C-16); 131.0 (C-4, C-13); 21.6 (C-3, C-6, C-11, C-14); -2.4 (C-17, C-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 77.2 (Chloroform)

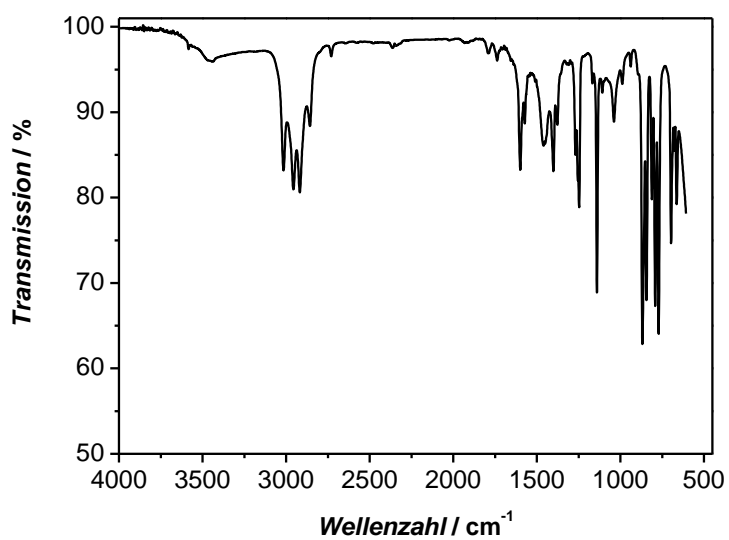


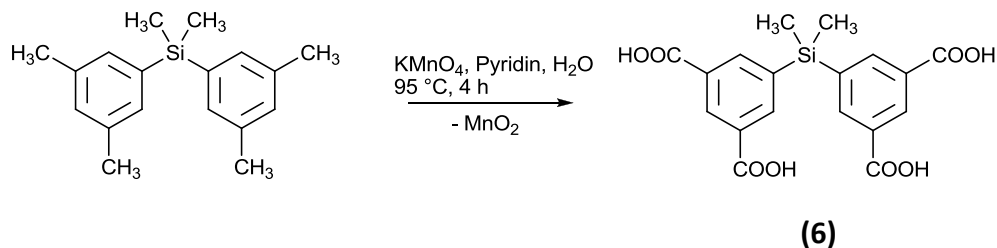
Abbildung 178: IR-Spektrum von (6a).

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2956, 2917, 2857 [ν (C-H)]; 1654, 1598 [ν (C=C)]; 1571 [ν (C=C), ν (C-H)]; 1458, 1376, 1268, 1246, 1038 [δ (C-H)]; 989, 938, 844 [δ (C-H)_{aryl}].

Elementanalyse:

Tabelle 52: Elementanalyse von **(6a)**.

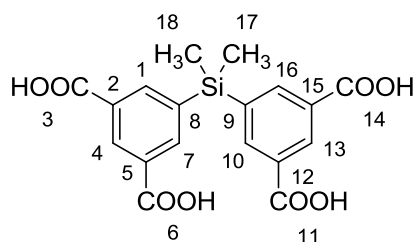
	gemessen	gemessen	berechnet
C (%)	80.66	80.73	80.53
H (%)	8.83	8.89	9.01
Si (%)	-	-	10.46

Synthese von 5,5'-(Dimethylsilandiyl)diisophthalsäure (**6**)

3.5 g (0.013 mol) Bis(3,5-dimethylphenyl)dimethylsilan (**6a**) wurden in 20 mL Pyridin gelöst und auf 95 °C erhitzt. *Ca.* 2 g von 24.7 g (0.173 mol) Kaliumpermanganat wurden in 30 mL demineralisiertem Wasser gelöst und zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach dem vollständigen Farbumschlag von violett zu braun wurde das restliche Permanganat portionsweise zugegeben.

Nach weiteren vier Stunden Rühren bei 95 °C wurde filtriert, um das während der Reaktion entstandene Mangan(IV)-oxid zu entfernen, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und erneut filtriert. Anschließend wurde das Produkt mit Salzsäure (32 %) unter Kühlung ausgefällt. Es wurde filtriert und das graue Pulver wurde in gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelöst und erneut durch Zugabe von Salzsäure (32 %) erhalten. Das entstandene Mangan(IV)-oxid wurde gründlich mit *ca.* 200 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Mit der Lösung wurde anschließend wie oben beschrieben verfahren. Die Niederschläge in Form eines farblosen Pulvers (**6**) wurden vereinigt.

Ausbeute: 2.7 g (0.0064 mol) (**6**) entsprechen einer praktischen Ausbeute von 49 % bezogen auf Bis(3,5-dimethylphenyl)dimethylsilan (**6a**).



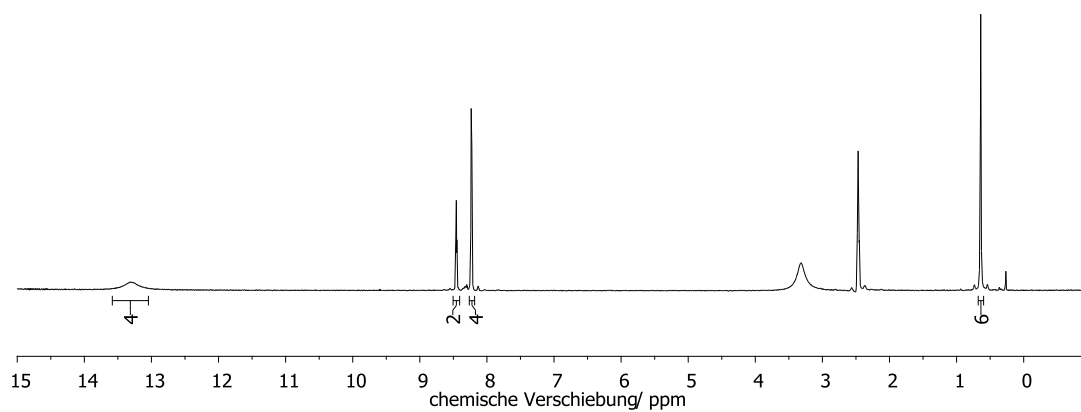


Abbildung 179: ^1H -NMR-Spektrum von (6).

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 200 MHz): δ (ppm) = 13.31 (s, 4 H, H-3, H-6, H-11, H-14); 8.46 (t, $^4J = 1.63$ Hz, 2 H, H-4, H-13); 8.23 (d, 4 H, $^4J = 1.63$ Hz, H-1, H-7, H-10, H-16); 0.64 (s, 6 H, H-17, H-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 2.50 (m, Dimethylsulfoxid); 3.33 (s, Wasser)

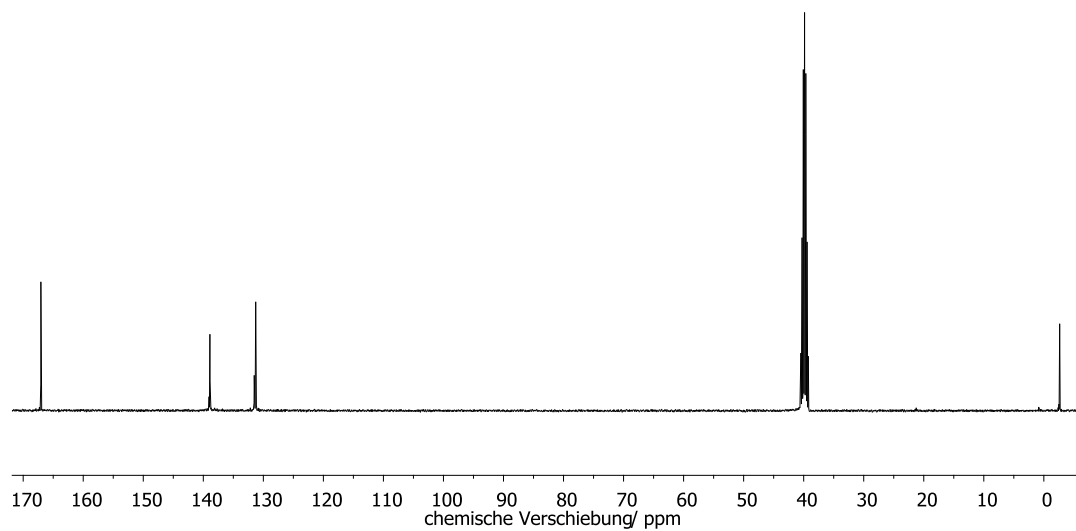


Abbildung 180: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (6).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) = 166.9 (C-3, C-6, C-11, C-14); 139.0 (C-8, C-9); 138.9 (C-1, C-7, C-13, C-16); 131.5 (C-2, C-5, C-12, C-13); 131.3 (C-4, C-13); -2.6 (C-17, C-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 39.5 (*m*, DMSO)

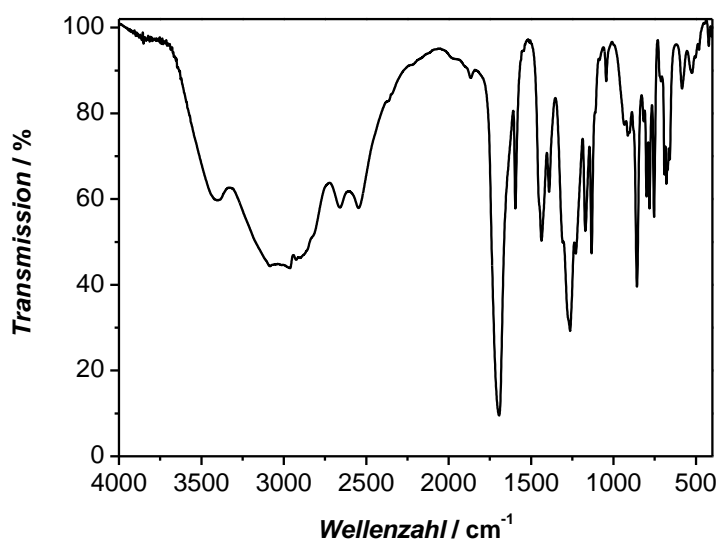


Abbildung 181: IR-Spektrum von (6).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3405, 2962, 2660, 1694 [ν (O-H)]; 1595 [ν (C=C)]; 1437, 1390, 1263, 1228 [δ (C-H)]; 1170, 1132 [ν (C-O)]; 1044 [δ (C-H)]; 857, 799 [δ (C-H)].

Elementanalyse:

Tabelle 53: Elementanalyse von (6).

	gemessen	gemessen	berechnet (C ₁₈ H ₁₆ O ₈ Si)	berechnet (C ₁₈ H ₁₆ O ₈ Si · 1.5 H ₂ O)
C (%)	52.34	52.29	55.66	52.04
H (%)	4.59	4.56	4.15	4.61
O (%)	-	-	32.95	36.59
Si (%)	-	-	7.23	6.76

Röntgenpulverdiffraktometrie:

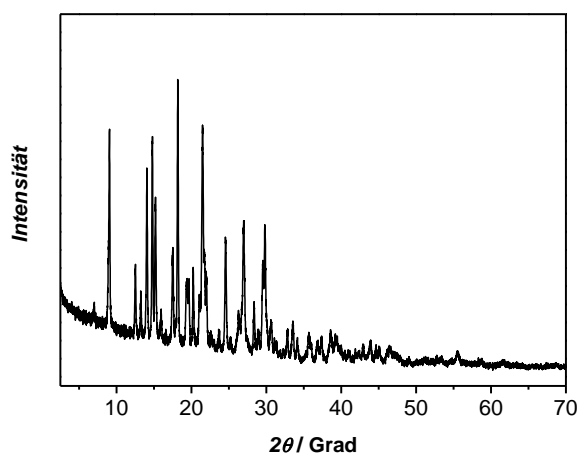


Abbildung 182: Röntgenpulverdiffraktogramm von (6).

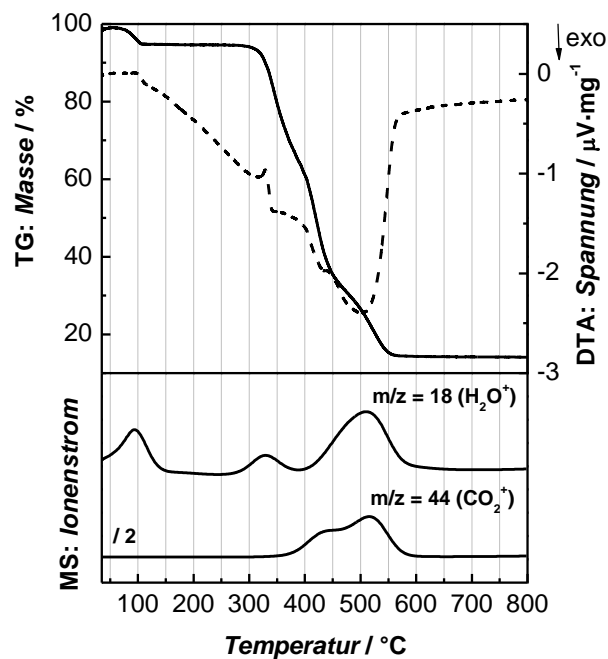
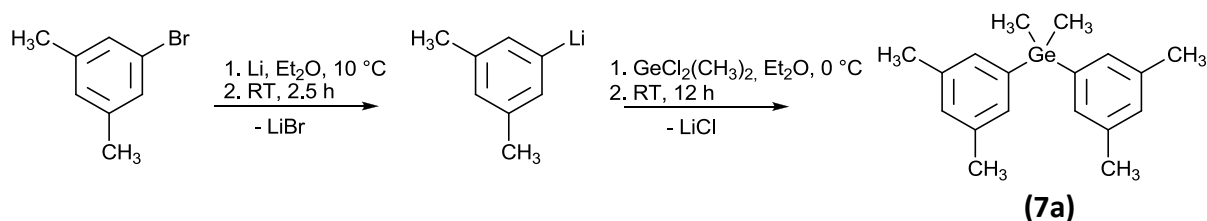


Abbildung 183: Thermische Analyse sowie gekoppelte Emissionsgasanalyse von (6).

Tabelle 54: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von (6).

Stufe	$T-T'$ / °C	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–201	4.29	Wasser
2	201–390	30.31	Wasser
3	390–472	32.95	Zersetzung
4	472–700	17.16	Zersetzung

5.3.1.3 SYNTHESE VON 5,5'-(DIMETHYLGERMANDIYL)DIISOPHTHALSÄURE

Synthese von Bis(3,5-dimethylphenyl)dimethylgerman (**7a**)

Zu 2.06 g (0.297 mol) Lithium in 50 mL Diethylether wurden innerhalb von drei Stunden bei 10 °C 26.7 g (0.144 mol) 1-Brom-3,5-dimethylbenzol in 10 mL Diethylether zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch grau-schwarz färbte. Nach dem Temperieren auf Raumtemperatur wurde für weitere 2.5 Stunden gerührt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt, und innerhalb einer Stunde wurden 10.0 g (0.0576 mol) Dichlordimethylgerman in 10 mL Diethylether zugetropft. Während der exothermen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch farblos und Lithiumsalze fielen aus. Bei Raumtemperatur wurde das Gemisch für weitere 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde über Glaswolle filtriert, um überschüssiges Lithium sowie ausgefallene Salze zu entfernen, und die hellgelbe Reaktionslösung wurde mit *ca.* 100 mL eisgekühltem demineralisiertem Wasser versetzt. Die organische Phase wurde nacheinander mit *ca.* 100 mL Salzsäure (5%), 100 mL Natriumhydroxid-Lösung (5%) und zuletzt mit 100 mL demineralisiertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es resultierte ein schwach gelber Feststoff (**7a**).

Ausbeute: 16.3 g (0.0520 mol) (**7a**) entsprechen einer praktischen Ausbeute von 90% bezogen auf Dichlordimethylgerman.

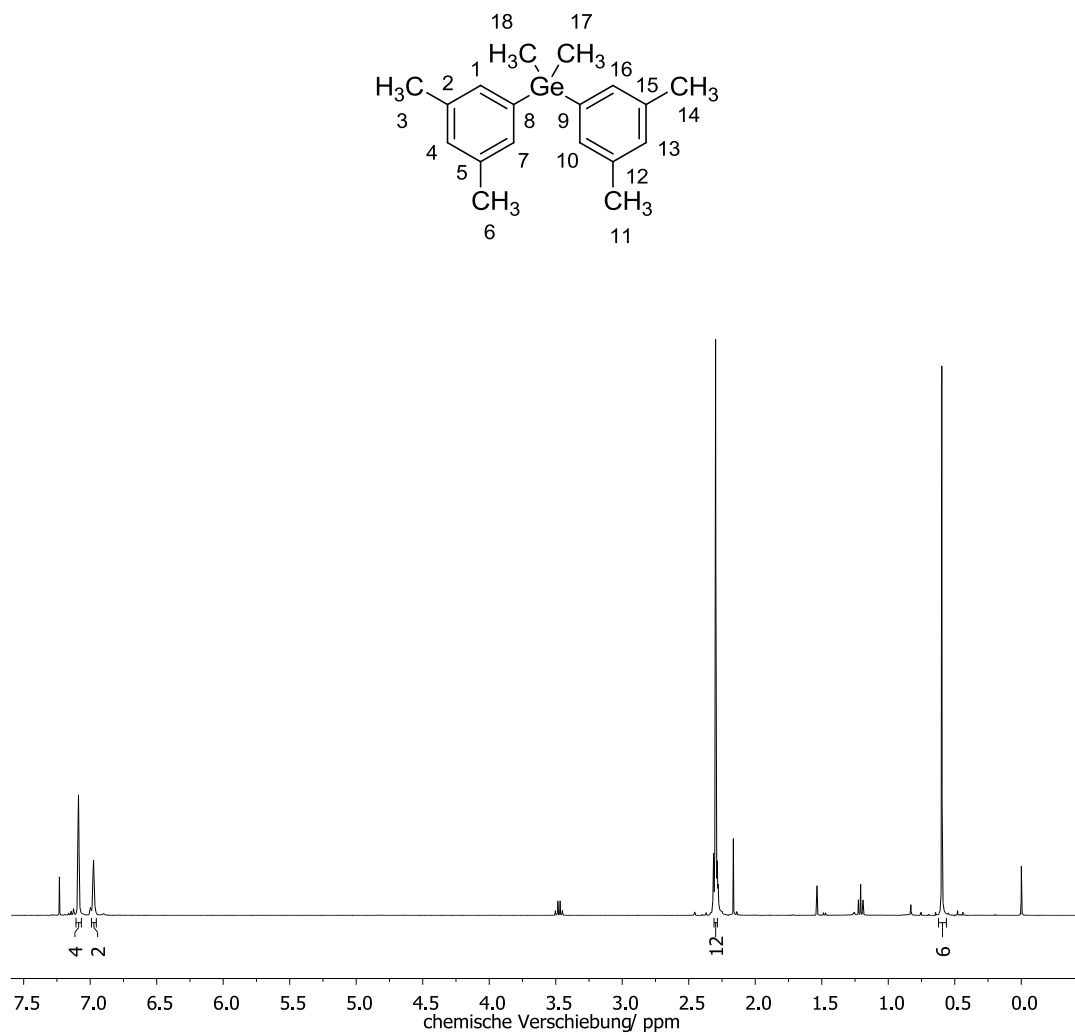


Abbildung 184: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (7a).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.09 (s, 4 H, H-2, H-7, H-10, H-15); 6.98 (s, 2 H, H-4, H-13); 2.30 (s, 12 H, H-3, H-6, H-11, H-14); 0.60 (s, 6 H, H-17, H-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 1.21 (t, Diethylether); 1.56 (s, Wasser); 2.16 (s, Aceton); 3.48 (m, Diethylether); 7.26 (s, Chloroform)

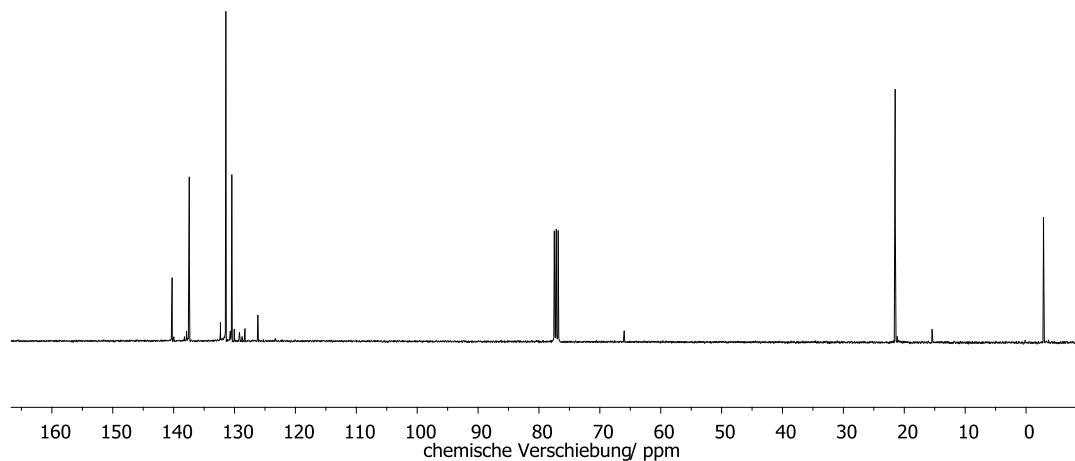


Abbildung 185: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (7a).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 140.1 (C-8, C-9); 137.4 (C-2, C-5, C-12, C-15); 131.4 (C-1, C-7, C-10, C-16); 130.5 (C-4, C-13); 21.5 (C-3, C-6, C-11, C-14); -2.9 (C-17, C-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 77.2 (Chloroform)

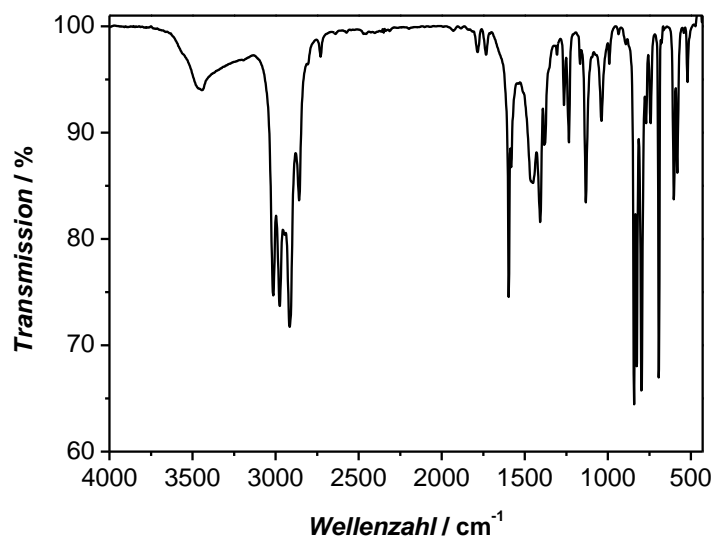


Abbildung 186: IR-Spektrum von (7a).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2967, 2905, 2854 [$\nu(\text{C-H})$]; 1592 [$\nu(\text{C=C})$]; 1576 [$\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C-H})$]; 1452, 1382, 1266, 1235, 1169, 1150, 1036 [$\delta(\text{C-H})$]; 989, 844 [$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$].

Einkristallstrukturanalyse:

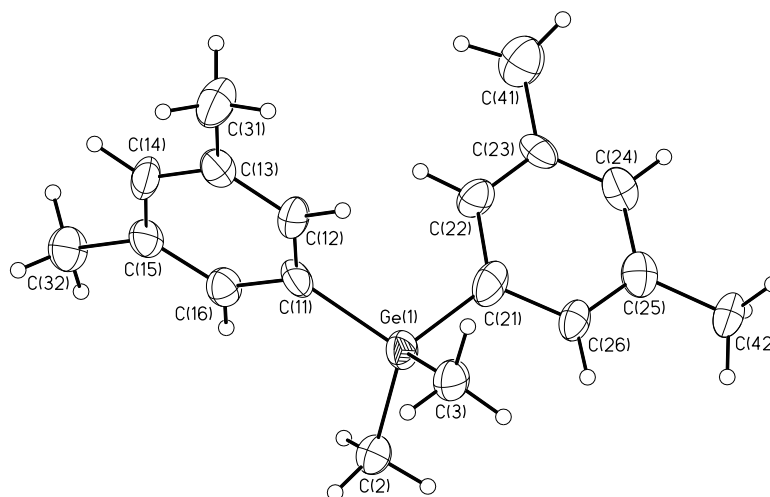
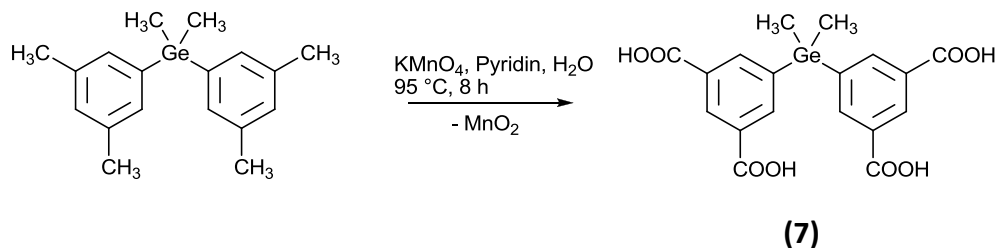
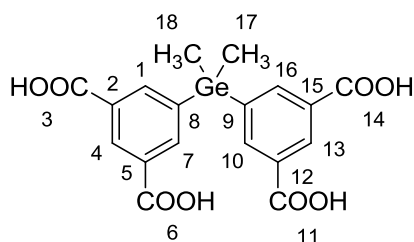


Abbildung 187: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **(7a)**. Die Ellipsoide repräsentieren die anisotropen Auslenkungsfaktoren auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau.

Synthese von 5,5'-(Dimethylgermandiyl)diisophthalsäure (**7**)

4.00 g (0.0113 mol) Bis(3,5-dimethylphenyl)dimethylgerman (**7a**) wurden in 29 mL Pyridin gelöst und auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden ca. 2 g von 40 g (0.253 mol) Kaliumpermanganat in 45 mL demineralisiertem Wasser zur Reaktionslösung gegeben. Nach dem vollständigen Farbumschlag von violett zu braun wurde das restliche Permanganat portionsweise zugegeben und für weitere zwei Stunden bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde filtriert, um das während der Reaktion entstandene Mangan(IV)-oxid abzutrennen, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und erneut filtriert. Danach wurde das Produkt mit Salzsäure (32 %) ausgefällt. Es wurde erneut filtriert und das erhaltene graue Pulver in kalter gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelöst und mit Aktivkohle behandelt. Durch Zugabe von Salzsäure (32 %) wurde das Produkt in Form eines farblosen Pulvers (**7**) erhalten. Außerdem wurde das entstandene Mangan(IV)-oxid mit ca. 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung gründlich gewaschen. Mit der Lösung wurde wie oben beschrieben verfahren. Die Niederschläge wurden vereinigt.

Ausbeute: 2.70 g (0.00624 mol) (**7**) entsprechen einer praktischen Ausbeute von 55 % bezogen auf (**7a**).



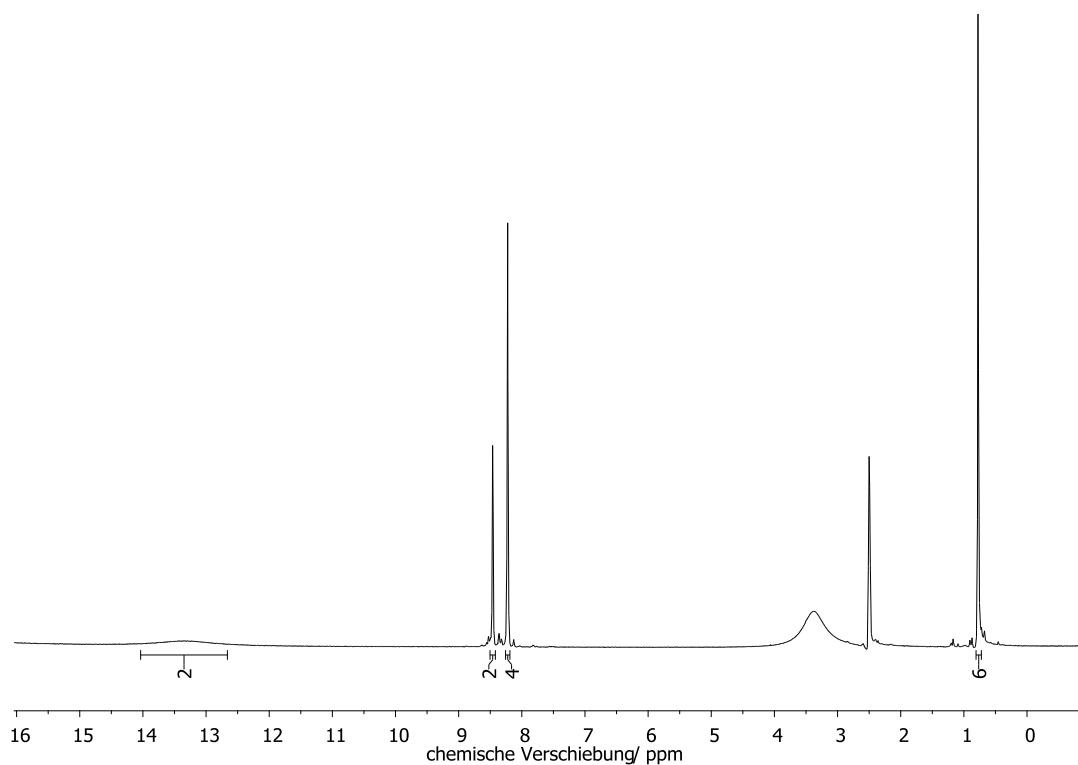


Abbildung 188: ^1H -NMR-Spektrum von (**7**).

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 200 MHz): δ (ppm) = 13.33 (s, 2 H^[w], H-3, H-6, H-11, H-14); 8.46 (t, 2 H, $^4J = 1.67$ Hz, H-4, H-13); 8.22 (d, 4 H, $^4J = 1.67$ Hz, H-1, H-7, H-10, H-16); 0.87 (s, 6 H, H-17, H-18).

Weitere Signale: δ (ppm) = 2.50 (m, Dimethylsulfoxid); 3.33 (s, Wasser)

^[w] Die zu geringe Intensität des Signals der Protonen der Säure-Gruppe wird durch einen H-D-Austausch bedingt und nicht durch eine unvollständige Oxidation von (**7a**). Die erfolgreiche Reaktion wird dadurch belegt, dass kein Signal von nach einer unvollständigen Reaktion verbleibenden Protonen der betreffenden Methyl-Gruppen auftritt.

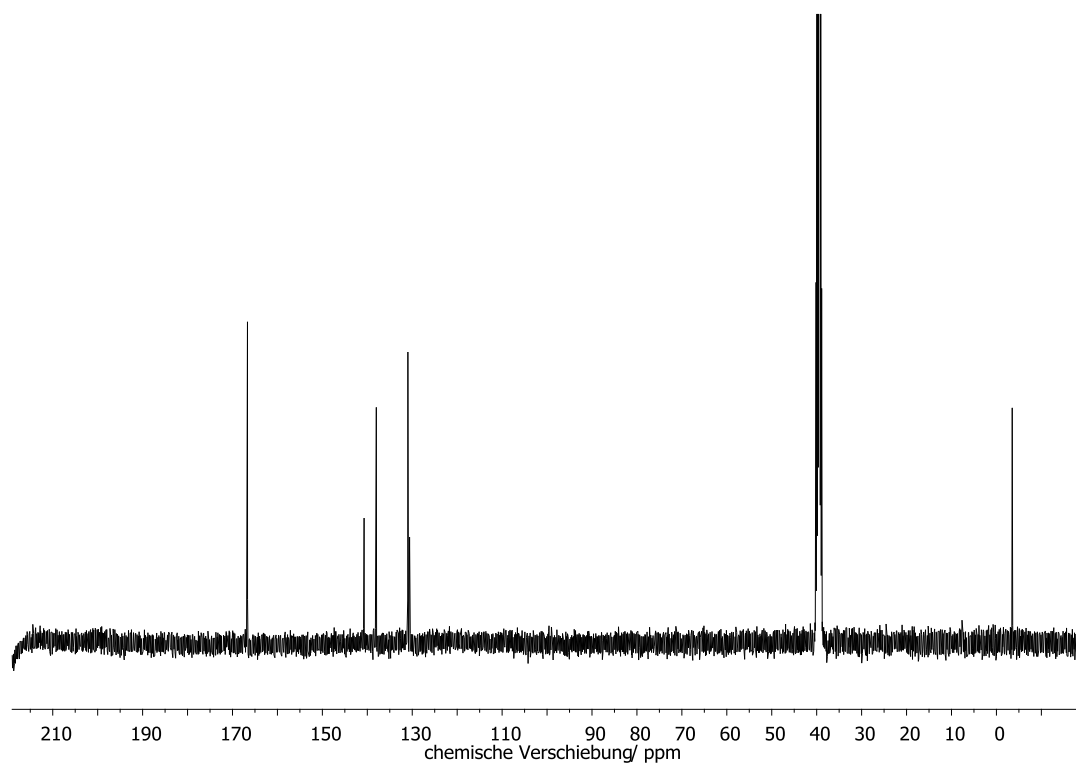


Abbildung 189: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (7).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) = 166.7 (C-3, C-6, C-11, C-14); 140.6 (C-8, C-9); 138.0 (C-1, C-7, C-13, C-16); 131.0 (C-2, C-5, C-12, C-15); -3.5 (C-17, C-18); 130.4 (C-4, C-13).
Weitere Signale: δ (ppm) = 39.5 (*m*, DMSO)

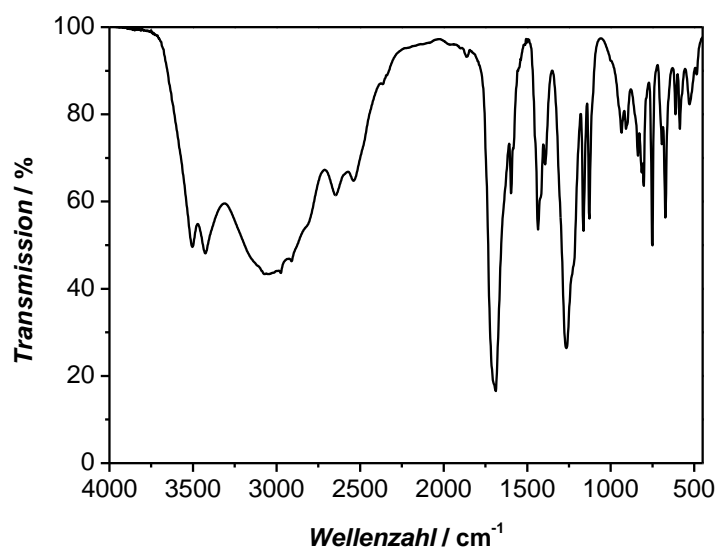


Abbildung 190: IR-Spektrum von (7).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3506, 3428, 3027, 2637, 2538, 1694 [ν (O-H)]; 1598 [ν (C=C)]; 1431, 1267 [δ (C-H)]; 1160, 1124 [ν (C-O)]; 808 [δ (C-H)_{aryl}]; 749 [δ (C-H)].

Elementanalyse:

Tabelle 55: Elementanalyse von **(7)**.

	gemessen	gemessen	berechnet (C ₁₈ H ₁₆ O ₈ Ge)	berechnet (C ₁₈ H ₁₆ O ₈ Ge·2 H ₂ O)
C (%)	46.00	46.10	49.94	46.10
H (%)	3.83	3.87	3.73	4.30
Ge (%)	-	-	16.77	15.48
O (%)	-	-	29.57	34.12

Einkristallstrukturanalyse:

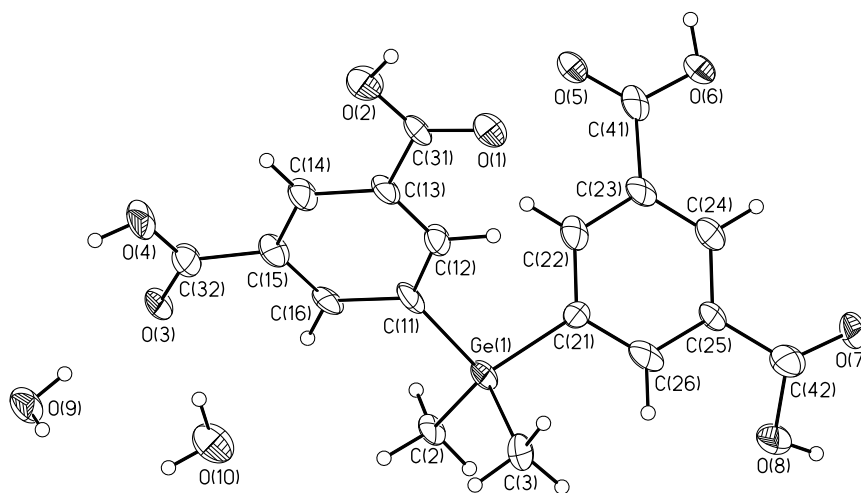


Abbildung 191: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **(7)**. Die Ellipsoide repräsentieren die anisotropen Auslenkungsfaktoren auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau.

Röntgenpulverdiffraktometrie:

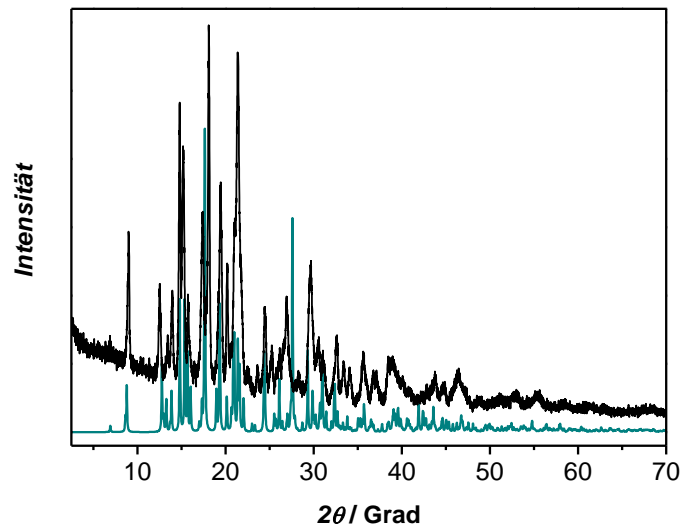


Abbildung 192: Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von **(7)** (schwarz) mit dem aus der Kristallstruktur simulierten (grün). Die gute Übereinstimmung belegt das Vorliegen der gleichen Modifikation von **(7)** im Einkristall bei 100 K und im Pulver bei 298 K.

Thermische Analyse:

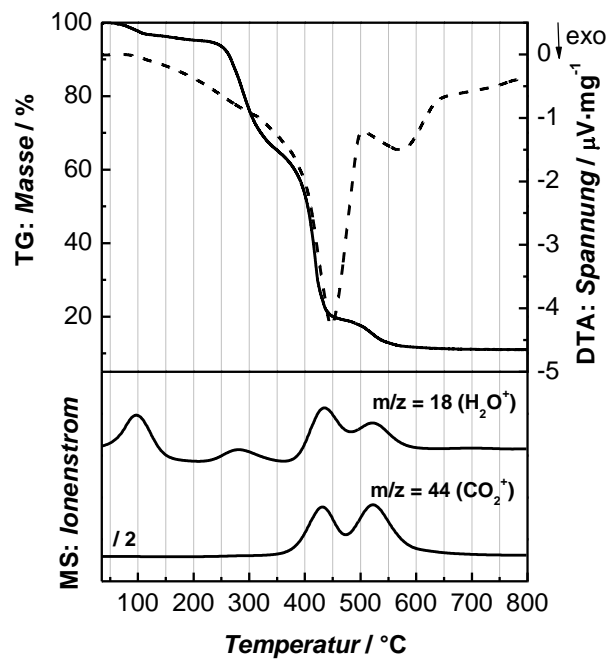


Abbildung 193: Thermische Analyse sowie Emissionsgasanalyse von **(7)**.

Tabelle 56: Zusammenstellung der Ergebnisse der thermischen Analyse von (7).

Stufe	$T-T' / ^\circ\text{C}$	Masseverlust / %	Zuordnung
1	25–180	4.30	Wasser
2	180–354	30.23	Wasser / Zersetzung
3	354–460	45.25	Zersetzung
4	460–700	8.34	Zersetzung

5.3.2 SYNTHESE DER MOFs

5.3.2.1 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT

259 mg (1.07 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und 0.291 mmol des jeweiligen Linkers **(5)**, **(6)** oder **(7)** wurden in 15 mL des entsprechenden Lösungsmittels gelöst, in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven überführt und mit einer Heizrate von $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 85 °C bzw. 120 °C erhitzt. Nach 48 Stunden wurde der Autoklav mit einer Abkühlrate von $5\text{ °C}\cdot\text{h}^{-1}$ abgekühlt. Es wurde filtriert, und das Produkt in Form eines blauen Pulvers wurde mit Lösungsmittel gewaschen sowie im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Tabelle 57: Übersicht der für die MOF-Synthesen verwendeten Syntheseparameter.

Material	Linker	Lösungsmittel	Synthesetemperatur / °C
UHM-2	(5)	DMSO	120
UHM-3	(6)	DMA	85
UHM-301	(6)	DMSO	120
UHM-4	(7)	DMA	85
UHM-3(75)-4(25)	75 (6) /25 (7)	DMA	85
UHM-3(50)-4(50)	50 (6) /50 (7)	DMA	85
UHM-3(25)-4(75)	25 (6) /75 (7)	DMA	85

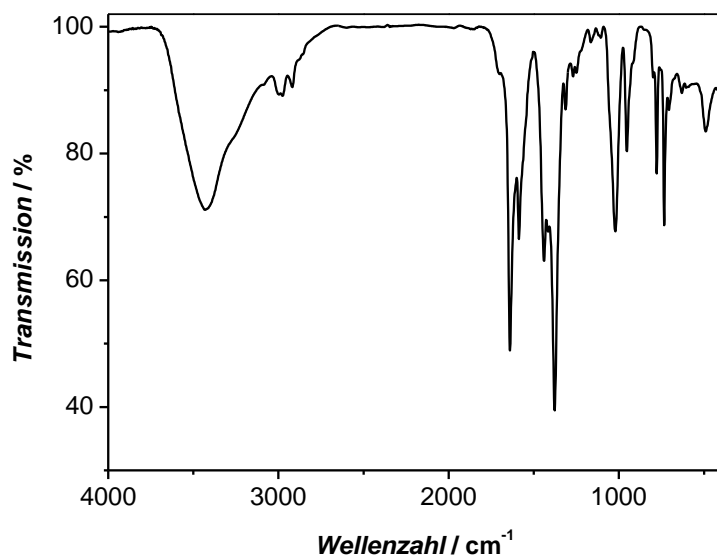


Abbildung 194: IR-Spektrum von UHM-2.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3430 [ν (O-H)]; 2976, 2919 [ν (C-H)]; 1639; 1587; 1439; 1377; 1313; 1021, 953 [δ (C-H)_{aryl}]; 778; 734, 706 [δ (Ring)]; 490.

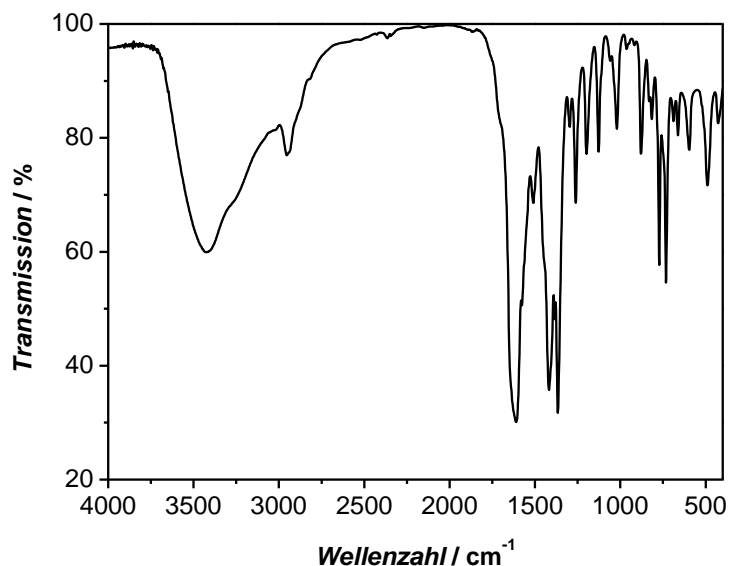


Abbildung 195: IR-Spektrum von UHM-3.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3433 [ν (O-H)]; 2953 [ν (C-H)]; 1610; 1418; 1384; 1365; 1297; 1261; 1198; 1127; 1020; 878; 772, 732 [δ (Ring)]; 596, 489.

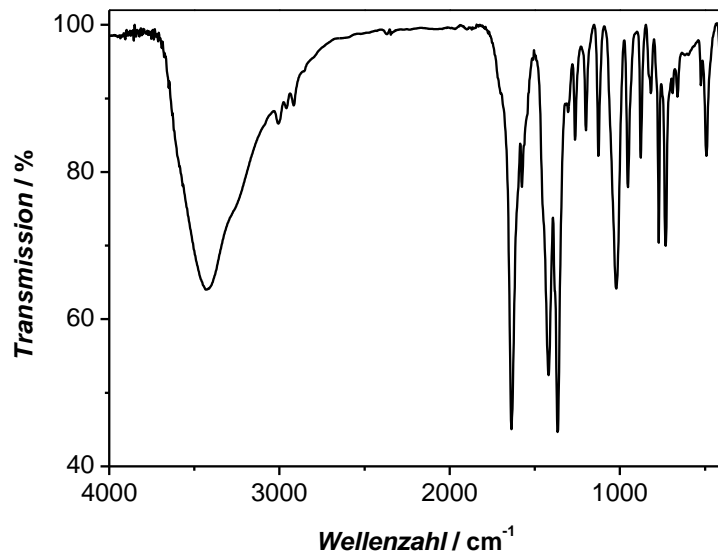


Abbildung 196: IR-Spektrum von UHM-301.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3430 [ν (O-H)]; 3006, 2959, 2916 [ν (C-H)]; 1636; 1575; 1418; 1365; 1263; 1199; 1125; 1021; 953 [δ (C-H)_{aryl}]; 877; 817; 771, 731 [δ (Ring)]; 491.

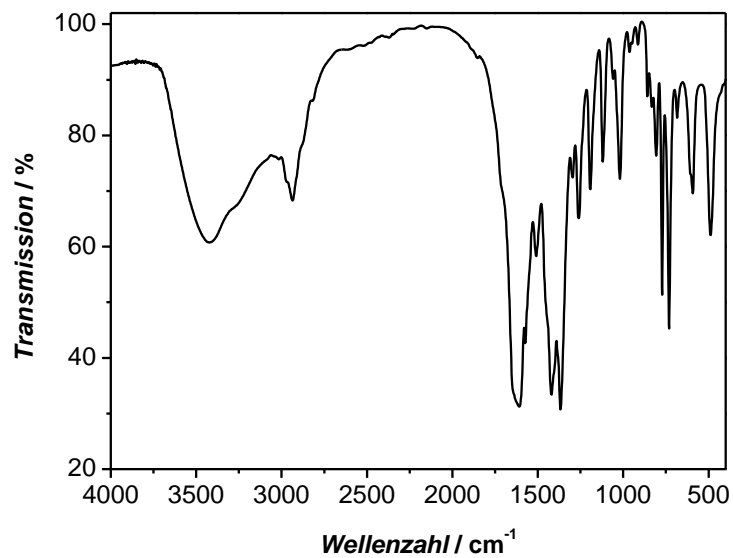


Abbildung 197: IR-Spektrum von UHM-4.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3422 [$\nu(\text{O-H})$]; 2935 [$\nu(\text{C-H})$]; 1608; 1573; 1509; 1420; 1367; 1296; 1260; 1192; 1119; 1058; 1019; 963 [$\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 858; 832; 806; 772, 731 [$\delta(\text{Ring})$]; 592; 488.

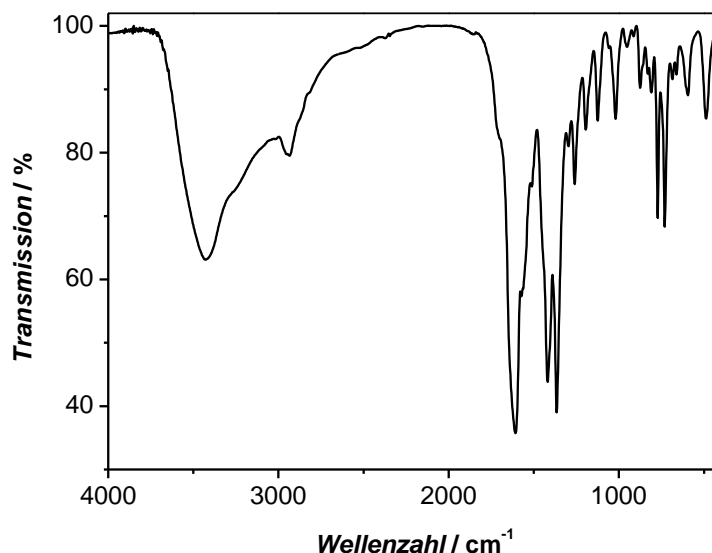


Abbildung 198: IR-Spektrum von UHM-3-4.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3429 [$\nu(\text{O-H})$]; 2934 [$\nu(\text{C-H})$]; 1607; 1418; 1365; 1259; 1194; 1124; 1019; 875; 809; 772, 731 [$\delta(\text{Ring})$]; 594, 488.

5.3.2.2 STUDIEN ZUM LÖSUNGSMITTELAUSTAUSCH

Vor dem Lösungsmittelaustausch wurden alle verwendeten Lösungsmittel destillativ gereinigt.

Es wurden jeweils 50 mg der verschiedenen MOFs mit jeweils *ca.* 4 mL des entsprechenden Lösungsmittels überschichtet. Diese wurden nach 24 Stunden dekantiert, und jede Probe wurde erneut mit *ca.* 4 mL desselben überschichtet. Der Vorgang wurde insgesamt vier Mal durchgeführt.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Gerade für die Anwendung von Wasserstoff als Energieträger im mobilen Sektor bedarf es geeigneter Speichermaterialien, die sowohl hohe gravimetrische als auch hohe volumetrische Speicherdichten aufweisen. Die Speicherung von Wasserstoff in porösen Materialien durch Physisorption wird aktuell diskutiert und intensiv erforscht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue mikroporöse anorganisch-organische Hybridmaterialien der Klassen der organisch modifizierten Schichtsilicate und der metallorganischen Gerüstverbindungen synthetisiert und im Hinblick auf ihre Eigenschaften als Wasserstoffspeicher charakterisiert. Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst werden.

Auf Seite der organisch modifizierten Schichtsilicate konnten drei neue Hybridverbindungen dargestellt, sowie das literaturbekannte Material B-Illerit zum Vergleich reproduziert werden. Die Verwendung der aus dem Bereich der PMOs bekannten, aromatischen bzw. heteroaromatischen Vorläuferverbindungen BTET **(2)**, BTEVB **(3)** und BTEVS **(4)** als organische Säulen in Kombination mit dem Natriumsilicat-Hydrat RUB-18 führte zu mit Thiophen-, Divinylbenzol- und Divinylstilben-Einheiten modifizierten Schichtsilicaten, deren Vorliegen röntgenographisch bestätigt werden konnte. Die mikroporösen Materialien B-Illerit, VB-RUB-18 und VS-RUB-18 weisen mit einem Basalabstand in der Größenordnung der Vorläuferverbindungen einen nahezu senkrechten Einbau der Säulen auf. Bei T-RUB-18 deutet der im Vergleich zur Thiophen-Einheit große Basalabstand auf einen schrägen Einbau von zwei untereinander kondensierten Vorläuferverbindungen hin. Sowohl IR-spektroskopische Untersuchungen als auch thermische Analysen und Elementanalysen sprechen bei allen Verbindungen für den erfolgreichen Einbau der Säulen. Stickstoff-Physisorptionsmessungen ergeben für die Hybridmaterialien spezifische Oberflächen mit $771 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für B-Illerit, $593 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für T-RUB-18, $760 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für VB-RUB-18 und $875 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für VS-RUB-18. B-Illerit, T-RUB-18 und VB-RUB-18 weisen vergleichbare Wasserstoff-Aufnahmekapazitäten zwischen 0.71 Gew.-% und 0.82 Gew.-% bei 77 K und 1 bar sowie hohe Adsorptionenthalpien im Bereich von $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei einer Beladung von 0.05 Gew.-% auf. Da das Material VS-RUB-18 sich innerhalb kurzer Zeit zersetzt, war es nicht möglich, an

intaktem Material die Wasserstoff-Aufnahmekapazität zu bestimmen. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit eine Erhöhung der Wasserstoff-Speicherkapazitäten im Vergleich zu RUB-18 sowie sehr hohe Adsorptionenthalpien durch den Einbau von BTET (**2**) und von BTEVB (**3**) als organischen Säulen in das Natriumsilicathydrat erreicht werden konnten, sind diese Materialien auf Grund der geringen Menge an adsorbiertem Wasserstoff nicht für die Anwendung als Speichermaterial geeignet.

Auf Seite der metallorganischen Gerüstverbindungen wurden zunächst drei neue nicht-lineare Tetracarbonsäuren nach den in Abbildung 199 gezeigten Syntheserouten dargestellt, die als sp^3 -hybridisiertes Zentrum Kohlenstoff, Silicium und Germanium enthalten.

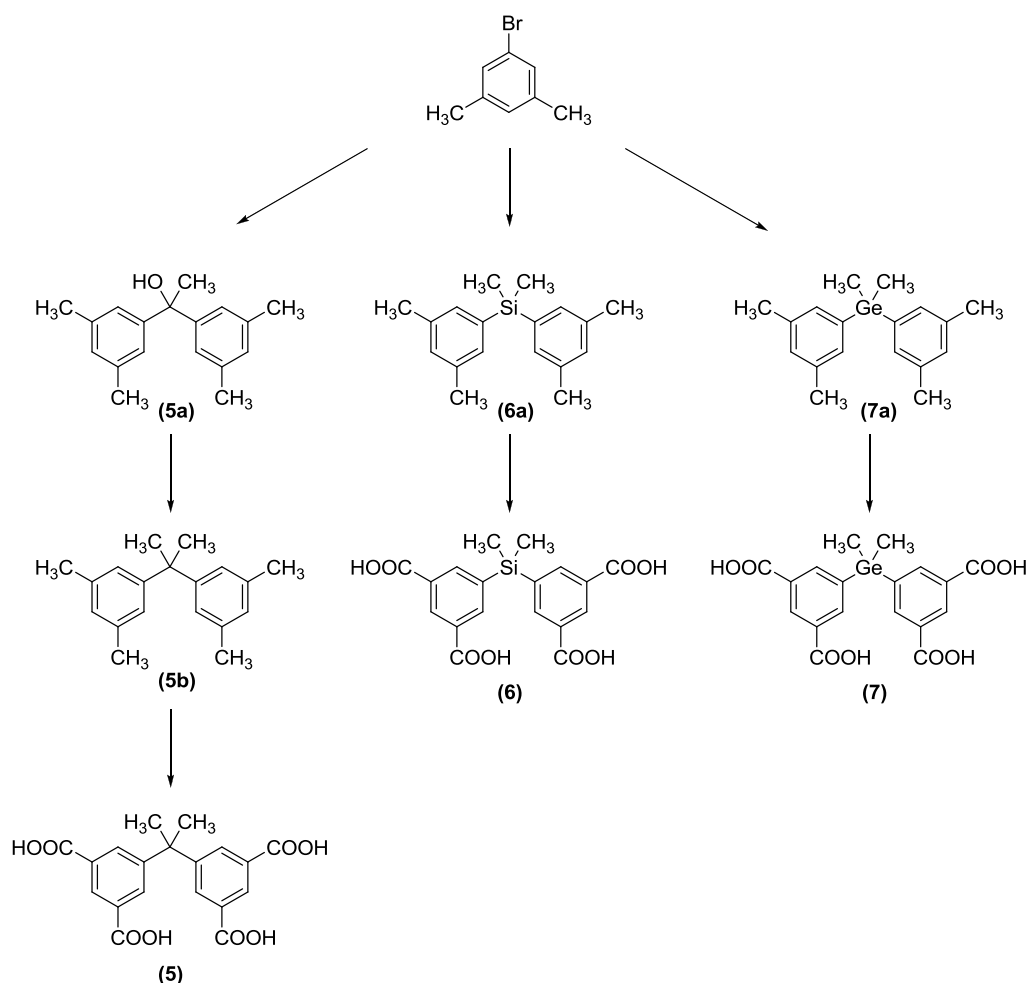


Abbildung 199: Syntheserouten der für die Synthese von MOFs dargestellten Linker 5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure (**5**), 5,5'-(Dimethylsilandiyl)diisophthalsäure (**6**), 5,5'-(Dimethylgermandiyl)diisophthalsäure (**7**).

5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure (**5**) konnte in drei Stufen über eine Grignard-Reaktion von 1-Brom-3,5-dimethylbenzol mit Ethylacetat sowie anschließender Umwandlung der Hydroxy-Gruppe mit Hilfe von Trimethylaluminium in eine Methylgruppe und Oxidation der

aromatischen Methyl-Gruppen mit Kaliumpermanganat dargestellt werden. 5,5'-(Dimethylsilandiyl)diisophthalsäure (**6**) und 5,5'-(Dimethylgermandiyl)diisophthalsäure (**7**) wurden durch Lithiierung von 1-Brom-3,5-dimethylbenzol und Umsetzung mit dem entsprechenden Silan bzw. German sowie anschließender Oxidation der aromatischen Methylgruppen erhalten.

Zur Darstellung der anorganisch-organischen Hybridmaterialien aus Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und den Verbindungen (**5**), (**6**) und (**7**) wurde in allen Fällen die solvothermale Syntheseroute im Autoklaven, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu sieben neuen porösen metallorganischen Gerüstverbindungen führte, gewählt. In Tabelle 58 sind die wichtigsten Syntheseparameter und Eigenschaften der erhaltenen Materialien zusammengefasst.

Tabelle 58: Zusammenstellung aller dargestellten MOFs.

Material	Linker	Lösungsmittel	spez. Oberfläche ^[a] / m ² ·g ⁻¹	Wasserstoff-Aufnahmekapazität ^[b] / Gew.-%	isosterische Adsorptionenthalpie ^[c] / kJ·mol ⁻¹
UHM-2	(5)	DMSO	1692	2.28	7.6
UHM-3	(6)	DMA	2800	2.57	7.9
UHM-301	(6)	DMSO	1252	1.73	6.6
UHM-4	(7)	DMA	1360	2.62	8.1
UHM-3(75)-4(25)	(6/7)	DMA	995	[d]	[d]
UHM-3(50)-4(50)	(6/7)	DMA	990	1.88	7.9
UHM-3(25)-4(75)	(6/7)	DMA	894	[d]	[d]

[a] maximal erhaltene spezifische Oberfläche, bestimmt aus der Stickstoff-Isotherme bei 77 K im Relativdruckbereich $p/p_0 = 0.01-0.05$; [b] maximal erhaltene Wasserstoff-Aufnahmekapazität, bestimmt bei 77 K und 1 bar; [c] bestimmt aus den Wasserstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K, 87 K und 97 K bei einer Beladung von 0.05 Gew.-%; [d] nicht bestimmt.

Die isoretikulären Materialien UHM-2, UHM-3, UHM-4 und UHM-3-4 weisen eine tetragonale Struktur der Raumgruppe $P4/mmm$ auf und sind aus Kupfer-Schaukelrad-Einheiten aufgebaut, die über die jeweiligen Isophthalat-Linker verknüpft sind. Die Kupfer-

Schaufelrad-Einheiten und somit auch die koordinativ ungesättigten Metallzentren liegen quasi in der kubisch-dichtesten Packung vor und sind für Wasserstoff zugänglich. Dies sowie die Vielzahl an verschiedenen Poren, die allesamt Porengrößen unter 13 Å aufweisen, sind von Vorteil für die Wasserstoffspeicherung im Niederdruckbereich. Die Struktur von UHM-301 konnte nicht aufgeklärt werden. Für die UHM-3-4-Materialien, die die Tetracarbonsäuren **(6)** und **(7)** in verschiedenen molaren Verhältnissen als Linker enthalten, konnte durch EDX-Analysen die homogene Verteilung der auf Silicium und Germanium basierenden Linker in den Netzwerken belegt werden.

An sämtlichen Verbindungen wurden Studien zum Lösungsmittelaustausch und zur thermischen Aktivierung durchgeführt, um die größtmögliche Porosität zu erlangen. In allen Fällen führte letztere zu den besten Ergebnissen, obwohl in keinem Fall das während der Synthese verwendete Lösungsmittel quantitativ entfernt werden konnte. Es wurden Gassorptionsmessungen mit Stickstoff, Argon und Wasserstoff als Analytgas an den UHM-Materialien durchgeführt. Die spezifischen Oberflächen (bestimmt aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen) der Verbindungen, die maximal erreicht wurden, sind in Tabelle 58 aufgeführt. Volumetrische Messungen im Niederdruckbereich ergaben für UHM-2 eine Wasserstoff-Speicherkapazität von 2.28 Gew.-%, für UHM-3 von 2.57 Gew.-% und für UHM-4 von 2.62 Gew.-%. Das zu diesen Verbindungen isoretikuläre Material UHM-3(50)-4(50) entspricht mit einer niedrigen Aufnahmekapazität von 1.88 Gew.-% nicht den Erwartungen, wobei dieses Ergebnis wahrscheinlich in der wesentlich schlechteren Ordnung des Materials durch die Verwendung der Linker **(6)** und **(7)** begründet ist. Die resultierenden Werte für die isosterischen Adsorptionenthalpien der Hybridmaterialien liegen mit $7.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für UHM-2, $7.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für UHM-3 und $8.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für UHM-4 im typischen Bereich von Materialien, die koordinativ ungesättigte Metallzentren aufweisen. An Cu-BTC als Referenz-Material und an UHM-3 wurden ferner gravimetrische Wasserstoff-Sorptionsmessungen mit Hilfe einer Magnetschwebewaage durchgeführt. Es wurde dazu eine Mess- und Auswerteroutine entwickelt, die den in der Messzelle auftretenden Temperaturgradienten berücksichtigt. Bei 77 K und 30 bar speichert das Material UHM-3 (trotz gerätebedingter unzureichender Aktivierung) 2.85 Gew.-% Wasserstoff.

Insgesamt erweisen sich alle dargestellten UHM-Materialien auf Grund ihrer hohen Aufnahmekapazität und der dazugehörigen isosterischen Adsorptionenthalpien als geeignete Kandidaten für den Einsatz als Wasserstoffspeicher.

7 SUMMARY

In terms of hydrogen as an energy carrier for mobile applications there is a need for storage materials which show high volumetric as well as high gravimetric storage capacities. Nowadays hydrogen storage in porous materials by physisorption is intensively discussed and investigated.

In this work several new microporous inorganic-organic hybrid materials of the classes of organically modified layered silicates as well as of metal-organic frameworks were synthesized and characterized regarding their hydrogen storage properties. The results of this thesis are summarized below.

Within the organically modified layered silicates three new hybrid materials as well as the literature known B-Ilerit (for comparison) were synthesized. Usage of aromatic or heteroaromatic precursors BTET (**2**), BTEVB (**3**), and BTEVS (**4**), which are already known within the PMOs, as organic pillars in combination with sodium silicate hydrate RUB-18 results in organically modified layered silicates with thiophene, divinylbenzene and divinylstilbene units. The microporous materials B-Ilerit, VB-RUB-18, and VS-RUB-18 exhibit a perpendicular integration of the pillars due to basal spaces in the order of magnitude of the length of the used precursors. In case of T-RUB-18 comparison of the basal space and the thiophene units indicates an integration of two condensed precursors. IR spectroscopic investigations as well as thermal and elemental analyses of all compounds indicate a successful integration of the pillars. Nitrogen physisorption measurements of the hybrid materials show specific surface areas of $771 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for B-Ilerit, $593 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for T-RUB-18, $760 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for VB-RUB-18, and $875 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for VS-RUB-18. B-Ilerit, T-RUB-18, and VB-RUB-18 exhibit comparable hydrogen storage capacities between 0.71 wt.-% and 0.82 wt.-% at 77 K and 1 bar as well as high heats of adsorption within the range of $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at loadings of 0.05 wt.-%. Since the material VS-RUB-18 decomposes within a short time, it was not possible to determine the hydrogen adsorption capacity of the intact material. Although by the integration of BTET (**2**) and BTEVB (**3**) as organic pillars in sodium silicate hydrate an increase of the hydrogen storage capacity compared to RUB-18 as well as high adsorption enthalpies could be achieved, these materials are not suitable for hydrogen storage applications due to the small quantity of the amount adsorbed.

Within the metal-organic frameworks three new non-linear tetracarboxylic acids with carbon, silicon, and, respectively, germanium as the sp^3 -hybridized center atom were initially synthesized.

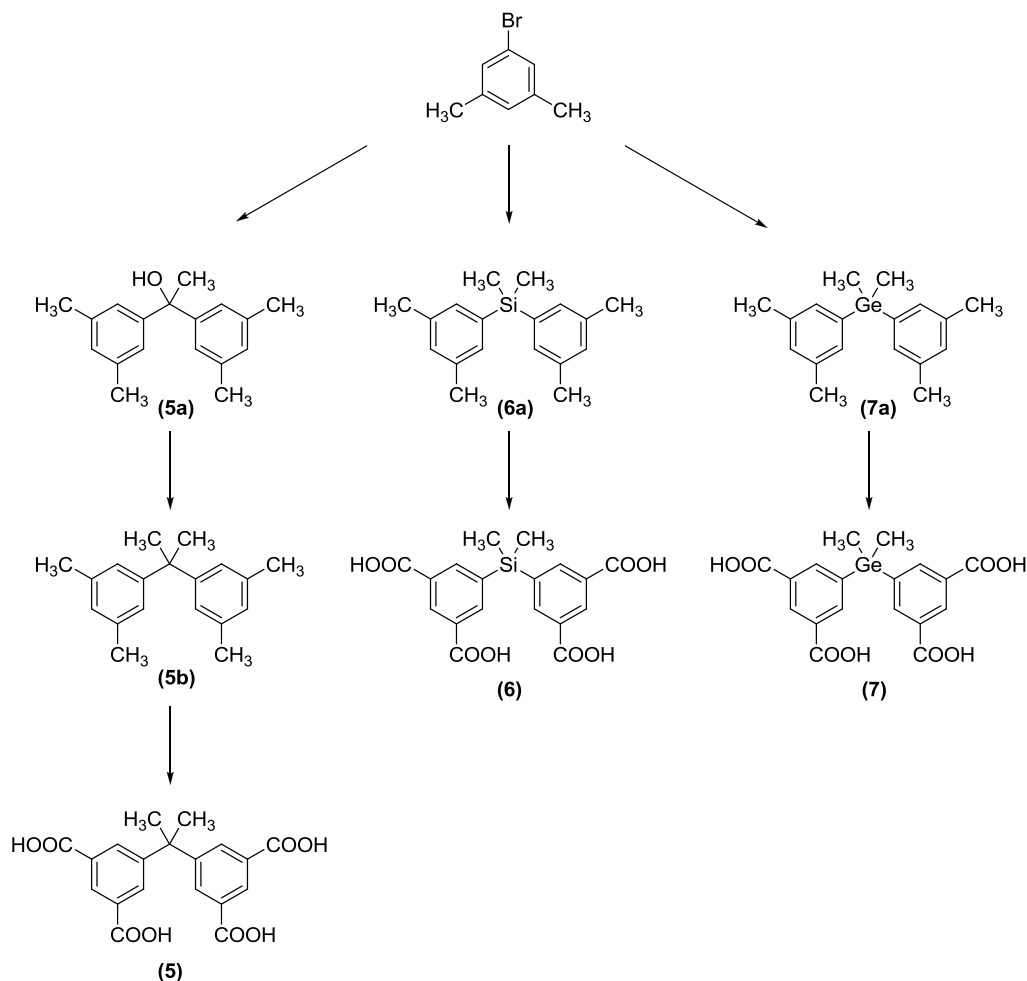


Figure 200: Synthesis scheme of the organic linkers 5,5'-(propane-2,2-diyl)diisophthalic acid (**5**), 5,5'-(dimethylsilanediyl)diisophthalic acid (**6**), and 5,5'-(dimethylgermanediyl)diisophthalic acid (**7**).

The different synthesis routes are represented in figure 200. 5,5'-(Propane-2,2-diyl)diisophthalic acid (**5**) was synthesized in three steps starting with a Grignard reaction of 1-bromo-3,5-dimethylbenzene and ethyl acetate, followed by the transformation of the hydroxy groups by trimethylaluminum in methyl groups, afterwards. 5,5'-(Dimethylsilanediyl)diisophthalic acid (**6**) and 5,5'-(dimethylgermanediyl)diisophthalic acid (**7**) were synthesized by lithiation of 1-bromo-3,5-dimethylbenzene, subsequent reaction with the appropriate silane and, respectively, germane and the following oxidation of the aromatic methyl groups.

For the synthesis of the inorganic-organic hybrid materials using copper(II) nitrate trihydrate and the compounds **(5)**, **(6)**, and **(7)** in all cases the solvothermal synthesis in an autoclave was selected, which results in seven new porous metal organic frameworks within this work. In table 59 the most important synthesis parameters and characteristics of the respective materials are summarized.

Table 59: Overview of the synthesized metal organic frameworks.

Material	linker	solvent	specific surface area ^[a] / m ² ·g ⁻¹	hydrogen storage capacity ^[b] / wt.-%	isosteric heat of adsorption ^[c] / kJ·mol ⁻¹
UHM-2	(5)	DMSO	1692	2.28	7.6
UHM-3	(6)	DMA	2800	2.57	7.9
UHM-301	(6)	DMSO	1252	1.73	6.6
UHM-4	(7)	DMA	1360	2.62	8.1
UHM-3(75)-4(25)	(6/7)	DMA	995	[d]	[d]
UHM-3(50)-4(50)	(6/7)	DMA	990	1.88	7.9
UHM-3(25)-4(75)	(6/7)	DMA	894	[d]	[d]

[a] maximum achieved specific surface area, determined from the nitrogen physisorption isotherm at 77 K within the relative pressure range of $p/p_0 = 0.01-0.05$; [b] maximum achieved hydrogen storage capacity at 77 K and 1 bar; [c] determined from hydrogen physisorption isotherms at 77 K, 87 K, and 97 K at a loading of 0.05 wt.-%; [d] not determined.

The isoreticular materials UHM-2, UHM-3, UHM-4, and UHM-3-4 all exhibit a tetragonal structure in the space group $P4/mmm$ and comprise copper paddle-wheel units, which are connected by the respective isophthalate linkers. The copper paddle-wheel units and therefore also the coordinatively unsaturated metal centers are quasi present in the cubic close packing and are accessible for hydrogen. This as well as the multiplicity of different pores, which all have pore sizes below 13 Å, is of advantage for hydrogen storage in the low-pressure range. The structure of UHM-301 could not be resolved so far. For the UHM-3-4 materials, containing the tetracarboxylic acids **(6)** and **(7)** as linkers in different molar ratios, evidence of the homogeneous distribution of the silicon and respectively germanium based linkers in the resulting frameworks was given by EDX analyses. For all compounds several studies regarding solvent exchange and thermal activation were carried out in order to achieve the maximum porosity. In all cases the latter led to the best results, although a quantitative removal of the solvent used during the synthesis was not observed in any case.

Gas sorption measurements of the UHM-materials were accomplished using nitrogen, argon, and hydrogen as adsorptive. The specific surface areas (determined from the nitrogen physisorption isotherm) are represented in table 59. Volumetric measurements in the low-pressure range show a hydrogen storage capacity for UHM-2 of 2.28 wt.-%, for UHM-3 of 2.57 wt.-%, and for UHM-4 of 2.62 wt.-%. UHM-3(50)-4(50), which is isorecticular to these mentioned materials, with a low storage capacity of 1.88 wt.-% does not correspond to expectations, whereby this result is probably caused by the substantially worse structural order of the material using the linkers **(6)** and **(7)**.

The resulting isosteric heats of adsorption of the hybrid materials with values of $7.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (UHM-2), $7.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (UHM-3), and $8.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (UHM-4) are typical for materials, which exhibit coordinatively unsaturated metal centers. Furthermore for Cu-BTC as a reference material and for UHM-3 gravimetric hydrogen sorption measurements were carried out using a magnetic suspension balance. For this purpose a measuring and evaluation routine were developed, which consider the temperature gradient arising in the measuring cell. At 77 K and 30 bar the material UHM-3 stores 2.85 wt.-% hydrogen despite an instrument related insufficient activation.

In total all synthesized UHM-compounds prove as suitable candidates for the application as hydrogen storage materials due to their high storage capacities and the respective heats of adsorption.

8 AUSBLICK

Im Laufe dieser Arbeit wurden drei neue Linker für die MOF-Synthese entwickelt, die erfolgreich mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat zu entsprechenden Hybridmaterialien umgesetzt und in Bezug auf ihre Eigenschaften als Wasserstoffspeicher charakterisiert werden konnten. Mit dem Abschluss dieser Arbeit eröffnen sich nun zahlreiche neue Ideen und Forschungsthemen, von denen einige im Folgenden vorgestellt werden sollen.

BEHANDLUNG DER UHM-MATERIALIEN MIT ÜBERKRITISCHEM KOHLENSTOFFDIOXID

Die Aktivierung mit überkritischem Kohlenstoffdioxid gilt als vielversprechende Methode, um Lösungsmittel quantitativ aus metallorganischen Gerüstverbindungen zu entfernen. Studien von Nelson *et al.*^[178] sowie von Xiang und Mitarbeitern^[179] zeigen an verschiedenen Materialien eine erhebliche Steigerung der Porosität durch die Behandlung mit überkritischem Kohlenstoffdioxid im Vergleich zur thermischen Aktivierung im Vakuum oder zur Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch. Auch für die in dieser Arbeit vorgestellten UHM-Verbindungen könnte diese Aktivierungsmethode Vorteile aufweisen. Da die Lösungsmittel DMA und DMSO, die für die Synthese der Hybridmaterialien verwendet wurden, allerdings nicht mit überkritischem Kohlenstoffdioxid mischbar sind, müsste zunächst ein Austausch dieser Lösungsmittel mit einem für die überkritische Extraktion geeigneten Lösungsmittel stattfinden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Behandlung der Materialien UHM-2, UHM-3 und UHM-4 mit Ethanol zu einem quantitativen Austausch von DMA bzw. DMSO unter Erhaltung der Kristallinität führt und sich diese Verbindungen somit als geeignete Kandidaten für die Extraktion mit überkritischem Kohlenstoffdioxid erweisen.

SYNTHESE NEUER MOFS UNTER VERWENDUNG DER TETRACARBONSÄUREN **(5)**, **(6)** UND **(7)**

Das Metallsalz Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat wurde für die Synthese ausgewählt, um Kupfer-Schaukelrad-Einheiten und somit auch nach der Aktivierung koordinativ ungesättigte Metallzentren in den resultierenden UHM-Materialien zu erhalten. Diese sind unter anderem für hohe Adsorptionenthalpien verantwortlich. Zhou und Mitarbeiter^[122] konnten an den sogenannten CPO-27-M-Materialien zeigen, dass auch durch den Einsatz anderer zweiwertiger Metall-Kationen wie Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} metallorganische Gerüstverbindungen mit koordinativ ungesättigten Metallzentren erhalten werden konnten, deren Adsorptionenthalpien *ca.* $4\text{--}6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher sind als von Verbindungen, die diese nicht aufweisen. Aus diesem Grund erscheinen Studien zur Synthese von neuen metallorganischen Gerüstverbindungen aus den im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Tetracarbonsäuren **(5)**, **(6)** und **(7)** anderen Metallsalzen als Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat sehr interessant.

SORPTION ANDERER GASE

Alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Materialien wurden nur im Hinblick auf ihre Eigenschaften als Wasserstoffspeicher charakterisiert. An dieser Stelle ergibt sich zwangsläufig die Frage nach der Sorption anderer Gase. Viele metallorganische Gerüstverbindungen sind (wie z.B. Cu-BTC) hervorragende Methanspeicher; die BASF setzt MOF-5 schon in Gasflaschen als Propanspeicher ein. Aus diesem Grund erweisen sich auch Adsorptionmessungen mit anderen Analytgasen als sehr interessant.

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Daimler AG; zu finden unter <http://www.daimler.de/dccom/0-5-658451-49-1252943-1-0-0-0-0-0-8-7164-0-0-0-0-0-0.html> (11.01.2010).
- [2] Informationen zum Projekt CUTE sind zu finden unter: <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/About/History/CUTE> (05.01.10).
- [3] Informationen zum Projekt ZEMSHIPS sind zu finden unter: <http://www.zemships.eu> (11.05.10).
- [4] Informationen zum Projekt HyFLEET:CUTE sind zu finden unter: <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/Home> (05.01.10).
- [5] C. Stan, *Alternative Antriebe für Automobile. Hybridsysteme, Brennstoffzellen, alternative Energieträger* (2., erweiterte Auflage), Berlin, Heidelberg: Springer, **2008**.
- [6] S. Ma, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 44–53.
- [7] U.S. Department of Energy (Feb. 2009). DOE Targets for On-Board Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles; zu finden unter: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf (11.05.10).
- [8] J. G. Calvert, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 2167–2219.
- [9] D. A. J. Rand, R. M. Dell, *RSC Energy Series. Hydrogen Energy. Challenges and Prospects*, Cambridge: RSC Publishing, **2008**.
- [10] A. Züttel, M. Hirscher, B. Panella, K. Yvon, S.-I. Orimo, B. Bogdanović, M. Felderhoff, F. Schüth, A. Borgschulte, S. Goetze, S. Suda, M. T. Kelly in *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (Hrsg.: A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach), Weinheim: Wiley-VCH, **2008**, 165–263.
- [11] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6732–6757.
- [12] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353–358.
- [13] A. W. C. van den Berg, C. O. Aréan, *Chem. Commun.* **2008**, 668–681.
- [14] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 36, 656–675.

- [15] A. Zaluska, J. Zaluski, J. O. Ström-Olsen, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 157–165.
- [16] R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. J. van Dillon, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16675–16680.
- [17] M. Khrussanova, M. Terzieva, P. Peshev, I. Konstanchuk, E. Ivanov, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1989**, *164*, 1261–1266.
- [18] M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch, R. Bormann, *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 841–846.
- [19] J. J. Valo, S. L. Skeith, F. Mertens, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3719–3722.
- [20] J. J. Vajo, T. T. Salguero, A. F. Gross, S. L. Skeith, G. L. Olson, *J. Alloys Compd.* **2007**, *446*, 409–414.
- [21] J. Lu, Z. Z. Fang, H. Y. Sohn, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14236–14239.
- [22] M. Aoki, K. Miwa, T. Noritake, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Orimo, S. Towata, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 1409–1412.
- [23] Y. Nakamori, A. Ninomiya, G. Kitahara, M. Aoki, T. Noritake, K. Miwa, Y. Kojima, S. Orimo, *J. Power Sources* **2006**, *155*, 447–455.
- [24] S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8769–8776.
- [25] S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1438–1452.
- [26] J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H. T. Takeshita, T. Sakai, *J. Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 165105/1–7.
- [27] T. N. Dymova, N. G. Eliseeva, S. I. Bakum, Y. M. Dergachev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1974**, *215*, 1396, Engl. 256.
- [28] T. N. Dymova, Y. M. Dergachev, V. A. Sokolov, N. A. Grechanaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, *224*, 591, Engl. 556.
- [29] A. Zaluska, J. Zaluski, J. O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* **2000**, *298*, 125–134.
- [30] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.* **1997**, *253–254*, 1–9.
- [31] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 221–223.
- [32] C. Weidenthaler, M. Felderhoff in *Handbook of Hydrogen Storage. New Materials for Future Energy Storage* (Hrsg.: M. Hirscher), Weinheim: Wiley-VCH, **2010**, 117–157.

- [33] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [34] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 579–638.
- [35] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [36] 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, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [37] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- [38] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492.
- [39] S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit*, **2008**, *42*, 12–19.
- [40] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *Science* **1999**, *283*, 1127–1129.
- [41] A. Chambers, C. Park, R. Baker, N. M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4253–4256.
- [42] Y. Y. Fan, B. Liao, M. Liu, Y. L. Wie, M. Q. Lu, H. M. Cheng, *Carbon* **1999**, *37*, 1649–1652.
- [43] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science* **1999**, *285*, 91–93.
- [44] H. Kajiaura, S. Tsusui, K. Kadono, M. Kakuta, M. Ata, Y. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1105–1108.
- [45] M. Ritschel, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, A. Leonhardt, A. Graff, C. Täschner, J. Fink, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2985–2988.
- [46] G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, C. H. Olk, *Carbon* **2001**, *39*, 2291–2301.
- [47] B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon* **2005**, *43*, 2209–2214.
- [48] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 619–623.
- [49] J. B. Barra, C. O. Ania, A. Arenillas, F. Rubiera, J. M. Palacios, J. J. Pis, *J. Alloys Compd.* **2004**, *379*, 280–289.
- [50] M. Jordá-Benevto, F. Suárez-García, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **2007**, *45*, 293–303.

- [51] Y. Gogotsi, R. K. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Landisio, J. E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16006–16007.
- [52] Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1673–1679.
- [53] S. H. Jhung, J. W. Yoon, J. S. Lee, J. S. Chang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6502–6507.
- [54] 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*, 710–715.
- [55] R. Chahine, T. Bose, *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, *19*, 161–164.
- [56] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842–845.
- [57] N. B. McKeown, B. Ghanem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1804–1807.
- [58] B. S. Ghanem, K. J. Msayib, N. B. McKeown, K. D. M. Harris, Z. Pan, P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, D. Book, A. Walton, *Chem. Commun.* **2007**, 67–69.
- [59] J. H. Ahn, J. E. Jang, C. G. Oh, S. K. Ihm, J. Cortez, D. C. Sherrington, *Macromolecules* **2006**, *39*, 627–632.
- [60] J. Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2006**, 2670–2672.
- [61] J. Germain, J. Hradil, J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4430–4435.
- [62] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [63] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [64] K. Barthelet, K. Adil, F. Millange, C. Serre, D. Riou, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2208–2212.
- [65] N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5314–5317.
- [66] H. P. Eugster, *Science* **1967**, *157*, 1177–1180.
- [67] S. Vortmann, J. Rius, S. Siegmann, H. Gies, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1292–1297.
- [68] R. K. Iler, *J. Colloid Sci.* **1964**, *19*, 648–657.

- [69] W. Schwieger, D. Heidemann, K.H. Bergk, *Rev. Chem. Miner.* **1985**, *22*, 639–650.
- [70] L. A. J. Garvie, B. Devouard, T. L. Groy, F. Camara, P. R. Buseck, *Am. Min.* **1999**, *84*, 1170–1175.
- [71] R. L. Hay, *Contr. Miner. Petrol.* **1968**, *17*, 255–260.
- [72] K. Beneke, G. Lagaly, *Am. Min.* **1983**, *68*, 818–826.
- [73] W. Schwieger, G. Lagaly in *Handbook of Layered Materials* (Hrsg.: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta), New York: Marcel Dekker, Inc., **2004**, 541–629.
- [74] A. Brandt, W. Schwieger, K. H. Bergk, *Cryst. Res. Techn.* **1988**, *23*, 1201–1203.
- [75] E. Ruiz-Hitzky, J. M. Rojo, G. Lagaly, *Colloid Polim. Sci.* **1985**, *263*, 1025–1030.
- [76] T. R. Macedo, C. Airoidi, *Dalton Trans.* **2009**, 7402–7409.
- [77] T. R. Macedo, C. Airoidi, *New. J. Chem.* **2009**, *33*, 2081–2089.
- [78] J. S. Dailey, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 855–863.
- [79] R. Ishii, Y. Shinoharai, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 551–553.
- [80] R. Ishii, T. Ikeda, T. Itoh, T. Ebina, T. Yokoyama, T. Hanaoka, F. Mizukami, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4035–4043.
- [81] D. Mochizuki, S. Kowata, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5223–5229.
- [82] S. Kiba, T. Itagaki, T. Nakato, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3202–3210.
- [83] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127–1129.
- [84] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314.
- [85] K. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2009**, 1487–1505.
- [86] S. Ma, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2235–2251.
- [87] Y. H. Hu, L. Zhang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E117–E130.
- [88] M. Fichtner, *Adv. Mater.* **2005**, *7*, 443–455.
- [89] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666–5667.

- [90] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [91] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [92] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155–192.
- [93] K. Biradha, M. Fujita, *Dalton Trans.* **2000**, 3805–3810.
- [94] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, M. Schröder, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 573–75.
- [95] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguti, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7287–7288.
- [96] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [97] G. Férey, *Dalton Trans.* **2009**, 4400–4415.
- [98] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [99] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- [100] S. K. Bhatia, A. L. Myers, *Langmuir* **2006**, *22*, 1688–1700.
- [101] D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3154–3160.
- [102] X.-S. Wang, S. Ma, P. M. Forster, D. Yuan, J. Eckert, J. J. Lopez, B. J. Murphy, J. B. Parise, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7263–7266.
- [103] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3197–3204.
- [104] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304–1315.
- [105] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227–8231.
- [106] H. Frost, T. Duren, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9565–9570.
- [107] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521–3529.
- [108] B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 72–75.

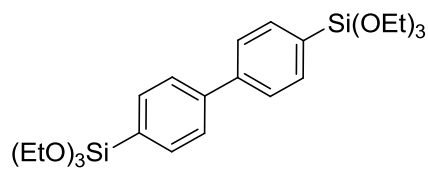
- [109] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670–4679.
- [110] X.-S. Wang, S. Ma, D. Yuan, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, X. Wang, M. R. Jørgensen, Y.-S. Chen, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7519–7521.
- [111] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858–1859.
- [112] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7358–7364.
- [113] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494.
- [114] S. Ma, J. Eckert, P. M. Forster, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, C. D. Collier, J. B. Parise, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15896–15902.
- [115] Q. Yang, C. Zhong, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 655–658.
- [116] S. S. Han, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8422–8423.
- [117] S. Ma, J. M. Simmons, D. Sun, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5263–5268.
- [118] T. Sagara, J. Klassen, E. Ganz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 014701/1–4.
- [119] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745–4749.
- [120] C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug, S. Bordiga, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1337–1346.
- [121] M. Dincă, A. F. Yu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904–8913.
- [122] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268–15269.
- [123] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. L. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- [124] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354–6358.
- [125] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chem. Commun.* **2006**, 959–961.
- [126] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870–10871.
- [127] W. Zhou, H. Wu, M. R. Hartman, T. Yildirim, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16131–16137.

- [128] P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, J. B. Parise, J. W. Yoon, S. H. Jung, J. S. Chang, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16846–16850.
- [129] V. K. Peterson, Y. Liu, C. M. Brown, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15578–15579.
- [130] 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*, 523–527.
- [131] O. M. Yaghi, J. L. C. Rowsell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748–4758
- [132] Dr. Frank Hoffmann, persönliche Mitteilung, Universität Hamburg.
- [133] H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *37*, 846–850.
- [134] *SAINT 6.02, Program for data reduction*. Bruker Industrial Automation, **2000**.
- [135] *SADABS, Program for area detector absorption corrections*. Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [136] G. Sheldrick, *SHELXTL-NT V 5.1*. Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [137] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565–566.
- [138] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49–56.
- [139] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [140] L. Jelinek, E. Kováts, *Langmuir* **1994**, *10*, 4225–4231.
- [141] P. H. Emmett, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1553–1564.
- [142] M. Thommes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *168*, 494–523.
- [143] A. V. Neimark, K. S. W. Sing, M. Thommes in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd Ed.* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Weinheim: Wiley-VCH, **2008**, 721–738.
- [144] *QuadraWin 3.12*, Quantachrome Instruments, **2000-07**.
- [145] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (102. stark umgearbeitete und verbesserte Auflage), Berlin, New York: de Gruyter, **2007**.
- [146] J. Moellmer, E. B. Celer, R. Luebke, A. J. Cairns, R. Staudt, M. Eddaoudi, M. Thommes, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *129*, 345–353.

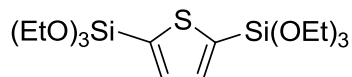
- [147] Der Hersteller des Programms FLUIDCAL gibt folgende Referenz für die Zustandsgleichung von Helium an: R. D. McCarty, V. D. Arp, *Adv. Cryo. Eng.* **1990**, *35*, 1465–1475.
- [148] Der Hersteller des Programms FLUIDCAL gibt folgende Referenz für die Zustandsgleichung von Wasserstoff an: O. Kunz, W. Wagner: A new fundamental equation of state for n-hydrogen covering the fluid region for temperatures up to 700 K at pressures up to 300 MPa. Personal communication. Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany, **2004**.
- [149] U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Puettnner, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636.
- [150] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494–3495.
- [151] B. Panella, M. Hirscher, H. Puettnner, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520–524.
- [152] G. Borbély, H. Beyer, H. Karge, W. Schwieger, A. Brandt, K.-H. Bergk, *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 490–497.
- [153] J. M. Garcés, S. C. Rocke, C. E. Crowder, D. L. Hasha, *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 409–418.
- [154] Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1210–1217.
- [155] J. M. Rojo, E. Ruiz-Hitzky, J. Sanz, J. M. Serratos, *Rev. Chem. Mineral.* **1983**, *20*, 807–816.
- [156] E. Ruiz-Hitzky, J. M. Rojo, *Nature* **1980**, *287*, 28–30.
- [157] D. Mochizuki, S. Kowata, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5223–5229.
- [158] F. Hoffmann, M. Güngerich, P. J. Klar, M. Fröba, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5648–5660.
- [159] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15176–15177.
- [160] J. H. Jung, W. S. Han, J. A. Rim, S. J. Lee, S. J. Cho, S. Y. Kim, J. K. Kang, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 32–33.
- [161] J. Morell, G. Wolter, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 804–808.
- [162] S. J. Ophrey, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **2001**, *20*, 5166–5170.
- [163] D. W. Har, A. Meisters, T. Mole, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 1639–1653.
- [164] T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 765–772.

- [165] J. I. Langford, D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 149–155.
- [166] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *73*, 81–88.
- [167] Die Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten wurden bestimmt mit Hilfe der Demo-Version Interactive LogKow des Programms KowWin, welche zu finden ist unter: <http://www.srcinc.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=385> (16.02.10).
- [168] Michael Fischer, persönliche Mitteilung, Universität Hamburg.
- [169] A. G. Wong-Foy, O. Lebel, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15740–15741.
- [170] S. E. Wenzel, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6559–6565.
- [171] K.-H. Breuer, W. Eysel, M. Behruzi, *Z. Kristallogr.* **1986**, *176*, 219–232.
- [172] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, (6., überarbeitete Auflage), Wiesbaden: Teubner, **2008**.
- [173] K. Kosuge, A. Tsunashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2427–2428.
- [174] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700–6710.
- [175] M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6674–6678.
- [176] K. S. Jeong, S. Y. Kim, U.-S. Shin, M. Kogej, N. T. M. Hai, P. Broekmann, N. Jeong, B. Kirchner, M. Reiher, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17672–17685.
- [177] M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2587–2592.
- [178] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 458–460.
- [179] Z. Xiang, D. Cao, X. Shao, W. Wang, J. Zhang, W. Wu, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 3140–3146.

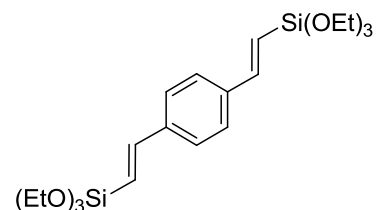
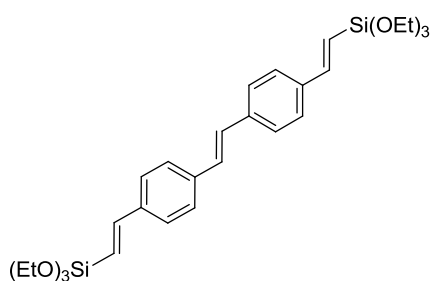
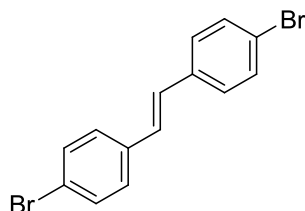
MOLEKÜLVERZEICHNIS

**(1)**

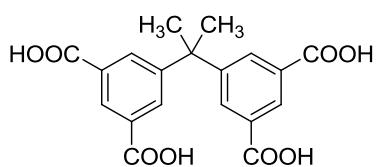
4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTEBP)

**(2)**

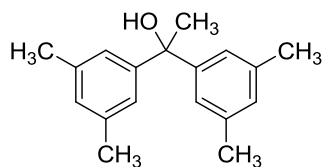
2,5-Bis(triethoxysilyl)thiophen (BTET)

**(3)**1,4-Bis((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzol (BTEVB)**(4)**4,4'-Bis((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)stilben (BTEVS)**(4a)**

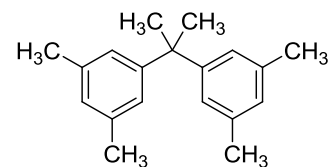
Trans-4,4'-dibromstilben

**(5)**

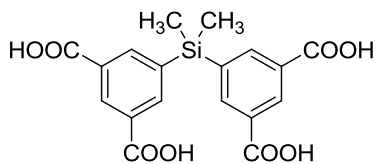
5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure

**(5a)**

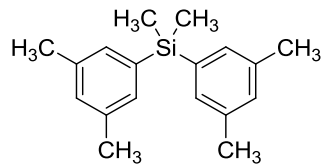
1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl)ethanol

**(5b)**

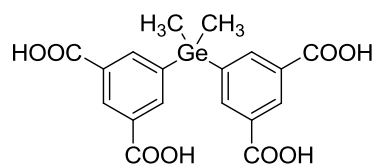
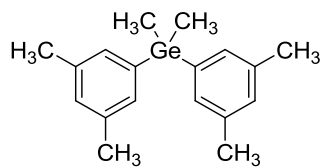
5,5'-(Propan-2,2-diyl)bis(1,3-dimethylbenzol)

**(6)**

5,5'-(Dimethylsilandiyl)diisophthalsäure

**(6a)**

Bis(3,5-dimethylphenyl)-dimethylsilan

**(7)**5,5'-(Dimethylgermandiyl)-
diisophthalsäure**(7a)**Bis(3,5-dimethylphenyl)-
dimethylgerman

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

Kristallographische Daten von 5,5'-(Propan-2,2-diyl)bis(1,3-dimethylbenzol) (5b)

Summenformel	C ₁₉ H ₂₄	
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	252.38	
Messtemperatur (K)	100	
Wellenlänge (Å)	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellparameter	$a = 24.1739$ (14)	$\alpha = 90$
(Gitterkonstante in Å, Winkel in °)	$b = 7.7120$ (5)	$\beta = 107.659$ (2)
	$c = 17.7759$ (10)	$\gamma = 90$
Zellvolumen (Å ³)	3157.8 (3)	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.062	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.06	
F(000)	1104	
Kristallgröße (mm·mm·mm)	0.14 × 0.31 × 0.36	
Messbereich (θ in °)	2.23 bis 26.00	
Indexbereich	$-36 \leq h \leq 36, -11 \leq k \leq 11, -26 \leq l \leq 26$	
Gemessene Reflexe	38427	
Unabhängige Reflexe	35655 [$R_{\text{int}} = 0.033$]	
Strukturverfeinerung	an F ²	
Daten/Unterdrückung/Parameter	5655/0/182	
Goodness of Fit an F ²	1.050	
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1: 0.0506	wR2: 0.1322
R-Wert für alle Reflexe	R1: 0.069	wR2: 0.1460
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	Max.: 0.44	Min.: -0.19

Kristallographische Daten von Bis(3,5-dimethylphenyl)dimethylgerman (7a)

Summenformel	C ₁₈ H ₂₄ Ge	
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	312.96	
Messtemperatur (K)	100	
Wellenlänge (Å)	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zellparameter	$a = 10.166$ (19)	$\alpha = 90$
(Gitterkonstante in Å, Winkel in °)	$b = 9.997$ (19)	$\beta = 97.107$ (17)
	$c = 16.79$ (3)	$\gamma = 90$
Zellvolumen (Å ³)	1693 (6)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.228	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.80	
F(000)	656	
Kristallgröße (mm·mm·mm)	0.26 × 0.10 × 0.02	
Messbereich (θ in °)	2.23 bis 26.00	
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -19 \leq l \leq 20$	
Gemessene Reflexe	9616	
Unabhängige Reflexe	3312 [$R_{\text{int}} = 0.153$]	
Strukturverfeinerung	an F ²	
Daten/Unterdrückung/Parameter	3312/0/183	
Goodness of Fit an F ²	1.062	
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1: 0.1081	wR2: 0.2462
R-Wert für alle Reflexe	R1: 0.1814	wR2: 0.2789
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	Max.: 1.19	Min.: -0.79

Kristallographische Daten von 5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure (7)

Summenformel	$C_{18}H_{20}GeO_{10}$	
Molare Masse ($g \cdot mol^{-1}$)	468.93	
Messtemperatur (K)	100	
Wellenlänge (Å)	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1	
Zellparameter	$a = 6.995$ (7)	$\alpha = 111.814$ (11)
(Gitterkonstante in Å, Winkel in °)	$b = 11.064$ (11)	$\beta = 96.343$ (14)
	$c = 13.873$ (14)	$\gamma = 92.156$ (12)
Zellvolumen (Å ³)	987.2 (17)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte ($g \cdot cm^{-3}$)	1.578	
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.61	
F(000)	480	
Kristallgröße (mm·mm·mm)	0.34 × 0.03 × 0.02	
Messbereich (θ in °)	2.03 bis 25.00	
Indexbereich	$-4 \leq h \leq 8, -13 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$	
Gemessene Reflexe	4739	
Unabhängige Reflexe	3289 [$R_{int} = 0.045$]	
Strukturverfeinerung	an F^2	
Daten/Unterdrückung/Parameter	4739/11/285	
Goodness of Fit an F^2	1.009	
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R1: 0.077$	$wR2: 0.1819$
R-Wert für alle Reflexe	$R1: 0.121$	$wR2: 0.2137$
Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	Max.: 1.36	Min.: -1.88

CHEMIKALIENVERZEICHNIS

	Gefahrensymbol	Risiko-Sätze	Sicherheits-Sätze	KMR-Kategorie
1,4-Dibrombenzol	Xi, N	36/37/38-51/53	61	-
1-Brom-3,5-dimethylbenzol	Xi	36/38	-	-
4,4-Dibrombiphenyl	Xi	36/37/38	-	-
4-Brombenzaldehyd	Xi	36/37/38	-	-
4-Bromtoluol	Xn, N	20-51/53	24/25-61	-
Aktivkohle	-	-	-	-
Chloroform	Xi	22-38-40-48/20/22	2-36/37	3
Chloroform-d1	Xn	22-38-40-48/20/22	2-36/37	3
Cu-BTC (Basolite C 300)	Xn	22-36/38-50	-	-
Dichlordimethylgerman	C	10-34-36/37/38	16-26-36/37/39	-
Dichlordimethylsilan	F, Xi	11-36/37/38	2	3
Dichlormethan	Xn	40	2-23-24/25-36/37	-
Diethylether	F ⁺ , Xn	12-19-22-66-67	2-9-16-29-33	-
Dimethylsulfoxid	-	-	-	-
Dimethylsulfoxid-d6	-	-	-	-
Essigsäureethylester	F, Xi	11-36-66-67	16-26-33	-
Ethanol	F	11	2-7-16	-
Kaliumpermanganat	O, Xn, N	8-22-50/53	2-60-61	-
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	Xn, N	22-36/38-50/53	61	-
Lithium	F, C	14/15-34	1/2-8-43-45	-
Magnesium	F	15-17	7/8-43	-
Magnesiumsulfat	-	-	-	-
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/23/ 24/25	7-16-36/37-45	-
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	T	20/21-61	45-53	2
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	T	20/21-36-61	45-53	2
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-	-
Natriumhydroxid	C	35	26-36/37/39-45	-
Natriumsulfat	-	-	-	-
<i>n</i> -Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53- 62-65-67	9-16-29-33-36/ 37-61-62	3
<i>n</i> -Hexylamin	C	10-22-24-35	26-28-36/37/39- 45	-
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	-	-
Salzsäure, 37 %	C	34-37	26-36/37/39-45	-
Siliciumdioxid	-	-	-	-
Tetraethylorthosilicat	Xn	10-20-36/37	-	-
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33	-
Tetrahydrofuran-d8	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33	-
Tetrakis(triphenylphosphin) -palladium(0)	-	-	22-24	-

	Gefahrensymbol	Risiko-Sätze	Sicherheits-Sätze	KMR-Kategorie
Titan(IV)-chlorid	C	14-34	7/8-26-36/37/ 39-45	-
Toluol	F, Xn	11-38-48/20-63-65-67	36/37-46-62	3
Triethylamin	F, C	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/ 39-45	-
Trimethylaluminium	F, C	14-17-34	16-43-45	-
Vinyltriethoxysilan	Xi	10-36/37	24	-
Zink	-	-	-	-

R-Sätze

R 8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
R 10	Entzündlich
R 11	Leichtentzündlich
R 12	Hochentzündlich
R 14	Reagiert heftig mit Wasser
R 17	Selbstentzündlich an der Luft
R 19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 24	Giftig bei Berührung mit der Haut
R 34	Verursacht Verätzungen
R 35	Verursacht schwere Verätzungen
R 36	Reizt die Augen
R 37	Reizt die Atmungsorgane
R 38	Reizt die Haut
R 40	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung
R 50	Sehr giftig für Wasserorganismen
R 61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
R 65	Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
R 66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
R 67	Dämpfe können Schläfrigkeit oder Benommenheit erzeugen

Kombination der R-Sätze

R 14/15	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase
R 20/21	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane
R 36/38	Reizt die Augen und die Haut
R 36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
R 39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

S-Sätze

S 1	Unter Verschluss aufbewahren
S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 3	Kühl aufbewahren
S 7	Behälter dicht geschlossen halten
S 8	Behälter trocken halten
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
S 22	Staub nicht einatmen
S 23	Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen
S 24	Berührung mit der Haut vermeiden
S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
S 28	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife abwaschen
S 29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
S 39	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 43	Zum Löschen trockenen Sand, kein Wasser verwenden
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen; wenn möglich dieses Etikett vorzeigen
S 46	Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
S 53	Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen, Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
S 62	Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen

Kombination der S-Sätze

S 1/2	Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren
S 7/8	Behälter trocken und dicht geschlossen halten
S 24/25	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe, Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

PUBLIKATIONSLISTE**ARTIKEL**

S. E. WENZEL, M. FISCHER, F. HOFFMANN, M. FRÖBA

Highly Porous Metal-Organic Framework Containing a Novel Organosilicon Linker –
A Promising Material for Hydrogen Storage

Inorg. Chem. **2009**, *48*, 6559–6565

TEILNAHME AN WORKSHOPS UND TAGUNGEN

VORTRÄGE

S. E. WENZEL, M. FISCHER, F. HOFFMANN, M. FRÖBA

Tuning Metal-organic Frameworks for Hydrogen Storage Applications

22. Deutsche Zeolith-Tagung, München

3.–5. März 2010

POSTERPRÄSENTATIONEN

S. E. WENZEL, F. HOFFMANN, J. ROGGENBUCK, M. FRÖBA

Porous Materials. Gas Storage and Chromatography

10th Northern-German Doctoral Student Colloquium of Inorganic Chemistry

26.–28. September 2007

S. E. WENZEL, F. HOFFMANN, M. FRÖBA

New Porous Materials for Gas Storage Applications

20. Deutsche Zeolith-Tagung, Halle

5.–7. März 2008

S. E. WENZEL, F. HOFFMANN, M. FRÖBA

Inorganic-Organic Hybrid Structures from Layered Silicates: A New Class of Materials for Gas Storage Applications

Nanoporous Materials (Nano-V), Vancouver, Kanada

25.–28. Mai 2008

S. E. WENZEL, F. HOFFMANN, M. FRÖBA

Porous Materials for Hydrogen Storage Applications

6th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS), Namur, Belgien

8.–11. September 2008

S. E. WENZEL, M. FISCHER, F. HOFFMANN, M. FRÖBA

Highly Porous MOF Containing a Novel Organosilicon Linker – A Promising Material for Hydrogen Storage

21. *Deutsche Zeolith-Tagung*, Kiel

4.–6. März 2009

WORKSHOPS

Workshop des Graduiertenkollegs GrK 611 „Design and Characterisation of Functional Materials“, Weissenhäuser Strand

5.–6. Oktober 2007

TAGUNGEN UND KOLLOQUIEN

18. *Deutsche Zeolith-Tagung*, Hannover

1.–3. März 2006

Jubiläumskolloquium der Fachsektion Zeolithe „250 Jahre Zeolithe in Forschung und Anwendung“, Frankfurt am Main

21. November 2006

19. *Deutsche Zeolith-Tagung*, Leipzig

7.–9. März 2007

1st International Conference on Metal Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Augsburg

8.–10. Oktober 2008

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wäre ohne die Mithilfe zahlreicher Personen nicht entstanden.

An dieser Stelle möchte ich deshalb danken:

Prof. Dr. M. Fröba für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu können, Unterstützung in allen Belangen und das bereitgestellte Vertrauen

für die zahlreichen schönen Stunden allen (ehemaligen) Arbeitskreismitgliedern aus Hamburg: Cornelia Bretzke, Michael Fischer, Daniela Frahm, Dorothee Fried, Lyubov Grösch, Dr. Frank Hoffmann, Sebastian Kraas, Sandra Maracke, Dr. Jürgen Morell, Isabelle Nevoigt, Gudrun Parsons, Katharina Peikert, Dr. Jan Roggenbuck, Michael Sartor, Christopher Stapelfeldt, Uta Sazama, Annalena Schlifke, Ricardo Steinhauer, Anne-Cathrin Steinmetz, Dr. Boris Ufer

dem gesamten ehemaligen Arbeitskreis aus Gießen, besonders dem „harten Kern“, bestehend aus den „alten Männern aus dem 6. Stock“ (Dr. Maximilian Cornelius, Dr. Frank Hoffmann, Dr. Jürgen Morell, Dr. Jan Roggenbuck, Prof. Dr. Michael Tiemann, Dr. Thomas Waitz), und natürlich Katharina Sukkau

allen Studierenden, die mich im Labor unterstützt haben, besonders Inga Piller und Katharina Peikert

Prof. Dr. U. Behrens für die Unterstützung bei der Auswertung der Röntgenstrukturanalysen

Dr. M. Thommes für die immerwährende Hilfsbereitschaft bei allen Fragen die Physisorption betreffend

Rabea Dippel für die Aufnahme der EDX-Spektren

für Hilfsbereitschaft und Unterstützung allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

Mein besonderer Dank gilt:

dem MOF-Team der ersten Stunde: Michael und Frank – ohne euch wäre ich oftmals verzweifelt und diese Arbeit um einige Bilder ärmer!

Max für die immerwährende Geduld mit den „Lehrämtlerinnen“. Ohne dich wüsste ich immer noch nicht, wofür man Argon so gebrauchen kann.

Katharina, du warst die tollste Laborpartnerin aller Zeiten!

Sandra und Uta für die vielen Messungen, für den Spaß und für alles, was über die Chemie hinausgeht!

meinen Eltern und Bille

Jan