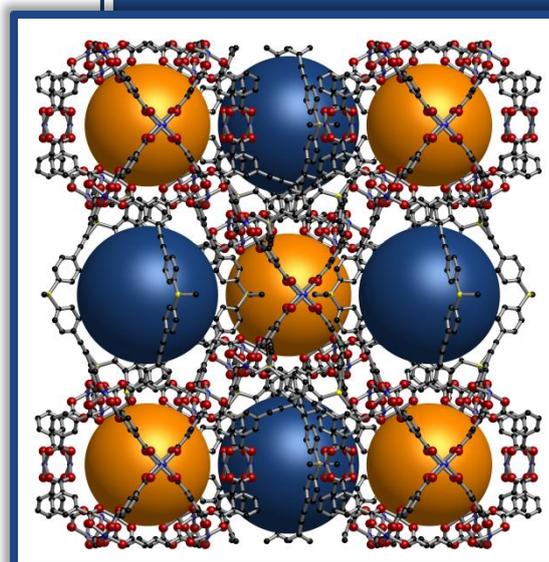


Daniela Frahm

Synthese und Charakterisierung nanoporöser organisch-anorganischer Hybridmaterialien für den Einsatz in der Gasspeicherung



DISSERTATION

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

angefertigt im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

September 2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2009 bis September 2013 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba

2. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Heck

Tag der Disputation: 27. September 2013

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Hiermit erkläre ich, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen wurden. Die vorliegende Dissertationsschrift habe ich an keiner anderen Stelle in gleicher oder ähnlicher Form zur Promotion vorgelegt.

Hamburg, den 02.09.2013

Daniela Frahm

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir eigenständig verfasst wurde und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet wurden.

Hamburg, den 02.09.2013

Daniela Frahm

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | <u>EINLEITUNG</u> | 1 |
| 1.1 | ENERGIEPROBLEMATIK | 1 |
| 1.2 | ALTERNATIVE ENERGIETRÄGER | 3 |
| 1.2.1 | WASSERSTOFF | 4 |
| 1.2.2 | METHAN | 5 |
| 1.3 | GASSPEICHERUNG | 7 |
| 1.4 | PORÖSE MATERIALIEN | 10 |
| 1.4.1 | METALL-ORGANISCHE GERÜSTVERBINDUNGEN | 11 |
| 1.4.1.1 | Retikuläre Chemie und Tiling | 13 |
| 1.4.1.2 | Aktivierungsstrategien | 21 |
| 1.4.1.3 | Postsynthetische Modifizierung | 23 |
| 1.4.1.4 | Fluoreszenz in MOFs | 24 |
| 1.4.2 | ANWENDUNGSGEBIETE VON MOFs | 28 |
| 1.4.2.1 | Gasspeicherung | 28 |
| 1.4.2.1.1 | Großkanonische Monte-Carlo-Simulation | 31 |
| 1.4.2.1.2 | Strategien zur Erhöhung der Speicherdichten | 33 |
| 1.4.2.1.3 | Aktuell führende Referenzmaterialien | 36 |
| 1.4.2.2 | Gasseparation | 43 |
| 2 | <u>MOTIVATION</u> | 47 |
| 3 | <u>ANALYTISCHE METHODEN</u> | 50 |
| 3.1 | KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE | 50 |
| 3.2 | INFRAROT- UND RAMAN-SPEKTROSKOPIE | 52 |
| 3.3 | MASSENSPEKTROMETRIE | 53 |
| 3.4 | RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE | 53 |
| 3.5 | THERMISCHE ANALYSE | 54 |
| 3.6 | GASADSORPTION | 56 |
| 3.6.1 | STICKSTOFF- UND ARGON-PHYSISORPTION | 61 |
| 3.6.2 | WASSERSTOFF-PHYSISORPTION | 62 |
| 3.6.3 | KOHLENSTOFFDIOXID- UND METHAN-PHYSISORPTION | 63 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.7 | FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE | 64 |
| 4 | ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 68 |
| 4.1 | UHM-6 | 69 |
| 4.1.1 | SYNTHESE DES LINKERS 4',4''-(DIMETHYLSILANDIYL)DIBIPHENYL-3,5-DICARBON- SÄURE (1) | 70 |
| 4.1.2 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-6 | 71 |
| 4.1.2.1 | Röntgenpulverdiffraktometrie und Strukturmodellierung | 71 |
| 4.1.2.2 | Strukturbeschreibung | 73 |
| 4.1.2.3 | Topologie-Analyse | 76 |
| 4.1.2.4 | Festkörper-NMR | 78 |
| 4.1.2.5 | Thermogravimetrische Analyse sowie Aktivierung der Struktur | 79 |
| 4.1.2.6 | Gassorptionsstudien | 81 |
| 4.1.3 | SIMULATIONEN ZU GASTRENNUNGSEIGENSCHAFTEN | 88 |
| 4.1.4 | SIMULATIONEN ZU HOCHDRUCK-SPEICHEREIGENSCHAFTEN | 90 |
| 4.2 | UHM-7 UND UHM-12 | 92 |
| 4.2.1 | SYNTHESE DES LINKERS 5,5'-[4,4'-(DIMETHYLSILANDIYL)BIS(1,4-PHENYL)BIS- (ETHIN-1,2-DIYL)]DIISOPHTHALSÄURE (2) | 92 |
| 4.2.2 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-7 | 94 |
| 4.2.2.1 | Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie | 94 |
| 4.2.2.2 | Strukturbeschreibung | 95 |
| 4.2.2.3 | Topologie-Analyse | 100 |
| 4.2.2.4 | Festkörper-NMR | 101 |
| 4.2.2.5 | Thermogravimetrische Analyse sowie Aktivierung der Struktur | 102 |
| 4.2.2.6 | Gassorptionsstudien | 104 |
| 4.2.3 | SIMULATIONEN ZU HOCHDRUCK-SPEICHEREIGENSCHAFTEN | 109 |
| 4.2.4 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-12 | 113 |
| 4.2.4.1 | Röntgenpulverdiffraktometrie | 114 |
| 4.2.4.2 | Festkörper-NMR | 115 |
| 4.2.4.3 | Thermogravimetrische Analyse sowie Aktivierung der Struktur | 117 |
| 4.2.4.4 | Gassorptionsstudien | 119 |
| 4.3 | STRUKTURVERGLEICH DER MOFs UHM-3, UHM-6 UND UHM-7 | 123 |
| 4.4 | VERGLEICH DER GAS-SPEICHEREIGENSCHAFTEN VON UHM-3, UHM-6, UHM-7 UND UHM-12 | 131 |
| 4.5 | UHM-8 UND UHM-9 | 137 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.5.1 | SYNTHESE DES LINKERS 5,5'-(1,4-PHENYLENDI-2,1-ETHINYL)BIS(BENZOL-1,3-DICARBONSÄURE) (3) | 137 |
| 4.5.2 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-8 | 139 |
| 4.5.2.1 | Röntgenpulverdiffraktometrie und Strukturmodellierung | 139 |
| 4.5.2.2 | Strukturbeschreibung | 140 |
| 4.5.2.3 | Topologie-Analyse | 142 |
| 4.5.2.4 | Thermogravimetrische Analyse | 144 |
| 4.5.2.5 | Versuche zur Aktivierung | 145 |
| 4.5.2.6 | Simulationen zu Hochdruck-Speichereigenschaften | 148 |
| 4.5.3 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-8-BR | 149 |
| 4.5.3.1 | Röntgenpulverdiffraktometrie und Ramanspektroskopie | 150 |
| 4.5.3.2 | NMR-Spektroskopie des Linkers | 152 |
| 4.5.4 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-9 | 156 |
| 4.5.4.1 | Röntgenpulverdiffraktometrie und Strukturmodellierung | 156 |
| 4.5.4.2 | Strukturbeschreibung | 157 |
| 4.5.4.3 | Topologie-Analyse | 160 |
| 4.5.4.4 | Thermogravimetrische Analyse | 162 |
| 4.5.4.5 | Versuche zur Aktivierung | 163 |
| 4.5.4.6 | Simulationen zu Hochdruck-Speichereigenschaften | 166 |
| 4.6 | VERGLEICH VON UHM-8 UND UHM-9: LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGE POLYMORPHIE | 167 |
| 4.7 | FLUORESZENZEIGENSCHAFTEN VON UHM-8 UND UHM-9 | 171 |
| 4.7.1 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON UHM-9- <i>STAINS ALL</i> | 174 |
| 4.7.1.1 | Der Farbstoff <i>Stains All</i> | 174 |
| 4.7.1.2 | Synthese von UHM-9- <i>Stains All</i> | 178 |
| 4.7.1.3 | Röntgenpulverdiffraktometrie von UHM-9- <i>Stains All</i> | 178 |
| 4.7.1.4 | Fluoreszenzeigenschaften von UHM-9- <i>Stains All</i> | 180 |
| 5 | EXPERIMENTELLER TEIL | 186 |
| 5.1 | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER LINKERMOLEKÜLE | 186 |
| 5.1.1 | SYNTHESE VON 4',4''-(DIMETHYLSILANDIYL)DIBIPHENYL-3,5-DICARBON-SÄURE (1) | 186 |
| 5.1.1.1 | Synthese von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan | 186 |
| 5.1.1.2 | Synthese von Bis(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)dimethylsilan | 191 |
| 5.1.1.3 | Synthese von 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbon-säure | 193 |
| 5.1.2 | SYNTHESE VON 5,5'-[4,4''-(DIMETHYLSILANDIYL)BIS(1,4-PHENYL)BIS-(ETHIN-1,2-DI-YL)]DIISOPHTHALSÄURE (2) | 198 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.1.2.1 | Synthese von Dimethyl-5-iodisophtalat _____ | 198 |
| 5.1.2.2 | Synthese von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan _____ | 201 |
| 5.1.2.3 | Synthese von Bis(4-ethinylphenyl)dimethylsilan _____ | 202 |
| 5.1.2.4 | Synthese von Tetramethyl-5,5'-[4,4'-(dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis-(ethin-1,2-diyl)]diisophtalat _____ | 205 |
| 5.1.2.5 | Synthese von 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]-diisophtalsäure _____ | 209 |
| 5.1.3 | SYNTHESE VON 5,5'-(1,4-PHENYLENDI-2,1-ETHINYL)-BIS(1,3-BENZOLDI-CARBON-SÄURE) (3) _____ | 213 |
| 5.1.3.1 | Synthese von Dimethyl-5-iodisophtalate _____ | 213 |
| 5.1.3.2 | Synthese von Dimethyl(5-ethinyl)isophtalat _____ | 214 |
| 5.1.3.3 | Synthese von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(dimethyl benzol-1,3-dicarboxylat) _____ | 218 |
| 5.1.3.4 | Synthese von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure)_ | 221 |
| 5.2 | SYNTHESE DER METALL-ORGANISCHEN GERÜSTVERBINDUNGEN _____ | 224 |
| 5.2.1 | SYNTHESE VON UHM-6 _____ | 225 |
| 5.2.2 | SYNTHESE VON UHM-7 UND UHM-12 _____ | 227 |
| 5.2.3 | SYNTHESE VON UHM-8 UND UHM-9 _____ | 231 |
| 5.2.4 | SYNTHESE VON UHM-8-BR _____ | 233 |
| 5.2.5 | SYNTHESE VON UHM-9- <i>STAINS ALL</i> _____ | 234 |
| 5.2.5.1 | UHM-9- <i>Stains All</i> (0.005 M) _____ | 235 |
| 6 | <u>ZUSAMMENFASSUNG</u> _____ | 236 |
| 7 | <u>SUMMARY</u> _____ | 240 |
| 8 | <u>AUSBLICK</u> _____ | 244 |
| 9 | <u>ANHANG</u> _____ | 245 |
| | ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS _____ | 245 |
| | RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME _____ | 248 |
| | FLUORESZENZSPEKTREN _____ | 252 |
| | CHEMIKALIENVERZEICHNIS _____ | 253 |
| | PUBLIKATIONSLISTE _____ | 263 |
| | TAGUNGEN, SEMINARE UND WORKSHOPS _____ | 264 |

| | |
|--------------------|------------|
| INHALTSVERZEICHNIS | V |
| LEBENS LAUF | 266 |
| DANKSAGUNG | 267 |

1 EINLEITUNG

1.1 Energieproblematik

Erderwärmung, Klimakatastrophe, *Peak Oil* – die Präsenz des Themas Klimawandel in der heutigen Zeit ist unübersehbar und wird uns nahezu täglich durch die Medien vor Augen gehalten. Nach Einschätzung vieler Wissenschaftler ist dieser Prozess wahrscheinlich zu einem erheblichen Teil auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen. Jahrzehntlanges Verbrennen von fossilen Brennstoffen verursachte die Freisetzung von Treibhausgasen in die Erdatmosphäre und setzte somit den Grundstein für die globale Erderwärmung, die verheerende Folgen für die Menschheit haben könnte. Das meistemittierte Treibhausgas ist mit Abstand Kohlenstoffdioxid, dessen Anteil in der Atmosphäre seit Beginn der Industrialisierung in der Mitte des 19. Jahrhunderts bis zum Jahr 2011 bereits von 280 ppm auf 390 ppm gestiegen ist (siehe Abbildung 1, rechts).

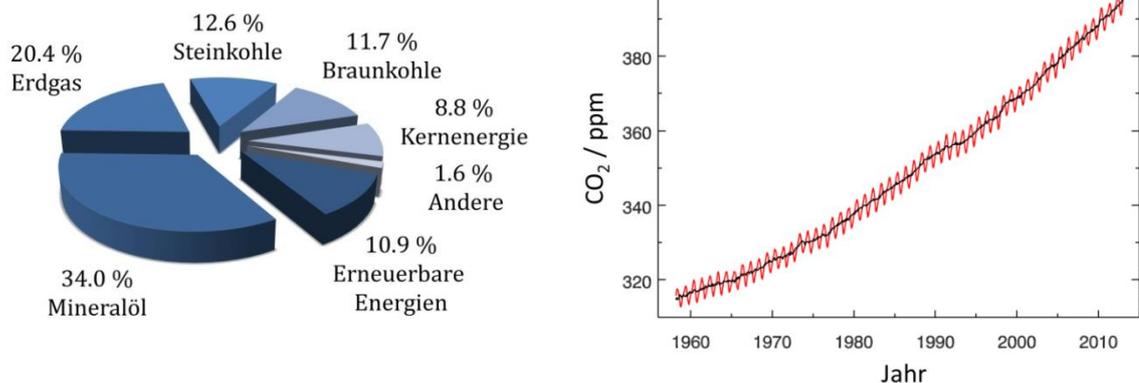


Abbildung 1: Primärenergieverbrauch 2011 in Deutschland (links)^[1] sowie Kohlenstoffdioxidgehalt in der Erdatmosphäre in den Jahren 1958 bis 2012 (rechts, gemessen in Mauna Loa, Hawaii).^[2]

Zudem hat sich die mittlere Wachstumsrate in den letzten Jahren noch verstärkt: Während die Zunahme der CO₂-Konzentration in dem Zeitraum von 1960 bis 2005

^[1] Eigene Darstellung nach Daten des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie: www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energietraeger/oel,did=159666.html (23.04.2013)

^[2] NOAA Earth System Research Laboratory: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/

noch 1.4 ppm pro Jahr betrug, erreichte sie in der letzten Dekade (2001 bis 2010) einen Wert von 2.0 ppm pro Jahr.^[3] Um dieser Entwicklung entgegenzuwirken, wird ein grundlegender Umbau der Energieversorgungssysteme unabwendbar sein.

Abgesehen von der klimatischen Relevanz wird ein Umstellen auf eine nachhaltige Energieversorgung insbesondere durch die Endlichkeit der fossilen Energierohstoffe wie beispielsweise Erdöl, Erdgas, Braun- und Steinkohle, auf die unsere derzeitige Energieversorgung hauptsächlich gestützt ist (siehe Abbildung 1, links), erzwungen werden. Genaue Prognosen über die Reichweite der fossilen Brennstoffe sind schwierig; Schätzungen zu Folge werden die Reserven aber noch etwa 200 Jahre reichen, wobei von einem gleichbleibenden Energiebedarf des Menschen ausgegangen wurde. Dem aktuellen Trend folgend wird der Energiebedarf in der Zukunft allerdings weiter ansteigen. Auf der anderen Seite gibt es aber auch noch eine große Menge an vermuteten bzw. schon nachgewiesenen aber aus technischen Gründen noch nicht erschließbaren fossilen Energierohstoffen (Energieressourcen), welche die Deckung des Energiebedarfs für weitere Jahre sichern könnten. Von daher ist das Ende der fossilen Brennstoffe zeitlich nicht exakt bestimmbar, vermeidbar wird es allerdings nicht sein.^[4]

Der Klimaschutz in Verbindung mit der Implementierung einer neuen Basis der Energieversorgung ist somit zweifellos eine der größten umweltpolitischen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts und leitet unter dem Begriff der ‚Energiewende‘ das Zeitalter der alternativen Energien ein. Dieser Prozess beinhaltet neben der Erschließung neuer Energiequellen auch die Anpassung der bestehenden Energieinfrastruktur an neue Energieträger und die Umstellung des Mobilitätssystems. Das Potential an erneuerbaren Energien ist in Deutschland so groß, dass sogar nach Ansicht mehrerer Studien eine Vollversorgung in nicht allzu weiter Ferne sowohl technisch als auch finanziell möglich sein wird.^[5,6] Bislang ist die

^[3] Umweltbundesamt: www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2844 (23.04.2013)

^[4] Bundesamt für Energie: www.bfe.admin.ch/themen/00486 (23.04.2013)

^[5] Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme: *100% Erneuerbare Energien für Strom und Wärme in Deutschland*, im Rahmen von Eigenforschung erstellte Studie, www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdf-dateien/studien-und-konzeptpapiere/studie-100-erneuerbare-energien-in-deutschland.pdf (25.04.2013)

^[6] Stellungnahme des Sachverständigenrats für Umweltfragen: *100% erneuerbare Stromversorgung bis 2050: klimaverträglich, sicher, bezahlbar*, www.umweltrat.de/cae/servlet/contentblob/1001596/publicationFile/63817/2010_05_Stellung_15_erneuerbareStromversorg.pdf (25.04.2013)

Nutzung regenerativer Energien aber noch problembehaftet und demzufolge längst nicht ausgeschöpft. Die meisten erneuerbaren Energiequellen wie beispielsweise Wind- und Sonnenenergie sind im Prinzip reichlich vorhanden, für den Verbraucher aber leider nicht an allen Orten stetig erreichbar bzw. nutzbar. Die Speicherung und der Transport der Primärenergie muss daher gewährleistet werden, um die zeitliche Diskrepanz zwischen Angebot und Nachfrage zu reduzieren.

Eine wirtschaftlich große und ständig wachsende Bedeutung fällt dem Transportsektor zu, der zum Großteil durch den motorisierten Individualverkehr vertreten wird und einen Anteil von etwa 30 % am Endenergieverbrauch und 20 % an den CO₂-Emissionen in Deutschland ausmacht.^[7] Wenn eine Energiewende gelingen soll, ist die Umstellung im Verkehrssektor auf alternative bzw. umweltschonendere Antriebsmöglichkeiten in Verbindung mit einem transportablen Energiespeicher ein bedeutendes Forschungsgebiet. Der zurzeit dominierende und zu substituierende Energieträger im Verkehrssektor ist Erdöl; große Hoffnungsträger als Alternativen sind in diesem Zusammenhang die Energiespeicher Wasserstoff und Methan, wobei Methan zu einer starken Senkung des CO₂-Ausschusses beitragen würde, wohingegen Wasserstoff komplett CO₂-frei verbrennt.^[8,9,10]

1.2 Alternative Energieträger

Wasserstoff und Methan gehören zu den Energieträgern, die ihre Energie in Form der chemischen Bindung tragen. Beide Gase weisen bei der Verwendung als Energiespeicher allerdings nicht nur Vor- sondern auch Nachteile auf. Im folgenden Abschnitt werden diese beiden Gase und ihre Eigenschaften vorgestellt.

^[7] *Energie in Deutschland – Trends und Hintergründe zur Energieversorgung*, Herausgeber: Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), August 2010.

^[8] Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellenverband e.V., *Wasserstoff – Der neue Energieträger*, Hydrogeit Verlag, Oberkrämer, **2009**.

^[9] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem* **2011**, 4, 21-36.

^[10] Erdgas und Biomethan im künftigen Kraftstoffmix. Handlungsbedarf und Lösungen für eine beschleunigte Etablierung im Verkehr. Herausgeber: Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), Berlin, **2011**.

1.2.1 Wasserstoff

Obwohl Wasserstoff das bei weitem häufigste Element im Universum ist, kommt er in der Natur nur in gebundener Form vor (z.B. in Wasser) und muss daher erst unter Energieaufwand in seine elementare Form überführt werden, in der er dann mit seiner chemisch gespeicherten Energie zum Energieträger wird. Somit gehört er zu den sekundären Energieträgern. Die Darstellung ist allerdings auf unterschiedlichste Weise – im Sinne einer CO₂-neutralen Politik insbesondere unter Verwendung regenerativer Energien – denkbar. Wasserstoff weist außerdem viele Eigenschaften auf, die ihn als alternativen Energieträger qualifizieren: Neben seiner ungiftigen Erscheinungsform verbrennt er emissionsfrei und somit umweltschonend zu Wasser. Außerdem hat er eine hohe massenbezogene Energiedichte (120 MJ kg⁻¹); gegenüber Benzin liegt sogar die dreifache gravimetrische Energiedichte vor. Zudem ist er aufgrund neuartiger Brennstoffzellentechniken jederzeit direkt verstrombar, wobei eine Brennstoffzelle dabei sogar doppelt so effizient arbeitet wie ein Verbrennungsmotor. Aus diesen Gründen würden für einen Personenwagen bereits 4 kg Wasserstoff ausreichen, um vergleichbare Reichweiten wie mit 24 kg Benzin zu erzielen.^[11] Es gibt aber auch Nachteile und Probleme, die insbesondere bei der Speicherung des Wasserstoffs auftreten. Der Siedepunkt von Wasserstoff bei 1 bar ist bereits bei 20 K erreicht (siehe Phasendiagramm, Abbildung 2)^[12], woraus bei Temperaturen höher als 20 K eine relativ geringe Dichte resultiert. Für 4 kg Wasserstoff ergibt sich unter Standardbedingungen (273 K und 1 bar) aufgrund einer Dichte von nur 0.0899 kg m⁻³^[13] bereits ein inakzeptables Volumen von etwa 45 m³. In der Konkurrenz zum Benzin- und Dieseltank reicht die volumetrische Speicherdichte unter Standardbedingungen bei weitem nicht aus. Des Weiteren sind mit dem Einsatz von Wasserstoff als Alternative zu Benzin in Fahrzeugen zum einen der Aufbau einer komplett neuen Infrastruktur und zum anderen der Einbau von Brennstoffzellen in die Autos verbunden, ohne die die Nutzung von Wasserstoff nicht so effizient möglich wäre.

^[11] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353-358.

^[12] W. B. Leung, N. H. March, H. Motz, *Phys. Lett. A* **1976**, 56, 425-426.

^[13] Eintrag zu Wasserstoff in der GESTIS Stoffdatenbank (06.05.2013): <http://gestis.itrust.de/>

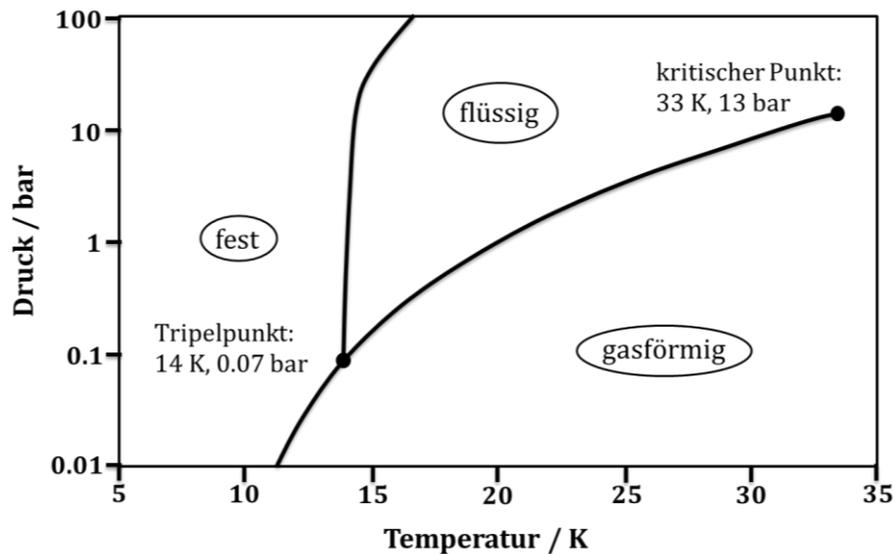


Abbildung 2: Phasendiagramm von Wasserstoff.^[14]

1.2.2 Methan

Methan ist die einfachste Kohlenwasserstoffverbindung. Es ist ebenso wie Wasserstoff sehr häufig vorhanden, da es u. a. als Hauptbestandteil von Erdgas auftritt. Zudem gewährleisten viele zum Teil noch unerschlossene Ressourcen und Reserven eine Versorgung für viele weitere Jahre. Im Gegensatz zu Wasserstoff ist Methan ein primärer Energieträger, eine Umwandlung in eine nutzbare Form unter Energieaufwand ist also in diesem Falle nicht nötig. Genutzt wird Methan derzeit hauptsächlich als Heizgas zur Wärmeerzeugung, der Einsatz als Kraftstoff gewinnt allerdings mehr und mehr an Bedeutung, denn gegenüber Benzin weist auch Methan einige Vorteile auf. Durch das geringe Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis von 1:4 verursacht Methan unter allen fossilen Brennstoffen die geringsten CO₂-Emissionen und hat mit 55 MJ kg⁻¹ zudem eine etwas höhere gravimetrische Speicherdichte als Benzin. Im direkten Vergleich mit Wasserstoff fallen zunächst Nachteile wie eine geringere Energiedichte und die Emission von Kohlenstoffdioxid auf. Doch es gibt einen großen Vorteil, der den Einsatz von Methan als Brennstoff gegenüber Wasserstoff sehr attraktiv macht: Sowohl durch die Verwendung des in Fahrzeugen bereits vorhandenen Verbrennungsmotors als auch durch die bestehende Infrastruktur an Erdgasleitungen lässt sich die Verteilung an die Tankstellen und den

^[14] Eigene Darstellung, reproduziert aus Literatur 12 sowie *Biennial Report on Hydrogen Safety* (Version 1.2), Kapitel I: *Hydrogen Fundamentals*, <http://www.hysafe.org/brhs> (06.05.2013)

Einsatz im Fahrzeug deutlich einfacher gestalten als es mit Wasserstoff der Fall wäre. Somit könnte die Verwendung von Methan als Kraftstoff eine Art Übergangslösung auf dem Weg zur emissionsfreien Fortbewegung im Verkehrssektor darstellen. Doch bezüglich der Speicherung gibt es auch bei Methan Probleme, da auch Methan aufgrund eines geringen Siedepunkts (112 K bei 1 bar, siehe Phasendiagramm in Abbildung 3)^[15] bei Umgebungsbedingungen eine sehr geringe Dichte aufweist. Die volumetrische Speicherdichte unter Standardbedingungen liegt ebenso wie bei Wasserstoff weit unter der von Benzin- und Diesel-Kraftstoffen.

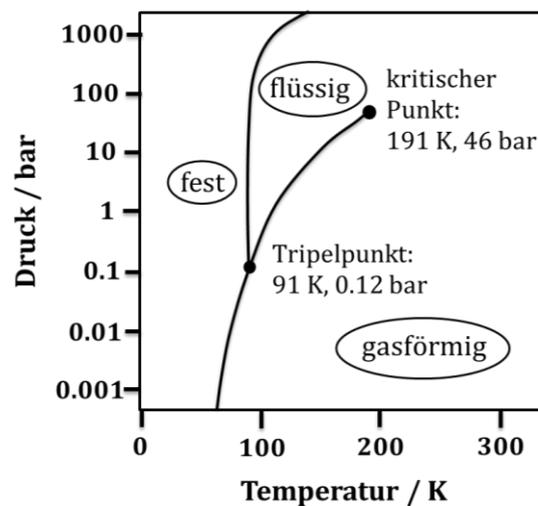


Abbildung 3: Phasendiagramm von Methan.^[16]

Wasserstoff und Methan weisen demnach also hohes Potential als alternative Energiespeicher für den mobilen Sektor auf, sind aber aufgrund ihrer sehr geringen Dichte unter Standardbedingungen zum Transport eher ungeeignet. Die Notwendigkeit einer effizienten und nachhaltigen Speichermethode ist daher nicht zu übersehen. Diese sollte neben dem Erzielen vergleichbarer Reichweiten pro Tankfüllung wie aktuelle Brennstoffe (ca. 400 km) auch schnelles und vor allen Dingen sicheres Auftanken gewährleisten. Auch muss die Speicherung reversibel sein, wobei die Befüllung des Tanks mit dem Gas nicht mit zu großer Wärmeentwicklung

^[15] Eintrag zu Methan in der GESTIS Stoffdatenbank; <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb> (06.05.2013)

^[16] Eigene Darstellung, erstellt aus den Daten zu Methan des NIST (National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry> (08.05.2013)) sowie den Daten der ‚Gas Encyclopedia‘ der Firma AirLiquide (<http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=41>) und WolframAlpha (<http://www.wolframalpha.com/input/?i=methane+phase+diagram> (08.05.2013))

verbunden sein darf, um ein zusätzliches Kühlsystem zu vermeiden. Außerdem sollten die Kosten für das Speichersystem erschwinglich sein.

Die Suche nach einem geeigneten Speichersystem für diese Gase als Energieträger hat sich diesen Gründen zur Folge zu einer großen Herausforderung entwickelt.

1.3 Gasspeicherung

Zur Speicherung von Gasen kommen sowohl physikalische als auch chemische Techniken in Betracht, die in konventionelle Speichertechniken (Kryo- und Druckspeicherung) und Festkörperabsorber (Volumen- und Oberflächen-speicherung) unterteilt werden können (Abbildung 4).^[17,18,19]

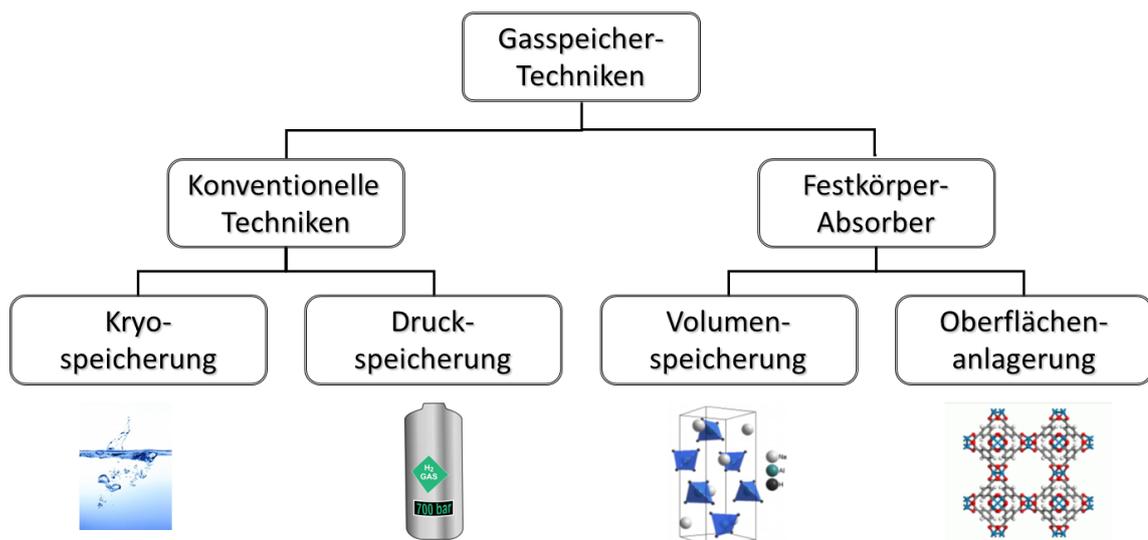


Abbildung 4: Übersicht der verschiedenen Gasspeichertechniken, linker Zweig: Konventionelle Speichertechniken (Kryo- und Druckspeicherung), rechter Zweig: Festkörperabsorber (Volumen- und Oberflächen-speicherung).

Zu den konventionellen Speichertechniken zählen die Speicherung als (1) komprimiertes Gas unter hohen Drücken (bis zu 700 bar), und (2) bei tiefen Temperaturen als verflüssigtes Gas. Beide Techniken sind schon sehr weit entwickelt und bereits seit mehreren Jahren im Bereich der mobilen Antriebstechniken mit

^[17] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6608-6630.

^[18] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748-4758.

^[19] F. Schüth, *Nachrichten aus der Chemie* **2006**, *54*, 24-28.

Wasserstoff und Methan in der Anwendung: Ein ausgereiftes Kryotank-System zur Speicherung von flüssigem Wasserstoff wurde beispielsweise von der Firma Linde entwickelt und in dem im Jahr 2001 vorgestellten BMW 745h integriert, der es allerdings nicht in die Serienproduktion geschafft hat. Das seit 2001 in Demonstrationsprojekten eingesetzte Modell HydroGen 3 von GM wurde ebenfalls mit einem Kryospeichertank hergestellt. Insgesamt weitaus mehr verbreitet als die Kryo-Speichertechnik ist allerdings die Druckspeichertechnik. So sind neben dem HydroGen 4 (Nachfolgemodell des HydroGen 3) auch von weiteren Herstellern wie Toyota oder Daimler bereits viele brennstoffzellenbasierte Prototypen bekannt, in denen Wasserstoff-Druckspeichertanks von 250 bis 700 bar mitgeführt werden.^[20] Während in dem FCHV (= *Fuel Cell Hybrid Vehicle*) von Toyota und dem F-Cell der Mercedes-Benz A-Klasse noch 350 bar-Speichertanks verwendet wurden, haben sich in den neueren Modellen FCHV-adv und dem F-Cell auf Basis der B-Klasse bereits 700 bar-Tanks (mit Reichweiten von knapp 400 km) bewährt. Weitere Modelle und Serienherstellungen sind in diesem Bereich für die kommenden Jahre angekündigt. Im Bereich der Methanspeicherung sind ebenfalls bereits seit mehreren Jahren Hochdruck-Speichertanks in Gebrauch. Die sogenannten CNG-Fahrzeuge (CNG = *compressed natural gas*) oder auch NGVs (NGV = *natural gas vehicle*) sind in Deutschland schon seit Mitte der 90er Jahre serienmäßig zu erhalten und weltweit deutlich stärker vertreten als wasserstoffbetriebene Fahrzeuge. Anfang 2009 existierten weltweit 9.5 Millionen CNG-Fahrzeuge, was einem Anteil von 1 % des Gesamtfahrzeugbestands entspricht. Die Verteilung dieser Autos ist allerdings sehr uneinheitlich: Während in Ländern wie Bangladesch, Pakistan oder Argentinien der Anteil bereits bei etwa 20 % liegt, werden in Deutschland nur etwa 0.1 % aller Fahrzeuge mit Methan betrieben.^[21]

Trotz erster Erfolge in der Anwendung bringen sowohl die Druck- als auch die Kryospeicherung auch bedeutende Nachteile mit sich: Neben der Schwierigkeit der sehr hohen Materialanforderungen, die ein Tank aufgrund von sicherheitstechnischen Aspekten erfüllen muss, ist eine Druckspeicherung von Nachteil, da eine Verdichtung des Gases mit einem großen Energieverlust verbunden ist; beispielsweise würde eine Verdichtung von Wasserstoff auf bis zu 700 bar bereits

^[20] U. Eberle, R. von Helmolt, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 689-699.

^[21] H. Engerer, M. Horn, *Energy Policy* **2010**, *38*, 1017-1029.

15 % des spezifischen Energieinhalts verbrauchen. Die Volumenverminderung durch Verflüssigung des Gases bei der Kryospeicherung bedeutet sogar einen noch größeren Energieaufwand, da sehr tiefe Temperaturen von unter 20 K bei Wasserstoff bzw. unter 112 K bei Methan (siehe Phasendiagramme Abbildung 2 und 3) benötigt werden. Hier können bei Wasserstoff bereits bis zu 30 % des spezifischen Energieinhaltes verloren gehen. Außerdem werden auch bei dieser Methode hohe Anforderungen an den Tank gestellt, da er auf lange Zeit den tiefen Temperaturen standhalten muss. Trotz Isolierung lässt sich aufgrund eines Temperaturgradienten zwischen Tank und Umgebung das Verdampfen (und folglich aus Sicherheitsgründen auch das Ablassen) eines geringen Anteils des Gases nicht verhindern. Obwohl durch Verflüssigung eines Gases theoretisch deutlich höhere Dichten als durch Komprimierung – bei Wasserstoff stehen sich beispielsweise Speicherdichten von 37 g L^{-1} bei 700 bar und 71 g L^{-1} bei Verflüssigung gegenüber – und somit auch höhere Reichweiten erreicht werden können, ist die Druckspeicherung aufgrund einer niedrigeren Leckrate und höheren Energieeffizienz für die Anwendung attraktiver.^[22]

Für die Gasspeicherung in Festkörper-Absorbern gibt es zwei Möglichkeiten: (1) Speicherung im Volumen und (2) Speicherung an der Oberfläche.

Die Speicherung im Volumen betrifft in erster Linie Wasserstoff. Hier werden beispielsweise feste Metallhydride und komplexe Hydride hinsichtlich ihrer Speicherkapazität untersucht. Bei den Metallhydriden dissoziiert der molekulare Wasserstoff nach der Adsorption an einer Metalloberfläche in Atome und bildet im Metall oder in der intermetallischen Phase eine hydridische feste Lösung im Metallgitter. Auf diese Weise kann zum Beispiel bei Mg_2NiH_4 eine volumetrische Dichte von 150 g L^{-1} erreicht werden. Zu den Vorteilen zählen die gute Reversibilität und die Möglichkeit der Kreislaufführung bei Drücken zwischen 1 und 10 bar. Den sehr hohen volumetrischen Dichten stehen leider nur sehr geringe gravimetrische Speicherdichten (< 3 Gew.-%) gegenüber. Außerdem sind aufgrund der hohen Enthalpien bei der Bildung auch sehr hohe Temperaturen zur Desorption notwendig, was erhebliche Anforderungen an das Wärmemanagement des Tanks stellen würde. Zudem sind die Materialien sehr anfällig für Verunreinigungen und sehr teuer. Zu den komplexen Hydriden zählt beispielsweise NaAlH_4 , welches in der Lage ist, in zwei

^[22] R. von Helmolt, U. Eberle, *Journal of Power Sources* **2007**, 165, 833-843.

Stufen reversibel insgesamt 5.5 Gew.-% Wasserstoff freizusetzen.^[23] NaAlH₄ wurde von dem *U.S. Department of Energy* (DOE)^[24] bezüglich der Wasserstoffspeicherung als vielversprechend eingestuft.

Im Bereich der Speicherung an der Oberfläche liefert die Gasspeicherung in hochporösen Materialien sowohl für Wasserstoff als auch für Methan ein sehr umfangreiches und vielversprechendes Gebiet.^[25,26] Diese Speichertechnik basiert auf der Physisorption der Gasmoleküle an der Oberfläche der Poren im Material und hat den großen Vorteil, dass die molekulare Identität des Gases beibehalten wird. So können erhebliche Mengen an Brennstoff in einem kleinen Volumen eingeschlossen werden und hohe volumetrische Speicherdichten erzielt werden. Außerdem können die hohen Drücke der Druckspeicherung umgangen werden, was zu mehr Sicherheit führt.

1.4 Poröse Materialien

Das Gebiet der porösen Materialien wird derzeit intensiv erforscht. Gemäß der Definition der IUPAC wird zwischen mikroporösen Materialien mit einem Porendurchmesser kleiner als 2 nm, mesoporösen Materialien mit Poren zwischen 2 und 50 nm und makroporösen Materialien, die einen Porendurchmesser größer als 50 nm aufweisen, unterschieden.^[27,28] Die porösen Materialien können als amorphe oder kristalline Phasen vorliegen. Bis in die 90er Jahre hinein kannte man, neben speziellen porösen Kohlenstoffmaterialien, nur solche porösen Phasen, die rein anorganischer Natur waren. Die größten Klassen bildeten hierbei die Zeolithe, die Aluminiumphosphate und die Aktivkohlen.^[29,30] Ein jüngeres Teilgebiet der porösen Materialien, das erst Ende der 90er Jahre aufkam, wird durch die Hybridmaterialien abgedeckt, die aus organischen und anorganischen Bausteinen zusammengesetzt

^[23] F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff, *Chem. Commun.* **2004**, 2249-2258.

^[24] Energieministerium der Vereinigten Staaten: <http://energy.gov> (06.05.2013)

^[25] J. Wegrzyn, M. Guverich, *Applied Energy* **1996**, *55*, 71-83.

^[26] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.

^[27] 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.

^[28] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 579-638.

^[29] P. B. Venuto, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 297-411.

^[30] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149-182.

sind. Hierzu zählt auch das immer noch sehr stark anwachsende Gebiet der metallorganischen Gerüstverbindungen.

1.4.1 Metall-organische Gerüstverbindungen

Metall-organische Gerüstverbindungen (engl. *metal-organic frameworks*, MOFs) sind Koordinationspolymere, die hoch geordnete Strukturen mit definierten Porengrößen aufweisen und sich durch hohe permanente Porosität, sehr hohe innere Oberflächen (bis zu 7200 m² g⁻¹) und ein großes freies Porenvolumen auszeichnen.^[31,32,33] In dieser Klasse der kristallinen Feststoffe sind Metallionen oder Metall-Sauerstoff-Cluster (sogenannte Konnektoren) über organische molekulare Brückenliganden (Linker) in perfekter Regelmäßigkeit miteinander verknüpft. Auf diese Weise werden die geometrischen sowie chemischen Eigenschaften der unterschiedlichen Synthesebausteine im Gerüst justiert. Der Aufbau der Strukturen beruht auf chemischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bausteinen. Neben den hauptsächlich wirkenden Koordinationsbindungen können dies auch Wasserstoffbrückenbindungen, π - π - oder Metall-Metall-Wechselwirkungen sein.

Durch geschickten Einsatz der Bausteine ist in einem gewissen Rahmen eine gezielte Steuerung der Produktbildung möglich. Das Design, die Synthese sowie die Analyse eines Zielgerüsts werden als retikuläre (lat.: netzartig, das Netz betreffend) Chemie bezeichnet (siehe auch Kapitel 1.4.1.1).^[34] Charakteristisch für die verschiedenen Konnektoren und Linker sind in erster Linie die Koordinationszahlen und -geometrien. Die Konnektoren sind häufig Übergangsmetallionen mit Koordinationszahlen zwischen zwei und sieben, die eine Vielzahl an Geometrien ermöglichen. Die Linker können durch neutrale, anionische oder kationische Moleküle repräsentiert werden, wobei die überwiegende Anzahl an Linkern zur Stoffklasse der Di-, Tri-, Tetra- oder Hexacarbonsäuren gehört. Aufgrund der Vielzahl an organischen und anorganischen Bausteinen und einer nahezu beliebig denkbaren Kombinationsmöglichkeit kann man sogar von einer Quasi-Unendlichkeit an Strukturen sprechen. Die Zugänglichkeit wird aber weniger durch Design als durch

^[31] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962-5964.

^[32] S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388-2430.

^[33] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.

^[34] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.

systematisches Ausprobieren gegeben sein, da die Strukturen nicht allein durch die Geometrie bestimmt sind. Auch thermodynamische und kinetische Aspekte spielen bei der Synthese eine wichtige Rolle. Zu den beiden wohl bekanntesten MOF-Strukturen gehören der von der Gruppe um Yaghi synthetisierte MOF-5^[35] sowie der von der Gruppe um Chui synthetisierte CuBTC^[36], die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

MOF-5 besteht aus Zink-Sauerstoff-Clustern Zn_4O , die oktaedrisch über 1,4-Benzoldicarbonsäure (bdc) verknüpft sind, wobei sich ein großer Zn_4O_{13} -Cluster bildet, bei dem vier ZnO_4 -Cluster über ein gemeinsames Sauerstoffatom miteinander verbunden sind. Es ergibt sich somit ein dreidimensionales Netzwerk, das aus kubisch primitiven Einheiten zusammengesetzt ist, bei dem die Ecken von den anorganischen Einheiten und die Kanten von den organischen Linkern besetzt sind. Der Aufbau ist anhand einer Elementarzelle in Abbildung 5 gezeigt; der Durchmesser der grauen Kugel repräsentiert hierbei den Durchmesser der Pore, der 12.8 Å beträgt. MOF-5 weist eine relativ hohe spezifische Oberfläche von $3800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf.

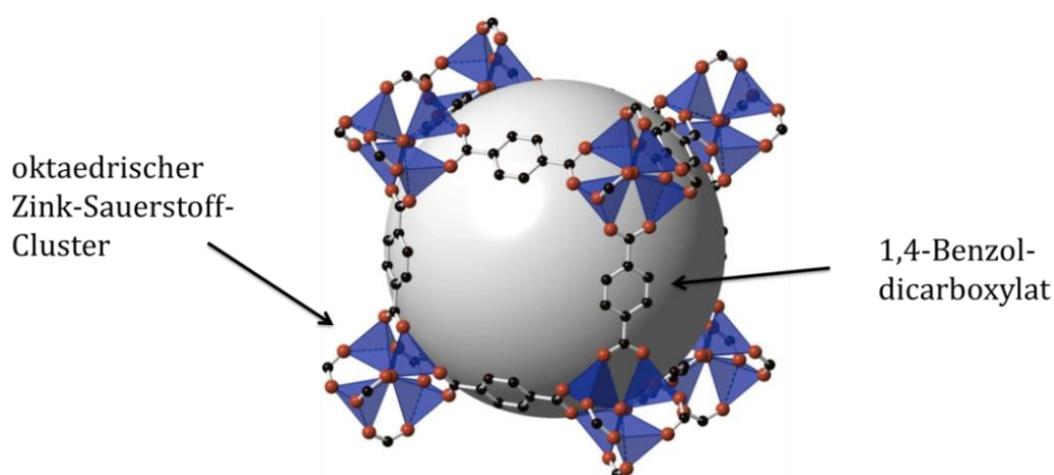


Abbildung 5: Aufbau des kubischen Netzwerks von MOF-5 aus dem Benzoldicarbonsäure-Linker, der über seine deprotonierten Säuregruppen an einen Zink-Sauerstoff-Cluster koordiniert (zu sehen ist eine Elementarzelle). Der Durchmesser der grauen Kugel repräsentiert den Durchmesser der Pore. Schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, blaue Tetraeder: Zn_4O .^[37]

^[35] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.

^[36] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. Guy Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.

^[37] Q. Li, T. Thonhauser, *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 424204.

CuBTC – auch bekannt als HKUST-1 (HKUST = *Hong Kong University of Science and Technology*) – enthält das sehr weit verbreitete Strukturmotiv des *Paddlewheels* $M_2(O_2C)_4$, das durch Koordination von vier Säuregruppen an zwei Metallionen entsteht. Im Gegensatz zum Zink-Sauerstoff-Cluster von MOF-5 besitzt es noch ungesättigte Metallzentren, welche für bestimmte Anwendungen von Vorteil sein können (siehe Kapitel 1.4.2.1.2). Im Falle von CuBTC erfolgt die Bildung der ‚Schaufelräder‘ durch die Verknüpfung von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (btc) und Kupferionen. Das hierbei gebildete ebenfalls kubische Netzwerk (**tbo**-Topologie) unterscheidet sich vom Aufbau allerdings aufgrund der unterschiedlichen Konnektivität von Linker und Metall-Cluster deutlich von dem des MOF-5 (Abbildung 6). Die Struktur weist mit Durchmessern von 8 Å und 12.5 Å zwei unterschiedlich große Poren auf. Die spezifische Oberfläche von 1800 m² g⁻¹ ist im Vergleich zu MOF-5 eher gering.

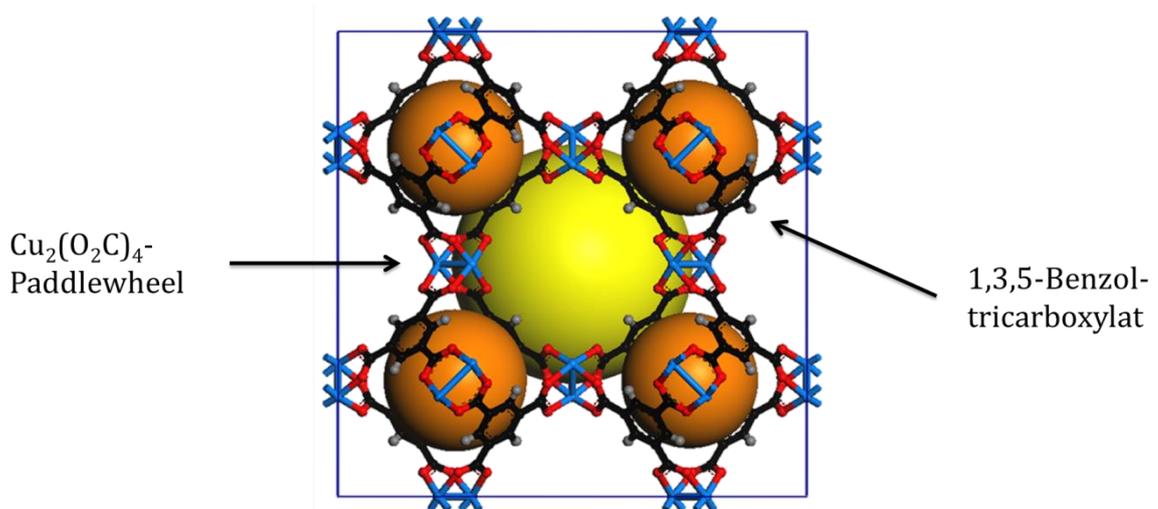


Abbildung 6: Kubische Elementarzelle von CuBTC, aufgebaut aus dem Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv und 1,3,5-Benzoldicarbonsäure. Die gelbe und die orangefarbenen Kugel visualisieren die beiden unterschiedlich großen Poren der Struktur. Rot: Sauerstoff, blau: Kupfer, schwarz: Kohlenstoff, grau: Wasserstoff.

1.4.1.1 Retikuläre Chemie und *Tiling*

Um die Arbeit und den Umgang mit den vielfältigen Strukturen der MOFs zu erleichtern, wurde von Yaghi und O’Keeffe das Konzept der retikulären Chemie

entwickelt.^[34,38] Dieses basiert auf der für anorganische Kristallstrukturen grundlegenden *Node- and Spacer*-Interpretation von A. F. Wells,^[39,40,41] wonach eine anorganische Struktur über die Verknüpfung von Metallionen und Linkern beschrieben wird. Die retikuläre Chemie greift dabei auf die Verwendung von *secondary building units* (SBUs) als Polyeder für die MOF-Konstruktion zurück. Unter einer SBU versteht man einen starren Metallcluster oder Komplex in Form eines Polyeders (Abbildung 7), der an seinen Ausdehnungspunkten mit weiteren Polyedern durch die Linker verknüpft ist. Zwei sehr verbreitete SBU-Struktur motive sind der quadratisch-planare *Paddlewheel*-Cluster $[M_2(O_2CR)_4]$, der sich zum Beispiel aus Cu^{2+} -Ionen bilden lässt (Abbildung 7a), und der oktaedrische $[M_4O(O_2CR)_6]$ -Cluster, der beispielsweise mit Zn^{2+} -Ionen gebildet werden kann (Abbildung 7c).

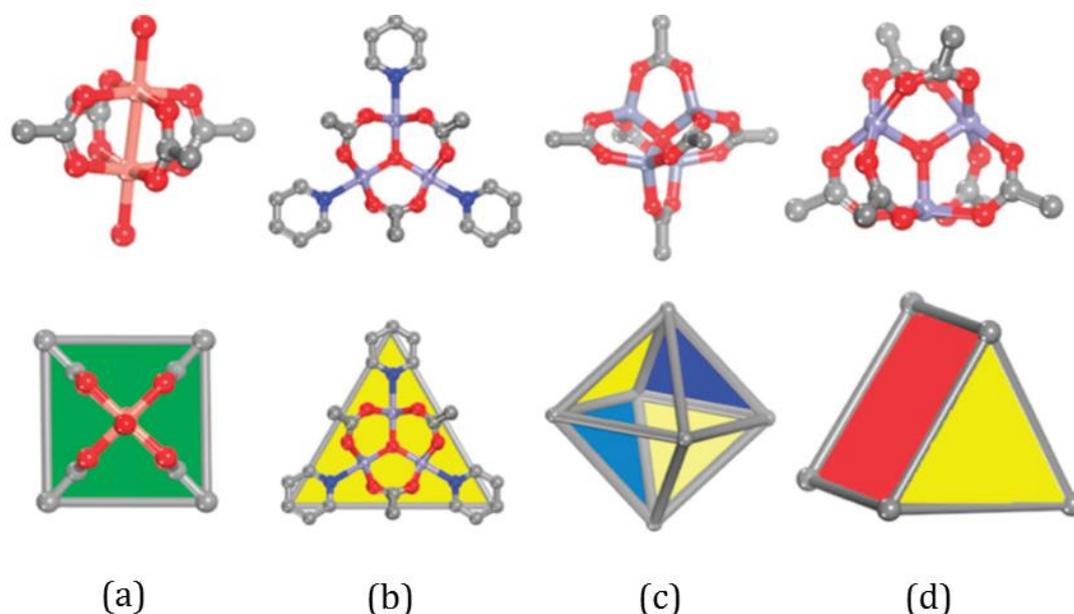


Abbildung 7: Einige Beispiele von *secondary building units* (SBUs): (a) quadratisch-planarer $[M_2(O_2CR)_4]$ -Cluster (lachsfarben: Metall, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff), (b) dreieckiger $[M_3O(O_2CR)_6]$ -Cluster (hellblau: Metall, dunkelblau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff), (c) oktaedrischer $[M_4O(O_2CR)_6]$ -Cluster (hellblau: Zink, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff), (d) trigonal prismatischer $[M_3O(O_2CR)_6]$ -Cluster (hellblau: Metall, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff).^[38]

Aufgrund gewisser Vorzugsorientierungen der Linker in Bezug auf die Erweiterungspunkte des Polyeders, kommt es zur Bildung von Vorzugstopologien;

^[38] J. J. Perry IV, J. A. Perman, M. J. Zaworotka, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400-1417.

^[39] A. F. Wells, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 535-544.

^[40] A. F. Wells, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 545-554.

^[41] A. F. Wells, in *Three dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**.

so sind beispielsweise die drei orthogonalen Achsen des Oktaeders häufig identisch mit der Vorzugsorientierung der Linker, was bei der Verwendung von linearen, ditopen Linkern zur Bildung von kubisch-primitiven Netzwerken führt. Jedoch wird die Topologie durch die Form des Polyeders der SBU keineswegs eindeutig festgelegt, denn diese ergibt sich aus weiteren Strukturparametern, vor allem der Topozität und Struktur (nicht-/linear, nicht-/planar) des Linkers. So ergibt sich bspw. aus der *Paddlewheel*-Einheit und dem planaren, tetratopen Linker Biphenyltetracarbonsäure (bptc) eine **fof**-Topologie (MOF-505),^[42,43] während sich mit dem planaren, tritopen Linker Biphenyltricarbonsäure (btc) eine **tbo**-Topologie ergibt (CuBTC).^[36,43] Es sind allerdings auch Beispiele von Strukturen unterschiedlicher Topologien bekannt, obwohl diese den gleichen Polyeder und auch den gleichen Linker in der Struktur aufweisen. So sind MOF-5^[35] und MIL-53^[44] jeweils aus oktaedrischen SBUs und der linearen Benzoldicarbonsäure aufgebaut, weisen aber komplett unterschiedliche Topologien auf. Die Struktur eines MOFs wird also nicht ausschließlich von den anorganischen und organischen Baueinheiten beeinflusst, sondern noch von weiteren Parametern wie beispielsweise dem Syntheselösungsmittel und/oder der -temperatur.

Eine Erweiterung des SBU-Ansatzes führt zu den sogenannten *secondary building blocks* (SBBs).^[45] Dies sind geometrische Konstrukte, die sich durch eine bestimmte Anordnung der SBUs und Linker während der Synthese bilden und die Form von platonischen oder archimedischen Körpern aufweisen können. Einige Beispiele für SBBs sind in Abbildung 8 zu sehen.

Die Verknüpfung der SBBs über multitope Linker kann dann eine Reihe von dreidimensionalen Netzwerken mit unterschiedlichen Topologien ergeben. Liegen die SBBs als isolierte Cluster in einer Lösung vor, werden sie als *metal-organic polyhedra* (MOPs) bezeichnet.

[42] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4823-4827.

[43] Die Topologie der Struktur von MOF-505 wird von den Autoren in der Publikation als **nbo** bezeichnet. Eigene Untersuchungen haben allerdings ergeben, dass die Betrachtung als ein Netz mit der Topologie **fof** diese Struktur angemessener beschreibt. (Für weitere Details siehe Kapitel 4.5.2.3.)

[44] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373-1382.

[45] J. Li, D. J. Timmons, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6368-6369.

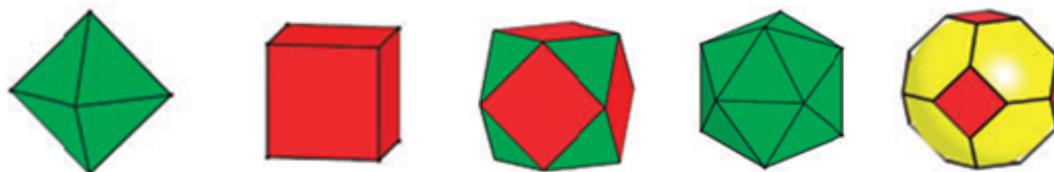


Abbildung 8: Beispiele für SBBs, von links nach rechts: Oktaeder, Würfel, Kuboktaeder, Iksaeder, gekappter Oktaeder.^[46]

Es ergibt sich also folgende Hierarchie: ein sich während der Synthese bildender starrer Metallcluster oder Komplex in Form eines Polyeders stellt die SBU dar; die Anordnung der SBUs und der organische Liganden führt zur nächst größeren Baueinheit (SBB/MOP) aus der dann durch Verknüpfung periodische Netzwerkstrukturen entstehen können. Abbildung 9 zeigt einige Netzwerktopologien in ihrer Standardform und der erweiterten („augmented“) Form, in der die Ecken durch SBBs substituiert sind.

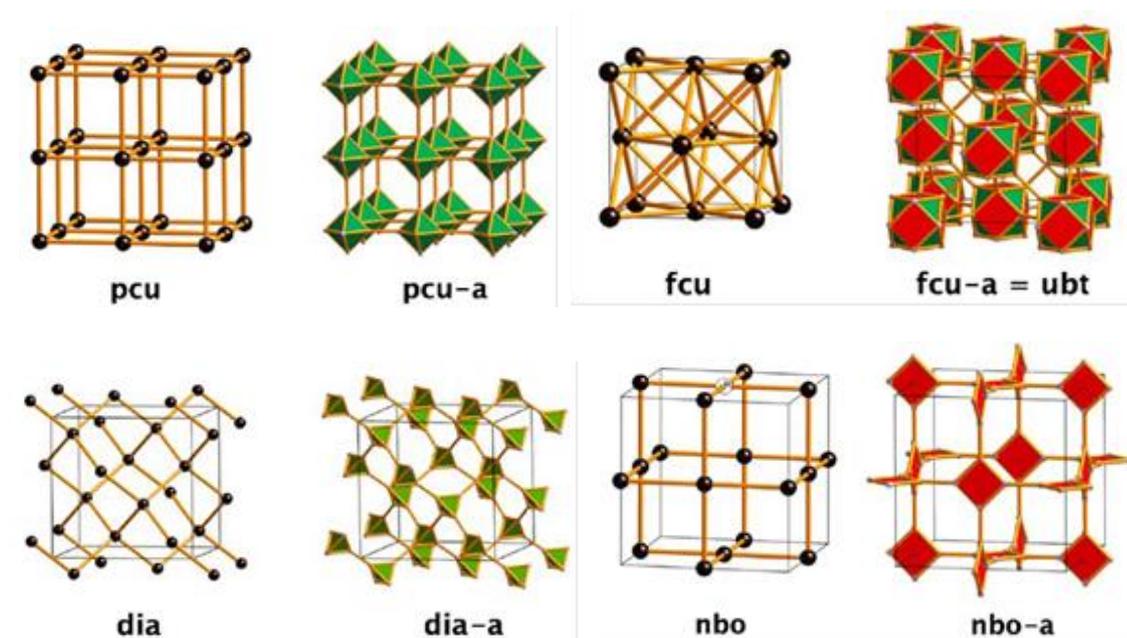


Abbildung 9: Einige Netzwerktopologien in ihrer Standardform und ihrer erweiterten Form, in der jede Ecke durch eine Koordinationsfigur substituiert ist (**pcu** = primitive cubic, **fcu** = face centred cubic, **ubt** = ubtwelve (UB12), **dia** = diamond, **nbo** = NbO (niobium oxide), -a = augmented).^[47]

^[46] O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1035-1043.

^[47] O. Delgado-Friedrichs, M. D. Foster, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, M. M. J. Treacy, O. M. Yaghi, *J. of Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2533-2554.

Mit dem Konzept der retikulären Chemie, d.h. der Abstraktion von der atomistischen Konfiguration auf die Betrachtung der nächst höheren Ebenen der Strukturbildungseinheiten, kann die Beschreibung nanoskaliger Strukturen erleichtert werden. Einige wenige Strukturen der MOFs lassen sich hierdurch sogar auf bekannte Strukturen/Strukturtypen aus der klassischen anorganischen Festkörperchemie zurückführen; eine wachsende Anzahl an Strukturen erweist sich allerdings als bisher unbekannt.^[48]

Isoretikuläre Strukturen

Eine Reihe von strukturähnlichen Gerüsten, die auf dem gleichen Netzwerk basieren, bezeichnet man als isoretikulär. Die wohl bekannteste Reihe an isoretikulären Strukturen zeigt die IRMOF-Reihe (IRMOF = *isoreticular metal-organic framework*) von der Gruppe um Yaghi, bei der durch Austausch des Linkers von MOF-5 (siehe Kapitel 1.4.1) durch längere Linker der gleichen Topozität eine isoretikuläre Reihe von MOFs mit gleicher Topologie aber unterschiedlicher Porendimension entsteht.^[49] Von IRMOF-1 (entspricht MOF-5) mit dem Benzoldicarbonsäure-Linker bis zunächst IRMOF-16 mit dem Triphenyldicarbonsäure-Linker steigt der Porendurchmesser mit der Länge der Linker von 12.8 Å bis auf 28.8 Å an. Bei den Strukturen von IRMOF-9, -11, -13 und -15 tritt Interpenetration auf. Einige Beispiele aus der IRMOF-Reihe sind in Abbildung 10 gezeigt. Die gelben Kugeln repräsentieren hierbei den jeweiligen Durchmesser der Pore. Mittlerweile konnte die Reihe der IRMOFs noch erweitert werden.^[50,51,52]

Ein weiteres Beispiel für eine isoretikuläre MOF-Reihe wurde von der Gruppe um Schröder im Jahre 2006 gegeben.^[53] Hier wurde die Struktur von MOF-505^[42] (**fof**-Topologie)^[43] als Grundlage genommen, die aus Biphenyltetracarbonsäure als Linker und Kupferionen unter Ausbildung des *Paddlewheel*-Motivs aufgebaut ist. Nachdem diese Struktur zunächst erfolgreich reproduziert werden konnte (und als NOTT-100 bezeichnet wurde, NOTT = *University of Nottingham*), konnten zudem zwei

^[48] S. Natarajan, P. Mahata, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2304–2318.

^[49] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.

^[50] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666–5667.

^[51] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304–1315.

^[52] K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9262–9264.

^[53] 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.

isoretikuläre Strukturen dargestellt werden, deren Linker um eine bzw. zwei Phenyl-Einheiten gegenüber dem Linker von MOF-505/NOTT-100 verlängert wurden. Hierdurch konnte eine Vergrößerung des Porendurchmessers von 6.5 Å auf 8.3 Å erzielt werden. Die drei Linker dieser isoretikulären Reihe sind in Abbildung 11 gezeigt. Eine Erweiterung dieser Reihe konnte im Jahr 2009 von der gleichen Gruppe erzielt werden, als noch sechs weitere Strukturen mit dieser Topologie basierend auf linearen Tetracarbonsäuren und Kupferionen vorgestellt wurden.^[54]

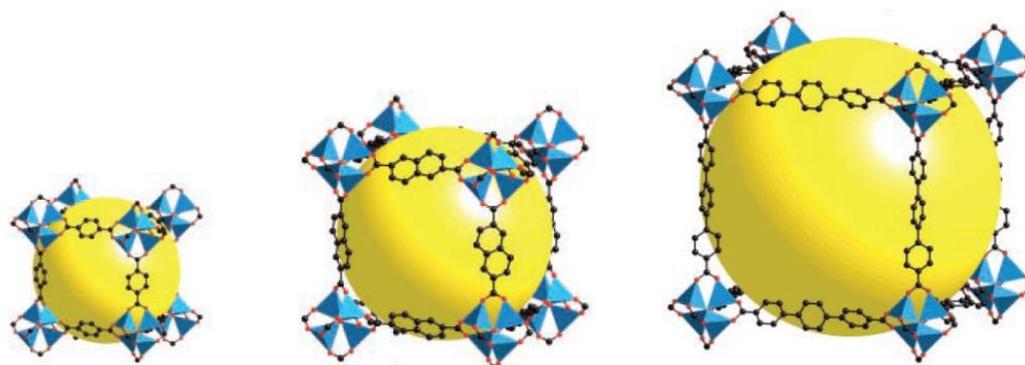


Abbildung 10: Strukturen von IRMOF-1, -8 und -16. Die Durchmesser der inneren Kugel betragen 12.8 Å, 21.4 Å und 28.8 Å. (blaue Tetraeder: Zn_4O -Einheiten, rot: Sauerstoff, schwarz: Kohlenstoff). Die gelben Kugeln repräsentieren den Durchmesser der jeweiligen Pore.^[49]

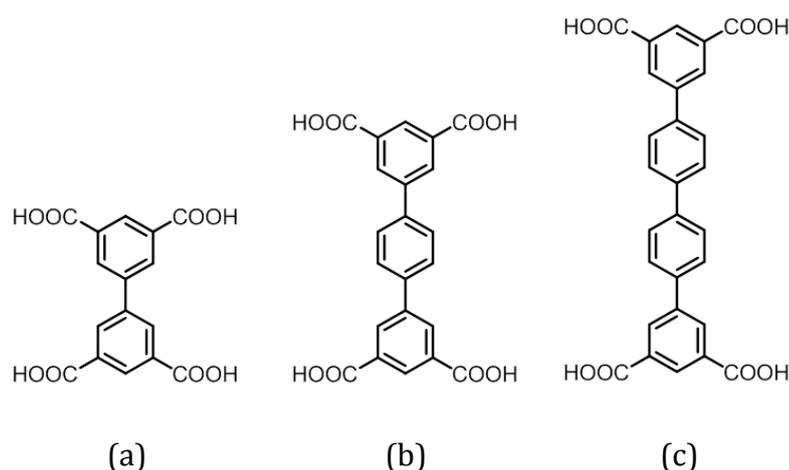


Abbildung 11: Struktur der Linker von MOF-505/NOTT-100, NOTT-101 und NOTT-102: (a) Biphenyl-3,5,3',5'-tetracarbonsäure, bptc; (b) Terphenyl-3,5,3'',5''-tetracarbonsäure, tpta und (c) Quarterphenyl-3,5,3''',5'''-tetracarbonsäure, qpta.

^[54] X. Lin, I. Telepeni, A. J. Blake, A. Dailly, C. M. Brown, J. M. Simmons, M. Zoppi, G. S. Walker, K. M. Thomas, T. J. Mays, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schroeder, *J. Am. Chem Soc* **2009**, *131*, 2159-2171.

Tiling

Ein weiteres Konzept, das den Aufbau von Strukturen verständlicher und übersichtlicher gestalten kann, ist das sogenannte *Tiling* (zu deutsch etwa 'Kachelung').^[55,56] Hierbei wird der gesamte Raum einer periodischen Struktur in eine Aneinanderreihung von generalisierten Polyedern^[57] oder Käfigen geteilt, wobei eine Flächenverknüpfung der Polyeder vorliegt und die Ecken und Kanten der Polyeder/Käfige genau denen des Netzes entsprechen. Man spricht dann davon, dass das Netz von dem *Tiling* getragen wird. Um das *Tiling* eines Netzes als *Natural Tiling* zu bezeichnen, müssen im Wesentlichen zwei Bedingungen erfüllt sein: Zum einen müssen die 'Kacheln' des *Tilings* die kleinst möglichen sein, die gleichzeitig die komplette Symmetrie des Netzes erhalten und zum anderen müssen alle vorhandenen Flächen des *Tilings* den starken Ringen des Netzes entsprechen (also denen, die nicht mehr in kleinere Ringe geteilt werden können; für die Definition von Ring siehe Delgado-Friedrichs *et al.*^[55]). Je nach Netz können noch weitere Bedingungen hinzukommen, auf die hier allerdings nicht weiter eingegangen wird.

Als reguläre Netze werden solche bezeichnet, die nur eine Art Knotenpunkt aufweisen, welcher die Koordinationsfigur eines regulären Polyeders besitzt – also dreieckig, quadratisch, tetraedrisch, oktaedrisch oder kubisch. Somit kann es insgesamt nur sechs reguläre Netze geben; sie tragen die Bezeichnung **srs**, **nbo**, **dia**, **pcu** und **bcu**. Drei dieser Netze sind in Abbildung 9 zu sehen. Das Netz der Topologie **fcu** wird nur als quasiregulär betrachtet, da der Kuboktaeder, der in diesem Fall die Koordinationsfigur der Knotenpunkte beschreibt, aufgrund zweier unterschiedlicher Flächen nur einen quasiregulären Polyeder darstellt. Abbildung 12 visualisiert beispielhaft das *Tiling* des regulären Netzes **dia** der Diamantstruktur, das aus tetraedrischen Knotenpunkten aufgebaut ist. Das *Tiling* wird über die Flächenverknüpfung von ‚Adamantan‘-Einheiten beschrieben.

Ein *Tiling*, das aus p unterschiedlichen Knotenpunkten, q unterschiedlichen Kanten, r unterschiedlichen Flächen und s unterschiedlichen Käfigen besteht, besitzt die Transitivität $pqrs$. Alle regulären Netze haben die Transitivität 1111.

^[55] O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, *J. of Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2480-2485.

^[56] O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1035-1043.

^[57] Allgemeine mathematische Bezeichnung für einen Polyeder. Für weitere Informationen siehe: Egbert Harzheim, *Einführung in die kombinatorische Topologie*, Wiss. Buchges., Darmstadt, **1978**.

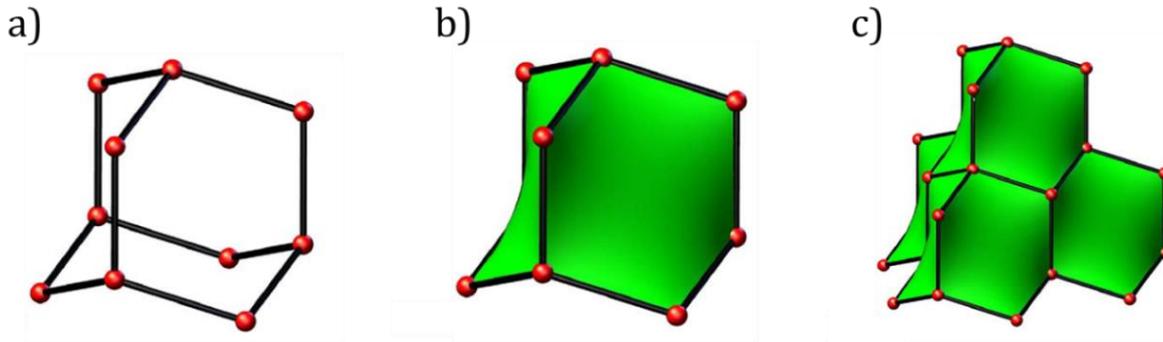


Abbildung 12: *Tiling* des Netzes **dia** der Diamantstruktur. (a) C_{10} -Einheit („Adamantan“), (b) C_{10} -Einheit („Adamantan“) als Käfig, (c) Verknüpfung von fünf Käfigen als Teil der Diamantstruktur.^[47]

Ein Netz höherer Transitivität (1132) ist beispielsweise das Netz mit der Topologie **rhr**, das als semiregulär^[58] bezeichnet wird und durch die Verknüpfung quadratisch-planarer Knotenpunkte aufgebaut ist. Das *Tiling* des **rhr**-Netzes besteht aus drei unterschiedlichen Flächen, die zu zwei unterschiedlichen Käfigen zusammengesetzt sind. Abbildung 13 zeigt sowohl das Netz in seiner erweiterten Form (links) als auch das *Tiling*, bei dem die beiden unterschiedlichen Käfige farblich gekennzeichnet sind (lila und gelb).

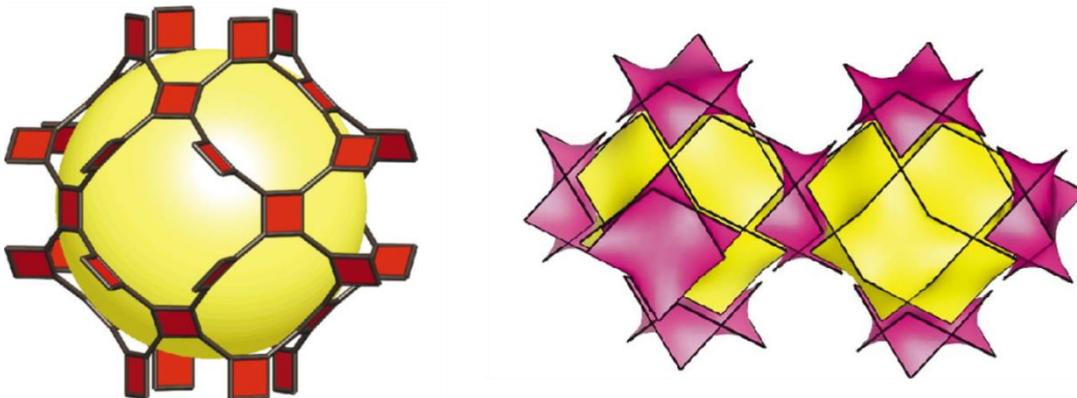


Abbildung 13: Das Netz mit der Topologie **rhr** in seiner erweiterten Form (links) sowie das entsprechende *Tiling* des Netzes (rechts). Die beiden unterschiedlichen Käfige sind farblich gekennzeichnet (lila und gelb).^[59]

^[58] Als semireguläre Netze werden alle Netze mit der Transitivität $11rs$ bezeichnet.

^[59] O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Cryst. A* **2003**, 59, 5150-525.

1.4.1.2 Aktivierungsstrategien

Ein fundamental wichtiger Schritt, um die Porosität der metall-organischen Gerüstverbindungen zugänglich zu machen, ist die sogenannte Aktivierung. Unter Aktivierung eines MOFs versteht man die (möglichst) vollständige Entfernung verbliebener Solvensmoleküle, sowohl derjenigen, die im Poreninneren lokalisiert sind, als auch solcher, die ggf. an Metallzentren gebunden sind. Die Aktivierung umfasst also alle Vorgänge, die zu einer Maximierung der inneren Oberfläche und des freien Porenvolumens führen. Unzureichende Aktivierung kann eine Erklärung für die häufig auftretende Diskrepanz zwischen experimenteller und simulierter Gasaufnahme sein, wodurch das Potenzial des MOFs nicht ausgeschöpft werden kann. Die Aktivierung kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen. Zu den mittlerweile klassischen Methoden zählen die rein thermische Aktivierung, bei der die Solvensmoleküle durch Erhitzen des MOFs verdampfen und somit aus dem Gerüst getrieben werden sollen, und der Lösungsmittelaustausch mit einem leicht flüchtigeren Lösungsmittel und anschließender thermischer Aktivierung. Diese beiden Methoden schlagen allerdings insbesondere bei hochporösen Materialien mit großen freien Porenvolumina häufig fehl und resultieren im Zusammenbruch der Struktur.

Ein weiteres Verfahren zur Aktivierung ist die Trocknung mittels überkritischen Kohlenstoffdioxids. Ein Lösungsmittel befindet sich im überkritischen Zustand, wenn sowohl der Druck als auch die Temperatur höher sind als sein kritischer Druck und seine kritische Temperatur, die jeweils durch das Ende der Siedepunktskurve im Phasendiagramm gegeben sind (kritischer Punkt C). Ein überkritisches Fluid weist sowohl Eigenschaften eines Gases (ähnliche Viskosität) als auch einer Flüssigkeit (ähnliche Dichte) auf. Abbildung 14 zeigt das Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid, das aufgrund seiner verhältnismäßig niedrigen kritischen Parameter von $T_c = 31\text{ °C}$ (304.1 K) und $p_c = 74\text{ bar}$, seiner Ungiftigkeit und Unbrennbarkeit gute Voraussetzungen für praktische Anwendungen besitzt.

Beim Trocknungsprozess einer porösen Substanz mit Hilfe von CO_2 wird das Syntheselösungsmittel, das sich in den Poren der Substanz befindet, zunächst durch flüssiges CO_2 ersetzt, welches daraufhin durch Druck- und Temperaturerhöhung in den überkritischen Zustand überführt wird (siehe Abbildung 14, Punkt 1 bis 3). Das

überkritische CO_2 wird anschließend durch Reduzierung des Drucks und der Temperatur in den gasförmigen Zustand versetzt und kann somit vollständig aus der Gerüststruktur entfernt werden (Punkt 3 bis 5). Im Gegensatz zur unterkritischen Trocknung (Verdampfungsprozesse, direkter Weg von Punkt 1 zu Punkt 5) kommt es bei überkritischen Trocknungsprozessen zu keiner Zeit zu einer direkten Überschreitung der Phasengrenze flüssig-gasförmig, weshalb auch keine das Gerüst beanspruchende Kapillarkräfte auftreten und die Trocknung für poröse Materialien sehr schonend verläuft.

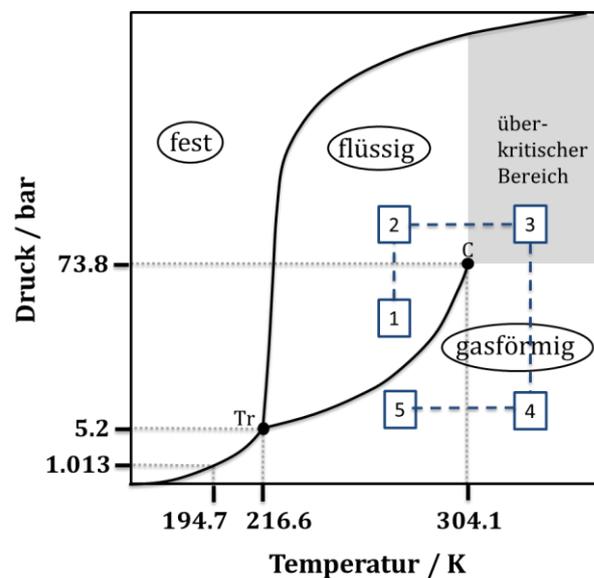


Abbildung 14: Phasendiagramm von CO_2 : Veranschaulichung des überkritischen Trocknungsprozesses, bei dem eine flüssige Phase in eine gasförmige Phase umgewandelt wird, ohne eine Phasengrenze zu überschreiten.^[60]

Die überkritische Aktivierung bei MOFs hat bereits zu bemerkenswerten Ergebnissen geführt: bei IRMOF-16 bewirkte eine Trocknung mit CO_2 beispielsweise eine beachtliche Erhöhung der spezifischen Oberfläche von $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (nach Trocknung auf konventionellem Wege) auf $1910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[61]

^[60] Eigene Darstellung, erstellt aus den Daten zu Kohlenstoffdioxid des NIST (National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry>) sowie WolframAlpha (<http://www.wolframalpha.com/input/?i=carbon+dioxide+phase+diagram> (27.06.2013))

^[61] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4568-460.

1.4.1.3 Postsynthetische Modifizierung

Als postsynthetische Modifizierung (oder kurz PSM) wird der Prozess der chemischen Modifizierung eines MOFs nach seiner Synthese bezeichnet und kann im Prinzip als Durchführung heterogener Reaktionen am kristallinen MOF-Material gesehen werden. PSM wurde erstmals im Jahre 1999 von der Gruppe um Kiang^[62] beschrieben und hat sich bis heute zu einem sehr aktiven Forschungsfeld entwickelt, da es eine Alternative zur Einbringung chemischer Funktionalität in eine MOF-Struktur bietet, was klassischerweise über bereits vor der Synthese funktionalisierte Linker erfolgt.^[63,64] Über den postsynthetischen Ansatz sind zum Teil Strukturen zugänglich, die über den klassischen Syntheseansatz nicht dargestellt werden können, da in einigen Fällen die vor der Synthese modifizierten Linkermoleküle die Ausbildung einer anderen Struktur bevorzugen würden als die unmodifizierten Linkermoleküle.

Ein interessantes Beispiel zur postsynthetischen Modifizierung wurde 2009 von der Gruppe um Nguyen gegeben.^[65] Der TO-MOF, der aus den Linkern TCPB (= 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol) und einem TMS-Acetylen-substituierten Linker (3-[[Trimethylsilyl]ethinyl]-4-[2-(4-pyridinyl)ethenyl]pyridin) sowie Zinkionen aufgebaut ist, weist eine spezifische Oberfläche von $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf und zeichnet sich durch zunächst noch mit TMS-Gruppen geschützte in die Poren ragende Dreifachbindungen aus (siehe Abbildung 15). Unter Verwendung von Entschützungsagenzien kann nach der Synthese die TMS-Schutzgruppe entfernt werden, wodurch die Dreifachbindung freigelegt wird, welche dann beispielsweise durch eine 'Click'-Reaktion mit einem Azid-substituierten Rest weiter umgesetzt werden kann. Auf diese Weise lässt sich eine Reihe von Funktionalitäten in die Struktur integrieren. Außerdem besteht sogar die Möglichkeit bei Verwendung bestimmter selektiv entschützender Agenzien das Innere und Äußere des MOFs unterschiedlich zu funktionalisieren: Sind die Poren beispielsweise mit Chloroform gefüllt, kann durch die Verwendung von Kaliumfluorid als Entschützungsagenz, welches sehr schlecht mit Chloroform mischbar ist und somit nicht in die Poren eindringt, selektiv die

^[62] Y.-H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8204-8215.

^[63] K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498-519.

^[64] S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 32-36.

^[65] T. Gadzikwa, O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13613-13615.

äußere Oberfläche entschützt und anschließend funktionalisiert werden. In einem weiteren Schritt kann mit Hilfe von TEAF in THF (TEAF = Tetraethylammoniumfluorid, THF = Tetrahydrofuran), einem leichter in die Poren eindringendem Entschützungsagens, das Innere des MOFs entschützt werden. Somit besteht die Möglichkeit, das Innere des MOFs auf eine andere Weise zu funktionalisieren und eine Art 'Kern-Schale-MOF' zu bilden, der auf der Oberfläche andere Eigenschaften aufweist als in seinem Kern.

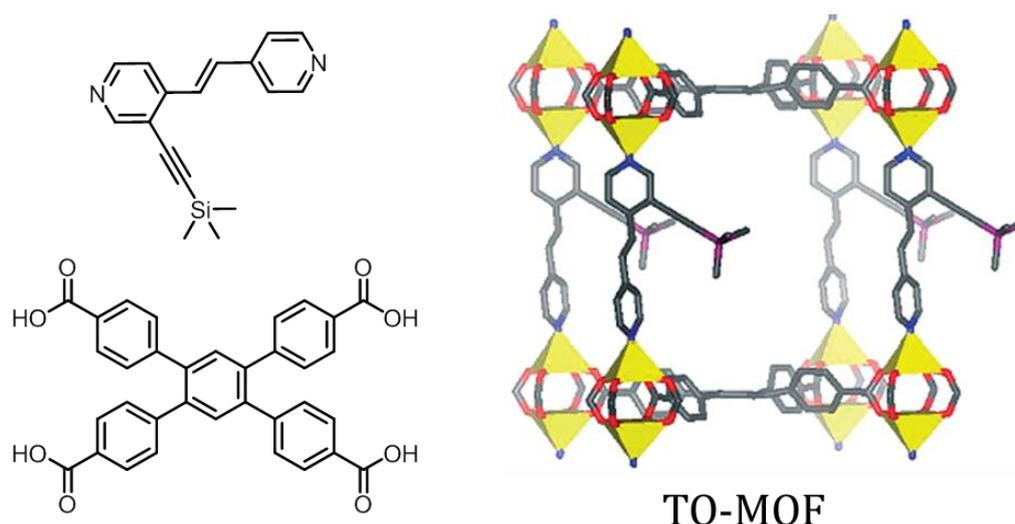


Abbildung 15: Linker (links) und Struktur (rechts) des TO-MOFs, der durch in die Pore ragende Dreifachbindungen eine Möglichkeit zur postsynthetischen Modifizierung mittels 'Click'-Chemie bietet.^[65]

1.4.1.4 Fluoreszenz in MOFs

Eine weitere Eigenschaft der MOFs, der seit einigen Jahren immer mehr Bedeutung zukommt, ist das Auftreten von Fluoreszenz.^[66] Als Fluoreszenz wird die Emission von Licht als Folge der Absorption von Energie bezeichnet, wobei die Anregungsenergie im Falle der MOFs in den meisten Fällen in Form von Photonen vorliegt. Aufgrund der Porosität und der Hybrid-Natur der Gerüststrukturen ergibt sich für die Fluoreszenz eine Vielzahl von unterschiedlichen Ursprungsmöglichkeiten, die aufgrund der frei wählbaren Bausteine und der zum Teil gezielten Struktursynthese in gewisser Weise beeinflussbar sind. Durch die Möglichkeit der

^[66] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126-1162.

Maßschneiderung und somit auch der Einflussnahme auf die Fluoreszenzeigenschaften wird die Attraktivität dieser Materialien bezüglich der Anwendung in Bereichen wie beispielsweise der Sensorik enorm gesteigert.

Die vier häufigsten Quellen des Fluoreszenz-Phänomens in MOFs basieren auf den Linkern und den Metall-Clustern sowie ihren Wechselwirkungen untereinander bzw. mit eventuellen Gastmolekülen. Sie sind in Abbildung 16 schematisch dargestellt und werden nun im Einzelnen kurz vorgestellt.

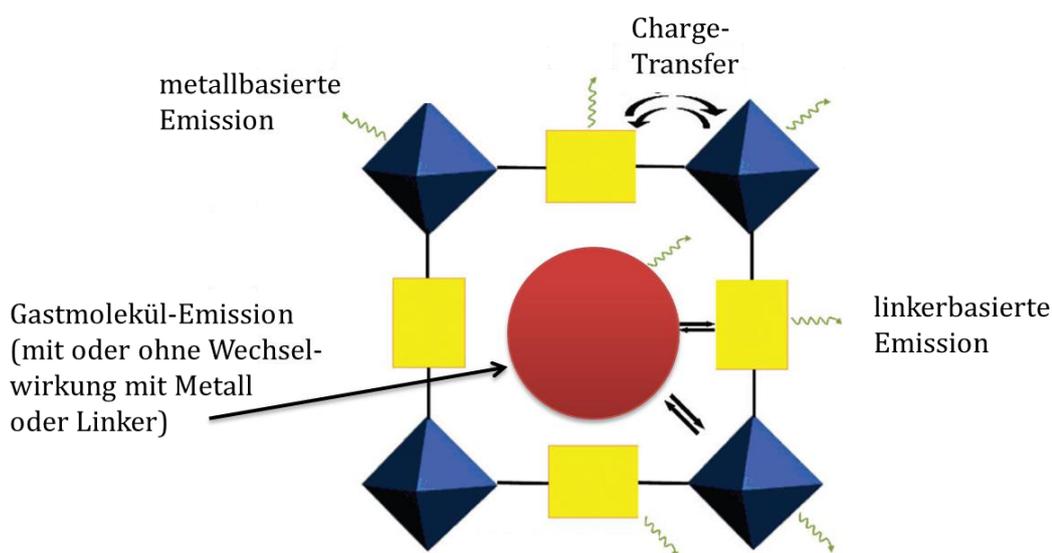


Abbildung 16: Schematische Darstellung der möglichen Fluoreszenz-Quellen in einem MOF, wobei die Metall-Cluster als blaue Oktaeder und die Linker als gelbe Rechtecke dargestellt sind. Der rote Kreis repräsentiert ein Gastmolekül.^[67]

(1) Linkerbasierte Emission

Als Linker werden in den meisten Fällen π -konjugierte organische Verbindungen verwendet, die im sichtbaren Bereich und im UV-Bereich absorbieren. Eine Emission kann entweder direkt vom Linker erfolgen oder mit einem vorangegangenen Charge-Transfer verbunden sein (siehe (3)). Die stärkste Emission ist in der Regel auf den Elektronenübergang vom niedrigsten angeregten Singulett-Zustand auf den Singulett-Grundzustand zurückzuführen, welche gewöhnlicherweise $\pi^* \rightarrow \pi$ oder $n^* \rightarrow \pi$ Übergänge sind. Starke linkerbasierte Emission tritt verstärkt bei MOFs aus Übergangsmetallionen mit d^{10} -Konfiguration (keine ungepaarten Elektronen) als Knotenpunkten auf; bei MOFs aus Übergangsmetallionen mit ungepaarten Elektronen

^[67] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330-1352.

wird dagegen die Fluoreszenz des Linkers häufig durch Elektronen-Übergänge ($d \rightarrow d$) in die nur partiell gefüllten d-Orbitale des Metalls geschwächt.^[68,69,70] Demnach wird bei Cd(II)- oder Zn(II)-haltigen Strukturen häufig eine Emission in erster Linie basierend auf dem Linker beobachtet. Gegenüber der Fluoreszenzeigenschaft des isolierten Linkers tritt allerdings oft eine Verschiebung auf, was in den meisten Fällen mit der Bildung des Netzwerks und der neuen lokalen Umgebung des Linkers begründet wird. Dementsprechend können Strukturen unterschiedlicher Topologie, die aus dem gleichen Linker und Metallion aufgebaut sind, auch unterschiedliche Fluoreszenzeigenschaften zeigen.^[71,72,73,74]

(2) Metallbasierte Emission

Während Übergangsmetallionen die Fluoreszenz des Linkers häufig schwächen, gibt es dennoch die Ausnahme der Lanthanoide (Ln(III)), die sich durch das schrittweise Füllen der 4f-Orbitale auszeichnen und somit über eine Vielzahl an unterschiedlichen Energiezuständen verfügen.^[75] Die Lanthanoidionen können Emissionen vom ultravioletten über den sichtbaren bis hin zum nahen Infrarot-Bereich induziert durch $f \rightarrow f$ -Übergänge aussenden. Eine direkte Anregung der Metallionen ist dabei allerdings eher ineffizient, da elektronische $f \rightarrow f$ -Übergänge durch die Auswahlregel von Laporte (Parität) verboten sind und dementsprechend nur sehr schwache Emission verursachen. Im Falle der MOFs wird dieses Problem meistens umgangen, da eine Komplexierung des Lanthanoidions durch mehr oder weniger stark absorbierende Linker vorliegt, die durch starke vibronische Kupplung mit dem Metallion eine Energieübertragung von ihrem angeregten Zustand auf den entsprechenden Zustand des Lanthanoidions ermöglichen und somit seine Emissionen stärken (*Antennen-Effekt*).^[76] Häufig verwendete Lanthanoidionen sind Europium (Eu(III)) und Terbium (Tb(III)).

[68] M.-X. Li, Z.-X. Miao, M. Shao, S.-W. Liang, S.-R. Zhu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4481-4489.

[69] M. Du, X.-J. Jiang, X.-J. Zhao, H. Cai, J. Ribas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1245-1254.

[70] R.-Q. Zhong, R.-Q. Zou, M. Du, L. Jiang, T. Yamada, G. Maruta, S. Takeda, Q. Xu, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 605-613.

[71] X. Li, X. W. Wang, Y.-H. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 832.

[72] W. Feng, Y. Xu, G. Zhou, C. Zhang, X. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 49-52.

[73] Q. Fang, G. Zhu, M. Xue, J. Sun, F. Sun, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3582.

[74] C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136.

[75] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283.

[76] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201-228.

(3) Ladungstransfer-Übergänge

Typische Charge-Transfer-Übergänge in MOFs sind der ‚Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer‘ (engl: *ligand-to-metal-charge-transfer*, LMCT) und der ‚Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer‘ (engl: *metal-to-ligand-charge-transfer*, MLCT), wobei im ersten Fall eine Elektronenübertragung von einem am Linker lokalisierten Orbital in ein am Metall lokalisiertes Orbital erfolgt, während im zweiten Fall die Elektronenübertragung genau andersherum abläuft. Der MOF Mn(Hbidc) ($H_3bidc = 1H$ -Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure) beispielsweise zeigt starke Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 726 nm, was im Gegensatz zum isolierten Linker, der eine maximale Emission bei 440 nm aufweist, deutlich rotverschoben ist. Begründet wird dies durch einen Ladungstransfer vom Mn^{2+} -Ion auf den organischen Linker.^[77] Eine Kombination von LMCT und/oder MLCT sowie linkerbasierten Emissionen ist ebenfalls möglich.^[78]

(4) Gastmolekül-basierte Emission

Das Porensystem in einem MOF bietet die Möglichkeit der Aufnahme von Gastspezies wie Lanthanoidionen, Farbstoffen oder weiteren Molekülen, die entweder selber fluoreszieren oder Einfluss auf die Fluoreszenz des MOFs nehmen können, indem sie mit dem Linker und/oder den Metallionen in Wechselwirkung treten. So kann beispielsweise die starke grüne Fluoreszenz eines mesoporösen, aus Tb(III)-Ionen und Triazin-1,3,5-(4,4',4''-trisbenzoat) aufgebauten MOFs durch die Aufnahme von Ferrocen-Molekülen gestoppt werden. Vermutlich erfolgt in diesem Fall eine strahlungsfreie Energieübertragung auf die Ferrocen-Moleküle, die die Emission der Terbiumionen schwächt.^[79] Ebenfalls kann bei der Anwesenheit von Gastmolekülen eine Exciplex-Bildung (Exciplex = Komplex im angeregten Zustand) auftreten, die durch Wechselwirkungen des Gastmoleküls mit dem Gerüst eine Verschiebung der Emissionswellenlänge zur Folge hat.^[80] Voraussetzung für eine starke Wechselwirkung ist eine Distanz kleiner als 5 Å zwischen den wechselwirkenden Spezies.

^[77] Y. Wei, Y. Yu, K. Wu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2087.

^[78] X. W. Wang, J.-Z. Chen, J.-H. Liu, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1227.

^[79] Y. K. Park, S. B. Choi, H. Kim, K. Kim, B. H. Won, K. Choi, J. S. Choi, W. S. Ahn, N. Won, S. Kim, D. H. Jung, S. H. Choi, G. H. Kim, S. S. Cha, Y. H. Jhon, J. K. Yang, J. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8230-8233.

^[80] J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crisoin, R. Silbey, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1289-1299.

1.4.2 Anwendungsgebiete von MOFs

Aufgrund der Porosität der MOFs ergibt sich eine Vielzahl an potentiellen Anwendungen, zu denen u. a. Gasspeicherung, Gasseparation/-reinigung und Katalyse aber auch biomedizinische Anwendungen oder das Gebiet der Sensorik zählen.^[81,82,83,84] Einige Anwendungsgebiete sollen im folgenden Kapitel näher vorgestellt werden.

1.4.2.1 Gasspeicherung

Die Gasspeicherung, insbesondere die Speicherung von Wasserstoff und Methan, ist eines der am häufigsten untersuchten Anwendungsgebiete der MOFs.^[85,86,87] Vergleicht man Methanaufnahmekapazitäten zweier baugleicher Tanks, von denen der eine leer und der andere mit einem porösen Material wie beispielsweise CuBTC gefüllt ist, stellt sich heraus, dass die Gasaufnahme in dem mit MOF gefülltem Tank deutlich erhöht ist. Abbildung 17 zeigt hierzu das Ergebnis eines bei Raumtemperatur durchgeführten Experiments von der BASF zur Methanspeicherung in unterschiedlichen porösen Materialien (CuBTC, MOF-177 und poröser Kohlenstoff jeweils im Druckbereich bis 200 bar) im Vergleich zur Speicherung in einem leeren Tank.^[88] Bei 150 bar liegt die volumetrische Methan-Speicherdichte des mit CuBTC gefüllten Tanks etwa 35 % über der des leeren Tanks, bei 100 bar ist sie sogar fast doppelt so groß.

Begründen lässt sich diese Beobachtung wie folgt: Die Gasmenge in einem leeren Tank ist begrenzt durch das Volumen des Tanks, den Druck und die Temperatur im Tank. Nach der Füllung des Tanks mit porösen Materialien kommen zudem noch Adsorptionseffekte an der Oberfläche hinzu, die eine Erhöhung der Gasdichte zur Folge haben und somit die Speicherkapazität im Tank steigern. Aufgrund der hohen

^[81] S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249-267.

^[82] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7638-7649.

^[83] S. Ma, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2235-2251.

^[84] S. Keskin, S. Kizilel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 1799-1812.

^[85] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5044-5059.

^[86] S. Ma, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 44-53.

^[87] D. J. Collins, S. Ma, H.-C. Zhou, in *Metal-Organic Frameworks – Design and Application*, Herausgeber: L. MacGillivray, Wiley-VCH, Hoboken, New Jersey, USA. **2009**.

^[88] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1284-1293.

Porosität der Materialien weisen sie kaum ein Totvolumen auf, weshalb ein Herabsetzen der Speicherkapazität aufgrund geblockten nicht zugänglichen Raums nahezu ausgeschlossen und vernachlässigt werden kann.

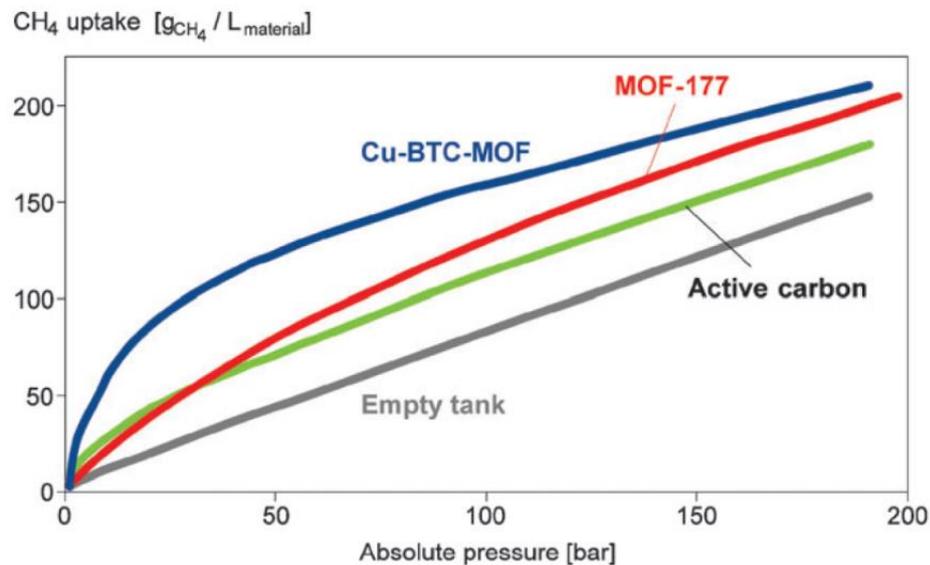


Abbildung 17: Methanspeicherkapazitäten eines Tanks gefüllt mit den porösen Materialien CuBTC, MOF-177 bzw. Aktivkohle im Vergleich mit der Speicherkapazität des leeren Tanks (gemessen bei Raumtemperatur im Druckbereich von 0 bis 200 bar).^[88]

Die Grundlage der Gasspeicherung legt also die Fähigkeit der metall-organischen Gerüste, Gase basierend auf Physisorption an ihrer Oberfläche zu adsorbieren. Im Gegensatz zur Chemisorption liegen hier nur schwache Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen und dem porösen Material vor, was die Probleme bezüglich der Reversibilität und des Wärmemanagements minimiert. Die Schwäche der Wechselwirkungen bringt allerdings auch Nachteile mit sich. Da die isosteren (= bei gleichem Bedeckungsgrad) Adsorptionsenthalpien von -4 bis -12 kJ mol⁻¹ für Wasserstoff bzw. von etwa -15 bis -30 kJ mol⁻¹ für Methan relativ gering sind, konnten bisher unter Standardbedingungen keine hinreichend großen Speicherkapazitäten erzielt werden. Um eine nennenswerte Menge Gas im MOF zu speichern, muss daher momentan bei Wasserstoff noch auf stark erniedrigte Temperaturen (77 K) und erhöhte Drücke zurückgegriffen werden. Aufgrund der etwas höheren Adsorptionsenthalpie von Methan reicht hier alleine ein erhöhter Druck aus. Eine möglichst hohe gravimetrische und volumetrische Speicherdichte bei gemäßigten

Temperaturen und Drücken zu erlangen, ist eine große Herausforderung mit der sich viele Gruppen weltweit auseinandersetzen.

Mit der Problematik aus wirtschaftlicher Sicht hat sich das *U.S. Department of Energy* (DOE) beschäftigt, das Ziele für die mobile Wasserstoff- und Methanspeicherung formulierte, die ein wirtschaftliches Gas-Speichersystem erfordern würde. Demnach wurden bezüglich der Wasserstoffspeicherung für das Jahr 2010 zu erreichende Speicherkapazitäten von 4.5 Gew.-% und 28 g L⁻¹ sowie für 2015 5.5 Gew.-% und 40 g L⁻¹ bei Temperaturen zwischen -40 und 85 °C und Drücken zwischen 5 und 12 bar festgelegt. Eine gravimetrische Speicherdichte von 7.5 Gew.-% wird als Fernziel gesehen.^[89,90] Die Angaben beziehen sich dabei allerdings nicht nur auf das reine Speichermedium, sondern auf das komplette Speichersystem inklusive Tankgefäß. Für die Methanspeicherung wird aktuell (seit 2012) ein Speicherziel von 263 V(STP)/V (Volumenäquivalente Methan bei Standard-Temperatur und -Druck pro Volumeneinheit des MOFs) bei 35 bar und 25 °C als Richtwert vorgegeben, was einer Druck-Speicherdichte von Methan bei 250 bar entsprechen würde.^[91] Bei Annahme eines Packungsverlust von 25 % erhöht sich dieser Wert sogar auf 330 V(STP)/V. In der Literatur ist häufig ein Wert von 180 V(STP)/V als Vorgabe des DOE angegeben; dies ist der Wert, der vor Einführung der jetzigen Vorgabe aktuell war.^[92] Die Werte und die entsprechenden Rahmenbedingungen sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der vom *U.S. Department of Energy* (DOE) festgelegten Bedingungen für ein Methanspeichermaterial.^[91,92]

| Volum. Speicherdichte | Druck | Temperatur |
|----------------------------|--------|------------|
| 263 V(STP) V ⁻¹ | 35 bar | 25 °C |

^[89] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 656-675.

^[90] PDF: *DOE Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf (24.04.2013).

^[91] Diese Werte wurden im Rahmen des Programms ‚Methane Opportunities for Vehicular Energy‘ (MOVE) festgelegt: <http://arpa-e.energy.gov/?q=arpa-e-programs/move> (28.08.2013).

^[92] T. Burchell, M. Rogers, *SAE Tech. Pap. Ser.* **2000**, 2201-2205.

Tabelle 2: Übersicht der vom *U.S. Department of Energy* (DOE) festgelegten Ziele für ein ‚on-board‘-Wasserstoffspeichersystem.^[89,90]

| Speicherparameter | 2010 | 2015 | Fernziel |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Grav. Speicherdichte des Systems | 4.5 Gew.-% | 5.5 Gew.-% | 7.5 Gew.-% |
| Volum. Speicherdichte des Systems | 28 g L ⁻¹ | 40 g L ⁻¹ | 70 g L ⁻¹ |
| Temperatur | -40 – 85 °C | -40 – 85 °C | -40 – 95-105 °C |
| Druck | 5-12 bar | 5-12 bar | 3-12 bar |

Um bei der Synthese der Speichermaterialien für ein bestimmtes Gas gezielt vorgehen zu können, wäre das Wissen, zu welcher maximalen Gasaufnahme ein Material in der Lage ist bzw. wovon die maximale Gasaufnahme in einem Material überhaupt abhängt, sehr hilfreich. Hierfür muss zunächst ein detailliertes Bild der Struktur auf molekularer Ebene bereits vorhanden oder erst entworfen werden. Die am weitesten verwendete molekulare Simulationsmethode ist die *großkanonische Monte-Carlo-Simulation* (engl. *grand-canonical monte-carlo*, GCMC).

1.4.2.1.1 Großkanonische Monte-Carlo-Simulation

Die großkanonische Monte-Carlo-Simulation (GCMC-Simulation) ermöglicht die Einschätzung eines realen oder hypothetischen Materials hinsichtlich seines Adsorptionspotentials ebenso wie die Abschätzung von spezifischer Oberfläche und spezifischem Porenvolumen.^[93] Somit können auch Aussagen über die Auswirkung der Veränderung der Größe oder der physikochemischen Natur der Oberfläche auf die adsorbierte Gasmenge getroffen werden. Eine solche Simulation basiert auf Modellen des Adsorptivs und des Adsorbens und deren energetischen Wechselwirkungen, wobei in erster Linie Van-der-Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen betrachtet werden. Die Struktur der Gerüstverbindung wird dabei aus kristallographischen Daten ermittelt und als vollständig aktiviert angenommen. Bei GCMC-Simulationen werden das chemische Potential, das Volumen und die Temperatur konstant gehalten, während die Anzahl an Adsorptiv-Atomen

^[93] T. Düren, Y.S. Bae, R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1237-1247.

oder -Molekülen fluktuiert, wobei über die entsprechenden Zustandsfunktionen eine energetische Kopplung an die Boltzmann-Verteilung gegeben ist. Durch eine Vielzahl von Simulationsschritten, die aus Einfügungen bzw. Löschungen von Molekülen sowie Translationen und ggf. Rotationen bestehen, wird am Ende ein statistisch gemittelttes Ergebnis der Zahl adsorbierter Moleküle pro Elementarzelle errechnet. Auf diese Weise ist eine Prognose der Adsorptionsisothermen verschiedener Gase und der Adsorptionswärmen der Gerüstverbindungen möglich.

Aber nicht nur makroskopische Phänomene wie die spezifische Oberfläche oder die Adsorptionswärme können vorhergesagt werden. Auch die ungefähren Positionen der adsorbierten Moleküle im Gerüst können während der Simulationsphase bestimmt werden. Hierfür wird das zu adsorbierende Molekül an verschiedene Stellen der Gerüstverbindung gesetzt und die Position mit der maximalen Wechselwirkungsenergie ermittelt. Mit Hilfe von ‚snap-shots‘, die eine Momentaufnahme während des Adsorptionsprozesses repräsentieren, werden die bevorzugten Adsorptionsplätze visualisiert. Abbildung 18 zeigt ein Beispiel, bei dem die Aufnahme von Stickstoff in IRMOF-16 mithilfe der GCMC-Methode simuliert wurde. Außerdem erkennt man, dass die Adsorption der Stickstoffmoleküle unter Ausbildung von Mehrschichtenlagen erfolgt, was der Annahme der BET-Theorie, die für die Auswertung der Stickstoff-Physisorptionsexperimente verwendet wird, entspricht.

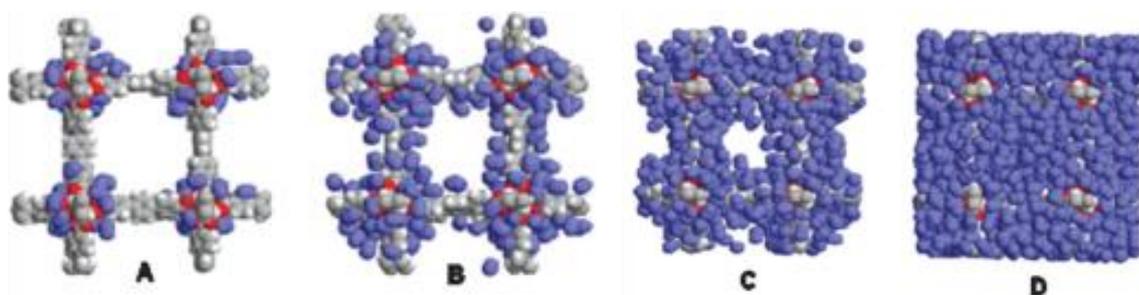


Abbildung 18: Sequenz der Porenfüllung von IRMOF-16 mit Stickstoff dargestellt durch Momentaufnahmen (‚snap-shots‘), die im Rahmen von GCMC-Simulationen erhalten wurden.^[93]

In einer Reihe von Experimenten haben Walton und Snurr gezeigt, dass die mittels GCMC-Methode simulierte BET-Oberfläche sowohl mit der experimentell ermittelten

BET-Oberfläche als auch mit der geometrisch berechneten, zugänglichen Oberfläche in den meisten Fällen sehr gut übereinstimmt.^[94]

Frost *et al.* untersuchten bei einer Reihe von MOFs mit gleicher Topologie aber unterschiedlicher Porendimension die Gasaufnahme (Wasserstoff und Methan) über einen breiten Druckbereich mittels Simulation der jeweiligen Gasadsorptionsisothermen bei 77 K bzw. 298 K. Die Auswertung der Ergebnisse ergab, dass die jeweilige Gasaufnahme bei niedrigem Beladungsgrad (also niedrigen Drücken) mit der Adsorptionenthalpie, bei mittlerem Beladungsgrad mit der spezifischen Oberfläche und bei hohem Beladungsgrad mit dem freien Volumen korreliert (Abbildung 19).^[95]

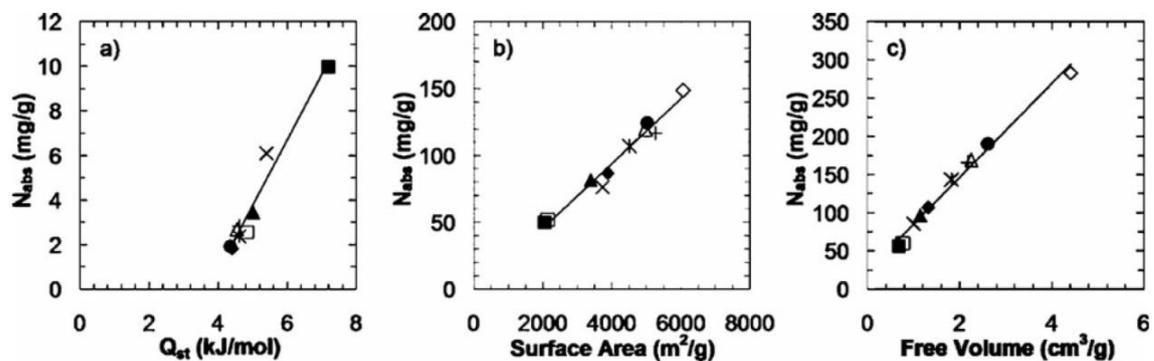


Abbildung 19: Ergebnis der Untersuchung von Wasserstoffadsorptionsisothermen bei einer Reihe von zehn IRMOFs (bei 77 K) (a) adsorbierte Menge bei 0.1 bar aufgetragen gegen die Adsorptionenthalpie, (b) adsorbierte Menge bei 30 bar aufgetragen gegen die zugängliche Oberfläche, (c) adsorbierte Menge bei 120 bar aufgetragen gegen das freie Volumen.^[93]

1.4.2.1.2 Strategien zur Erhöhung der Speicherdichten

Ausgehend von großkanonischen Monte-Carlo-Simulationen und experimentellen Untersuchungen haben sich unterschiedliche Strategien entwickelt, die hilfreich sein könnten, um die DOE-Vorgaben zu erreichen.

Für den *Niederdruckbereich* wurde sich in erster Linie zum Ziel gesetzt, die Adsorptionenthalpien der Gase zu erhöhen, was im Wesentlichen durch eine

^[94] K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552.

^[95] H. Frost, T. Düren, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9565.

Optimierung der Poren und das Einbringen von koordinativ ungesättigten Metallzentren erreicht werden kann.^[85,96]

(1) Porengrößenoptimierung

Viele Gerüstverbindungen erreichen bei niedrigen Drücken keine Sättigung bzgl. Ihrer Wasserstoff- bzw. Methanaufnahme, da zu große Poren und damit zu viel ungenutzter Raum vorliegen. Durch Reduktion des Anteils an ungenutztem Raum, indem die Porengröße so eingestellt wird, dass sie im Bereich des Gastmoleküldurchmessers liegt, können maximale Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen erreicht und die volumetrische Kapazität erhöht werden.^[97,98] Kürzere Linker und kleinere Poren würden allerdings auch zu einer kleineren gravimetrische Speicherdichte führen. Daher muss in diesem Bereich ein optimaler Kompromiss gefunden werden.

Die Möglichkeit durch Einbringen weiterer Adsorbensoberfläche ungenutzten Raum in großen Poren zu nutzen, bietet die Beladung mit nichtflüchtigen Gastspezies.^[99,100,101] So wurden beispielsweise durch Einbringen von C₆₀-Molekülen in die zentralen Poren von MOF-177 zusätzliche adsorptive Zentren geschaffen. Es muss aber darauf geachtet werden, dass es nicht zu einer Überschreitung des Dotierungsgrads kommt, bei dem die zusätzliche Dotierungsmasse nicht mehr durch zusätzlich adsorbierten Wasserstoff mindestens kompensiert wird.

Ebenfalls eine Art der Porenoptimierung kann im Falle von Catenation auftreten.^[102] Wenn die Pore so groß ist, dass die anorganische Baueinheit darin Platz findet, wird eine Verstrickung mehrerer Netze ineinander ermöglicht. Man unterscheidet die Fälle Interpenetration („Durchdringung“) und *Interweaving* („Verflechtung“). Während die Gitter bei Interpenetration den maximalen Abstand voneinander haben, was eine Herabsetzung der Porosität zur Folge hat, tritt bei *Interweaving* ein Kontakt der Gitter auf und die Porosität bleibt nahezu erhalten. In jedem Fall ist die Catenation mit einer

^[96] M. Dincă, J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6766-6779.

^[97] C. E. Wilmer, M. Leaf, C. Y. Lee, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 83-89.

^[98] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521-3529.

^[99] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523.

^[100] A. Mavrandonakis, E. tylianakis, A. K. Stubos, G.E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7290.

^[101] A. W. Thornton, K. M. Nairn, J. M. Hill, A. J. Hill, M. R. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10662-10669.

^[102] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558-1595.

Verkleinerung des freien Porendurchmessers verbunden, wodurch es in einigen Fällen zu einer verbesserten Gasaufnahme kommen kann.^[103,104]

(2) *Koordinativ ungesättigte Metallzentren (open metal sites, OMS)*

Durch den Einbau von koordinativ ungesättigten Metallzentren wie in der *Paddlewheel*-Struktureinheit können weitere Möglichkeiten zur Physisorption in einer Struktur gegeben werden. Die Adsorptionsplätze an den OMS sind in den meisten Fällen nach der Synthese zunächst durch zusätzliche Solvensmoleküle, die beim Aufbau der Struktur durch Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkungen an das Metall koordinieren, besetzt, können aber gegebenenfalls durch Anwendung einer geeigneten Aktivierungsprozedur unter Erhalt des Gerüsts wieder freigelegt werden.^[105,106] Die isothermen Adsorptionsenthalpien an diesen Plätzen sind im Vergleich mit anderen Adsorptionsplätzen (z.B. am Linker) meistens erhöht, weshalb die Erzeugung von OMS größtenteils auch mit einer Erhöhung der durchschnittlichen Adsorptionsenthalpie verglichen mit einer Struktur ohne OMS verbunden ist.^[107,108,109] Die Wechselwirkungen der OMS des Kupfer-*Paddlewheel*-Motivs der Struktur CuBTC mit Wasserstoff-Molekülen wurde beispielsweise mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten von Peterson *et al.* nachgewiesen.^[110] Ebenso wurde die Bedeutung von offenen Metallzentren im Bereich der Methanadsorption durch Neutronenbeugungsexperimente an den MOFs PCN-14 (PCN = *porous coordination network*) oder M₂(dhtp) (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, dhtp = 2,5-Dihydroxyterephthalsäure) gezeigt.^[109,111] Durch Variation der Metalle, die koordinativ ungesättigte Zentren aufweisen, kann zudem noch eine weitere Erhöhung der Adsorptionsenthalpie erzeugt werden.^[109,112] Zusätzliche Metallzentren können aber

^[103] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858-1859.

^[104] 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.

^[105] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745-4749.

^[106] 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.

^[107] M. Hirscher, B. Panella, *Scripta Materialia* **2007**, *56*, 809-812.

^[108] M. Dincă, A. F. Yu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904-8913.

^[109] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4995-5000.

^[110] V. K. Peterson, Y. Liu, C. M. Brown, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15578-15579.

^[111] H. Wu, J. M. Simmons, Y. Liu, C. M. Brown, X.-S. Wang, S. Ma, V. K. Peterson, P. D. Southon, C. J. Kepert,

H.-C. Zhou, T. Yildirim, W. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5205-5214.

^[112] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268-15269.

auch im Linker eingebaut werden; diese dienen dann ausschließlich als Adsorptionsfläche für Gastmoleküle und nicht als Konnektor.^[113,114]

Diese Strategien sind an vielen Beispielen erprobt worden und zeigten insbesondere bei der Wasserstoffspeicherung zum Teil beachtliche Erfolge (siehe Kapitel 1.4.2.1.3, PCN-12). Allerdings ist es im Niederdruckbereich bisher trotz Anwendung dieser Strategien noch nicht gelungen die isothermen Adsorptionseenthalpien soweit zu erhöhen, dass die Speicherkapazitäten im Bereich der DOE-Vorgaben liegen.

Im *Hochdruckbereich* verlieren die oben genannten Strategien allerdings an Bedeutung, da hier die Speicherkapazität in erster Linie nicht mehr von der isothermen Adsorptionseenthalpie des Gases abhängt, sondern durch das gesamte Porenvolumen bestimmt wird. Um eine hohe Speicherkapazität im Hochdruckbereich zu ermöglichen, ist es also von Vorteil, ein möglichst großes für Gastmoleküle zugängliches Porenvolumen zu erzeugen. Dies ist durch die Verwendung von ausgedehnten Linkersystemen zu realisieren, wobei darauf geachtet werden muss, dass es nicht zur Catenation kommt, die das Porenvolumen wieder herabsetzen würde. Eine Methode, gezielt Strukturen mit großem Porenvolumen zu erzeugen, gibt das bereits erläuterte Konzept der isoretikulären Chemie unter Verwendung strukturähnlicher Linker (siehe Kapitel 1.4.1.1).

Im folgenden Kapitel werden nun die aktuell besten MOF-Materialien hinsichtlich Speichereigenschaften von Wasserstoff und Methan in unterschiedlichen Druckbereichen vorgestellt.

1.4.2.1.3 Aktuell führende Referenzmaterialien

Im Bereich der H₂-Niederdruckspeicherung (1 bar) gehören sowohl PCN-12^[115] (mit 3.05 Gew.-%) als auch Cu(Me-4py-trz-ia)^[116] (Me-4py-trz-ia = 5-(3-Methyl-5-(pyridin-4-yl)-4H-1,2,4-triazol-4-yl)isophthalat) (mit 3.07 Gew.-%) zu den besten Materialien. Da in dieser Arbeit zum Teil auf der Struktur von PCN-12 aufgebaut wird

^[113] E.-Y. Choi, C. A. Wray, C. Hu, W. Choe, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 553-555.

^[114] W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gandara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6443-6445.

^[115] X.-S. Wang, S. Ma, P. M. Forster, D. Yuan, J. Eckert, J. J. López, B. J. Murphy, J. B. Parise, H.-C. Zhou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7373-7376.

^[116] D. Lässig, J. Lincke, J. Moellmer, C. Reichenbach, A. Moeller, R. Glaeser, G. Kalies, K. A. Cychosz, M. Thommes, R. Staudt, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10528-10532.

und diese somit gegenüber der von Cu(Me-4py-trz-ia) relevanter ist, wird in diesem Fall PCN-12 vorgestellt, obwohl Cu(Me-4py-trz-ia) der offizielle Weltrekordhalter ist. Im Hochdruckbereich der Wasserstoffspeicherung wird auf NU-100^[117] eingegangen, dessen Speicherkapazität dem momentan höchsten publiziertem Wert entspricht. Bezüglich der Methanspeicherung werden zum einen PCN-14,^[118,119] der als erster MOF die (damals gültigen) Vorgaben des DOE (180 V(STP)/V) erreicht hat, und zum anderen DUT-49,^[120] der unabhängig vom Druck die höchste Speicherkapazität zeigt, vorgestellt.

PCN-12

Die Gruppe um Zhou publizierte im Jahr 2008 den MOF PCN-12^[115], der aus dem Linker mdip (mdip = 5,5'-Methyldiisophthalsäure) sowie Kupferionen aufgebaut ist (Abbildung 20). PCN-12 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/mmm$ und weist eine BET-Oberfläche von 1943 m² g⁻¹ und ein Porenvolumen von 0.94 cm³ g⁻¹ auf. Trotz der verhältnismäßig kleinen BET-Oberfläche ist die Wasserstoffaufnahme-kapazität von PCN-12 enorm. Mit 3.05 Gew.-% bei 77 K und 1 bar gehört PCN-12 zu den weltbesten Niederdruck-Wasserstoffspeichern unter den MOF-Materialien.

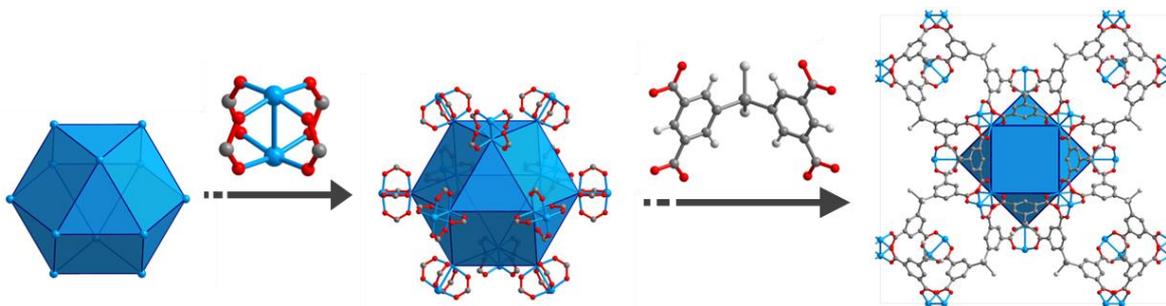


Abbildung 20: Aufbauprinzip von PCN-12: Die Kupfer-*Paddlewheel*-Einheiten sind in Form eines Kuboktaeders angeordnet, bei dem die offenen Metallzentren ins Innere der Pore ragen (Schritt 1). Die Verbindung der Kuboktaeder erfolgt mit Hilfe des Linkers mdip (Schritt 2). Ganz rechts ist eine Elementarzelle mit Blick entlang der *c*-Achse zu sehen.

^[117] O. K. Farha, A. Ö. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944-948.

^[118] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1012-1016.

^[119] S. Ma, J. M. Simmons, D. Sun, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5263-5268.

^[120] U. Stoeck, S. Krause, V. Bon, I. Senkowska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10841-10843.

Die hohe Aufnahmekapazität wird folgendermaßen erklärt: Jeder Hohlraum wird durch möglichst viele auf den Hohlraum ausgerichtete ungesättigte Metallzentren begrenzt, wodurch sehr hohe Wechselwirkungskräfte des Gerüsts mit den Wasserstoffmolekülen ermöglicht werden. Das Maximum an offenen Metallzentren wird durch das Konzept der 'dichtesten Kugelpackung' erreicht. Durch hexagonal bzw. kubisch dichtest angeordnete Zentren (z.B. Metallzentren) wird nach Entfernung des mittleren Zentrums ein Hohlraum in Form eines Kuboktaeders erhalten. Bei PCN-12 sind die zwölf Ecken des Kuboktaeders mit dem *Paddlewheel*-Strukturmotiv besetzt und die 24 Kanten durch den Isophthalat-Linker substituiert. Von den zwölf Ecken zeigen also zwölf ungesättigte Koordinationsstellen in das Zentrum des Polyeders. Die Verknüpfung der Polyeder erfolgt über die quadratischen Flächen, die an den entsprechenden Ecken mit dem Linker verknüpft werden, sodass Würfeinheiten entstehen. Jeder Kuboktaeder ist also in drei orthogonale Richtungen mit sechs benachbarten Kuboktaedern zu einem dreidimensionalen Netz mit **zhc**-Topologie verbunden (siehe Abbildung 20). Neben der optimalen Anordnung der offenen Metallzentren weist die Struktur von PCN-12 eine Vielzahl unterschiedlicher Porengrößen auf, die starke Solid-Fluid-Wechselwirkungen bedingen. Somit sind in dieser Gerüstverbindung die beiden Hauptbedingungen für hohe Wasserstoffspeicherkapazitäten im Niederdruckbereich (angepasste Porengröße und hohe Anzahl gut zugänglicher OMS) erfüllt.

NU-100

NU-100 (NU = *Northwestern University*) ist der aktuelle Weltrekordhalter in der Hochdruck-Wasserstoffspeicherung und wurde 2010 von der Gruppe um Hupp vorgestellt.^[117] Er ist durch Verknüpfung von Kupferionen über die Hexacarbonsäure tte (tte = 5,5',5''-[[((Benzol-1,3,5-triyltris(ethin-2,1-diyl))tris(benzol-4,1-diyl))-tris(ethin-2,1-diyl)]triisophthalsäure), die in Abbildung 21 (links) gezeigt ist, unter Ausbildung des *Paddlewheel*-Motivs aufgebaut. Die Verknüpfung der drei unterschiedlichen Porentypen des Gerüsts ist als Ausschnitt der Struktur in Abbildung 21 (rechts) zu sehen.

Die Struktur des MOFs wurde vor der Synthese zunächst theoretisch mit Hilfe von Computersimulationen als isoretikuläre Struktur zu dem bereits bekannten MOF von

Yan *et al.* mit **rht**-Topologie (NOTT-112)^[121] vorhergesagt und analysiert (NU-100SP, SP = *simulation predicted*). Eine hierbei ermittelte spezifische Oberfläche von 6605 m² g⁻¹ motivierte die Gruppe diese bislang nur theoretische Struktur in die Realität umzusetzen. Daraufhin synthetisierten sie den Linker und setzten ihn unter Einsatz einer Kupferquelle erfolgreich zu NU-100 um. Die anschließende Porenanalyse bestätigte zwar nur eine leicht geringere spezifische Oberfläche von 6143 m² g⁻¹, welche aber trotzdem zu den höchsten jemals publizierten Oberflächen im Bereich der MOFs gehört. Ebenso zählt das Porenvolumen von 2.82 cm³ g⁻¹ zu den größten publizierten aller MOFs. Wie es dem hohen Porenvolumen nach zu erwarten ist, zeigen auch die Gasspeichereigenschaften von NU-100 im Hochdruckbereich exzellente Werte: Die maximale Wasserstoffspeicherkapazität beträgt 9.1 Gew.-% bei 77 K und 56 bar, womit dieser MOF den aktuellen Weltrekord in der Wasserstoffspeicherung in metall-organischen Gerüsten hält und (abgesehen von den Druck- und Temperaturparametern) auch das vom DOE formulierte Fernziel für die *on board*-Wasserstoffspeicherung von 7.5 Gew.-% weit übersteigt. Da der MOF aber sehr große Poren von bis zu 48 Å aufweist, sind seine Wasserstoffspeichereigenschaften im Niederdruckbereich (1.8 Gew.-% bei 1 bar und 77 K) nur mittelmäßig.

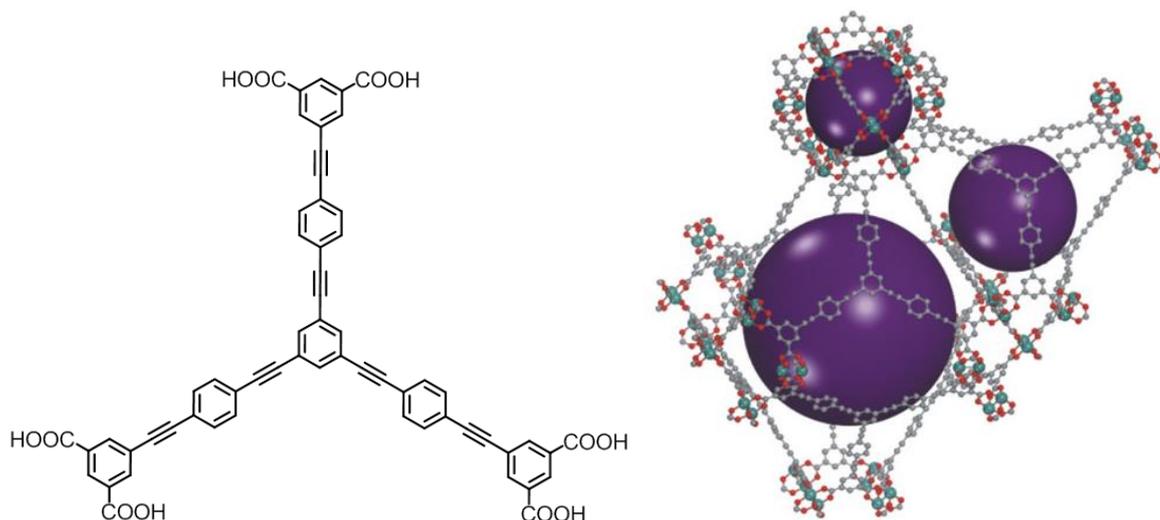


Abbildung 21: Linker tteil von NU-100 (links) sowie ein Ausschnitt aus der Gerüststruktur von NU-100 (rechts).^[117]

^[121] Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, A. Dailly, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2009**, 1025-1027.

Zu NU-100 isoretikuläre Strukturen sind die MOFs NU-109 und NU-110, die zwei Jahre später von der gleichen Gruppe präsentiert wurden.^[122] Diese MOFs weisen noch größere Oberflächen und Porenvolumina auf als alle bisher synthetisierten MOFs. Mit einer BET-Oberfläche von 7010 m² g⁻¹ (NU-109) bzw. 7140 m² g⁻¹ (NU-110) und einem Porenvolumen von 3.75 cm³ g⁻¹ (NU-109) bzw. 4.40 cm³ g⁻¹ (NU-110) halten diese MOFs den aktuellen Oberflächen- und Porenvolumina-Weltrekord. Eine Evaluierung bezüglich Gasspeichereigenschaften ist allerdings noch nicht erfolgt; ein Übersteigen der Wasserstoffspeicherkapazität des NU-100 ist aber zu erwarten.

PCN-14

Ein ebenso von der Gruppe um Zhou veröffentlichter MOF ist PCN-14, der aus 5,5'-(9,10-Anthracendiyl)diisophthalsäure (H₄adip, siehe Abbildung 22, links) und dem Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv aufgebaut ist.^[118,119] Das dreidimensionale Netz von PCN-14 kann als Verknüpfung von nanoskopischen Käfigen, die die Form gestauchter Kuboktaeder aufweisen, betrachtet werden (siehe Abbildung 22, Mitte und rechts) und zeigt hohe Porosität mit einer spezifischen Oberfläche von 1753 cm² g⁻¹ sowie einem Gesamtporenvolumen von 0.87 cm³ g⁻¹.

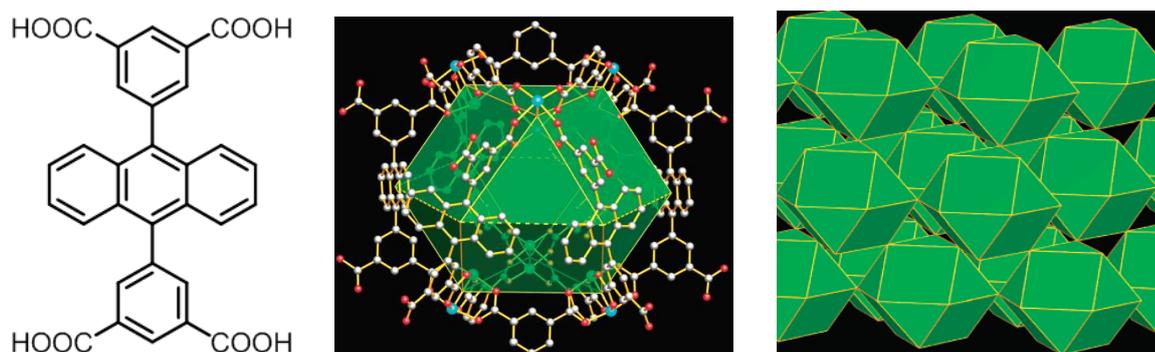


Abbildung 22: Linker 5-5'-(9,10-Anthracendiyl)diisophthalsäure von PCN-14 (links) sowie die Darstellung des isolierten nanoskopischen Käfigs (Mitte) und die Anordnung dieser Käfige in der Struktur von PCN-14 (rechts).^[118]

Die Eigenschaften bezüglich Wasserstoffspeicherung sind bei 1 bar und 77 K mit einem Wert von 2.7 Gew.-% sehr gut, erreichen allerdings bei erhöhten Drücken aufgrund des begrenzten Porenvolumens schon bei 4.4 Gew.-% eine Sättigung.

^[122] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydın, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016-15021.

Anders ist es bei der Methanspeicherung. Hier wird als Maximum der Gasaufnahme bei 290 K ein sehr hoher Wert von $220 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ berichtet, der zudem schon bei einem Druck von 35 bar erreicht wird. Damit überstieg PCN-14 sogar die (zum Zeitpunkt seiner Veröffentlichung aktuellen) Vorgaben des DOE deutlich ($180 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ bei 35 bar und 298 K).^[92] In den letzten Jahren wurden zwar einige MOFs veröffentlicht, die leicht höhere Speicherdichten als PCN-14 erreichen, allerdings beziehen sich diese Werte grundsätzlich auf Drücke von 80 bar und höher. Die momentan aktuellen Vorgaben für die Methanspeicherung ($263 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)^[91] können von PCN-14 aber nicht erreicht werden.

Eine Erklärung für die hohe Methan-Speicherdichte lieferten Untersuchungen der methanbeladenen Struktur mit Neutronenbeugungsexperimenten.^[111] Demnach ist in erster Linie der Linker (H_4adip) in Zusammenhang mit den offenen Metallzentren am *Paddlewheel* für die starke Methanaufnahme verantwortlich. Aufgrund seiner Anthracen-Einheit liefert der Linker zwei in die Poren ragende Benzolringe, wodurch kleine ‚Taschen‘ mit einer Größe im Bereich des kinetischen Durchmessers von Methan (3.8 \AA) gebildet werden, die zusätzlich zu den offenen Metallzentren bevorzugte Adsorptionsplätze aufweisen. Die Methanmoleküle treten an diesen Positionen mit mehreren ‚Wänden‘ gleichzeitig in Kontakt, weshalb die dispersiven Wechselwirkungskräfte erhöht werden und eine stärkere Bindung entsteht. Folglich wurde in PCN-14 mit -30 kJ mol^{-1} die bisher größte isostere Adsorptionsenthalpie für Methan in MOFs erreicht.

DUT-49

Ein kürzlich publizierter MOF, der sowohl bezüglich der Wasserstoff- als auch der Methanspeicherung sehr gute Eigenschaften im Hochdruckbereich aufweist, ist der von der Gruppe um Kaskel vorgestellte DUT-49 (DUT = Dresden University of Technology).^[120] Der MOF, bestehend aus dem Linker H_4bbcdc ($\text{H}_4\text{bbcdc} = 9,9'-([1,1'$ -Biphenyl] $4,4'$ -diyl)-bis(9*H*-carbazole-3,6-dicarbonsäure)) und Kupferionen, weist eine trimodale Porenstruktur auf, die sich aus kuboktaedrischen (rot), tetraedrischen (blau) und oktaedrischen (gelb) Poren mit Größen zwischen 12 und 26 \AA zusammensetzt (siehe Abbildung 23).

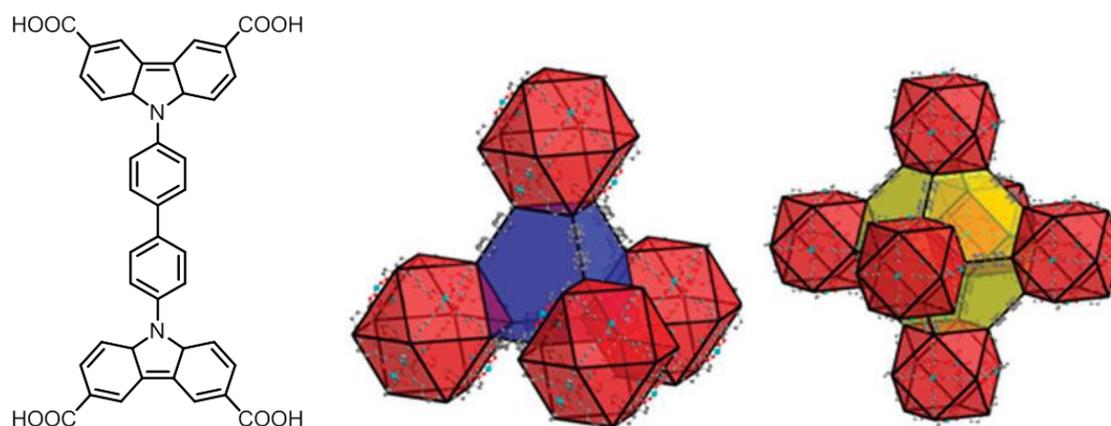


Abbildung 23: Linker H_4bbcdc von DUT-49 (links) sowie die Polyederdarstellung der drei unterschiedlichen Porentypen der Struktur und ihre Verknüpfung untereinander (Mitte und rechts, kuboktaedrische Pore in rot, tetraedrische Pore in blau und oktaedrische Pore in gelb).^[120]

Mit einer spezifischen Oberfläche von $5476 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sowie einem absoluten Porenvolumen von $2.91 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ liefert DUT-49 theoretisch gute Voraussetzungen für die Hochdruckgasspeicherung, was in der Praxis auch bestätigt werden konnte. Mit einer maximalen Wasserstoffspeicherdichte von 7.4 Gew.-% bei 77 K und 50 bar liegt der MOF im Bereich der besten bislang erzielten Werte. Bezüglich der Methanspeicherung wird der Spitzenwert des PCN-14 ($220 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ bei 35 bar) mit einem Wert von $236 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ sogar leicht übertroffen, allerdings wird er erst bei einem vergleichsweise hohen Druck von 110 bar erreicht. Die (sowohl alten als auch neuen) DOE-Vorgaben für die Methanspeicherung werden nicht erreicht.

Zusammenfassung

Tabelle 3 fasst abschließend die Eigenschaften der zuvor vorgestellten H_2 - und CH_4 -Speichermaterialien (inklusive des $Cu(\text{Me-4py-trz-ia})$) noch einmal zusammen.

Wie zu erkennen ist, sind die besten H_2 -Speicherkapazitäten in MOFs mit Materialien, die besonders hohe Oberflächen und hohe Porenvolumina besitzen (NU-100 und DUT-49), erreicht worden. Ebenso ist zu sehen, dass die besten Niederdruck-Speichereigenschaften von Materialien erreicht wurden, die relativ kleine Porenvolumina aufweisen (PCN-12 und $Cu(\text{Me-4py-trz-ia})$). Somit scheint sich die durch Simulationsverfahren herausgearbeitete Theorie, dass die maximale Speicherkapazität im Hochdruckbereich (nicht aber im Niederdruckbereich) von dem absoluten Porenvolumen abhängt, zu bestätigen. Auch im Bereich der

Methanspeicherung sind hohe Oberflächen und hohe Porenvolumina offensichtlich ausschlaggebend für besonders hohe Speicherkapazitäten (DUT-49). Strategien wie der Einbau von kleinen Taschen sollten allerdings nicht außer Acht gelassen werden; sie können die Methanaufnahme positiv beeinflussen und somit die Speicherdichte bei mittleren Drücken steigern (PCN-14).

Tabelle 3: Übersicht der Speichereigenschaften der momentan besten Wasserstoff- und Methan-Speichermaterialien.

| | PCN-12 | Cu(Me-4py-trz-ia) | NU-100 | PCN-14 | DUT-49 |
|---|-----------------|-------------------|-----------------|---------------------|------------------|
| Oberfläche / m ² g ⁻¹ | 1943 | 1473 | 6143 | 1753 | 5476 |
| Porenvolumen / cm ³ g ⁻¹ | 0.94 | 0.59 | 2.82 | 0.87 | 2.91 |
| H ₂ -Speicher- kapazität (77 K) / Gew.-% | 3.05 (1 bar) | 3.07 (1 bar) | 9.1 (57 bar) | 2.7 (1 bar) | 7.4 (50 bar) |
| CH ₄ -Speicher- kapazität (298 K) / cm ³ cm ⁻³ | - (a) | - (a) | - (a) | 220 (b) (35 bar) | 236 (110 bar) |

(a) nicht bestimmt, (b) Wert wurde bei 290 K bestimmt.

1.4.2.2 Gasseparation

Neben der Gasspeicherung ist ein weiteres großes Anwendungsgebiet der MOFs durch die Gasseparation gegeben, die im Wesentlichen auf der selektiven Adsorption des Adsorbens beruht.^[123] Auf Adsorption basierende Gasseparationsprozesse sind insbesondere bei der Herstellung von reinem Wasserstoff, der Gewinnung von Stickstoff oder Sauerstoff aus Luft (bzw. der Herstellung von N₂- oder O₂-angereicherter Luft), bei der Gastrocknung oder auch bei der Gasreinigung bereits in der Anwendung. Viele dieser Anwendungen sind auch im Zuge der Umstellung auf ein umweltschonenderes Energieversorgungssystem von großer Bedeutung.^[124] Während reiner Wasserstoff beispielsweise für den Einsatz in Niedertemperaturbrennstoffzellen wie z.B. der PEM-Brennstoffzelle (PEM = *Proton Exchange Membrane*) benötigt wird, reduziert die Abtrennung von CO₂ aus Abgasen (in

^[123] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.

^[124] S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5435-5448.

Kraftwerken oder bei Industrieprozessen) dessen Emission in die Umwelt. Ein ebenso wichtiger Prozess ist aber auch die Trennung von CO₂/CH₄-Gemischen bezüglich der großtechnischen Herstellung von reinem Methan.

Die zurzeit wichtigsten und meist genutzten technischen Separationsprozesse sind die Druck- und die Temperaturwechseladsorption (PSA, *pressure-swing adsorption*; TSA, *temperature-swing adsorption*).^[125] Bei diesen zyklischen Adsorptionsprozessen wird das zu trennende Gasgemisch durch eine Adsorptionsmittelschüttung geleitet, wobei eine Komponente des Gasgemisches bis zur Sättigung des Adsorbens bevorzugt adsorbiert wird. Die anschließende Regenerierung des Adsorbens erfolgt je nach Verfahren durch Druck- bzw. Temperaturregulierung. Aktuell industriell genutzte Materialien zur Gastrennung sind Aktivkohlen, Zeolithe und Silicagele, die sich durch leichte Verfügbarkeit und einfache Regeneration auszeichnen. Trotzdem steigt das Interesse an MOF-Materialien für den Einsatz als Separationsmedium stetig weiter an, da sie aufgrund ihres modularen Aufbaus für spezielle Trennanwendungen maßgeschneidert werden und somit eine Steigerung der Effektivität bewirken können. Einen guten Adsorber zeichnet in erster Linie eine hohe Selektivität, günstige Adsorptionskinetiken sowie eine einfache Regenerierbarkeit aus.

Allgemein lässt sich die Adsorptionsselektivität α eines Materials als Quotient der Verhältnisse aus den molaren Konzentrationen der zu trennenden Gase in der adsorbierten Phase und in der Volumen-Gasphase beschreiben (Formel 1).

$$\alpha = \frac{q_i/q_j}{y_i/y_j} \quad (1)$$

mit: q_i = molare Konzentration von Gas 1 in der adsorbierten Phase,
 q_j = molare Konzentration von Gas 2 in der adsorbierten Phase,
 y_i = molare Konzentration von Gas 1 in der Bulk-Gasphase,
 y_j = molare Konzentration von Gas 2 in der Bulk-Gasphase.

^[125] R. T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, UK, 1997.

Der selektiven Adsorption können dabei ganz unterschiedliche Ursachen zugrunde liegen. In vielen Fällen beruht sie auf einem (bzw. einer Kombination aus mehreren) der drei folgenden Mechanismen: (1) Aufgrund der Porengröße und -form des Adsorbens wird das Eintreten einiger Moleküle, die größer als die Porenöffnungen sind, erschwert oder ganz verhindert, während andere kleinere Moleküle leichter in die Struktur eindringen und somit selektiv adsorbiert werden können. Eine Trennung durch diesen als *molekularen Siebeffekt* (oder auch als *sterische Separation*) bezeichneten Mechanismus wird also bestimmt durch den kinetischen Durchmesser des Adsorptivs bzw. die Porengröße/-form des Adsorbens. Für den Fall, dass die Porengröße temperaturabhängig ist, kann diese natürlich noch einen zusätzlichen Einfluss haben. (2) Eine Trennung beruhend auf dem *thermodynamischen Equilibrierungseffekt* tritt auf, wenn beide Komponenten zwar in das Material eindringen können, eine Komponente allerdings bevorzugt adsorbiert wird. Diese Art der Trennung wird durch unterschiedlichen Wechselwirkungsstärken zwischen Adsorptiv und Adsorbens hervorgerufen, wobei die Stärke der Wechselwirkungen durch Oberflächeneigenschaften des Adsorbens und Eigenschaften des Adsorptivs (Dipolmoment, Quadrupolmoment, Polarisierbarkeit, magnetische Suszeptibilität...) bestimmt wird. Je stärker die Wechselwirkungen eines Gases mit dem Adsorbens sind, desto bevorzugter erfolgt seine Adsorption. (3) Eine Trennung basierend auf dem *kinetischen Effekt* wird durch unterschiedliche Diffusionsraten der Gase hervorgerufen. Das Gas, welches die höhere Diffusionsrate besitzt, kann (bei vergleichbaren Adsorptionsstärken) schneller in die Poren diffundieren und wird deshalb auch schneller adsorbiert (O_2 diffundiert beispielsweise 30 mal schneller in ein Kohlenstoff-Molekularsieb als N_2).^[123]

Dass sich MOF-Materialien zur Gastrennung eignen, wurde bereits durch diverse sowohl theoretische als auch praktische Experimente bestätigt.^[126] So wurde beispielsweise mit Hilfe von Durchbruch-Experimenten eindrucksvoll gezeigt, dass Mg-MOF-74 die Fähigkeit besitzt, aus einer CO_2/CH_4 -Mischung (Verhältnis 20/80) selektiv CO_2 zu adsorbieren (siehe Abbildung 24).^[127]

^[126] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869-932.

^[127] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 20637-20640.

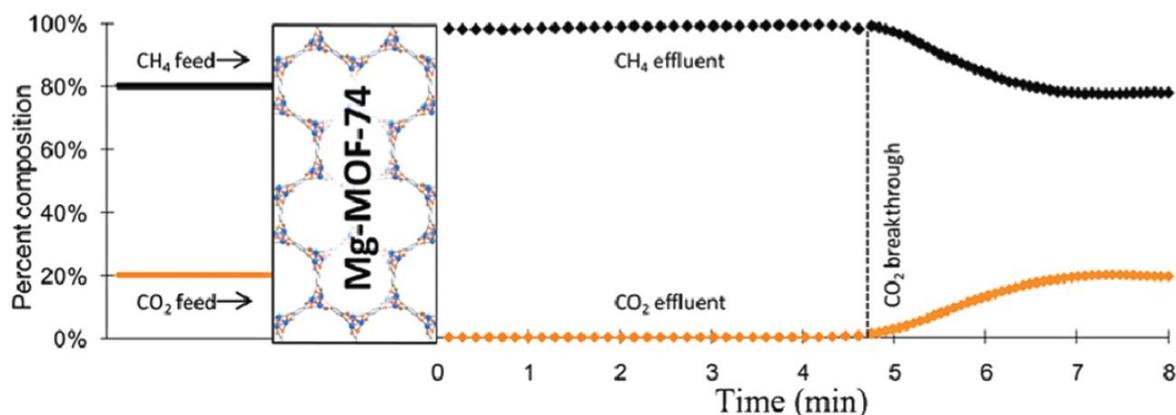


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Durchbruch-Experiments mit Mg-MOF-74 unter Verwendung einer CO₂/CH₄-Mischung (20/80).^[126]

Mg-MOF-74 ist eine Substitutionsvariante des originalen MOF-74 (identisch mit CPO-27, CPO = *coordination polymers of Oslo*)^[128,129,130] und ist aus Magnesiumionen aufgebaut, die über den Linker 2,5-Dihydroxyterephthalsäure zu einem dreidimensionalen, hexagonalen Netzwerk mit Bienenwabenstruktur verbrückt sind. Die Struktur zeichnet sich durch eine hohe Dichte an offenen Metallzentren aus, die bevorzugte und starke Wechselwirkungen mit CO₂-Molekülen zeigen, weshalb es zu einer Separation dieser beiden Gase kommt. Zudem hat der MOF den Vorteil, dass das CO₂ nicht nur gut adsorbiert wird, sondern auch durch einfache Temperaturerhöhung auf 80 °C leicht wieder aus dem Gerüst entfernt werden kann.

^[128] P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362.

^[129] N.L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504-1518.

^[130] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellva, *Chem. Commun.* **2006**, 959-961.

2 MOTIVATION

Zu Beginn dieser Arbeit war das Gebiet der mikroporösen metall-organischen Gerüstverbindungen bereits seit mehreren Jahren ein aktuelles Forschungsgebiet. In einem breit gefächerten Anwendungsspektrum hat sich die Gasspeicherung und -separation durch Physisorption an der inneren Oberfläche dieser Materialien als ein interessantes und vielversprechendes Gebiet entwickelt. Im Hinblick des Umbaus der Energieversorgung auf umweltschonendere Energieträger ist besonders die Speicherung der Gase Wasserstoff und Methan in den Mittelpunkt der Forschung gerückt, wobei zum Erreichen maximaler Speicherkapazitäten in metall-organischen Gerüsten nach dem aktuellen Kenntnisstand in erster Linie ein großes Porenvolumen in Verbindung mit erhöhten Drücken erforderlich ist.

Basierend auf diesen Kenntnissen sollten im Rahmen dieser Dissertation schwerpunktmäßig neue mikroporöse metall-organische Gerüstverbindungen mit großen Porenvolumina für die Gasspeicherung synthetisiert werden. Da trotz einer Vielzahl bereits hergestellter Gerüstverbindungen noch immer eine gewisse Unvorhersagbarkeit der Strukturen besteht, sollte versucht werden, eine gezielte Struktursynthese mit Hilfe des isoretikulären Konzepts durchzuführen. Durch Verlängerung der Linker von bereits bekannten Strukturen kann hierbei die Bildung einer Struktur mit gleicher Topologie aber deutlich erhöhtem Porenvolumen und (eventuell auch) höherer maximaler Gasaufnahme ermöglicht werden. Als Grundlage wurden die beiden literaturbekannten MOFs PCN-12^[115] und MOF-505^[42] gewählt, die auf einer gewinkelten (mdip) bzw. linearen (bptc) Tetracarbonsäure als Linker sowie Kupferionen in Form des *Paddlewheel*-Motivs basieren, was sich bezüglich der Gasadsorption als vorteilhaft erwiesen hat. Beide MOFs weisen bereits im Niederdruckbereich sehr gute Gasspeichereigenschaften auf. Eine bereits literaturbekannte Modifikation von PCN-12 ist der MOF UHM-3^[131] (UHM = *University of Hamburg Materials*). Durch Ersetzen der zentralen Methyleneinheit durch eine Dimethylsilylgruppe wurde eine zu PCN-12 isoretikuläre Struktur geschaffen, die einen Linker mit zwei in die Poren ragenden Methylgruppen sowie einem Heteroatom besitzt (dmsdip = Dimethylsilyldiisophthalsäure). Dieser könnte

^[131] S. E. Wenzel, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6559-6565.

aufgrund seines gegenüber einem Kohlenstoffatom höher polarisierbaren Siliciumatoms für stärkere Wechselwirkungen mit dem Adsorptiv und aufgrund der Methylgruppen für zusätzliche Adsorptionsplätze im Gerüst sorgen. In einer weiteren Arbeit stellte sich durch Vergleich von UHM-3 mit zwei weiteren zu UHM-3 isoretikulären MOFs (UHM-2 und UHM-4) heraus, dass das Ersetzen des zentralen Siliciumatoms im Linker durch ein Kohlenstoffatom in einer geringeren isosteren Adsorptionsenthalpie resultierte.^[132,133] Da das Konzept der nicht-linearen siliciumhaltigen Linker also vielversprechend erscheint, wurde es für diese Arbeit übernommen.^[134] Des Weiteren waren zu Beginn dieser Arbeit (abgesehen von aromatischen Systemen) kaum Gerüststrukturen mit Mehrfachbindungen bekannt. Mehrfachbindungen geben neben einem eventuellen durch erhöhte Elektronendichte verursachten positiven Einfluss auf die Speichereigenschaften die Möglichkeit der postsynthetischen Modifizierung eines Gerüsts. Hierbei kann durch Einfügen zusätzlicher Funktionalitäten die Eigenschaft des MOFs auch nach der Synthese noch variiert und für bestimmte Anwendungen angepasst werden. Daher wurde bei der Synthese der neuen Linkermoleküle auch die Einbeziehung von Dreifachbindungen berücksichtigt.

Die neu synthetisierten Gerüstverbindungen sollten neben ihrer Struktur und ihrer Porosität in erster Linie hinsichtlich ihrer Gasspeichereigenschaften für die Gase Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid im Niederdruck- und Hochdruckbereich charakterisiert werden. Bei den Strukturen mit Dreifachbindungen sollte zusätzlich durch postsynthetische Reaktionen eine Modifizierung des Gerüsts durchgeführt werden. Abgesehen von der Möglichkeit in metall-organischen Gerüstverbindungen Gase zu adsorbieren, weisen viele MOFs aufgrund ihrer π -elektronenreichen (aromatischen) Linkersysteme bestimmte Fluoreszenzeigenschaften auf, welche sie für den Einsatz in Bereichen wie Sensorik interessant erscheinen lassen. Die

^[132] S. E. Wenzel, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *J. Mater Chem.* **2012**, 22, 10294-10302.

^[133] Dissertation von Stephanie Eva Wenzel, *Mikroporöse Anorganisch-Organische Hybridmaterialien – Synthese, Charakterisierung und Anwendung als Wasserstoffspeicher*, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, **2010**.

^[134] Theoretische Arbeiten (Dissertation von Michael Fischer, *Molecular Simulations of Hydrogen Storage and Gas Separation in Metal-Organic Frameworks*, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, **2011**) zeigten allerdings, dass der Einfluss der Polarisierbarkeit im Linker auf die Wechselwirkungen mit Wasserstoff eher gering ist. Da die Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkungen aber von der Polarisierbarkeit sowohl der Gerüstmoleküle als auch der Gastmoleküle abhängt, könnte der Einfluss im Bereich der Speicherung von stärker polarisierbaren Molekülen als Wasserstoff (wie z.B. Methan) deutlich höher sein.

Fluoreszenzeigenschaften sowie ihre Veränderung durch Einbringen eines Farbstoffs sollten auch bei einigen in dieser Arbeit synthetisierten MOFs ermittelt werden.

3 ANALYTISCHE METHODEN

Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene analytische Methoden zur Charakterisierung der dargestellten Substanzen verwendet, die in diesem Kapitel zusammengefasst dargestellt werden.

3.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie (engl: *nuclear magnetic resonance*, NMR) ist eine spektroskopische Untersuchungsmethode zur Strukturaufklärung chemischer Verbindungen, die auf der resonanten Wechselwirkung der magnetischen Momente des zu untersuchenden Atomkerns mit einem magnetischen Wechselfeld beruht.^[135] Die mit Abstand am häufigsten untersuchten Kerne in der NMR-Spektroskopie sind die ¹H- und ¹³C-Kerne. Es können aber auch viele weitere Kerne mit ungerader Protonenzahl untersucht werden wie zum Beispiel ¹⁵N, ¹⁹F, ²⁹Si, ³¹P.

NMR-Spektren können sowohl von Flüssigphasen- als auch von Festkörper-Proben aufgenommen werden. In der Festkörper-NMR-Spektroskopie treten allerdings gegenüber der Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie einige zusätzliche Effekte auf, die sich in erster Linie durch eine starke Verbreiterung der Signale bemerkbar machen und im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.^[136] Zum einen ist die heteronukleare dipolare Kopplung von Bedeutung, die zwischen zwei Kernspins auftritt (sofern die sich in räumlicher Nähe (< 10 Å) zueinander befinden) und eine Änderung der Resonanzfrequenz verursacht. In der Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie haben dipolare Kopplungen eine geringere Bedeutung, da die Moleküle frei beweglich sind und es schneller zu einer Umorientierung des Moleküls als zum Aufbau der dipolaren Kopplung kommt. Die Stärke der richtungsabhängigen heteronuklearen dipolaren Kopplung wird unter anderem durch den Term $(3 \cdot \cos^2\theta - 1)$ beeinflusst, in der der Winkel θ die Orientierung des Kern-Kern-Vektors relativ zum äußeren Magnetfeld beschreibt (siehe Abbildung 25). Da dieser Term bei

^[135] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 5. Überarbeitete Auflage, **1995**.

^[136] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3224-3259.

einem Winkel von 54.74° gegen null geht, kann die heteronukleare dipolare Kopplung durch Rotation der Probe um diesen Winkel – er wird auch als magischer Winkel bezeichnet – nahezu herausgemittelt werden (*magic angle spinning*, MAS). Zum anderen wird durch das MAS-Verfahren gleichzeitig auch ein anderer bedeutender Effekt, die Anisotropie, also die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Orientierung der Elektronenwolke um einen Kern (und somit von der des Moleküls), minimiert und ist im Spektrum daher kaum sichtbar.

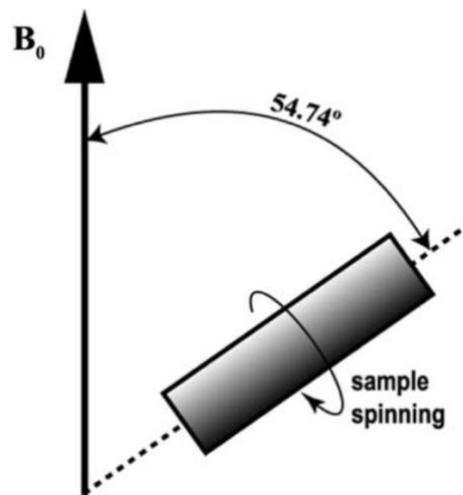


Abbildung 25: Graphische Darstellung der Anordnung der Probe relativ zum äußeren Magnetfeld bei der Anwendung der MAS-NMR-Technik.^[137]

Ein weiterer Unterschied zwischen Festkörper- und Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie ist, dass bei ersterer häufig auf die Kreuzpolarisationstechnik (*cross polarization*, CP) zurückgegriffen wird, um die teilweise sehr lange Dauer der Spingitter-Relaxation bei Kernen, die nur schwach polarisiert sind und ein kleines gyromagnetisches Verhältnis haben (z.B. ^{13}C -Kerne), zu verringern. Hierbei wird Magnetisierung von stark polarisierten Kernen mit großem gyromagnetischem Verhältnis und kurzen Relaxationszeiten (wie ^1H -Kernen) auf die entsprechenden schwach polarisierten Kerne übertragen, wodurch die Zeit zwischen zwei Magnetisierungspulsen und dementsprechend auch die Zeit, die zur Spektrenakkumulation notwendig ist, erheblich gesenkt werden kann. Zudem wird bei dieser Methode auch ein Teil der höheren Empfindlichkeit auf die weniger empfindlichen Kerne übertragen, was mit einer Erhöhung der Signalstärke

^[137] A. Alia, S. Ganapathy, H. J. M. de Groot, *Photosynth. Res.* **2009**, *102*, 415–425.

verbunden ist. Durch Kombination der MAS- und der CP-Technik können auch in der Festkörper-NMR-Spektroskopie relativ schnell schmale Signale und gut auswertbare Spektren erhalten werden.

Die Flüssigphasen-NMR-Spektren wurden an einem AVANCE 400 oder einem FOURIER 300 der Firma Bruker bei 400 bzw. 300 MHz aufgenommen. Die Festkörper-Proben wurden an einem Bruker Avance II 400 Spektrometer mit einer 4 mm Doppelresonanzsonde durchgeführt. ^1H -MAS-NMR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 400.28 MHz mit einer 90° -Pulslänge von 4.2 μs und einer Drehgeschwindigkeit von 11.5 kHz aufgenommen. ^1H - ^{13}C Kreuzpolarisations (CP)-MAS-NMR-Spektren wurden bei einer Betriebsfrequenz von 100.66 MHz mit einer Drehgeschwindigkeit von 11.5 kHz aufgenommen. Es wurden ein rampenförmiger Polarisationstransfer und eine Zwei-Phasen-Puls-Modulations (TPPM)-Entkopplung verwendet. Experimentelle Bedingungen waren eine $\pi/2$ -Pulslänge von 4.0 μs , Kontaktzeit von 1 ms, und ein *Recycle Delay* von 4 s. Als Referenz für die ^{13}C -NMR-Spektren wurde Trimethylsilan (TMS) verwendet. ^1H - ^{29}Si -CPMAS-Experimente wurden bei einer Frequenz von 79.52 MHz mit TPPM-Entkopplung durchgeführt. Dabei wurde eine MAS-Frequenz von 5 kHz, eine $\pi/2$ Pulslänge von 5.0 μs , einem *Recycle Delay* von 5 s und einer Kontaktzeit von 2 s verwendet. Als Referenz für die ^{29}Si -NMR-Spektren wurde Q8M8 verwendet. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte jeweils mit Hilfe der Software MestReNova 7.0.1^[138] der Firma Mestrelab.

3.2 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Sowohl die Infrarot- als auch die Raman-Spektroskopie sind Formen der optischen Spektroskopie, bei der die Moleküle einer Substanz durch Absorption von Licht im infraroten Bereich (üblicherweise zwischen 4000 und 400 cm^{-1}) zu Schwingungen bzw. Rotationen angeregt werden, die weitestgehend auf die funktionellen Gruppen lokalisiert sind.^[135]

Infrarot-Spektren wurden mit einem Vertex 70 FT-IR Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben wurden entweder als Kaliumbromid-Pressling im

^[138] MestReNova 7.0.1; Mestrelab Research S. L., Santiago de Compostela, Spain, 2011.

Transmissionsmodus oder mit Hilfe der ATR-Probentechnik (engl: *attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflexion) gemessen. Die Auswertung der IR-Spektren wurde mit Hilfe des Programms OPUS 7.0^[139] der Firma Bruker durchgeführt.

Die Raman-Spektren wurden am Raman-Spektroskop Senterra der Firma Bruker unter Verwendung eines Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) mit der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm durchgeführt. Die Auswertung erfolgte ebenfalls mit dem Programm OPUS 7.0^[139] der Firma Bruker.

3.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein spektrometrisches Verfahren, mit dem unter anderem Aussagen über Molmassen, Strukturen und Elementarzusammensetzungen von organischen Molekülen gemacht werden können.^[135] Die zu untersuchende Substanz wird im Hochvakuum verdampft, von einer Ionenquelle ionisiert und anschließend nach Masse und Häufigkeit registriert.

Die EI-Massenspektren (EI = *electron impact*) wurden an einem VG Analytical VG/70-250 Spektrometer aufgenommen.

3.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine wichtige Methode, um kristalline Feststoffe zu charakterisieren.^[140] Je nach Größe der Kristalle unterscheidet man zwischen Einkristall- und Pulververfahren. Das hinter der Röntgendiffraktometrie stehende physikalische Phänomen, das bei der Untersuchung von Strukturen zum Tragen kommt, ist die Beugung von Röntgenstrahlen an dem Kristallgitter der Festkörper-Strukturen.

Die *Einkristallstrukturanalysen* wurden an einem Oxford Diffraction (Agilent Technologies) SuperNova Diffraktometer bei 100(2) K unter Verwendung von $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å) durchgeführt. Die Datenreduktion sowie die empirische

^[139] OPUS 7.0; Bruker Optik GmbH, Ettlingen, 2011.

^[140] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart, 2009.

Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe des Programmpakets CrysAlisPro^[141]. Die Strukturen wurden mithilfe der in SHELX implementierten direkten Methoden (Shelxs-97) gelöst und dem enthaltenen Modul Shelxl-97 verfeinert.^[142] Die graphischen Darstellungen der Strukturen wurden entweder mit dem Programmpaket Materials Studio 4.4^[143] oder mit der Software CrystalMaker 2.5.4^[144] angefertigt.

Die *Röntgenpulverdiffraktogramme* wurden mit gefilterter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) an einem STADI P Transmissionspulverdiffraktometer der Firma STOE bei Raumtemperatur aufgenommen. Standardmäßig wurde mit einer Schrittweite von $2\theta = 0.1^\circ$ gemessen; die Zählzeit betrug dabei 20 Sekunden. Die Proben wurden als Flächenpräparate zwischen zwei Mylar-Folien vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm WinXPOW 1.10^[145] der Firma STOE bzw. X'Pert HighScore Plus 2.2.5^[146] der Firma PANalytical.

3.5 Thermische Analyse

Die thermische Analyse bezeichnet als Oberbegriff eine Gruppe von Analysemethoden, bei deren Anwendung mit Hilfe einer Thermowaage und eines geregelten Temperaturprogramms auf physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz oder deren Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur und auch von der Zeit geschlossen werden kann.^[147] Zu den wichtigsten thermischen Analyseverfahren gehören die Thermogravimetrie (TG) sowie die Differenzthermoanalyse (DTA). Eine Kombination dieser Methoden ist ebenfalls möglich; werden gleichzeitig zwei oder mehr thermoanalytischen Methoden an derselben Probe angewandt, spricht man von simultaner Thermoanalyse (STA).

Bei der Thermogravimetrie wird die Probe in einer definierten Gasatmosphäre oder im Vakuum einer bestimmten Aufheiz- oder Abkühlrate unterworfen und dabei seine

^[141] CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.35.19

^[142] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst A* **2008**, *64*, 112-122.

^[143] Materials Studio 4.4; Accelrys Inc., San Diego, CA, **2008**.

^[144] CrystalMaker Software 2.5.4; Centre for Innovation & Enterprise, Oxfordshire, UK.

^[145] STOE WinXPOW 1.10; STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2002**.

^[146] X'Pert HighScore Plus 2.2.5; PANalytical B. V., Almelo, Niederlande, **2009**.

^[147] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, **1989**.

Masseänderung in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit registriert. Der Probenbehälter ist während der Temperaturänderung an eine Waage gekoppelt, die die Masseänderung der Probe verfolgt. Die Temperaturänderung wird über ein Thermoelement am Probenbehälter gesteuert. Die Masseänderung kann zum Beispiel durch physikalische Prozesse wie Verdampfen, durch Zerfall der Probe oder durch Reaktion der Probenbestandteile (Oxidation/Reduktion) ausgelöst werden.

Bei der Differenzthermoanalyse wird in einem Thermogramm der Wärmestrom bei konstantem Druck als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Der Wärmestrom beschreibt die Leistung, die pro Masseneinheit in die Probe fließt. Bei der DTA befinden sich sowohl die Probe als auch die Referenz in demselben Behälter und werden dementsprechend durch den gleichen konstanten Wärmestrom aufgeheizt. Sie haben dann allerdings unterschiedliche Temperaturen. Der Wärmestrom, der notwendig gewesen wäre, um die beiden Substanzen auf der gleichen Temperatur zu halten, lässt sich nun aus der Temperaturdifferenz der Probe und der Referenz berechnen. Auf diese Weise können physikalische oder chemische Vorgänge, die eine Wärmeabhängigkeit (exotherme oder endotherme Wärmeeffekte) aufweisen, erfasst werden.

Häufig wird in Verbindung mit einer TG/DTA-Messung eine Emissionsgasanalyse durchgeführt, bei der durch Kopplung mit einem Gaschromatographen, Massen- oder IR-Spektrometer die Art und/oder die Menge von flüchtigen gasförmigen Zersetzungsprodukten der Thermogravimetrie weiter untersucht werden können. Abbildung 26 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus einer Thermowaage mit gekoppeltem Gasanalysator.

Die thermischen Analysen (TG in Kombination mit DTA) wurden an einer STA 449 F3 Jupiter® der Firma Netzsch gemessen. Zur zusätzlichen Analyse der Emissionsgase wurde über Kapillarkopplung ein 403 C Aëolos®-Quadrupol-Massenspektrometer angeschlossen. Die Verbrennung der Substanzen (jeweils etwa 20 mg) erfolgte in der Regel mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} in einer Sauerstoff/Argon (20/80)-Atmosphäre mit einem Durchfluss von 20 mL min^{-1} von Raumtemperatur auf bis zu

700 °C. Eine Datenauswertung wurde mit Hilfe des Programms Proteus Thermal Analysis^[148] der Firma Netzsch durchgeführt.

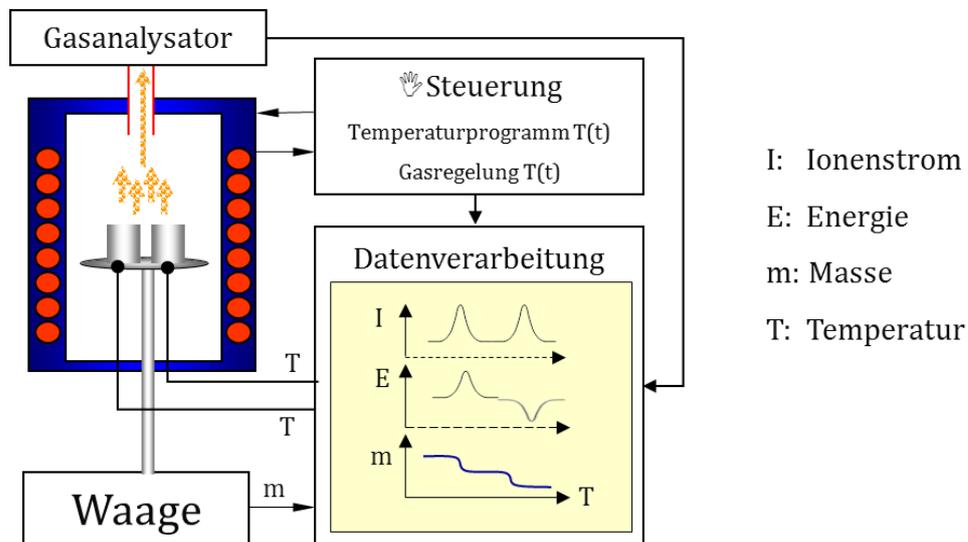


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Thermowaage mit gekoppeltem Gasanalysator.

3.6 Gasadsorption

Eine Charakterisierungsmethode für poröse Materialien bietet die als Gasadsorption^[149,150] bezeichnete Anreicherung eines Gases an einer Oberfläche. Sie kann Auskunft über die spezifische Oberfläche und die Porenradienverteilung eines porösen Festkörpers geben. Der Festkörper wird dabei als Adsorbens, die fluide Phase als Adsorptiv und der adsorbierte Stoff als Adsorbat bezeichnet. Die Bindung des Adsorptivs kann physikalischer oder chemischer Natur sein. Je nach Ursache der Gasadsorption spricht man daher von Physisorption oder Chemisorption. Im Falle der Physisorption werden die Moleküle über unspezifische Van-der-Waals-Kräfte gebunden. Während sich ein Molekül der Oberfläche nähert, stellt sich dabei ein Gleichgewicht zwischen langreichweitigen attraktiven und kurzreichweitigen repulsiven intermolekularen Wechselwirkungen ein. Aufgrund der Reichweite der

[148] Proteus Thermal Analysis 5.1.0; NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, 2010.

[149] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London 1999.

[150] 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.

Anziehungskräfte (Londonsche Dispersionskräfte, Dipol-Dipol- sowie Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkungen) ist auch eine Mehrschichtadsorption möglich, wobei dann neben den Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat auch noch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen hinzukommen. Die Bindungsenergien liegen bei der Physisorption typischerweise im Bereich bis -40 kJ mol^{-1} , wobei die Stärke der Bindungsenergien sowohl von der Beschaffenheit des Adsorbens als auch von den Eigenschaften des Adsorptivs (wie beispielsweise Dipolmoment, Quadrupolmoment, Polarisierbarkeit) abhängt. Die isothermen Adsorptionseenthalpien von Wasserstoff in MOFs liegen bei etwa -5 bis -15 kJ mol^{-1} , während die von Methan und Kohlenstoffdioxid etwas höher sind (CH_4 : etwa -15 bis -30 kJ mol^{-1} / CO_2 : etwa -20 bis -35 kJ mol^{-1}). Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Adsorptive und ihrer die Adsorption beeinflussenden physikalischen Eigenschaften sowie eine qualitative Einschätzung ihrer Adsorptionsstärken.^[123]

Tabelle 4: Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Adsorptive und ihrer physikalischen Eigenschaften sowie eine qualitative Einschätzung ihrer Adsorptionsstärken.^[123]

| Gas | Dipolmoment $\cdot 10^{18} / \text{esu cm}$ | Quadrupolmoment $\cdot 10^{26} / \text{esu cm}$ | Polarisierbarkeit $\cdot 10^{25} / \text{cm}^3$ | Ads.- Stärke |
|---------------|--|--|--|-----------------|
| N_2 | 0 | 1.52 | 17.4 | mittel |
| Ar | 0 | 0 | 16.4 | mittel |
| H_2 | 0 | 0.67 | 8.0 | schwach |
| CH_4 | 0 | 0 | 25.9 | hoch |
| CO_2 | 0 | 4.3 | 29.1 | hoch |

Die Chemisorption ist im Gegensatz zur Physisorption auf die Ausbildung einer Monolage auf dem Adsorbens beschränkt, da eine chemische Bindung (mit deutlich höheren Bindungsenergien um -200 kJ mol^{-1}) an die Oberfläche stattfindet.

Bei der Messung einer Physisorptionsisotherme werden die Gasmoleküle bei einer bestimmten Temperatur (z.B. Stickstoff bei 77 K und Argon bei 87 K) auf die evakuierte Substanz geleitet und der Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von dem Relativdruck p/p_0 verfolgt. Das Sorptionsverhalten des Gases hängt stark von dem

Verhältnis zwischen Fluid-Fluid- und Fluid-Wand-Wechselwirkung ab und spiegelt sich in der Form der Adsorptionsisothermen wider. Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) unterscheidet sechs charakteristische Isothermenformen (siehe Abbildung 27, links).

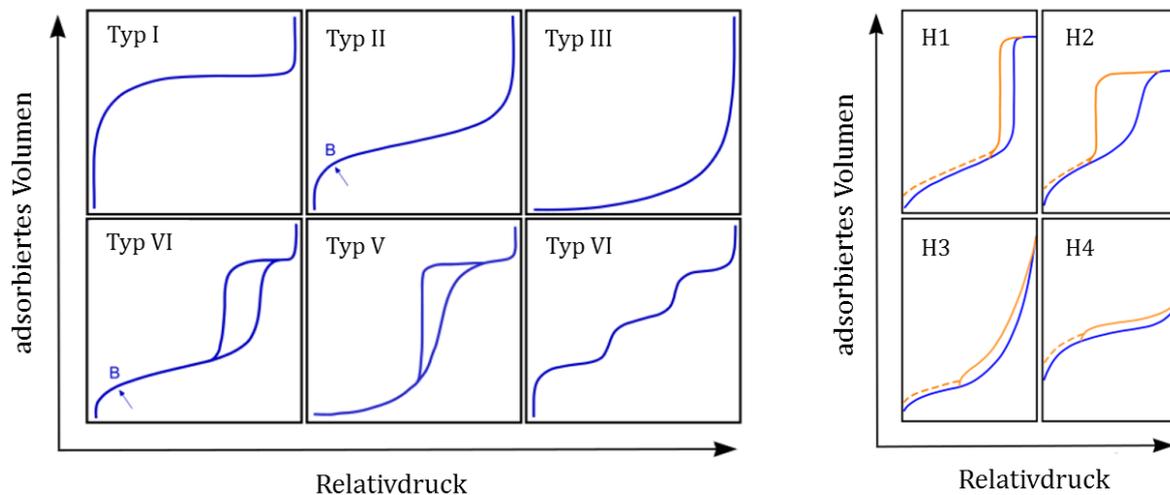


Abbildung 27: Charakteristische Physisorptionsisothermen nach IUPAC (links), der Punkt B bei den Isothermen II und IV beschreibt den Endpunkt der Ausbildung einer monomolekularen Adsorbatschicht; Klassifizierung der Sorptionshystereseschleifen nach IUPAC (rechts; blau: Adsorptionsast, orange: Desorptionsast).^[151]

Mikroporöse Materialien weisen die Adsorptionsisotherme des Typs I auf. In diesem Fall wird das Sorptionsverhalten durch ein starkes Adsorptionspotential bestimmt. Aufgrund der engen Poren überlappen und verstärken sich die Adsorptionspotentiale der Wände, was zu einer erhöhten Adsorptionsenergie bei niedrigen Drücken führt. Aus diesem Grund sind die Mikroporen bereits bei kleinem Relativdruck des Gases schnell gefüllt.

Die Typ-II-Isotherme ist charakteristisch für ein unporöses oder ein makroporöses Material. Bei Makroporen ist die Porengröße so groß, dass die Fluid-Wand-Wechselwirkungen eine untergeordnete Rolle spielen und sich daher die Adsorption ähnlich wie bei unporösen Feststoffen verhält. Nachdem sich die Monolage ausgebildet hat (in Abbildung 27 beschrieben durch den Punkt B), nehmen die Wechselwirkungen ab. Es werden höhere Relativdrücke für eine Mehrschichtadsorption benötigt. Die Isotherme des Typs III ist ein Sonderfall der Isotherme des Typs II, der auftritt, wenn eine schwache Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens vorliegt.

^[151] Eigene Darstellung auf Basis von Literaturstelle [150].

Die Isotherme vom Typ IV, die charakteristisch für ein mesoporöses Material ist, kann eine Hysteresekurve aufweisen, die auf die sogenannte Kapillarkondensation in den gefüllten Poren zurückzuführen ist. Nachdem sich eine Mehrschichtenlage ausgebildet hat und eine kritische Schichtdicke erreicht ist, spielen die Fluid-Fluid-Wechselwirkungen eine tragende Rolle und ein Gas-Flüssig-Phasenübergang (Kapillarkondensation) findet statt. Es kommt zur Ausbildung eines Meniskus, wobei sich die flüssige und die gasförmige Phase im Gleichgewicht befinden (Beschreibung über Kelvin-Gleichung). Bei anschließender Erniedrigung des Drucks tritt der Flüssig-Gas-Phasenübergang ein und die Desorption beginnt. Da die Kapillarkondensation in Abhängigkeit vom Porendurchmesser verzögert eintritt (je größer der Porendurchmesser, desto später tritt die Kondensation ein), ist die Adsorptionsisotherme gegenüber der Desorptionsisotherme, die aus dem Gleichgewicht heraus stattfindet, zu höheren Drücken verschoben. Hierbei ist allerdings zu erwähnen, dass nicht zwangsläufig bei jedem mesoporösen Material eine Hysterese auftreten muss. Bei hinreichend kleinem Porendurchmesser (etwa 2 - 3 nm) kann der Fall eintreten, dass die Kapillarkondensation keiner Verzögerung unterliegt und der Adsorptions- und Desorptionsast somit aufeinander liegen. Die Ausbildung eines Meniskus ist in diesem Fall thermodynamisch instabil. Die Typ-V-Isotherme stellt einen Sonderfall der Isothermen vom Typ IV dar, der auf schwache Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens zurückzuführen ist.

Die Form der Hystereseschleife korreliert mit der Porengeometrie des porösen Stoffes. Die verschiedenen Hystereseformen wurden ebenfalls von der IUPAC klassifiziert (Abbildung 27, rechts) und mit Typ H1 bis H4 bezeichnet. Der Typ H1 weist auf eine enge Porengrößenverteilung und offene Zylinderporen hin. Der Typ H2 tritt bei porösen Materialien auf, deren Porengrößen und -form nicht einheitlich ist. Bei Schlitzporen und Agglomeraten plattenförmiger Teilchen tritt die Hystereseform H3 auf und Typ H4 deutet auf mikroporöse, schlitzförmige Poren hin.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche einer porösen Substanz hat sich in der Literatur die Verwendung von Stickstoff als Adsorptiv bei 77 K etabliert, welches sich allerdings teilweise – insbesondere bei der Bewertung von Mikroporen – als ungeeignet erweist. Zum einen liegen aufgrund seines Quadrupolmoments relativ starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche vor, was zu einer Mikroporenfüllung bei sehr niedrigen Relativdrücken führt ($p/p_0 = 10^{-7}$ bis 10^{-5}) und eine gute Auflösung

der Isotherme erschwert. Zum anderen liegt Stickstoff als zweiatomiges Molekül vor, welches je nach Wechselwirkung mit der Porenwand *side-on* oder *end-on* gebunden werden kann und somit keine einheitliche Querschnittsfläche aufweist. Emmett und Mitarbeiter schlagen einen Wert von 0.162 nm² für den Regelfall vor.^[152] Bei der Verwendung von Argon als alternatives Analytgas kann treten diese Probleme dagegen nicht auf. Schwächere Wechselwirkungen als Stickstoff mit der Oberfläche (aufgrund des fehlenden Qudrupolmoments) lassen die Mikroporenfüllung erst bei etwas höheren Relativdrücken ($p/p_0 = 10^{-5}$ bis 10^{-3}) erfolgen, wodurch mit geringerem Aufwand eine hochaufgelöste Isotherme erhalten werden kann.^[153] Zudem liegt Argon als (annähernd) sphärisches Atom vor, das nur eine Möglichkeit der Bindung an die Oberfläche aufweist. Die Querschnittsfläche von Argon beträgt 0.142 nm².

Die Analyse der Isothermen bezüglich der spezifischen Oberfläche erfolgt nach einer von Brunauer, Emmet und Teller entwickelten Methode (BET-Modell).^[154] Die Annahmen bei diesem Verfahren sind neben Mehrschichtenadsorption das Vorliegen einer homogenen Feststoffoberfläche, dass die Adsorptionswärme der ersten Schicht unabhängig vom Bedeckungsgrad ist und die Adsorptionswärmen der weiteren Schichten der Kondensationswärme des Adsorptivs entsprechen. Außerdem liegen keine Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle innerhalb einer Schicht vor. Unter diesen Annahmen lautet die BET-Gleichung:

$$\frac{1}{V\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} = \frac{1}{V_{mono}\cdot C} + \frac{C-1}{V_{mono}\cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

mit:

- V = adsorbiertes Volumen,
- V_{mono} = adsorbiertes Volumen der Monoschicht,
- C = Stoffkonstante,
- p = Gleichgewichtsdruck,
- p_0 = Sättigungsdampfdruck.

Die BET-Gleichung entspricht in dieser Form einer linearen Geradengleichung. Dementsprechend kann durch Auftragen des Terms auf der linken Seite gegen den

^[152] P. H. Emmett, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1553–1564.

^[153] M. Thommes, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, 1059–1073.

^[154] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.

Relativdruck p/p_0 eine Gerade erhalten werden, deren Steigung s die Stoffkonstante C und deren y -Achsen-Abschnitt das adsorbierte Volumen der Monoschicht V_{mono} beinhaltet. Durch Lösen dieses Gleichungssystems können dann sowohl C als auch V_{mono} bestimmt werden. Aus dem adsorbierten Volumen der Monoschicht V_{mono} kann mit Hilfe der Gleichung (3) die spezifische Oberfläche S_{BET} berechnet werden.

$$S_{BET} = N_A \cdot \frac{V_{mono}}{V_m} \cdot a_m \quad (3)$$

mit:

- V_{mono} = adsorbiertes Volumen der Monoschicht,
- V_m = Molvolumen des kondensierten Gases,
- N_A = Avogadro-Konstante,
- a_m = Querschnittsfläche des Adsorptivs.

Die BET-Region, in der sich klassischerweise eine Gerade ergibt, liegt in dem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.05-0.3$. Da er aber von den untersuchten Substanzen und auch der Messtemperatur abhängig ist, kann es bei einigen Systemen, insbesondere mikroporösen Substanzen, zu einer Abweichung kommen, die sich in den meisten Fällen durch eine Verschiebung des linearen Bereichs hin zu kleineren Relativdrücken bemerkbar macht. In jedem Fall muss darauf geachtet werden, dass die C -Konstante positiv ist, da durch sie die attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und der adsorbierenden Oberfläche wiedergegeben werden. Bei den in dieser Arbeit synthetisierten mikroporösen MOFs liegt der lineare Bereich des BET-Plots in der Regel bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.01-0.05$.

3.6.1 Stickstoff- und Argon-Physisorption

Volumetrische Stickstoff-Physisorptionsisothermen wurden an einer Quantachrome Quadrasorb SI-MP bei 77 K aufgenommen. Volumetrische Argon-Physisorptionsisothermen wurden an einer Quantachrome Autosorb 1-MP bei 87 K gemessen. Die Reinheit der verwendeten Gase Stickstoff, Argon und Helium betrug 99.999 %. Vor den Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden die Proben an einer MasterPrep Degasser-Station der Firma Quantachrome für etwa 20 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C im Vakuum bei $1 \cdot 10^{-5}$ bar ausgeheizt. Vor den Argon-

Physisorptionsmessungen wurden die Proben direkt an dem Messgerät im Vakuum bei $1 \cdot 10^{-6}$ bar ausgeheizt. Die Auswertung der Isothermen wurde mit der Software AsiQwin 3.0^[155] der Firma Quantachrome durchgeführt. Unter Verwendung der Mehrpunkt-BET-Methode wurden die spezifischen Oberflächen aus dem Adsorptionsast der jeweiligen Isothermen in der Regel in dem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.01$ bis 0.05 ermittelt. Das spezifische Mikroporenvolumen wurde in der Regel aus der Menge des adsorbierten Gases bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.2$ abgeschätzt.

3.6.2 Wasserstoff-Physisorption

Volumetrische Wasserstoff-Physisorptionsisothermen wurden an einer Quantachrome Autosorb 1-C unter Verwendung der Gase Wasserstoff und Helium mit einer Reinheit von 99.999 % aufgenommen. Vor der Messung wurden die Proben direkt am Messgerät für ca. 20 Stunden bei 120 °C im Vakuum bei $1 \cdot 10^{-6}$ bar ausgeheizt.

Da eine literaturverbreitete Angabe der Wasserstoff-Aufnahmekapazität eines porösen Materials *Gewichtsprozent (Gew.-%)* ist, wurden die erhaltenen volumetrischen Messdaten in diese Einheit umgerechnet. Hierfür wurde zunächst unter Verwendung der Dichte von Wasserstoff bei Standardbedingungen nach IUPAC^[156] (STP, *standard temperature and pressure*; 273.15 K; 1 bar) aus dem Volumen des adsorbierten Gases die Masse berechnet. Anschließend wurde diese dann mit Hilfe von Formel (4) als prozentualer Anteil der Gesamtmasse in der Einheit Gewichtsprozent angegeben.

Zur Bestimmung der isosteren Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads} wurde ebenfalls die Software AsiQwin 3.0 der Firma Quantachrome verwendet, welche die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (siehe Formel (5)) als Grundlage ihrer Berechnungen nimmt.

^[155] AsiQwin 3.0; Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, **1994-2012**.

^[156] J. G. Calvert, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, 62, 2167-2219.

$$C = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{Probe}} \quad (4)$$

mit: m_{H_2} = Masse des adsorbierten Wasserstoffs,
 m_{Probe} = Masse der eingewogenen Probe,
 C = Wasserstoff-Aufnahmekapazität in Gew.-%.

$$\Delta H_{ads} = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot (\ln p_2 - \ln p_1) \quad (5)$$

mit: ΔH_{ads} = isostere Adsorptionsenthalpie,
 R = allg. Gaskonstante,
 T_1 = Messtemperatur 1,
 T_2 = Messtemperatur 2,
 p_1 = isosterer Druck 1 bei T_1 ,
 p_2 = isosterer Druck 2 bei T_2 .

3.6.3 Kohlenstoffdioxid- und Methan-Physisorption

Volumetrische Kohlenstoffdioxid- und Methan-Physisorptionsmessungen wurden an einer Quantachrome Autosorb iQ durchgeführt. Die Reinheit von Kohlenstoffdioxid betrug 99.5 %; die Reinheit von Methan betrug 99.9995 %. Vor den Messungen wurden die Proben direkt am Messgerät für ca. 20 Stunden bei 120 °C im Vakuum bei $1 \cdot 10^{-7}$ bar ausgeheizt.

Die literaturüblichen Angaben für CO₂- und CH₄-Physisorptionsmessungen im Niederdruckbereich erfolgen in der Einheit $mmol g^{-1}$. Der Vergleichbarkeit wegen wurden die volumetrischen Messdaten in diese Einheit unter Verwendung des molaren Gasvolumens bei Standardbedingungen nach IUPAC umgerechnet ($V_m = 22711 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).^[157] Die Berechnung der isosteren CO₂- und CH₄-Adsorptionsenthalpien erfolgte analog der Berechnung der isosteren H₂-Adsorptionsenthalpie aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung unter Verwendung von zwei Isothermen (siehe Formel 4).

^[157] Physical Measurement Laboratory, National Institute of Standards and Technology (NIST): <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mvol> (08.05.2013)

3.7 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenz gehört neben der Phosphoreszenz zu den durch elektromagnetische Strahlung angeregten Lumineszenzerscheinungen (Photolumineszenz).^[158] Die meisten Moleküle befinden sich bei Raumtemperatur im niedrigsten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes (Zustand S_0 in Abbildung 28, die einzelnen Schwingungszustände sind durch 0, 1, 2... wiedergegeben). Durch Lichtabsorption kann ein Elektron von diesem Singulett-Grundzustand in einen Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands S_1 überführt werden, wo es zunächst durch strahlungsfreie Relaxation (interne Umwandlung) in den niedrigsten Schwingungszustand dieses Energiezustands zurückgeht (vorausgesetzt es befindet sich noch nicht in diesem). Von hier aus kann dann der Übergang des Elektrons unter Emission eines Photons zurück in den Grundzustand S_0 erfolgen (Kashas Regel). Da sich dieser Übergang zwischen zwei Energiezuständen mit gleicher Spin-Multiplizität ereignet, ist er spinerlaubt und dauert nicht länger als 10 ns. Wenn dagegen der Emission des Photons ein Übergang von dem angeregten Singulett-Zustand S_1 in den angeregten Triplett-Zustand T_1 vorausgeht (*Intersystem Crossing* unter Spinumkehr), ist der Übergang zurück in den Grundzustand spinverboten und kann bis zu einigen Sekunden dauern. In diesem Fall spricht man von Phosphoreszenz. Die emittierte Fluoreszenzstrahlung kann grundsätzlich von gleicher bzw. geringerer Energie sein als die absorbierte, nie aber von höherer. Wenn kein Energieverlust vorliegt, spricht man von Resonanzfluoreszenz. In den häufigsten Fällen tritt allerdings ein durch Schwingungsrelaxation oder Energie-Transfer verursachter Energieverlust auf, welcher charakteristisch für Fluoreszenzerscheinungen ist und als Stokes-Shift bezeichnet wird.

Physikalische Systeme bei denen Fluoreszenz auftritt werden Fluorophore genannt. Typischerweise treten starke Fluoreszenzerscheinungen bei aromatischen Systemen (z.B. Farbstoffe) auf, was in erster Linie auf ihr π -Elektronensystem zurückzuführen ist, in dem Elektronenübergänge von dem höchsten besetzten π -Orbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital (LUMO) erfolgen können. Aber auch anorganische Substanzen wie beispielsweise Zinksulfid oder die Oxide der

^[158] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edition, Springer Verlag, New York, USA, 2006.

Lanthanoide können fluoreszieren. Atome zeigen in der kondensierten Phase mit Ausnahme der Lanthanoide (f → f-Übergänge) keine Fluoreszenz.

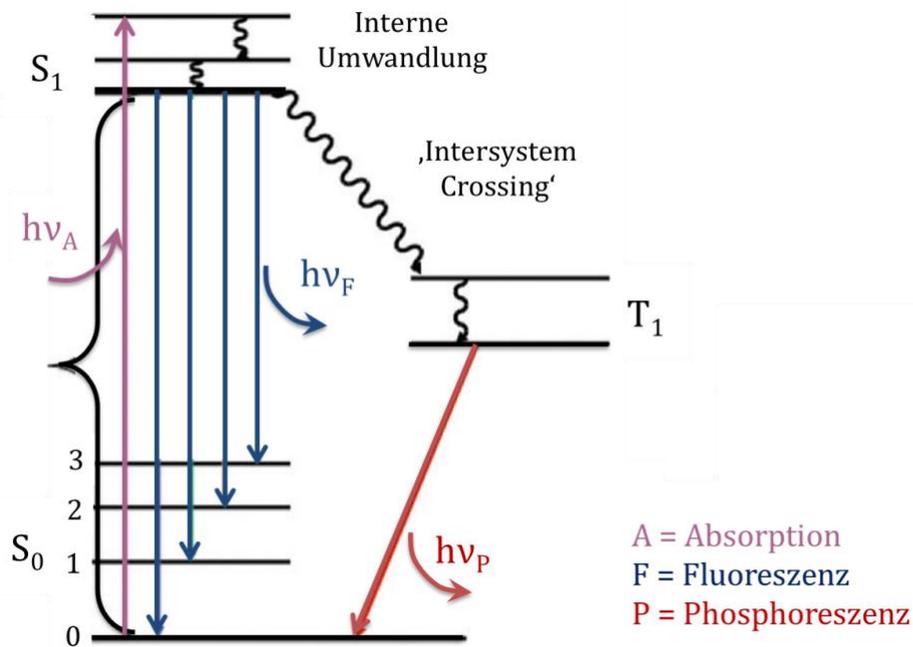


Abbildung 28: Jablonski Diagramm zur Darstellung der möglichen Elektronenübergänge durch Absorptions- und Emissionsprozesse in einem System. ^[159]

In einem Fluoreszenzspektrum, das generell als Emissionsspektrum dargestellt wird, wird die Intensität der Fluoreszenzstrahlung gegen die Wellenlänge (selten auch die Wellenzahl) aufgetragen. Es kann von Substanzen in Feststoffform oder in Lösung aufgenommen werden, wobei bei einer Messung in Lösung das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Fluoreszenz der Substanz haben kann. Nach Kashas Regel ist das Emissionsspektrum unabhängig von der Anregungswellenlänge, da auch bei einer Anregung in höhere elektronische oder vibronische Zustände (wie z.B. in den Zustand S_2) zunächst eine strahlungsfreie Relaxation in den niedrigsten Schwingungszustand von S_1 stattfindet, bevor die Emission eintritt. Als Folge des Franck-Condon-Prinzips und der Regel von Kasha verhält sich das Emissionsspektrum grundsätzlich wie das Spiegelbild des Absorptionsspektrums des Übergangs $S_0 \rightarrow S_1$. Da das (Gesamt-)Absorptionsspektrum allerdings neben dem Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ auch alle weiteren auftretenden Übergänge widerspiegelt, können sich Absorptions- und

^[159] Eigene Darstellung auf Basis von Literaturstelle 67.

Emissionsspektrum einer Substanz deutlich voneinander unterscheiden, wenn Elektronen auch in höhere elektronische Zustände angehoben werden.

Ein häufig auftretendes Phänomen in der Fluoreszenzspektroskopie ist die Abnahme der Fluoreszenzintensität einer Substanz (Fluoreszenzlöschung, ‚Quenching‘), die unterschiedliche Ursachen haben kann. So kann es beispielsweise zu einer Desaktivierung des angeregten Zustandes durch Kollision mit anderen Molekülen (den sogenannten ‚Quenchern‘) kommen, wobei die Substanz wieder in den Grundzustand übergeht. Ebenfalls möglich ist, dass der angeregte Zustand mit einem weiteren Molekül einen nichtfluoreszierenden Komplex ausbildet.

Der schematische Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers ist in Abbildung 29 gezeigt.

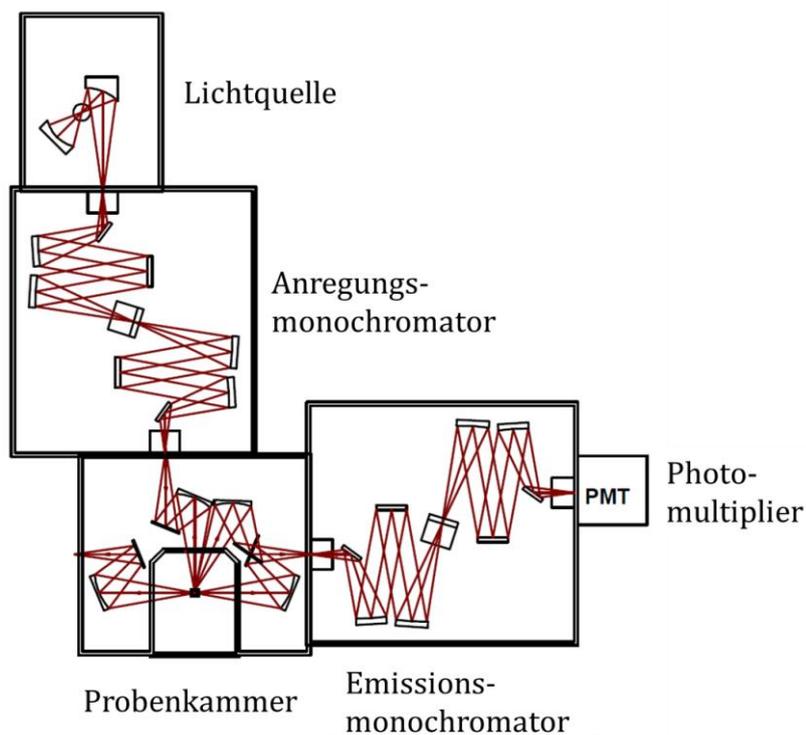


Abbildung 29: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.^[160]

Die wesentlichen Bestandteile sind eine Lichtquelle (z.B. Xenon-Lampe), der Anregungs- und Emissionsmonochromator, ein Photomultiplier und die Probenkammer. Das Licht der Xenon-Lampe passiert zunächst zur Einstellung einer

^[160] Fluorolog-3 Spectrofluorometer, Operation Manual, Part number 81014, version 3.2, HORIBA Jobin Yvon Inc., Edison, New Jersey, USA.

gewünschten Wellenlänge den Anregungsmonochromator und trifft dann in der Probenkammer auf die Probe, die daraufhin angeregt wird und fluoresziert. Die Fluoreszenzstrahlung wird senkrecht zur Anregungsstrahlung durch den Emissionsmonochromator gelenkt und an einem Photomultiplier detektiert.

Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen wurden an einem Fluorolog-3 Spektrofluorometer der Firma HORIBA JOBIN YVON GmbH durchgeführt, wobei die Proben entweder als Feststoffe oder als Lösungen vorlagen. Je nach Intensität der Fluoreszenz der verschiedenen Proben wurde mit unterschiedlichen Spaltbreiten und Integrationszeiten gearbeitet. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms FluorEssence 3.5.1.20.^[161]

^[161] FluorEssence 3.5.1.20, Horiba Scientific, Edison, New Jersey, USA.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der vorliegenden Arbeit konnten zunächst insgesamt drei verschiedene Tetracarbonsäuren, die als Linker in MOF-Synthesen fungieren können, synthetisiert und charakterisiert werden. Hierbei stand zum einen die Verlängerung des Linkers dmsdip (bekannt aus dem MOF UHM-3)^[131] im Fokus der Synthesen, bei dem es sich um eine nicht-lineare Tetracarbonsäure handelt, die ein zentrales, sp³-hybridisiertes Siliciumatom enthält, an das zwei Methylgruppen und zwei Phenylgruppen gebunden sind. Aus diesem Projekt sind erfolgreich die beiden neuen Linker 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (**1**) (Verlängerung um je eine Phenylgruppe pro Seite) sowie 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]diisophthalsäure (**2**) (Verlängerung um je eine Phenylgruppe sowie eine Dreifachbindung) hervorgegangen. Zum anderen konnte der Linker bptc (erstmals beschrieben in dem MOF MOF-505^[42] durch Einfügen einer Phenylgruppe und zweier Dreifachbindungen zu dem Linker 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure) (**3**) erweitert werden. Die neuen Linker sind in Abbildung 30 dargestellt.

Anschließend konnten diese Tetracarbonsäuren jeweils unter Einsatz eines Kupfersalzes als Metallquelle durch Erhitzen in unterschiedlichen Lösungsmitteln erfolgreich zu fünf verschiedenen MOFs umgesetzt werden. Während aus dem ersten Linker (**1**) eine Struktur (UHM-6) gebildet wurde, resultierten aus den weiteren Linkern (**2**) bzw. (**3**) jeweils abhängig vom Lösungsmittel, das während der Synthese eingesetzt wurde, zwei verschiedene MOF-Strukturen: UHM-7 und UHM-12 bzw. UHM-8 und UHM-9.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Linker- und MOF-Synthesen sowie die Strukturen und Eigenschaften der resultierenden Produkte werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt und diskutiert. Während der Schwerpunkt der Charakterisierung der MOFs im Falle von UHM-6, -7 und -12 im Bereich der Gasspeicherung liegt, wird bei UHM-8 auf die postsynthetische Modifizierung der Struktur und somit der Synthese von UHM-8-Br eingegangen. Die Struktur UHM-9

wird schwerpunktmäßig über ihre Fluoreszenzeigenschaften in Kombination mit der Einlagerung des Farbstoffmoleküls *Stains All* charakterisiert.

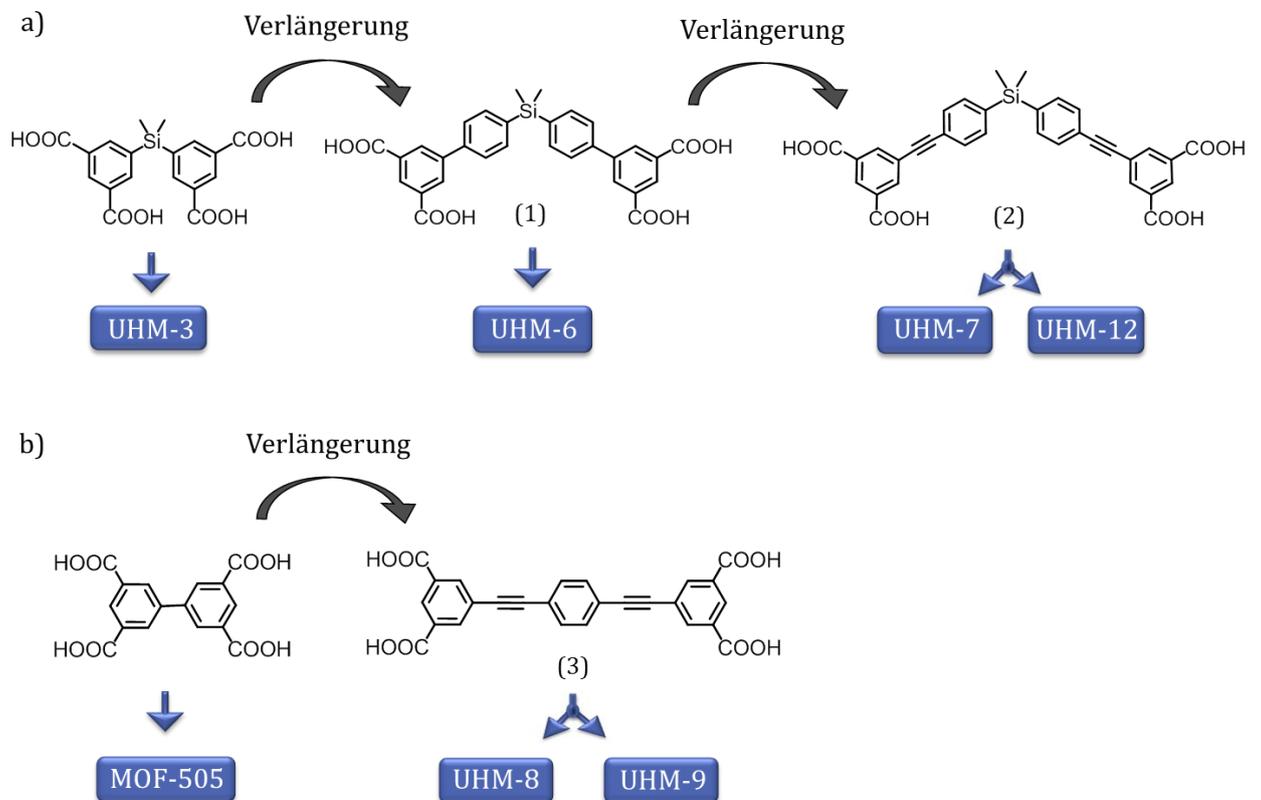


Abbildung 30: Übersicht über die neuen Linker (1), (2) und (3), die durch Verlängerung der Linker dmsdip und bptc (bekannt aus den MOFs UHM-3 und MOF-505) entstanden sind, sowie die daraus resultierenden MOFs.

4.1 UHM-6

Zunächst wird auf die Erweiterung des Linkers dmsdip durch Einfügen zweier Phenylgruppen eingegangen und somit die Synthese des Linkers erläutert. Des Weiteren wird neben der Synthese des MOFs UHM-6 dessen Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Thermogravimetrie sowie Gassorptionsmessungen vorgestellt.

4.1.1 Synthese des Linkers 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (**1**)

Die entwickelte Syntheseroute zu dem Linker (**1**) beginnt, indem zunächst mit Hilfe einer vorangehenden Metallierungsreaktion zwei Benzolringe an Dichlordimethylsilan gekuppelt werden. Im zweiten Reaktionsschritt wird auf eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion zurückgegriffen. In einer Suzuki-Miyaura Kupplung wird das erste Zwischenprodukt Bis(4-Bromphenyl)dimethylsilan (**1a**) mit 3,5-Dimethylphenylboronsäure in Gegenwart des Katalysators Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und Natriumcarbonat als Base in Diethylether zu dem Zwischenprodukt (**1b**) umgesetzt. Die anschließende Oxidation der Methylgruppen zu dem Produkt (**1**) erfolgt mit Kaliumpermanganat in Pyridin. Die Syntheseroute ist in Abbildung 31 dargestellt.

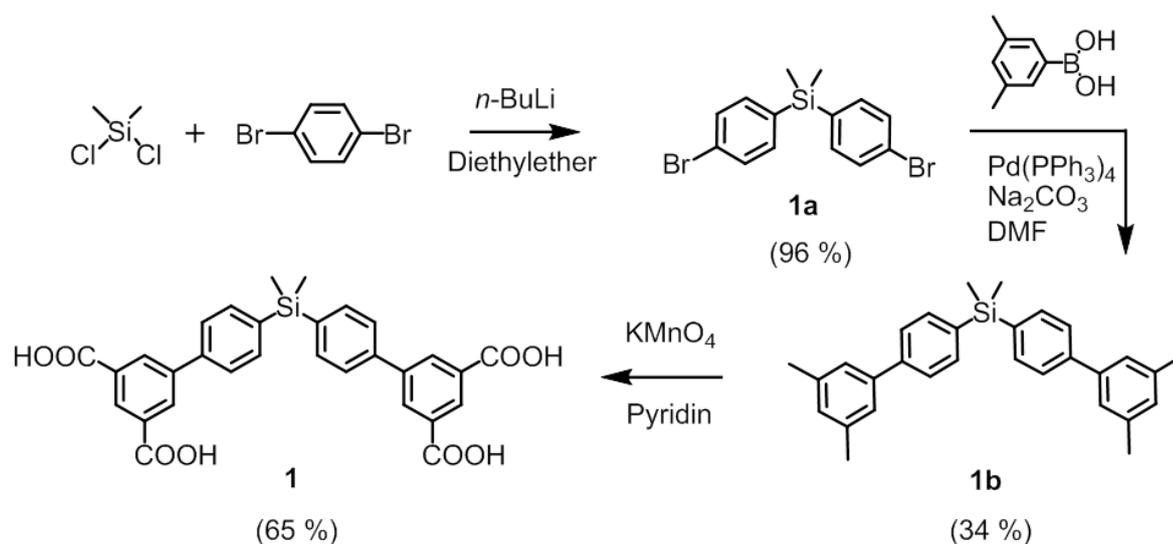


Abbildung 31: Syntheseroute zu dem Linker 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (**1**).

Der erste Schritt konnte mit sehr hoher Ausbeute (96 %) durchgeführt werden. Die Suzuki-Miyaura Kupplung lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Elutionsmittel: *n*-Hexan) mit 34 % Ausbeute das erwartete Produkt Bis(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)dimethylsilan (**1b**). Die relativ niedrige Ausbeute ist damit zu erklären, dass als Nebenprodukt das monosubstituierte Produkt entstand, welches einen ähnlichen R_F-Wert besitzt wie das disubstituierte Produkt und somit keine 100 %-ige Trennung der beiden Produkte erfolgte. Die anschließende Oxidation

mit Kaliumpermanganat erwies sich als schwierig, verlief aber dennoch erfolgreich. Da nach der ersten Durchführung nicht alle Methylgruppen oxidiert vorlagen, musste sie zweimal durchgeführt werden, bevor das Produkt erhalten wurde. Die beiden Oxidationsschritte waren jeweils mit relativ großen Ausbeuteverlusten verbunden, sodass das Produkt (**1**) mit 65 % Ausbeute erhalten wurde.

Das Vorliegen der jeweiligen Produkte wurde mit Hilfe der NMR- und IR-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie belegt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 5.1.1 zu finden.

4.1.2 Synthese und Charakterisierung von UHM-6

Die Synthese des MOFs erfolgte in einem Rundkolben, in dem der Linker und das Salz Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat zusammen in dem Lösungsmittel DMA gelöst und für ca. 24 Stunden zum Sieden erhitzt wurden. Hierbei entstand ein blauer Feststoff, der filtriert und im Vakuum getrocknet wurde.

4.1.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie und Strukturmodellierung

Da keine hinreichend großen Einkristalle von UHM-6 erhalten wurden, konnte nicht auf die Einkristallröntgenstrukturanalyse zur Aufklärung der MOF-Struktur zurückgegriffen werden. Stattdessen wurde die Struktur durch den Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms der Substanz UHM-6 mit einem Röntgenpulverdiffraktogramm, das zu einer simulierten Struktur gehört, gelöst. Diese simulierte Struktur wurde mit Hilfe des ‚Homologie-Modellings‘ (wie es beispielsweise von Loiseau *et al.* beschrieben wurde^[162]) aus der Struktur von PMOF-3^[163] (PMOF = *polyhedron-based* MOF) erstellt. Hierbei wurde zunächst in der Struktur von PMOF-3 der Originallinker durch den neuen Linker (**1**) ersetzt. Nach Aufhebung der Symmetrieeinschränkungen wurde eine Energieoptimierung durchgeführt, wobei eine tetragonale Struktur der Raumgruppe *I422* erhalten wurde, von der anschließend ein Röntgenpulverdiffraktogramm simuliert wurde. Der

^[162] T. Loiseau, C. Mellot Draznieks, H. Muguerra, G. Ferey, M. Haouas, F. C. R. Taulelle, *Chim.* **2005**, *8*, 765-772.

^[163] X. Liu, M. Park, S. Hong, M. Oh, J. W. Yoon, J.-S. Chang, M. S. Lah, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11507-11509.

Vergleich des experimentellen P-XRDs mit dem simulierten P-XRD ist in Abbildung 32 gezeigt.

Insbesondere in der Lage der Reflexe ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Diffraktogrammen zu erkennen, sodass von einer korrekten Strukturmodellierung ausgegangen werden kann. Abweichungen sind zum einen in der Auflösung der Reflexe zu finden, wobei berücksichtigt werden muss, dass die Halbwertsbreite der Reflexe des simulierten Diffraktogramms frei festgelegt wurde und somit keine Aussagekraft über die Kristallinität der Substanz gemacht werden kann. Zum anderen sind Unterschiede im Bereich der relativen Intensitäten zu erkennen. Hier hat wahrscheinlich die Tatsache, dass sich noch Syntheselösungsmittel in der Substanz befinden, die in der Simulation aufgrund fehlender Informationen über die genaue Position nicht berücksichtigt wurden, einen Einfluss. Des Weiteren ist in Abbildung 32 das Röntgenpulverdiffraktogramm nach der Entfernung des Lösungsmittels zu sehen. Es wird ersichtlich, dass die Substanz nach der Aktivierung an Kristallinität verliert.

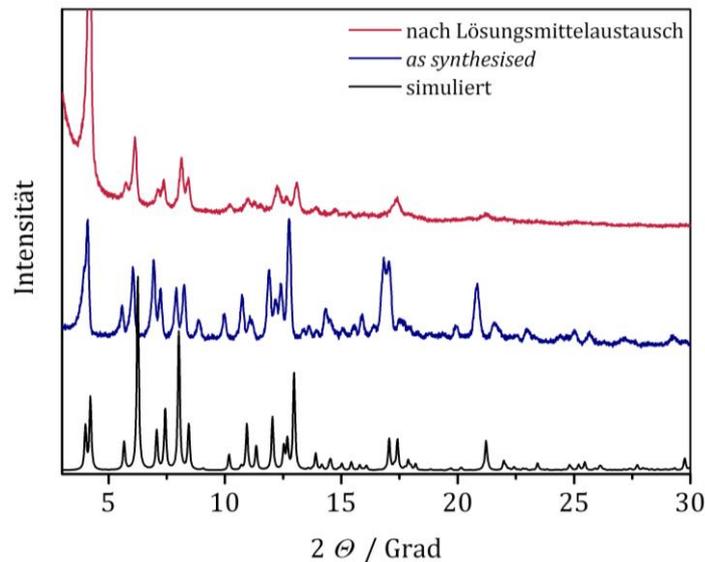


Abbildung 32: Vergleich des simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-6 (schwarz) mit dem experimentellen Diffraktogramm des *as synthesised*-Materials (blau) und des Materials nach Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch (rot).

4.1.2.2 Strukturbeschreibung

Wie anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms gezeigt werden konnte, handelt es sich bei der Struktur von UHM-6 nicht um die erwartete zu UHM-3, sondern um eine zu PMOF-3^[163] isoretikuläre Struktur.

UHM-6 kristallisiert in einem tetragonalen Kristallsystem der Raumgruppe $I422$ mit den Zellparametern $a = b = 31.16 \text{ \AA}$, $c = 28.23 \text{ \AA}$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ sowie einem Zellvolumen von $V = 27404 \text{ \AA}^3$. Die Elementarzellen mit Blick entlang der a -Achse und der c -Achse sind in Abbildung 33 dargestellt.

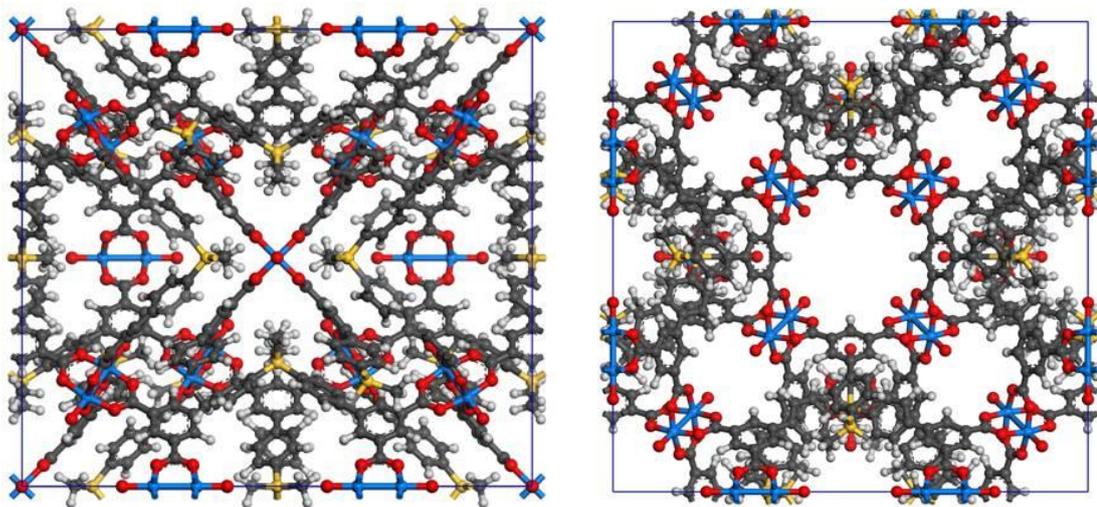


Abbildung 33: Die Elementarzelle von UHM-6 mit Blick in Richtung der a -Achse (links) sowie in Richtung der c -Achse (rechts); blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, gelb: Silicium, dunkelgrau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

Die Struktur weist eine zweifache Interpenetration auf; die beiden Netze sind um $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ zueinander verschoben, was in Abbildung 34 (links) mit Hilfe unterschiedlicher Farben visualisiert ist. Betrachtet man ein einzelnes Netz, ist zu erkennen, dass es aus drei verschiedenen Porentypen aufgebaut ist (Abbildung 35 und 36).

Pore I liegt in Form eines Kuboktaeders vor, der durch 12 Kupfer-*Paddlewheel*-Motive auf den Ecken und 24 Isophtalat-Einheiten auf den Kanten begrenzt ist. Sie weist einen Durchmesser von etwa 12 \AA auf und befindet sich auf den Ecken der Elementarzelle.

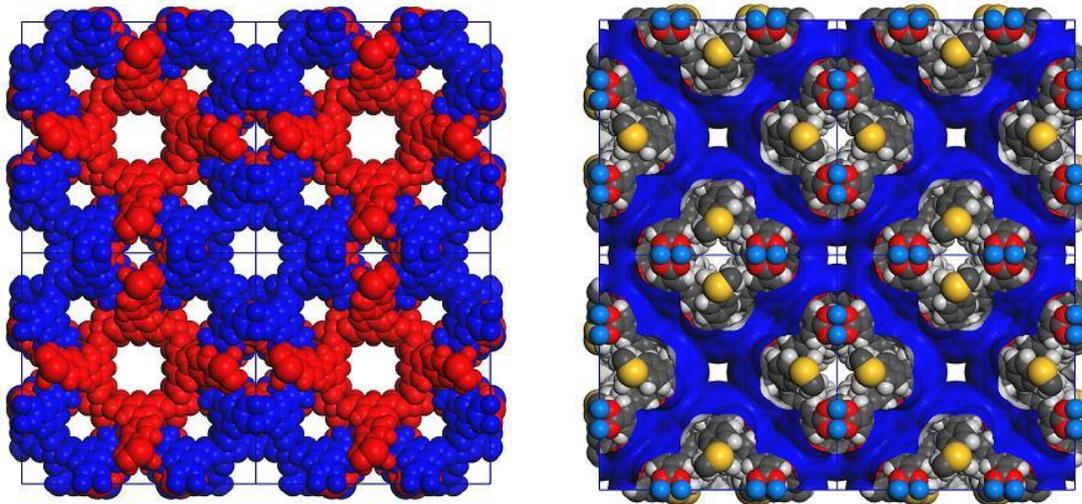


Abbildung 34: Visualisierung des zweifach interpenetrierten Netzwerks von UHM-6 anhand von vier Elementarzellen mit Blick entlang der a -Achse (links) sowie der für Gasmoleküle zugänglichen Oberfläche (rechts); blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, gelb: Silicium, dunkelgrau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff. Außerdem ist in beiden Bildern die Kanalstruktur in Richtung $[001]$ zu sehen.

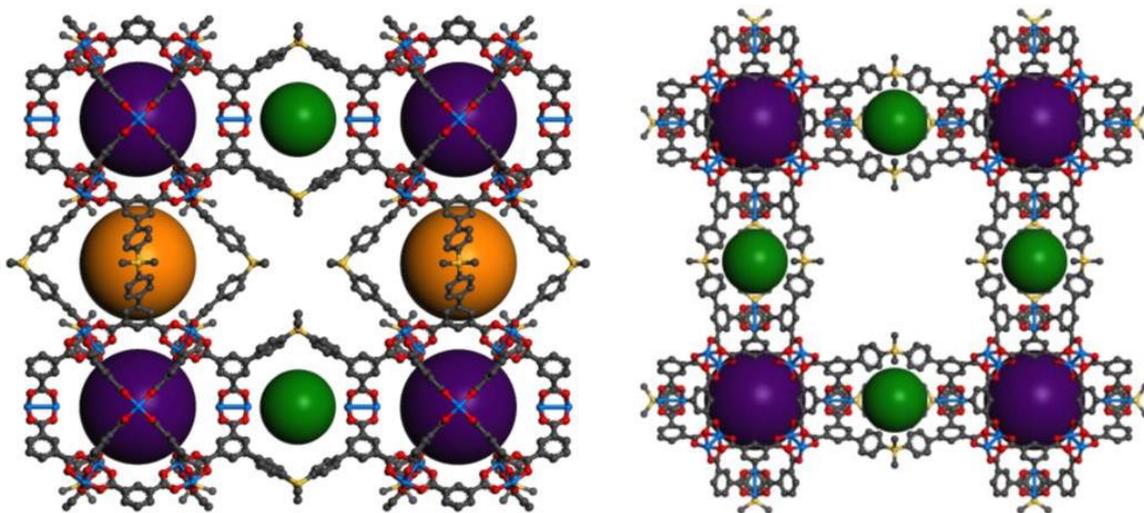


Abbildung 35: Kombination der drei verschiedenen Porentypen in einem isolierten Netz mit Blick entlang der a -Achse (links) und der c -Achse (rechts); blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, gelb: Silicium, grau: Kohlenstoff.

Die Verknüpfung der kuboktaedrischen Poren erfolgt abhängig von der Richtung auf unterschiedliche Art und Weise. In Richtung der c -Achse sind die Kuboktaeder durch die Pore II verbunden, die Dimensionen von etwa $10 \times 19 \text{ \AA}$ aufweist. Sie ist durch acht Kupfer-*Paddlewheel*-Einheiten sowie vier Linkermoleküle begrenzt und befindet sich auf den Kanten der Elementarzelle in Richtung $[001]$. Die Verbindung der Poren I und II untereinander erfolgt über die quadratischen Flächen des Kuboktaeders durch

vier gemeinsame Schaufelrad-Einheiten, wodurch eine eindimensionale Kanalstruktur in Richtung der *c*-Achse gebildet wird (siehe Abbildung 34).

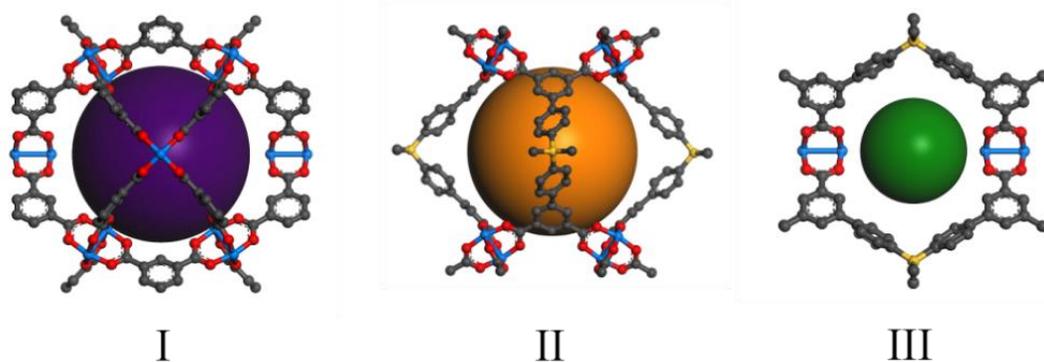


Abbildung 36: Die drei verschiedenen Porentypen der Struktur von UHM-6 mit Blick entlang der *a*-Achse. Pore I hat einen Durchmesser von etwa 12 Å, die Pore II weist Dimensionen von etwa 10 x 19 Å auf und die Pore III ist etwa 7 x 12 Å groß. Aufgrund des Vorliegens einer interpenetrierten Struktur ist die Pore III allerdings für Gasmoleküle nicht zugänglich.

Durch Verknüpfung der Kuboktaeder in Richtung [100] sowie [010] über jeweils vier Linkermoleküle wird der dritte Porentyp erzeugt, der Ausmaße von 7 x 12 Å hat. Pore I und III teilen sich an der Verknüpfungsstelle eine Schaufelrad-Einheit. Aufgrund des Vorliegens eines zweifach interpenetrierten Netzes wird allerdings die Pore III von Linkern des jeweils anderen Netzes durchdrungen und stellt somit keinen zugänglichen Raum für potentielle Gasmoleküle dar. Aus diesem Grund sind die blockierten Bereiche auch bei der Berechnung der theoretischen Oberfläche sowie der Gasspeichereigenschaften nicht mit einbezogen worden. Die tatsächlich zugängliche Oberfläche ist in Abbildung 34 (rechts) in blau gezeigt.

Bei genauerer Betrachtung der Linkermoleküle fällt auf, dass es sich um zwei unterschiedliche Konformere innerhalb der Struktur handelt, die in Abbildung 37 gezeigt sind.

In der ersten Konformation, in der der Linker C_s -Symmetrie aufweist, liegen die vier Carboxylat-Gruppen in einer Ebene, wobei die beiden Phenylgruppen, die zu einer Biphenyleinheit gehören, um etwa 40° auf der einen Seite und 45° auf der anderen Seite gegeneinander verdreht sind. Der Winkel, der von den beiden ‚Linkerarmen‘ aufgespannt wird beträgt 114°, wodurch durch dieses Linkerkonformer eine Strecke von etwa 15 Å überbrückt werden kann. Das Konformer (a) verbindet die

kuboktaedrischen Poren entlang der a - und b -Achse und ist somit als Bestandteil der Pore III in die Struktur eingebaut. In der zweiten Konformation sind die beiden Phenylgruppen der Biphenyleinheiten dagegen nur um etwa 32° gegeneinander verdreht, wobei sich die carboxylatgruppentragenden Phenylgruppen gegenüberstehen. Das zweite Konformer (b) besitzt C_2 -Symmetrie, spannt einen Winkel von 90° auf und kann somit nur eine etwas kürzere Strecke (13 \AA) überbrücken. Innerhalb der Struktur von UHM-6 dient es zur Verknüpfung des Porentyps I entlang der c -Achse und somit zum Aufbau der Pore II.

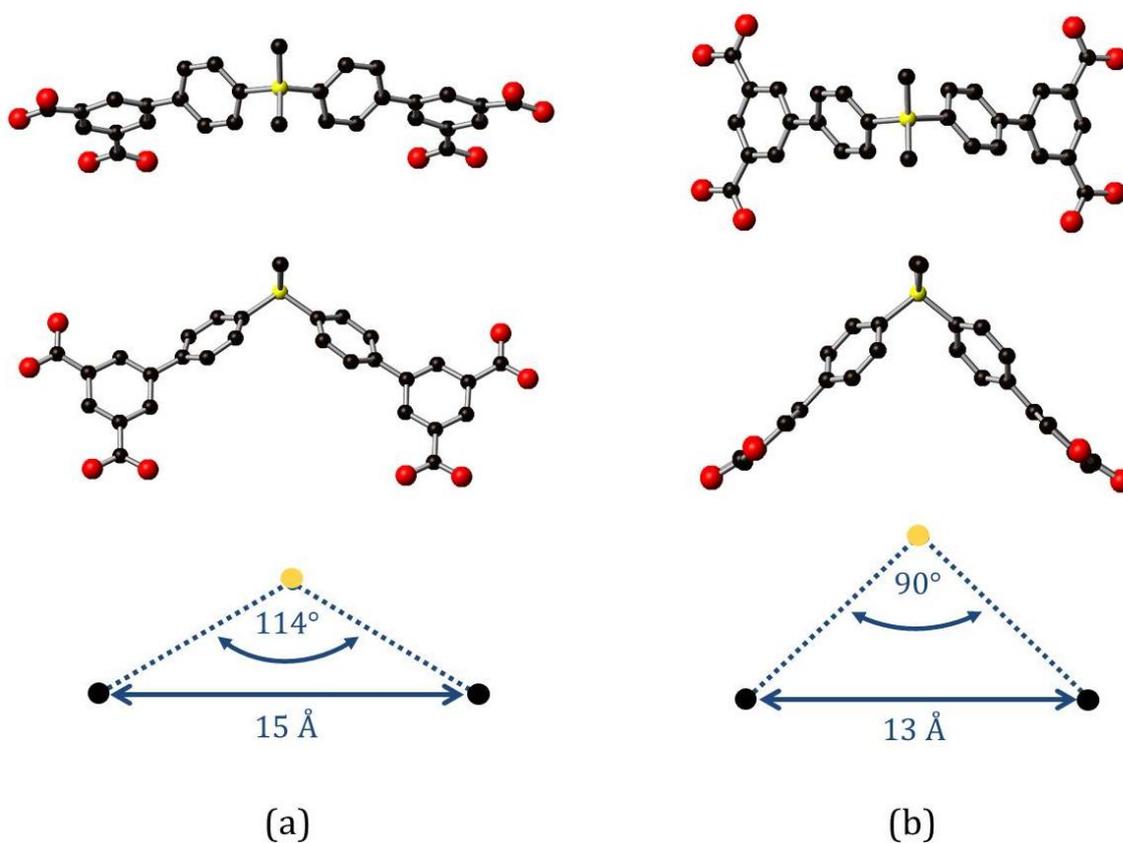


Abbildung 37: Visualisierung der beiden Konformere in der Struktur von UHM-6. Links ist das Konformer (a) mit C_s -Symmetrie gezeigt, das Bestandteil der Pore III ist; rechts zu sehen ist das Konformer (b) mit C_2 -Symmetrie, das zur Ausbildung der Pore II dient.

4.1.2.3 Topologie-Analyse

Die Topologie von UHM-6 wurde mit Hilfe des Programms *Topos 4.0* ermittelt.^[164] Hierbei wurde das Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv als ein vierbindiger Knotenpunkt und

^[164] Topos 4.0: V. A. Blatov, *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 955-963.

der Linker (**1**) als ein zweifach dreibindiger Knotenpunkt betrachtet. Das Ergebnis zeigte, dass es sich um ein 4-nodales (3,3,4,4)-verknüpftes Netz handelt, welches die Bezeichnung **zmj** (benannt nach Michael J. Zaworotko) hat. Abbildung 38 zeigt die Darstellung der Topologie eines isolierten Netzes.

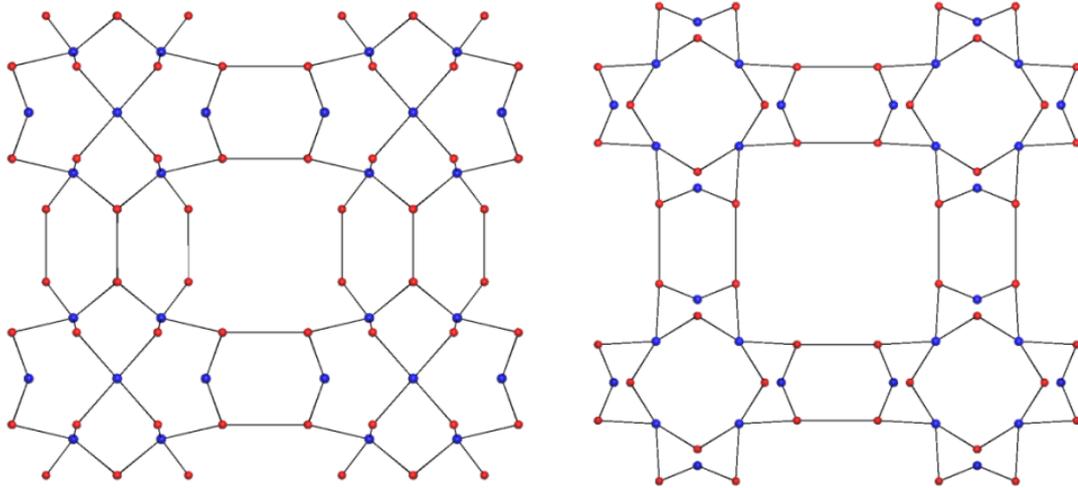


Abbildung 38: Darstellung der Topologie eines isolierten Netzes von UHM-6 mit Blick entlang der *a*-Achse (links) sowie der *c*-Achse (rechts); zwei benachbarte rote Punkte repräsentieren eine Linker, ein blauer Punkt repräsentiert ein Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv.

Die Topologie in Form des *Tilings* ist in Abbildung 39 visualisiert.

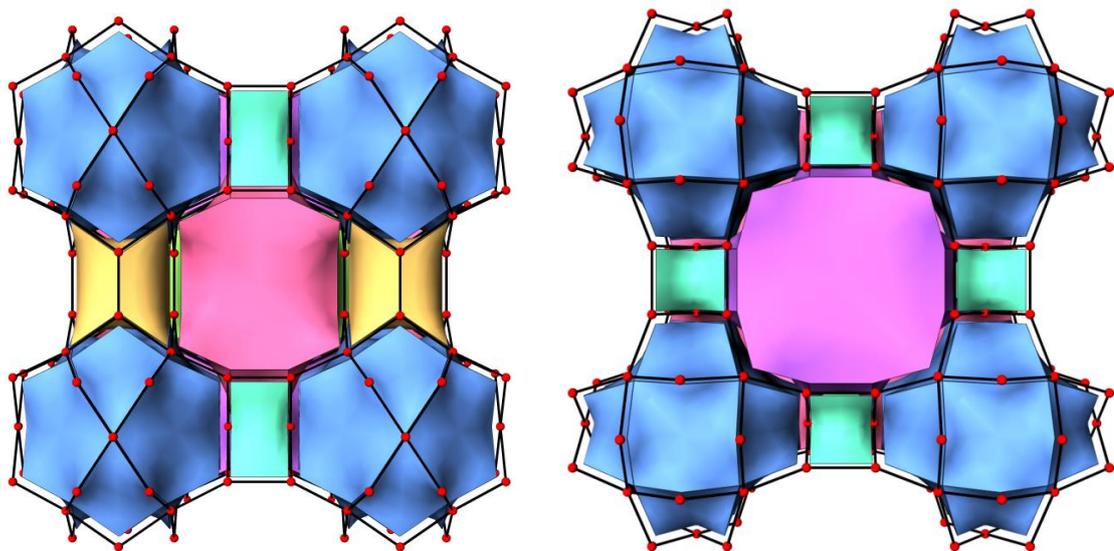


Abbildung 39: Darstellung der Topologie von UHM-6 in Form des *Tilings* mit Blick entlang der *a*-Achse (links) und der *c*-Achse (rechts); unterschiedliche Farben kennzeichnen verschiedene Käfige in der Struktur. Rote Punkte: Knotenpunkte der **zmj**-Topologie.

Zu erkennen sind blaue Polyeder, die die kuboktaedrischen Poren I der Struktur repräsentieren, sowie gelbe und türkisfarbene Polyeder, die den Porentyp II und III beschreiben (vergleiche hierzu Abbildung 35). Zusätzlich bei der Verknüpfung der Poren generierter Raum wird durch die roten bzw. lilafarbenen Polyeder sowie einem weiteren im Zentrum der Elementarzelle befindlichen grünen Polyeder (in der Abbildung nicht sichtbar) beschrieben. Insgesamt kann die Struktur von UHM-6 also über die Flächenverknüpfung von sechs verschiedenen Polyedern dargestellt werden.

4.1.2.4 Festkörper-NMR

Sowohl mit dem Linker (**1**) als auch mit UHM-6 wurden ^{29}Si -Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 40 und 41 zu sehen sind. Es ist zu erkennen, dass das Siliciumatom des isolierten Linkers (**1**) ein NMR-Signal mit der chemischen Verschiebung -6.05 ppm hervorruft, wohingegen der MOF zwei Signale mit einer chemischen Verschiebung von -10.1 bzw. -16.1 ppm zeigt. Die Signale liegen im typischen Bereich für die chemische Verschiebung von Siliciumatomen mit zwei Methyl- und zwei Phenyl-Substituenten.^[165]

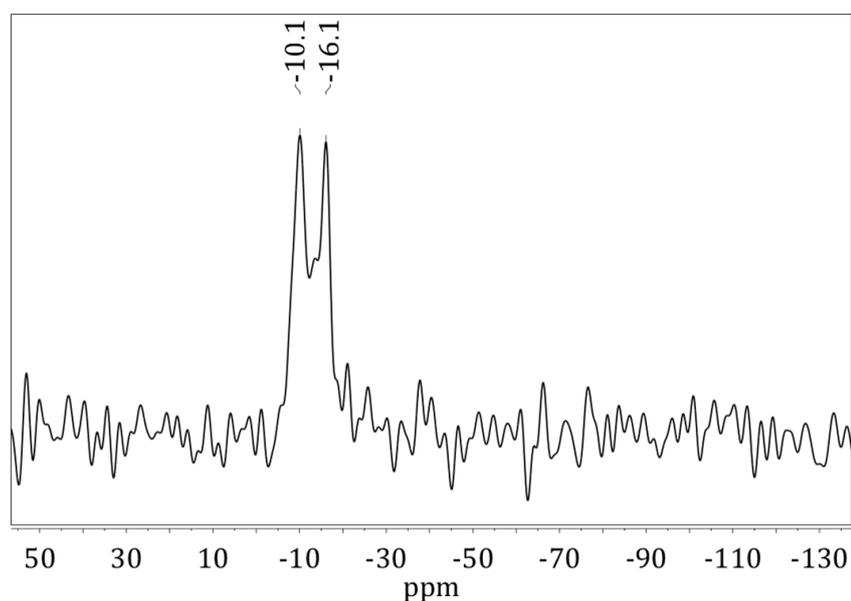


Abbildung 40: ^{29}Si -Festkörper-NMR von UHM-6.

[165] H. Marsmann, ^{29}Si -NMR Spectroscopic Results; erschienen in: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, NMR – Basic Principles and Progress, Vol. 17: Oxygen and Silicon, Springer Verlag Berlin, **1981**.

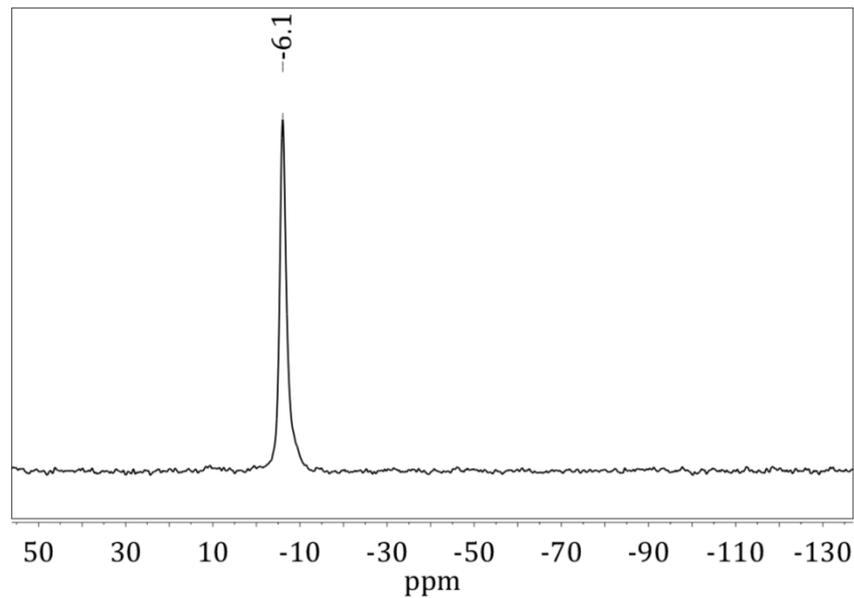


Abbildung 41: ^{29}Si -Festkörper-NMR von Linker (**1**).

Die Aufspaltung des Signals im MOF wird vermutlich durch die zwei Konformere des Linkers, die in der Struktur vorliegen und somit zwei Siliciumatome mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen erzeugen, hervorgerufen. Aus der gleichen Intensität der Signale kann (aufgrund der verwendeten Kreuzpolarisations-Methode) allerdings nicht geschlossen werden, dass die Konformere im Verhältnis 1:1 vorliegen. Die unterschiedliche chemische Verschiebung des Linkers im Gegensatz zum MOF deutet darauf hin, dass der Linker im Feststoff in einer weiteren Konformation vorliegt, die sich von den beiden Konformationen im MOF unterscheidet. Da im Bereich zwischen -70 und -100 ppm kein weiteres Signal zu sehen ist, kann ein Bruch der Silicium-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von SiO_2 während der Synthese ausgeschlossen werden.

4.1.2.5 Thermogravimetrische Analyse sowie Aktivierung der Struktur

Mittels TG/DTA-Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS) wurde die thermische Stabilität des Hybridmaterials ermittelt, sowie das Vorliegen der Lösungsmittelmoleküle DMA und Wasser in dem Gerüst bestätigt. Das Ergebnis der Thermoanalyse des *as synthesised*-Materials unter Beobachtung der Massen von Wasser und CO_2 als Hauptzersetzungsprodukte des Linkers ($m/z = 18, 44$) sowie DMA ($m/z = 87$) ist in Abbildung 42 (links) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die

Substanz in Luft bis zu einer Temperatur von etwa 270 °C stabil ist und sich dann in einer exothermen Reaktion zersetzt. Diese Zersetzung findet unter anderem unter Abgabe von Wasser ($m/z = 18$) und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$) statt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass vor der Zersetzung der Gerüstverbindung bei Temperaturen zwischen 50 °C und 270 °C DMA aus der Substanz frei wird.

Eine Zusammenfassung der stufenweisen Zersetzung des *as synthesised*-Materials ist in Tabelle 5 zu sehen.

Der nach der Thermoanalyse verbleibende Rest von 30.4 Masse-% wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und als Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit bestimmt (siehe Anhang).

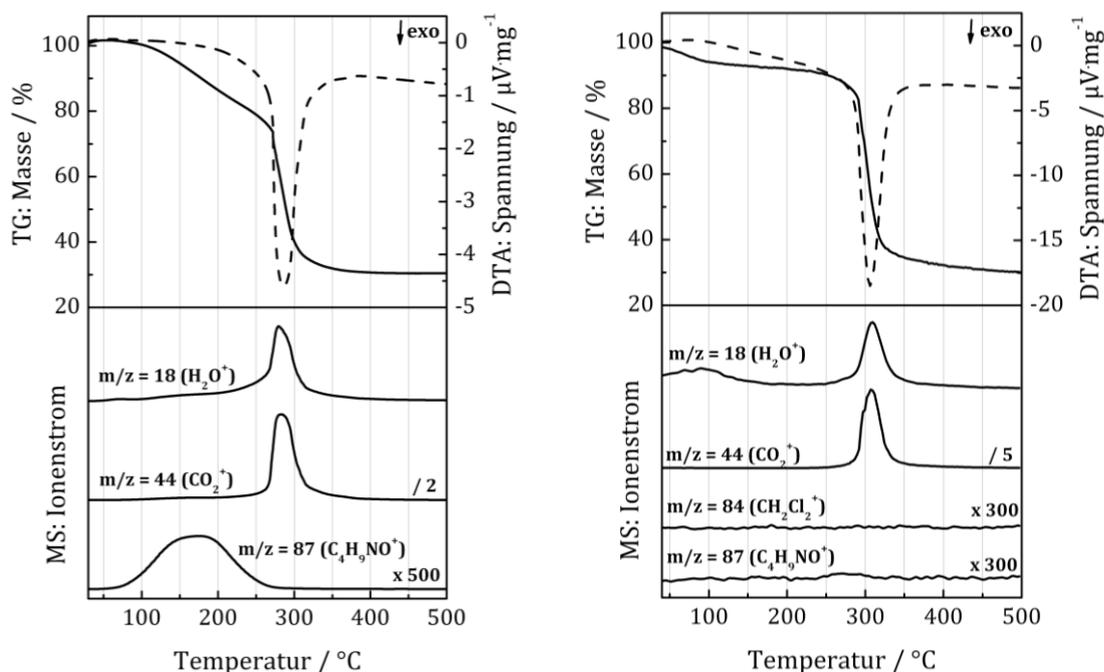


Abbildung 42: TG/DTA/MS-Analyse von UHM-6 vor (links) sowie nach (rechts) dem Lösungsmittelaustausch. Die massenspektrometrische Komponente zeichnete die Massen von Wasser ($m/z = 18$), Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$), Dichlormethan ($m/z = 84$) und DMA ($m/z = 87$) auf.

Tabelle 5: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung des *as synthesised*-Materials von UHM-6.

| Stufe | T-T' / °C | Masseverlust / % | Zuordnung |
|-------|-----------|------------------|------------|
| 1 | 25 – 271 | 26.0 | DMA |
| 2 | 271 – 500 | 43.6 | Zersetzung |

Zur Aktivierung wurde das Material nach der Synthese zunächst für 48 Stunden in Methanol und anschließend für 48 Stunden in Dichlormethan suspendiert. Nach jeweils 24 Stunden wurde das Lösungsmittel abgenommen und durch frisches ersetzt. Anschließend wurde die Substanz für 24 Stunden im Vakuum getrocknet.

Die Vollständigkeit der Aktivierung wurde ebenfalls mittels TG/DTA/MS-Analyse des MOFs überprüft. Das Ergebnis ist in Abbildung 42 (rechts) zu sehen. Die Substanz ist demnach weiterhin bis zu einer Temperatur von etwa 260 °C stabil und zersetzt sich dann erneut unter Abspaltung von Wasser ($m/z = 18$) und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$). Der Lösungsmittelaustausch hat also keinen Einfluss auf die thermische Stabilität der Substanz. Außerdem ist zu erkennen, dass durch den Aktivierungsprozess das gesamte DMA aus dem Material entfernt werden konnte. Eine Zusammenfassung der stufenweisen Zersetzung des aktivierten Materials ist in Tabelle 6 zu sehen.

Tabelle 6: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung des aktivierten Materials von UHM-6.

| Stufe | T-T' / °C | Masseverlust / % | Zuordnung |
|-------|-----------|------------------|-------------|
| 1 | 30 – 270 | 9.4 | ads. Wasser |
| 2 | 270 – 500 | 58.3 | Zersetzung |

4.1.2.6 Gassorptionsstudien

An die Aktivierung angeschlossen wurden Niederdruck-Gassorptionsstudien zum einen mit den Gasen Stickstoff und Argon, um die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen zu bestimmen, und zum anderen mit den Gasen Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid, um die Speicherkapazität und die isostere Adsorptionsenthalpie hinsichtlich dieser Gase zu bestimmen.

N₂- und Ar-Physisorption

Abbildung 43 (links) zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisotherme der aktivierten Form von UHM-6, gemessen bei 77 K, bei der es sich um eine für mikroporöse Materialien charakteristische Typ-I-Isotherme handelt. Für UHM-6 ergibt sich eine

spezifische Oberfläche von $S_{BET} = 1164 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ermittelt in dem Druckbereich $p/p_0 = 0.02-0.1$) und ein spezifisches Mikroporenvolumen von $V = 0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (bei $p/p_0 = 0.2$). Die leichte Hysterese im Relativdruckbereich von 0.4 bis 1 ist vermutlich auf interpartikuläre Cavitation zurückzuführen. Der aus der Stickstoff-Physisorptionsmessung ermittelte Wert für die spezifische Oberfläche stimmt sehr gut mit dem theoretisch ermittelten Wert überein, der $1181 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ beträgt. Die theoretische Oberfläche wurde unter Annahme eines Sondenmoleküls mit einem Durchmesser von 3.68 \AA , was dem kinetischen Durchmesser von Stickstoff entspricht, mit Hilfe der Software Accelrys Materials Studio 4.4 berechnet. Im Vergleich mit PMOF-3, das die gleiche Netzwerktopologie wie UHM-6 aufweist, hat UHM-6 eine deutlich geringere spezifische Oberfläche (PMOF-3: $S_{BET} = 1840 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

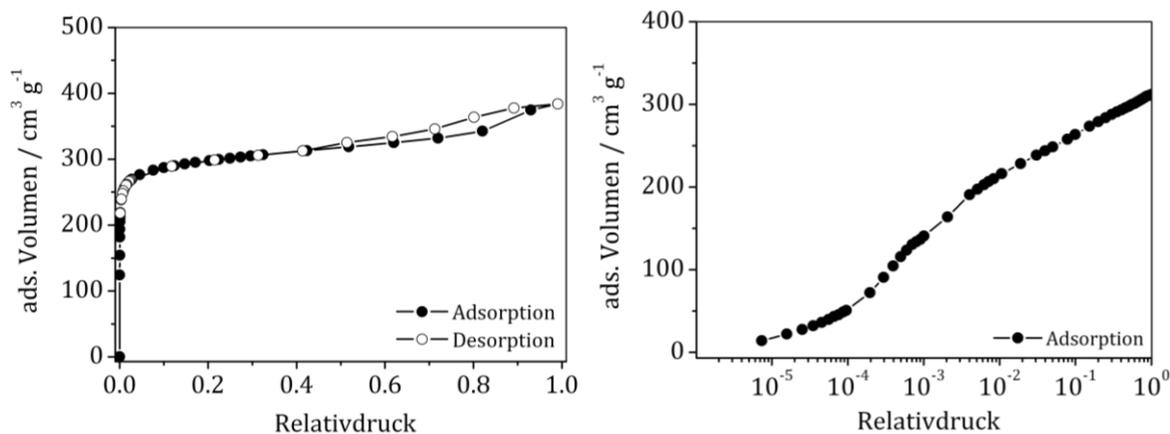


Abbildung 43: N_2 - (links) sowie Ar -Physisorptionsisotherme (rechts, dargestellt in halblogarithmischer Form) von UHM-6 (N_2 gemessen bei 77 K, Ar gemessen bei 87 K).

Die Argon-Physisorptionsmessung, gemessen bei 87 K, ist in Abbildung 43 (rechts) in halblogarithmischer Form dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine stufenweise Adsorption von Argon vorliegt, was auf ein multimodales Porensystem hindeutet. Aus der Argon-Physisorption ergibt sich eine spezifische Oberfläche von $S_{BET} = 1056 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ermittelt in dem Druckbereich $p/p_0 = 0.01-0.05$), welche etwa $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kleiner ist als die der entsprechenden Stickstoff-Messung bzw. etwa $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kleiner als die theoretische Oberfläche. Da die Argon-Physisorption insbesondere bei der Analyse von Mikroporen die exakteren Ergebnisse liefert, ist hier davon auszugehen, dass das untersuchte Material UHM-6 eine Oberfläche von etwa $1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und nicht $1160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist. Die gegenüber dem theoretischen Wert kleinere Oberfläche scheint auch realistisch, wenn man betrachtet, dass die

theoretische Oberfläche an einem perfekten Einkristall bestimmt wurde, es sich bei dem untersuchten Material aber um ein kristallines Pulver mit Fehlstellen in der Struktur handelt.

H₂-Physisorption

In Abbildung 44 ist die H₂-Physisorptionsisotherme bei 77 K gezeigt, aus der hervorgeht, dass UHM-6 eine H₂-Aufnahmekapazität von 1.8 Gew.-% bei 1 bar aufweist. Diese liegt etwas unterhalb der Speicherkapazität des isoretikulären PMOF-3 (2.1 Gew.-%).

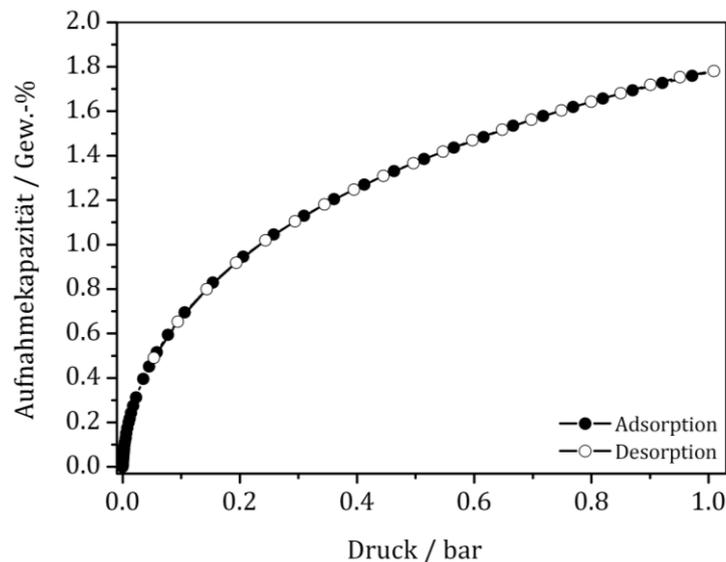


Abbildung 44: H₂-Physisorptionsisotherme von UHM-6 (gemessen bei 77 K).

Um die isostere Adsorptionenthalpie von Wasserstoff in UHM-6 zu bestimmen, wurden zusätzlich Adsorptionsisothermen bei drei unterschiedlichen Temperaturen (77, 87 und 97 K) aufgenommen, die in Abbildung 45 (links) zu sehen sind. Hierbei wurde eine andere Probe verwendet, deren Aufnahmekapazität bei 77 K sich etwas von der Aufnahmekapazität der ersten gezeigten Probe unterscheidet, was wahrscheinlich auf eine nicht quantitative Aktivierung zurückgeführt werden kann.

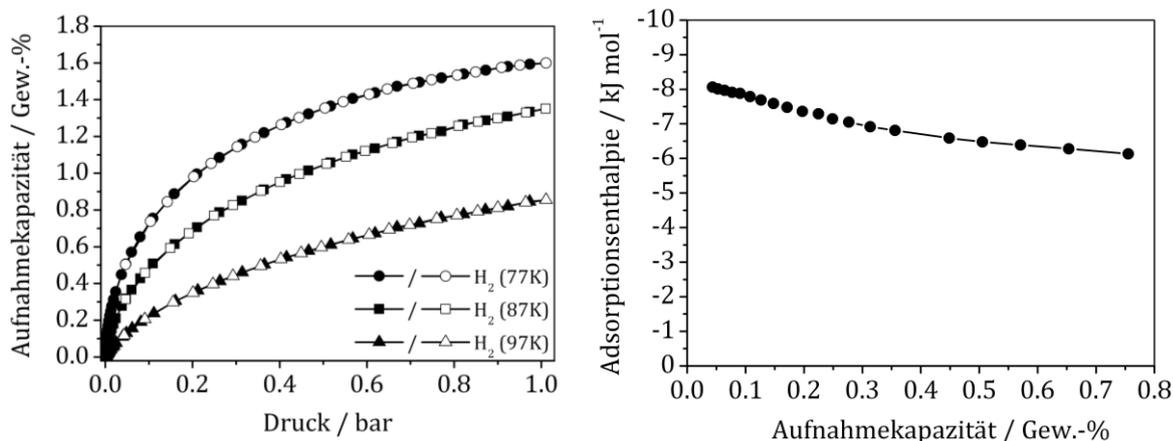


Abbildung 45: H₂-Physisorptionsisothermen von UHM-6 (links) (gemessen bei 77, 87 und 97 K) sowie die daraus ermittelte isostere H₂-Adsorptionsenthalpie (rechts) von UHM-6 in Abhängigkeit des Beladungsgrades.

Während bei dieser Probe die maximale Aufnahmekapazität bei 77 K bei 1.6 Gew.-% liegt, sinkt sie bei einer Messtemperatur von 87 K auf einen Wert von 1.4 Gew.-% und bei 97 K beträgt sie nur noch 0.8 Gew.-%. Bei einem niedrigen Beladungsgrad von 0.04 Gew.-% beträgt die isostere H₂-Adsorptionsenthalpie -8.2 kJ mol⁻¹. Bei höheren Beladungsgraden sinkt sie aufgrund schwächerer Wechselwirkungskräfte mit dem Gerüst leicht ab und beträgt bei einer Beladung von 0.85 Gew.-% nur noch -6.1 kJ mol⁻¹ (Abbildung 45, rechts). Diese Werte liegen im Bereich vieler H₂-Adsorptionsenthalpien anderer MOFs, die ebenfalls offene Metallzentren aufweisen und sind im Vergleich mit Materialien, die keine offenen Metallzentren in ihrer Struktur haben, leicht erhöht. Während der zinkbasierte MOF-5, der keine offenen Metallzentren hat, beispielsweise eine Adsorptionsenthalpie von -5.2 kJ mol⁻¹ aufweist,^[166] beträgt diese in den MOFs CuBTC und MOF-74 (= CPO-27-Zn), die offene Kupfer- bzw. Zink-Metallzentren haben, -6.6 kJ mol⁻¹ bzw. -8.3 kJ mol⁻¹.^[172] UHM-6 reiht sich also in den allgemeinen Trend ein, dass MOFs mit ungesättigten Metallzentren eine höhere H₂-Adsorptionsenthalpie als MOFs ohne ungesättigte Metallzentren besitzen. Da allerdings die Differenz innerhalb der MOFs mit offenen Metallzentren immer noch sehr groß ist – UHM-6 hat eine fast 1.5 mal größere Adsorptionsenthalpie als CuBTC –, müssen weitere Faktoren beteiligt sein. Im Falle von UHM-6 wirkt sich wahrscheinlich das Vorhandensein der relativ schmalen Kanäle entlang der [001]- und [110]-Richtung (siehe Abbildung 34), die für optimale Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffmolekülen und Porenwänden im

^[166] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506-6507.

MOF sorgen können, positiv aus. Allerdings sind auch bereits MOFs mit deutlich höheren isothermen Adsorptionseenthalpien (verglichen mit UHM-6 oder CuBTC) bekannt. In CPO-27-Ni (isostrukturell zu MOF-74/CPO-27-Zn) wurde beispielsweise bereits ein Wert von $-13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ erreicht.^[167] Durch das Vorhandensein von ungesättigten Nickel-Metallzentren, die höhere Wechselwirkungen mit Wasserstoff zeigen als die entsprechenden ungesättigten Kupfer- oder Zink-Metallzentren, wird hier die Adsorptionseenthalpie stark erhöht. Zwei weitere MOFs mit sehr hohen isothermen Adsorptionseenthalpien sind bio-MOF-11^[168] und SNU-15,^[169] (SNU = *Seoul National University*) die beide Cobalt-Metallzentren aufweisen. Bei diesen MOFs konnten Adsorptionseenthalpie von -13 kJ mol^{-1} bzw. $-15.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt werden.

Vergleicht man die H₂-Speicherkapazität von UHM-6 mit literaturbekannten MOFs, die ebenfalls offene Kupfer-Metallzentren und ähnliche isostere Adsorptionseenthalpien wie UHM-6 aufweisen, wie beispielsweise PCN-69,^[170] UMCM-150^[171] (UMCM = *University of Michigan Crystalline Material*), UHM-3^[132] und PCN-14^[119], wird deutlich, dass die Aufnahmekapazität von UHM-6 eher moderat ist. Während die H₂-Aufnahme in PCN-69 mit 1.7 Gew.-% im Bereich von UHM-6 liegt, sind die Aufnahmekapazitäten der drei anderen MOFs mit 2.1 Gew.-% (UMCM-150) bzw. 2.6 Gew.-% (UHM-3) und 2.7 Gew.-% (PCN-14) zum Teil deutlich höher. Unabhängig vom Metallzentrum sind MOFs mit ähnlichen Speicherkapazitäten z.B. IRMOF-13, MOF-74^[172] oder MOF-646,^[173] die allerdings etwas höhere (IRMOF-13) bzw. niedrigere (MOF-74 und MOF-646) spezifische Oberflächen aufweisen. Hierdurch wird wieder bestätigt, dass die H₂-Aufnahmekapazitäten im Niederdruckbereich nicht primär von der spezifischen Oberfläche einer Substanz abhängen; ebenso wird deutlich, dass die isostere Adsorptionseenthalpie nicht alleine die H₂-Aufnahme bestimmt.

^[167] J. G. Vitillo, L. Regli, S. Chavan, G. Ricchiardi, G. Spoto, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8386–8396.

^[168] J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 38–39.

^[169] Y. E. Cheon, M. P. Suh, *Chem. Commun.*, **2009**, 2296–2298.

^[170] D. Yuan, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10528–10530.

^[171] A.G. Wong-Foy, O. Lebel, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15740.

^[172] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304–1315.

^[173] S. Barman, H. Furukawa, O. Blacque, K. Venkatesan, O. M. Yaghi, H. Berke, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7981–7983.

CH₄- und CO₂-Physisorption

In Abbildung 46 und 47 (links) sind die Ergebnisse der CO₂- und CH₄-Physisorptionsmessungen dargestellt.

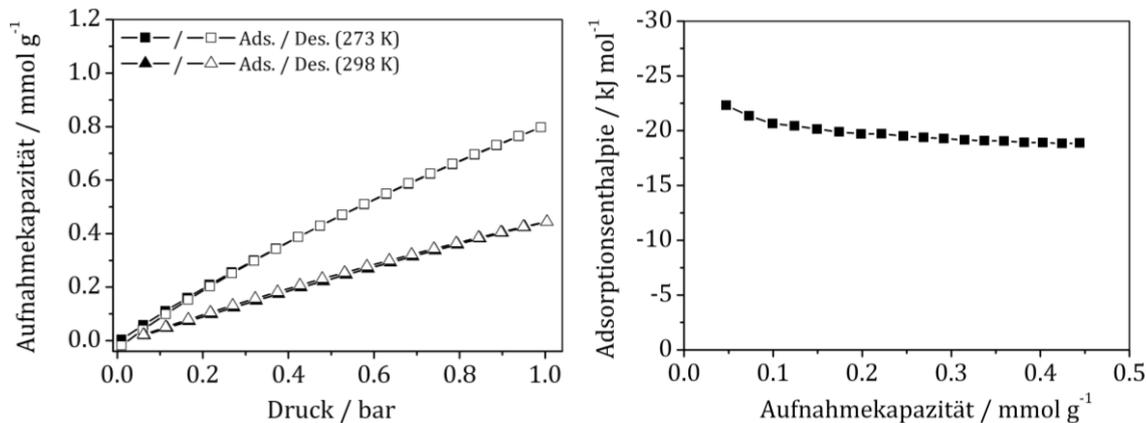


Abbildung 46: CH₄-Physisorptionsisothermen (links) von UHM-6 (gemessen bei 273 und 298 K) sowie die daraus berechnete isostere CH₄-Adsorptionseenthalpie von UHM-6 (rechts) in Abhängigkeit des Beladungsgrades.

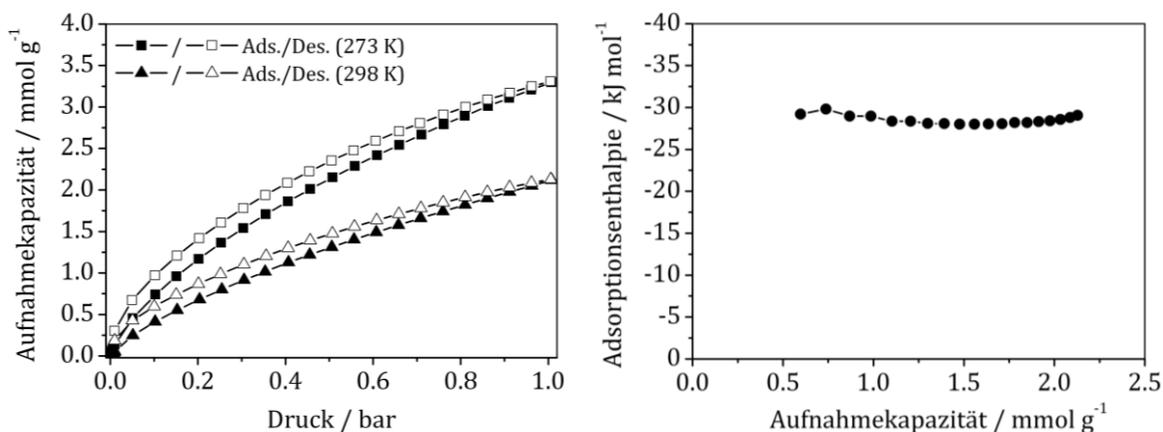


Abbildung 47: CO₂-Physisorptionsisothermen (links) von UHM-6 (gemessen bei 273 und 298 K) sowie die daraus berechnete isostere CO₂-Adsorptionseenthalpie von UHM-6 (rechts) in Abhängigkeit des Beladungsgrades.

Während UHM-6 bei 1 bar eine maximale CH₄-Aufnahme­kapazität von 0,44 mmol g⁻¹ bzw. 0,80 mmol g⁻¹ (bei 298 K bzw. 273 K) aufweist, beträgt die CO₂-Aufnahme­kapazität 2,1 mmol g⁻¹ bei 298 K bzw. 3,3 mmol g⁻¹ bei 273 K. Die ermittelten Werte für die CH₄- und die CO₂-Aufnahme­kapazitäten sind im Vergleich mit den entsprechenden Speicherkapazitäten von CuBTC nur etwa halb so groß. Bei 295 K und 1 bar speichert CuBTC 0,9 mmol g⁻¹ Methan und 5 mmol g⁻¹

Kohlenstoffdioxid.^[174] Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die Porengröße- und geometrie des CuBTC, der durch zwei unterschiedliche Poren mit Durchmessern im Bereich von 8 bis 12 Å aufgrund überlappender Adsorptionspotentiale gute Voraussetzungen für optimale Wechselwirkungen mit CH₄- und CO₂-Molekülen (kinetische Durchmesser: 3.8 bzw. 3.3 Å) aufweist. Weitaus größere CO₂-Speicherkapazitäten weisen allerdings die beiden zu MOF-74 isoretikulären MOFs Co/DOBDC und Mg/DOBDC (DOBC = 2,5-Dioxido-1,4-Benzoldicarbonsäure) auf, deren Aufnahmekapazitäten im Bereich von 7 - 8 mmol g⁻¹ liegen. Die Speicherkapazitäten dieser MOFs wurden im Rahmen der Untersuchung einer Reihe von isoretikulären MOFs (M/DOBDC), die sich nur im Metall unterscheiden, ermittelt, wobei gezeigt werden konnte, dass insbesondere Magnesium aufgrund eines hohen ionischen Charakters der Mg-O-Bindung sehr hohe Wechselwirkungen mit CO₂ aufweist.^[175] Allerdings sind im Gegensatz zur Wasserstoffspeicherung (bei 77 K) im Bereich der Methan- und Kohlenstoffdioxid-Speicherung (bei 273 K bis 298 K) eher Hochdruckmessungen von Interesse, da die Wechselwirkungen und somit auch die Aufnahmekapazitäten bei diesen Temperaturen im Niederdruckbereich noch sehr gering sind. Aus technischen Gründen konnten im Rahmen dieser Arbeit aber leider keine Hochdruckmessungen durchgeführt werden.

Aus den jeweiligen Adsorptionsisothermen wurden die isosteren Adsorptionseenthalpien (siehe Abbildung 46 und 47, rechts) von CH₄ und CO₂ in UHM-6 berechnet. Während die CO₂-Adsorptionseenthalpie unabhängig vom Beladungsgrad (zwischen 0.6 und 2.1 mmol g⁻¹) relativ konstant zwischen -28 und -30 kJ mol⁻¹ bleibt, liegt die CH₄-Adsorptionseenthalpie mit -22.3 kJ mol⁻¹ bei einem Beladungsgrad von 0.05 mmol g⁻¹ grundsätzlich etwas geringer und fällt mit steigendem Beladungsgrad leicht auf -18.9 kJ mol⁻¹ (bei 0.44 mmol g⁻¹) ab. Diese isosteren CO₂- und CH₄-Adsorptionseenthalpien liegen im Bereich der literaturbekannten Werte für MOFs mit ungesättigten Metallzentren wie bspw. CuBTC.^[111,174,176,177] MOFs ohne ungesättigte Metallzentren zeigen meist etwas niedrigere isostere Adsorptionseenthalpien. Beispielsweise weisen MOF-5 oder IRMOF-8 (in denen keine ungesättigten

^[174] Q. M. Wang, D. Shen, M. Bülow,; M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semancin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 217-230.

^[175] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870-10871.

^[176] J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser, R. Staudt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *138*, 140-148.

^[177] K. Konstas, T. Osl, Y. Yang, M. Batten, N. Burke, A. J. Hill, M. R. Hill, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16698-16708.

Metallzentren vorliegen) isostere CH_4 -Adsorptionsenthalpie von nur $-12.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MOF-5) bzw. -9.2 kJ mol^{-1} (IRMOF-8) auf.^[109,177] Die MOFs, die deutlich höhere Speicherkapazitäten aufweisen, haben in der Regel aber auch höhere Adsorptionsenthalpien. So wird bei Mg/DOBDC^[175] eine isostere CO_2 -Adsorptionsenthalpie von -47 kJ mol^{-1} erreicht; die Adsorption von CH_4 in PCN-14 erfolgt mit einer isosteren Adsorptionsenthalpie von etwa -30 kJ mol^{-1} (vergleiche Kapitel 1.4.2.1.3).

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde anschließend gezeigt, dass die Struktur während der Physisorptionsmessungen nicht an Kristallinität verliert (siehe Anhang, Abbildung 199).

4.1.3 Simulationen zu Gastrennungseigenschaften

Wie bereits in Kapitel 4.1.2.6 durch Gasadsorptionsmessungen bestätigt, ist die CO_2 -Aufnahmekapazität von UHM-6 bei 298 K, die experimentell bei 2.1 mmol g^{-1} liegt, etwa dreimal so hoch wie die CH_4 -Aufnahmekapazität bei 298 K (0.67 mmol g^{-1}). Obwohl es sich bei diesen gemessenen Werten um die Aufnahmekapazitäten bezogen auf reine Gasphasen handelt, lassen die Ergebnisse ein Potential des Materials bezüglich der Trennung einer CO_2/CH_4 -Mischgasphase vermuten. Um die potentiellen Trenneigenschaften zu bekräftigen, wurden die theoretischen Gastrennungseigenschaften bezüglich CO_2/CH_4 - sowie zweier weiterer Gasmische (CH_4/H_2 sowie CO_2/H_2) in Kooperation mit Dr. Michael Fischer^[178] mit Hilfe von Monte-Carlo-Techniken berechnet. In Abbildung 48 sind die Ergebnisse der GCMC-Simulationen zur selektiven Adsorption dieser Gase in UHM-6 aus binären äquimolaren Gasmischen dargestellt. Während die Adsorptionsisothermen ermittelt aus dem Gasmisch CO_2/CH_4 (a) bestätigen, dass Kohlenstoffdioxid in direkter Konkurrenz zu Methan bevorzugt adsorbiert wird, zeigt die Simulation der Adsorption aus den Gasmischungen CH_4/H_2 und CO_2/H_2 (b) und (c), dass die C1 -Moleküle aus binären Mischungen mit Wasserstoff gegenüber Wasserstoff stärker adsorbiert werden.

Zudem sind bezogen auf diese Gasmischungen die Adsorptionsselektivitäten α (vergleiche Kapitel 1.4.2.2) berechnet worden und in Abbildung 48 (d) gezeigt.

^[178] Dr. Michael Fischer, University College London, Dept of Chemistry, Faculty of Maths & Physical Sciences, Gower Street, London.

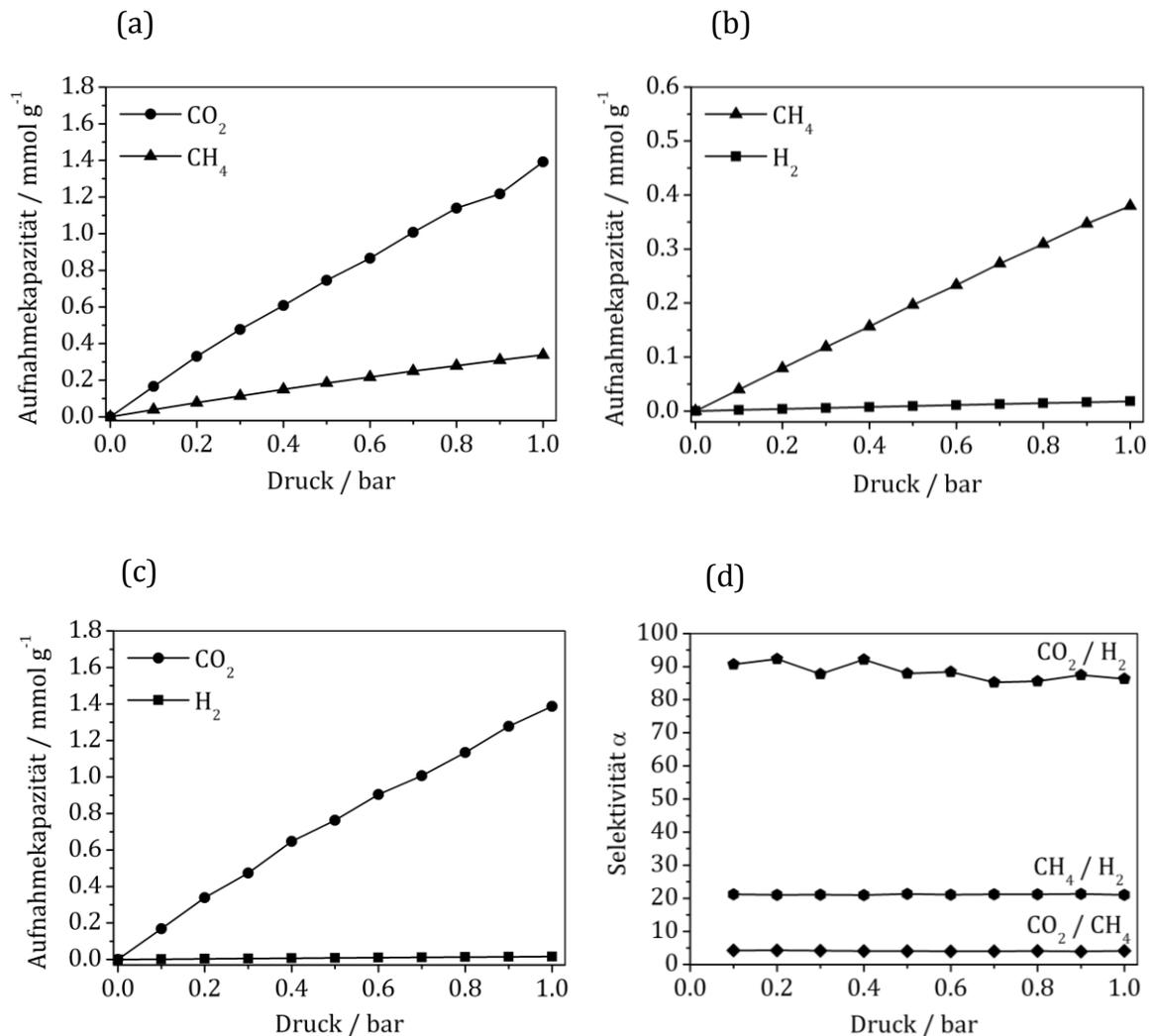


Abbildung 48: Simulationen zu den Gastrennungseigenschaften von UHM-6 bei 298 K: Adsorptionsisothermen berechnet aus binären äquimolaren Gasmischungen eines (a) CO_2/CH_4 -, (b) CH_4/H_2 - und eines (c) CO_2/H_2 -Gemisches sowie die berechneten Selektivitäten für die jeweiligen Gasmische (d).

Die Adsorptionsselektivität von UHM-6 bezüglich des Gasmischs CH_4/H_2 beträgt unabhängig vom Druck ungefähr $\alpha \sim 21$ und liegt damit leicht höher als die CH_4/H_2 -Adsorptionsselektivität von CuBTC, die bei entsprechenden Bedingungen bei $\alpha \sim 17$ liegt.^[179] Niedrigere Werte als UHM-6 für dieses Gasmisch weisen neben CuBTC auch diverse IRMOFs auf (für IRMOF-1, -8, -10 und -14 liegt α im Bereich 5 bis 6).^[180] Eine deutlich höhere Adsorptionsselektivität von $\alpha \sim 150$ ist dagegen für den MOF Zn(tbip) vorausberechnet.^[181] Für das Gasmisch CO_2/H_2 wird mit $\alpha \sim 90$ im Vergleich mit den IRMOFs (für IRMOF-1, -8, -10 und -14 liegt α zwischen 7 und 11)

^[179] Q. Yang, C. Zhong, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17776-17783.

^[180] S. Keskin, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 800-807.

^[181] J. Liu, J. K. Johnson, *J. Low Temp. Phys.* **2009**, *157*, 268-276.

ebenfalls eine bessere Selektivität gefunden.^[179,180] Verglichen mit CuBTC zeigt UHM-6 für die CO₂/H₂-Trennung ähnliche Eigenschaften,^[179] verglichen mit den besten bisher veröffentlichten CO₂/H₂-Selektivitäten ($\alpha > 1000$ für einen MOF mit anionischem Netzwerk)^[182] ist die Selektivität allerdings eher gering. Die schwächste Selektivität wurde mit $\alpha \sim 4$ für das Gasgemisch CO₂/CH₄ ermittelt, die etwas geringer ist, als die entsprechende Selektivität in CuBTC ($\alpha \sim 6$) aber etwas höher als die der IRMOFs ($\alpha < 3$).^[179,180]

Die berechneten Adsorptionsselektivitäten lassen für UHM-6 ein Potential im Bereich der Gastrennung, insbesondere für die Trennung eines CO₂/H₂-Gasgemischs, erkennen.

4.1.4 Simulationen zu Hochdruck-Speichereigenschaften

Aus technischen Gründen konnten während dieser Arbeit keine experimentellen Hochdruckmessungen durchgeführt werden. Um dennoch das Speicherpotential von UHM-6 im Hochdruckbereich zu ermitteln, wurden mittels GCMC-Simulationsverfahren H₂- und CH₄-Excess-Adsorptionsisothermen bei 77 K (für H₂) bzw. 298 K (für CH₄) im Druckbereich von 0 bis 60 bar (für H₂) bzw. 0 bis 100 bar (für CH₄) berechnet.^[183] Als Excess-Menge (n_{exc}) bezeichnet man die Menge des Gases, die an den Porenwänden adsorbiert wird.^[184] Dagegen wird das komplette in den Poren befindliche Gas, also auch das, welches nicht an den Wänden adsorbiert ist, als Absolut-Menge (n_{abs}) bezeichnet (siehe Abbildung 49). Die Excess-Menge entspricht der Gasmenge, die mit Hilfe von Physisorptionsexperimenten messbar ist; sie lässt sich näherungsweise über Formel (6) beschreiben.

$$n_{exc} = n_{abs} - \rho \cdot V_p \quad (6)$$

mit n_{exc} = Excess-Menge, n_{abs} = Absolut-Menge, ρ = Dichte der Gasphase und V_p = Porenvolumen.

^[182] R. Babarao, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11417-11425.

^[183] Durchgeführt von: Dr. Frank Hoffmann, Universität Hamburg, Department Chemie, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Hamburg.

^[184] F. O. Mertens, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1979-1984.

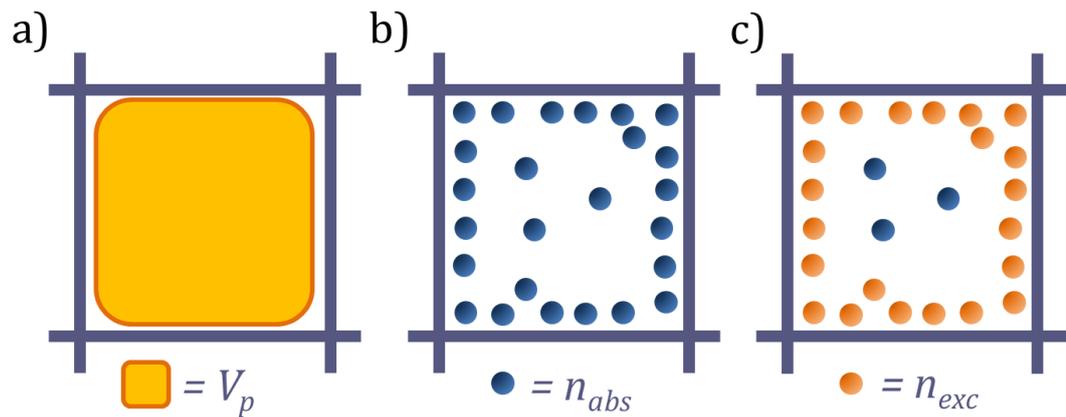


Abbildung 49: Schematische Darstellung des freien Porenvolumens V_p (a) sowie der Absolutmenge n_{abs} (b) und der Excess-Menge n_{exc} (c) eines adsorbierten Gases.

Wie Abbildung 50 zu entnehmen ist, beträgt die maximale H_2 -Speicherkapazität von UHM-6 3.2 Gew.-% bei 25 bar; das Maximum der CH_4 -Aufnahmekapazität liegt bei $152 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ und 70 bar. Vor dem Hintergrund, dass im Bereich der Wasserstoffspeicherung in MOFs bereits Werte von 9.1 Gew.-% erreicht wurden und der aktuelle Weltrekord in der Methanspeicherung bei $236 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ liegt (siehe Kapitel 1.4.2.1.3), ist sowohl die maximale H_2 - als auch die maximale CH_4 -Aufnahmekapazität von UHM-6 eher als moderat einzustufen. Der Grund für die geringen Speicherkapazitäten ist wahrscheinlich in erster Linie das aufgrund der vorliegenden Interpenetration begrenzte Mikroporenvolumen von $0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

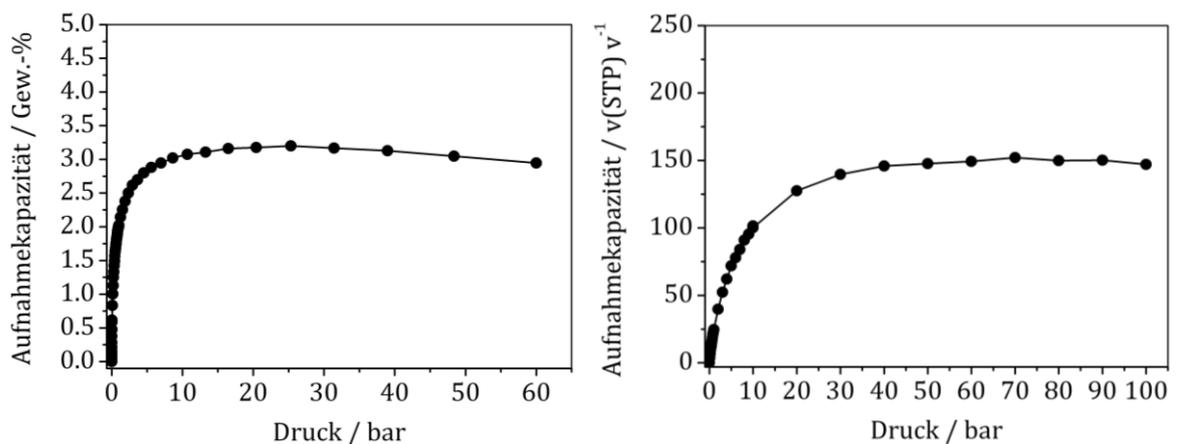


Abbildung 50: Simulierte H_2 - (links) und CH_4 - (rechts) Hochdruckisotherme von UHM-6 bei 77 K (H_2) bzw. 298 K (CH_4).

Es ist zu erkennen, dass die Excess-Menge erst ansteigt, dann ein Maximum durchläuft und gegen Ende wieder abfällt. Dies lässt sich folgendermaßen

nachvollziehen: Die Excess-Adsorptionsisotherme beschreibt im Prinzip die Differenz der unterschiedlichen Dichten von adsorbiertem und nicht-adsorbiertem Gas. Bei niedrigen Drücken wird das Gas zunächst nur an den Porenwänden adsorbiert; die Dichte des adsorbierten Gases steigt schneller als die Dichte des nicht-adsorbierten Gases (im Poreninneren) und die Isotherme steigt an. Bei höheren Drücken werden die Porenwände irgendwann komplett belegt sein (die Dichte des Adsorbats erreicht ein Maximum), wohingegen die Dichte der Gasmenge, die sich im Poreninneren befindet, weiter zunimmt. Sobald der Term $\rho \cdot V_p$ in Gleichung (6), der das nicht-adsorbierte Gas im Poreninneren repräsentiert, stärker wächst als die Dichte des adsorbierten Gases und somit die Differenz der beiden Dichten wieder geringer wird, wird auch der Wert für die Excess-Menge wieder abnehmen. Am Schnittpunkt der Isotherme mit der x-Achse haben sich die beiden Dichten angeglichen.

4.2 UHM-7 und UHM-12

Im folgenden Kapitel wird zunächst die Erweiterung des Linkers dmsdip durch zwei Phenylgruppen und zwei Dreifachbindungen auf jeder Seite zur Darstellung des Linkers (2) beschrieben. Anschließend wird die Synthese der beiden MOFs UHM-7 und UHM-12 vorgestellt, die beide aus dem Linker (2) und einer Kupfer(II)-Ionen-Quelle in Abhängigkeit des Syntheselösungsmittels dargestellt werden können. Des Weiteren wird die Charakterisierung dieser MOFs mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Thermogravimetrie sowie Gassorptionsmessungen gezeigt. Im Falle von UHM-7 konnte zudem noch eine Einkristallstrukturanalyse zur Strukturklärung durchgeführt werden; die Struktur von UHM-12 konnte nicht gelöst werden und bleibt unbekannt.

4.2.1 Synthese des Linkers 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis-(ethin-1,2-diyl)]diisophthalsäure (2)

Die im Rahmen dieser Arbeit zur Darstellung des Linkers (2) entwickelte Syntheseroute ist in Abbildung 51 gezeigt. Demnach wird zunächst analog der ersten Synthesestufe des Linkers (1) Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan (2a) dargestellt, indem 1,4-Dibrombenzol mit Dichlordimethylsilan in Diethylether in Gegenwart von

n-Butyllithium umgesetzt wird. Im nächsten Schritt wird dann Trimethylsilylacetylen in Triethylamin mit Kupferiodid, Triphenylphosphan und Dichloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II) als Katalysator an das erste Zwischenprodukt gekuppelt und anschließend durch basische Hydrolyse in einem Methanol/THF-Gemisch mit wässriger Natronlauge die TMS-Schutzgruppe entfernt. An das dabei erhaltene Bis(4-ethinylphenyl)dimethylsilan (**2c**) wird unter den gleichen Sonogashira-Bedingungen (NEt₃, CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃) Dimethyl-5-iodisophthalat (**2a**, das zuvor in einer Sandmeyerreaktion aus Dimethyl-5-aminoisophthalat dargestellt wird) gekuppelt, um zu dem Zwischenprodukt Tetramethyl-5,5'-[4,4'-(dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]diisophthalat (**2d**) zu gelangen. Dieses wird dann durch eine Hydrolysereaktion in wässriger Natronlauge in den Linker (**2**) überführt.

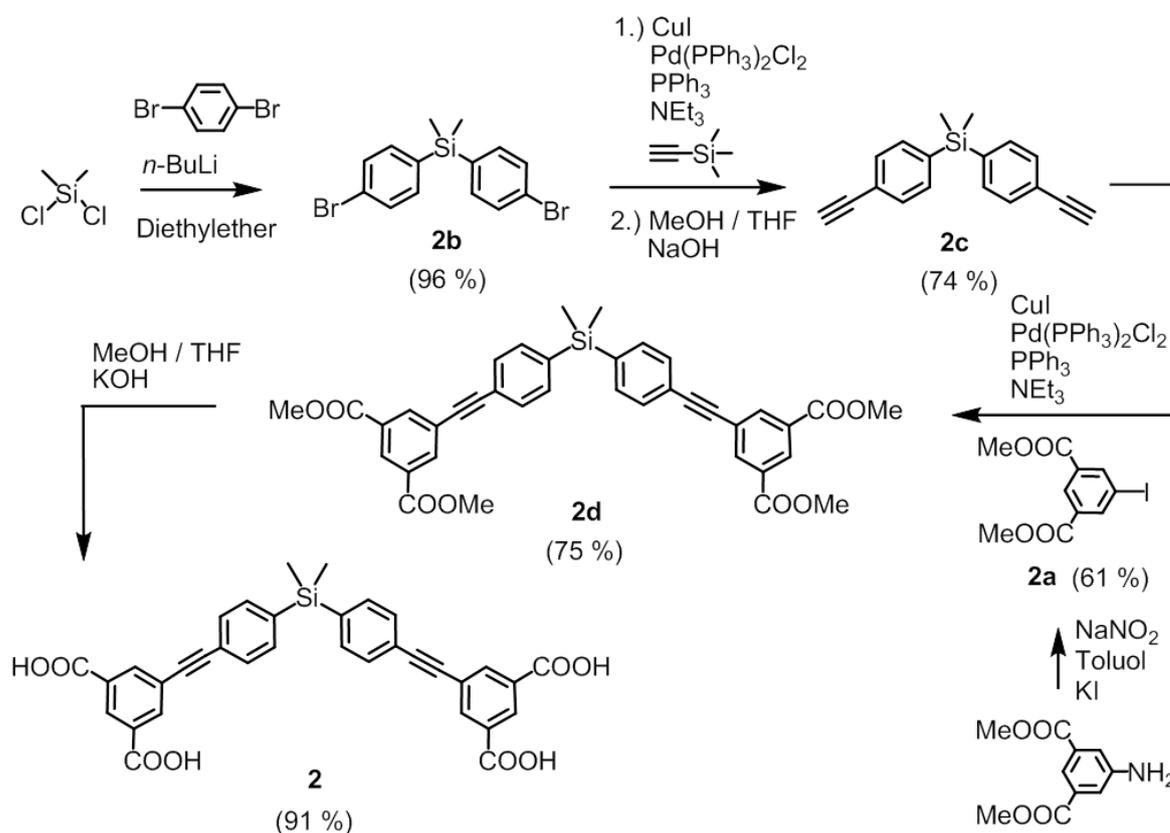


Abbildung 51: Syntheseroute zu dem Linker 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]diisophthalsäure (**2**).

Die Syntheseroute konnte mit guten Ausbeuten erfolgreich durchgeführt werden. Das erste Kupplungsprodukt (**2b**) konnte wie bereits bei der Synthese von Linker (**1**) mit einer Ausbeute von 96 % dargestellt werden. Die Kupplung der Dreifachbindung an (**2b**) konnte unter den Sonogashira-Bedingungen mit 74 %-iger Ausbeute erfolgreich

durchgeführt werden. Ein kleiner Teil der Ausbeute ging bei der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan) verloren, da das Produkt (**2c**) nicht hundertprozentig von dem monosubstituierten Produkt getrennt werden konnte. Die anschließende Sonogashira-Kupplung mit Dimethyl-5-iodisophthalat (**2a**), das mit Hilfe der Sandmeyerreaktion mit 61 %-iger Ausbeute synthetisiert werden konnte, verlief ebenfalls erfolgreich; das Kupplungsprodukt (**2d**) konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: DCM) mit 75 %-iger Ausbeute isoliert werden. In diesem Fall ist kein monosubstituiertes Produkt gefunden worden. Hier ist der Ausbeuteverlust auf eine nicht eindeutige Trennung des disubstituierten Kupplungsprodukts von im Überschuss eingesetzten Dimethyl-5-iodisophthalat zurückzuführen. Der letzte Schritt, die Hydrolyse zu (**2**) konnte mit 91 %-iger Ausbeute nahezu quantitativ durchgeführt werden.

Das Vorliegen der jeweiligen Produkte wurde mit Hilfe der NMR- und IR-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie belegt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 5.1.2 zu finden.

4.2.2 Synthese und Charakterisierung von UHM-7

Die Synthese von UHM-7 erfolgte in einem verschließbaren Reagenzglas, indem eine Lösung des Linkers und Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in einem Lösungsmittelgemisch aus DMF, Ethanol und Wasser (Verhältnis 3:3:2) zusammen für drei Tage bei 50 °C im Syntheseofen erhitzt wurden. Die dabei entstandenen kleinen türkis-blauen Kristalle wurden filtriert und im Vakuum getrocknet.

4.2.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Struktur von UHM-7 wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten. Um sicher zu gehen, dass es sich bei der während der Synthese erhaltenen Substanz phasenrein um UHM-7 handelt, wurde das zur Struktur gehörige Röntgenpulverdiffraktogramm simuliert und mit dem experimentellen P-XRD der Substanz verglichen. In Abbildung 52 ist zu sehen, dass beide P-XRDs bis auf kleine Intensitätsunterschiede sehr gut übereinstimmen.

Des Weiteren ist in der Abbildung 52 das P-XRD nach der Aktivierung zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Kristallinität der Substanz auch nach Entfernung des Lösungsmittels aus den Poren erhalten bleibt, was auf eine sehr gute Stabilität des aktivierten Materials hindeutet, und sowohl die Lage als auch die Intensität der Reflexe eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation zeigen.

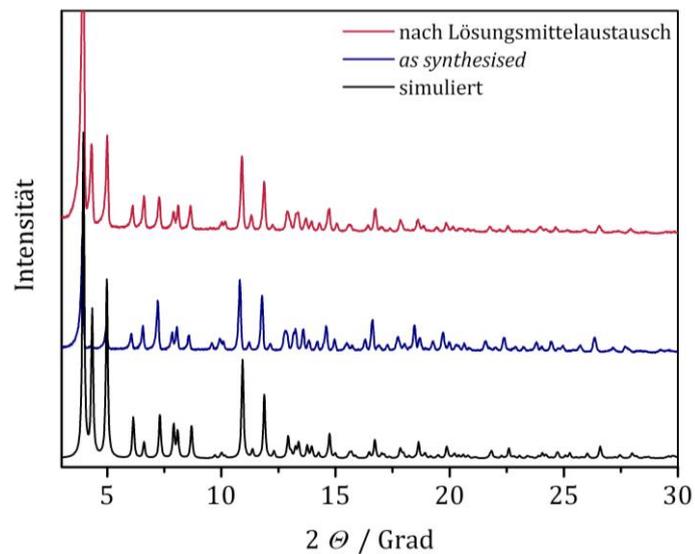


Abbildung 52: Vergleich des simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-7 (schwarz) mit dem experimentellen Diffraktogramm des *as synthesised*-Materials (blau) und des Materials nach Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch (rot).

4.2.2.2 Strukturbeschreibung

UHM-7 kristallisiert in einem tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $I4/m$. Die Gitterparameter der Elementarzelle, die in Abbildung 53 (links) mit Blick entlang der a -Achse gezeigt ist, betragen $a = b = 28.75 \text{ \AA}$ und $c = 35.43 \text{ \AA}$, das Zellvolumen ist $V = 29292 \text{ \AA}^3$.

Die Metallionen sind in der Struktur in Form des für kupferbasierte MOFs bereits bekannten Kupfer-*Paddlewheel*-Motivs angeordnet. Bei genauer Betrachtung der Struktur sind zwei verschiedene Porentypen zu erkennen, die in Abbildung 54 dargestellt sind und als SBBs der Struktur aufgefasst werden können.

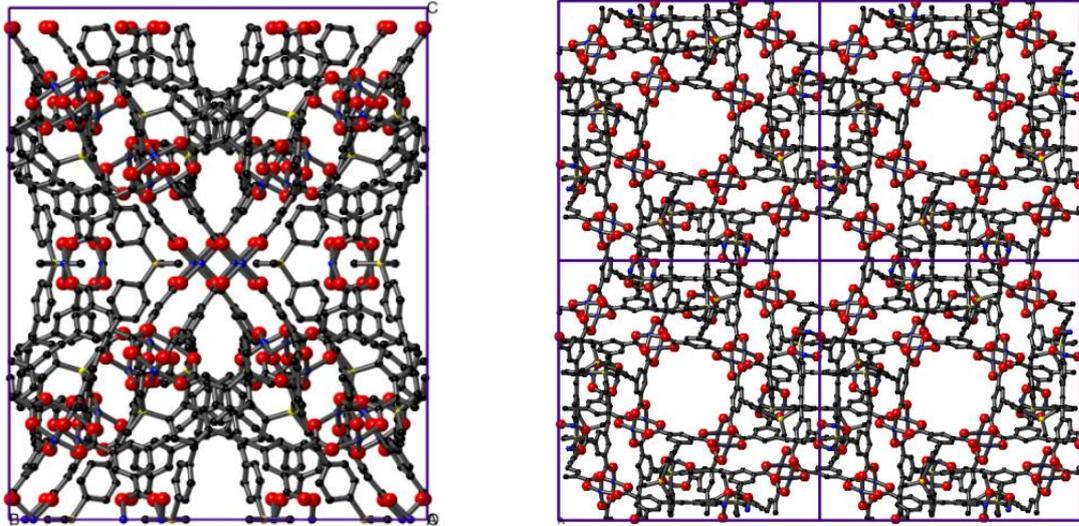


Abbildung 53: Eine Elementarzelle von UHM-7 mit Blick entlang der a -Achse (links) und vier Elementarzellen mit Blick entlang der c -Achse, die die Kanalstruktur entlang $[001]$ erkennen lassen (rechts); blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, gelb: Silicium, schwarz: Kohlenstoff.

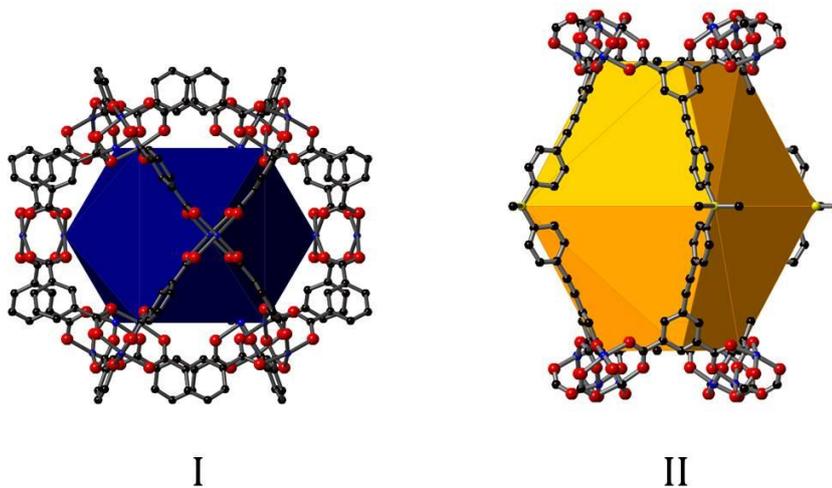


Abbildung 54: Darstellung der beiden Porentypen der Struktur von UHM-7: die kuboktaedrische Pore, die aus 12 Kupfer-*Paddlewheel*-SBUs und 24 Isophthalat-Einheiten besteht (I, links), und die gekappte quadratische Bipyramide, die durch vier Linkermoleküle und acht Kupfer-*Paddlewheel*-SBUs begrenzt wird (II, rechts).

Die erste Pore liegt in der Form eines Kuboktaeders vor, bei dem jede Ecke von einer Kupfer-*Paddlewheel*-SBU und jede Kante von einer Isophthalat-Einheit besetzt ist. Sie weist einen Durchmesser von 12 \AA auf. Die *Paddlewheel*-SBUs sind dabei so angeordnet, dass ihre freien Adsorptionsplätze in die Pore zeigen. Die zweite Pore lässt sich als gekappte, quadratische Bipyramide beschreiben, die durch acht *Paddlewheel*-Motive und vier Linkermoleküle begrenzt wird, und weist einen

Durchmesser von etwa 17 Å auf. Die Anordnung der beiden Poren in der Struktur ist in Abbildung 56 und 55 gezeigt. Die kuboktaedrischen Poren sind auf den Ecken und im Zentrum der Elementarzelle lokalisiert und besetzen somit die Positionen (000) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Die Verknüpfung der Poren des Typs I erfolgt entlang der *c*-Achse über die Pore II, indem sich die beiden Poren vier Kupfer-*Paddlewheel*-Motive teilen. Demnach befindet sich der Porentyp II auf den Positionen $[00\frac{1}{2}]$ und $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$, wodurch eine Kanalstruktur entlang der *c*-Achse entsteht, die in Abbildung 53 (rechts) zu sehen ist. Die Verknüpfung dieser ‚Porenketten‘ (aus Pore I und Pore II entlang der *c*-Achse) untereinander erfolgt über die Verknüpfung der Kuboktaeder über Linkermoleküle in der Raumdiagonalen: Jeder Kuboktaeder ist über 16 Linkermoleküle mit acht weiteren Kuboktaedern, von denen er umgeben ist, verbunden. Die Diagonalverknüpfung der Poren ist in Abbildung 55 (rechts) zu erkennen und in Abbildung 57 nochmal durch unterschiedliche Farbgebung verdeutlicht, indem jeder Kuboktaeder und die Linker, die ihn mit dem zentralen Kuboktaeder verknüpfen, in der gleichen Farbe gekennzeichnet sind.

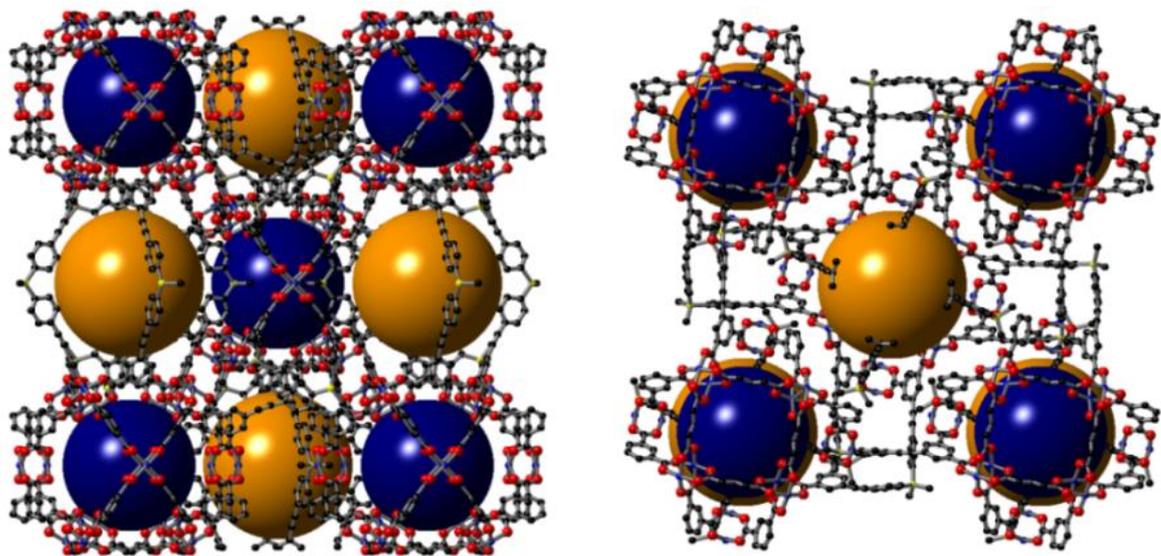


Abbildung 55: Visualisierung der Kombination der beiden Porentypen in der Struktur von UHM-7 anhand einer Elementarzelle mit Blick entlang der *a*-Achse (links) und der *c*-Achse (rechts). Die blauen Kugeln zeigen die Position der Pore I an, während die orangefarbenen Kugeln die Position des Porentyps II zeigt. Blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, gelb: Silicium, schwarz: Kohlenstoff.

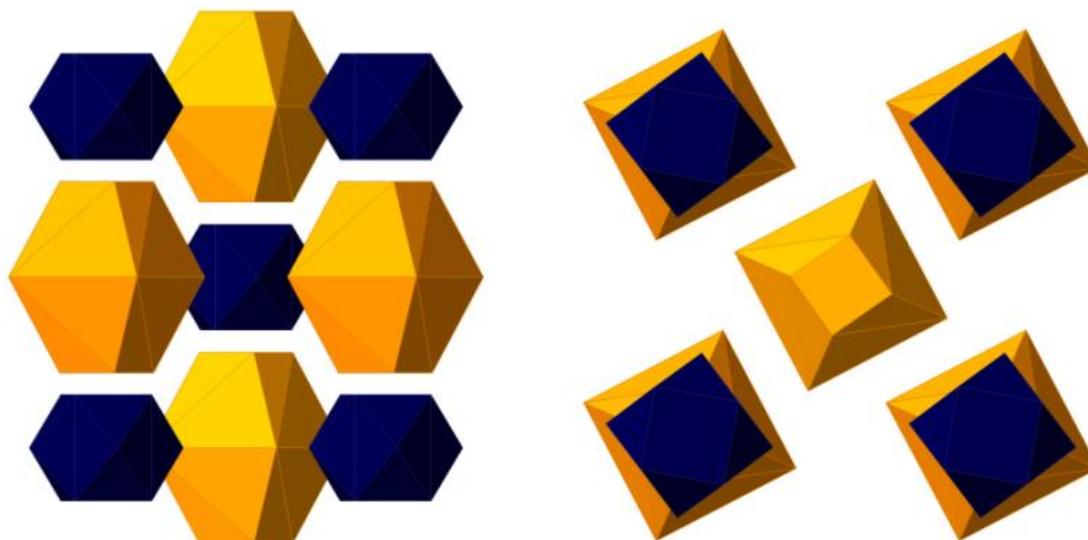


Abbildung 56: Polyederdarstellung der Porenanordnung in der Struktur von UHM-7 mit Blick entlang der a -Achse (links) und der c -Achse (rechts).

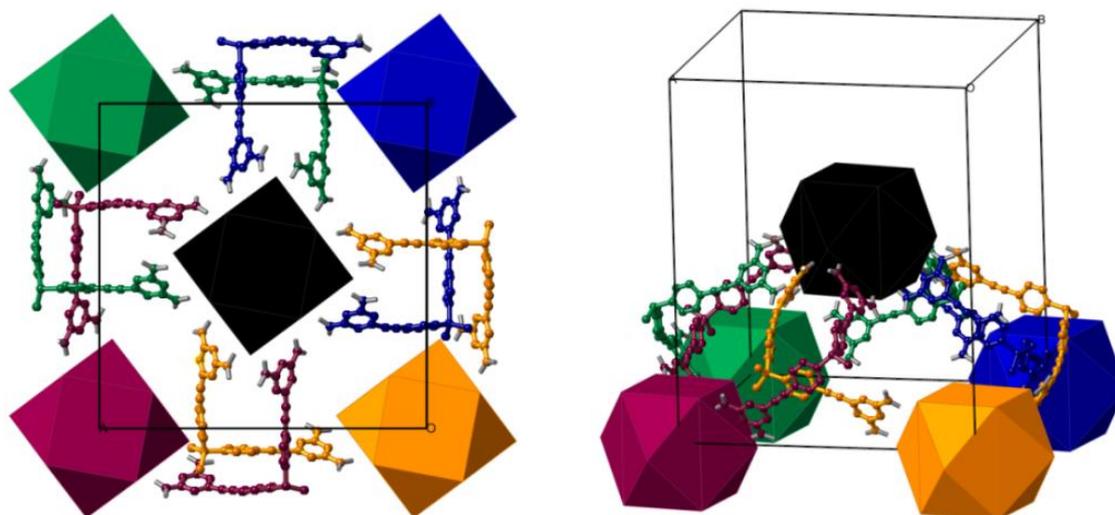


Abbildung 57: Visualisierung der Verknüpfung der kuboktaedrischen Poren entlang der Richtung $[1/2 1/2 1/2]$ mit Blick entlang der c -Achse (links). Jede kuboktaedrische Pore, die auf einer Ecken der Elementarzelle sitzt, wird durch zwei Linker (in der gleichen Farbe dargestellt wie die zugehörige Pore) mit dem zentralen (schwarzen) Kuboktaeder verknüpft.

Betrachtet man die Linker innerhalb der Struktur näher, können zwei Konformere des Linkers unterschieden werden (Abbildung 58).

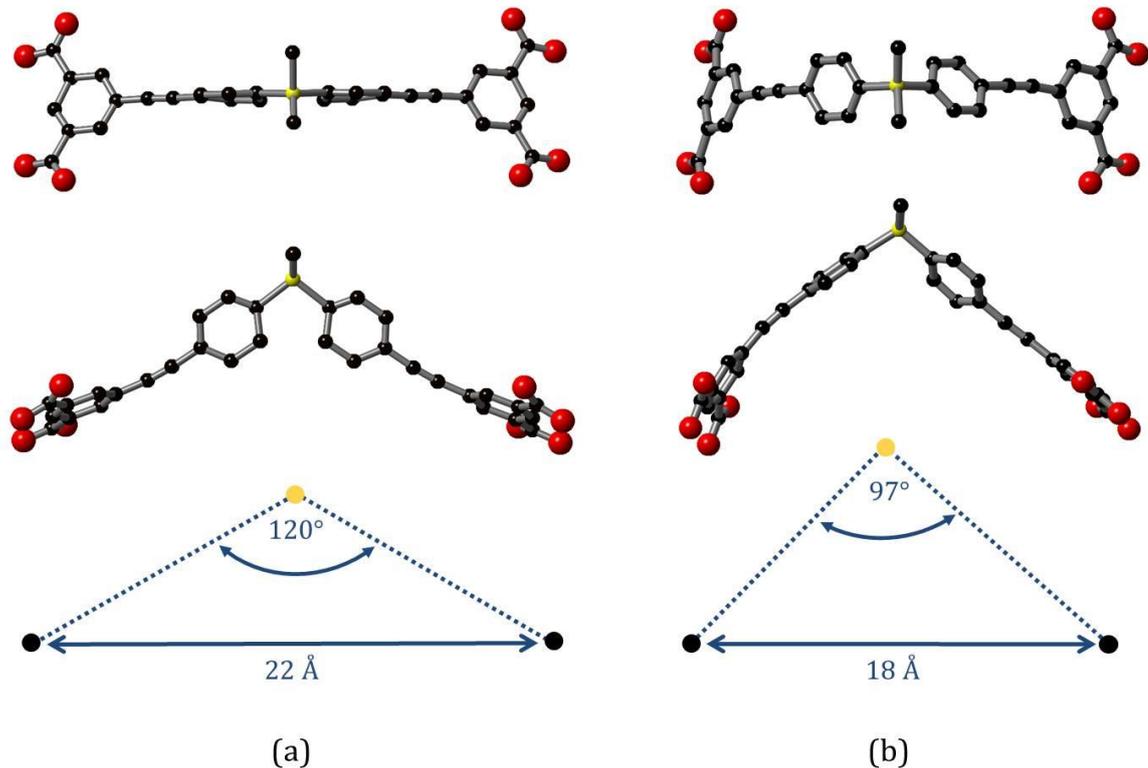


Abbildung 58: Visualisierung der beiden Konformere der Struktur von UHM-7: die linke Seite zeigt das Konformer (a) mit C_2 -Symmetrie, in dem die beiden Phenylringe um 70° gegeneinander verdreht sind, wohingegen die rechte Seite das Konformer (b) mit C_1 -Symmetrie zeigt.

Das erste Konformer (a), das C_2 -Symmetrie aufweist, ist durch eine Verdrillung der beiden Phenylringe auf einer Seite des Siliciumatoms um etwa 70° gekennzeichnet. Im zweiten Konformer (b) sind die beiden Phenylringe auf der einen Seite um etwa 16° verdreht, wohingegen sie auf der anderen Seite um etwa 28° verdreht sind, wodurch der Linker nur C_1 -Symmetrie aufweist. Die beiden Konformere unterscheiden sich außerdem in dem Winkel, der durch die beiden ‚Arme‘ aufgespannt wird: während Konformer (a) einen Winkel von 120° aufspannt und somit eine Strecke von 22 \AA überbrücken kann, beträgt die Größe des Winkels zwischen den ‚Armen‘ bei Konformer (b) nur 97° , wodurch eine Strecke von nur 18 \AA überbrückt werden kann. Betrachtet man die beiden Linker in der Struktur, kann das Konformer (a) als Begrenzung des Porentyps II gefunden werden, während das Konformer (b) die Diagonalverknüpfung der kuboktaedrischen Pore I bildet.

4.2.2.3 Topologie-Analyse

Die Topologie von UHM-7 wurde mit Hilfe des Programms *Topos 4.0* ermittelt. Hierbei wurde das Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv als ein vierbindiger Knotenpunkt und der Linker (**2**) als ein zweifach dreibindiger Knotenpunkt betrachtet. Das Ergebnis zeigte, dass es sich aufgrund von topologisch unterschiedlichen Kupfer-*Paddlewheel*-Motiven um ein 4-nodales (3,3,4,4)-verknüpftes Netz handelt, welches bisher noch komplett unbekannt war. Dieses sehr komplexe Netz ist in Abbildung 59 gezeigt und wurde unter dem Buchstabencode **chs1** (= Abk. für chaos) in der Datenbank von TOPOS hinterlegt.

Da das Netz sogenannte ‚*crossing edges*‘ besitzt, sich also Kanten des Netzes schneiden, ist eine Darstellung der Topologie in Form des *Tilings* in diesem Fall nicht möglich.^[185]

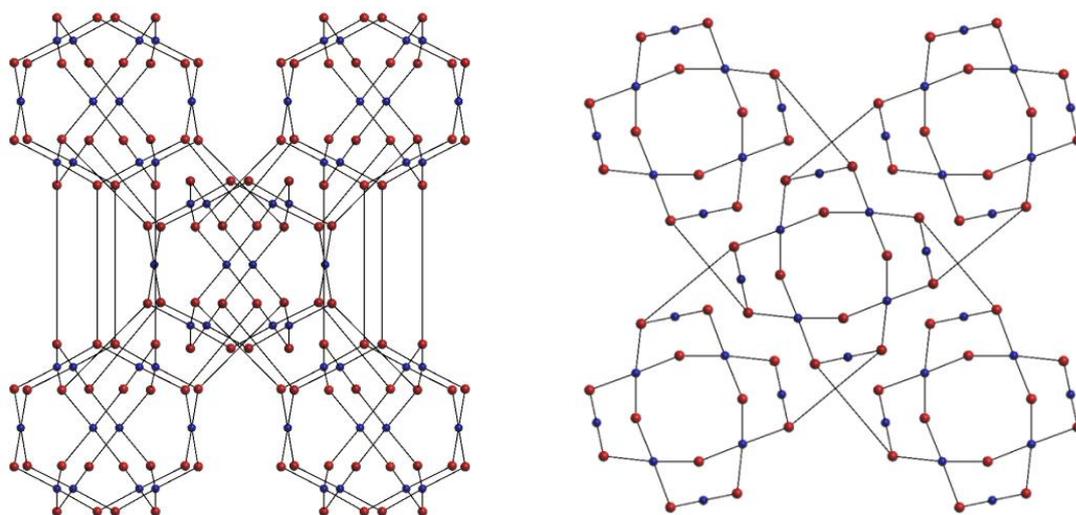


Abbildung 59: Darstellung des **chs1**-Netzes, das die Topologie von UHM-7 beschreibt mit Blick entlang der *a*-Achse (links) und der *c*-Achse (rechts): Rote Punkte repräsentieren dreibindige Knotenpunkte (zwei benachbarte Punkte stehen für einen Linker) und blaue Punkte repräsentieren die als vierbindige Knotenpunkte beschriebenen Kupfer-*Paddlewheel*-Motive.

[185] V. A. Blatov, D. M. Proserpio, *Periodic-Graph Approaches in Crystal Structure Prediction* in A. R. Oganov, *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*, Wiley VCH, Berlin, **2010**.

4.2.2.4 Festkörper-NMR

In den Abbildung 60 und 61 sind die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren von UHM-7 und dem isoliert vorliegenden Linker (**2**) gezeigt. Die Signale liegen alle in dem typischen Bereich für Siliciumatome mit zwei Methyl- und zwei Phenyl-Substituenten.^[165]

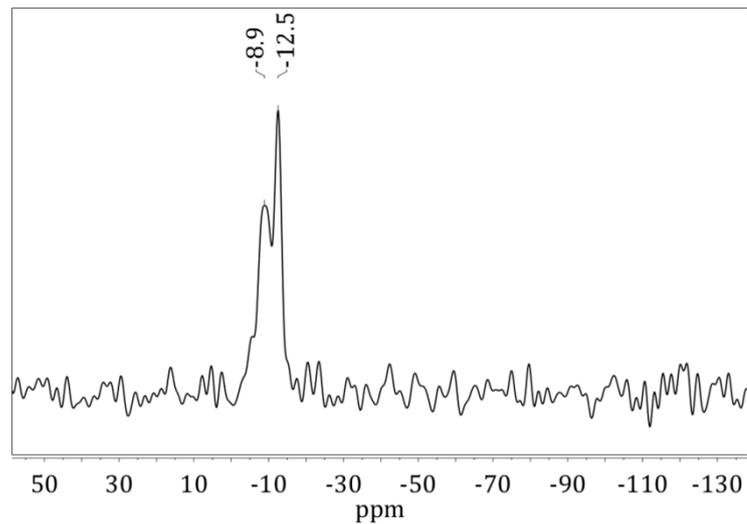


Abbildung 60: ^{29}Si -Festkörper-NMR von UHM-7.

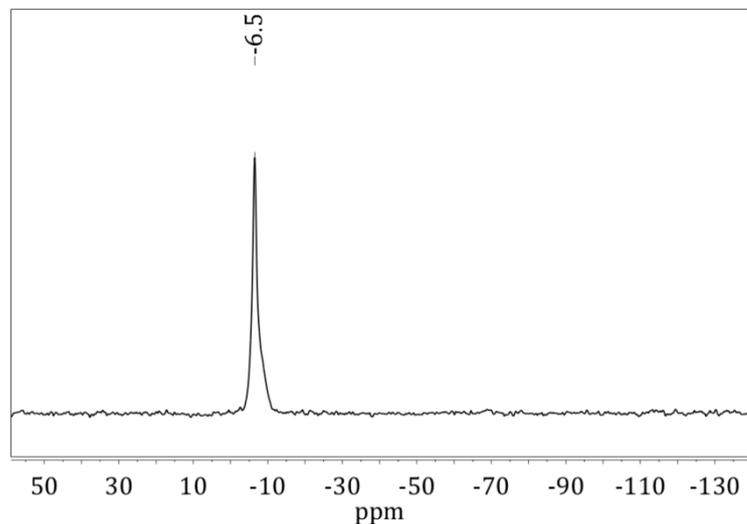


Abbildung 61: ^{29}Si -Festkörper-NMR von Linker (**2**).

Während der Linker alleine nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -6.5 ppm hervorruft, sind in dem Spektrum des MOFs zwei Signale mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung und zusätzlich noch unterschiedlicher

Intensität zu sehen (-8.9 ppm und -12.5 ppm). Demzufolge kristallisiert der Linker in isolierter Form vermutlich in nur einer Konformation, wobei er innerhalb der Struktur von UHM-7 in zwei Konformationen vorliegt, die durch unterschiedliche chemische Umgebungen am Siliciumatom die Aufspaltung des Signals hervorrufen. Die unterschiedlichen Intensitäten lassen vermuten, dass das eine Konformer im Vergleich zu UHM-6 dominanter ist. Über das genaue Verhältnis kann man dem Festkörper-NMR allerdings keine Informationen entnehmen. Auch hier kann aber gesagt werden, dass es während der Synthese nicht zu einer Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung im Linker unter Ausbildung von SiO₂ gekommen ist, da im Bereich zwischen -70 und -100 ppm kein Signal zu erkennen ist.

4.2.2.5 Thermogravimetrische Analyse sowie Aktivierung der Struktur

Die thermische Stabilität des Hybridmaterials wurde mittels TG/DTA/MS-Analyse ermittelt. Hierbei wurde zugleich bestätigt, dass die Syntheselösungsmittelmoleküle (DMF, Ethanol und Wasser) noch in der Struktur vorliegen. Das Ergebnis der Thermoanalyse des *as synthesised*-Materials unter Beobachtung der Massen von Wasser und CO₂ als Hauptzersetzungsprodukte des Linkers ($m/z = 18, 44$) sowie DMF und Ethanol ($m/z = 73, 31$) ist in Abbildung 62 (links) gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass die Substanz in Luft bis zu einer Temperatur von etwa 250 °C stabil ist und sich dann in einer exothermen Reaktion zersetzt. Diese Zersetzung findet unter anderem unter Abgabe von Wasser und Kohlenstoffdioxid statt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass vor und während der Zersetzung der Gerüstverbindung schon bei Temperaturen zwischen 100 °C und 300 °C DMF und Ethanol aus der Substanz frei werden. Die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Der nach der Thermoanalyse verbleibende Rest von 37.3 % wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und als Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit bestimmt (siehe Anhang).

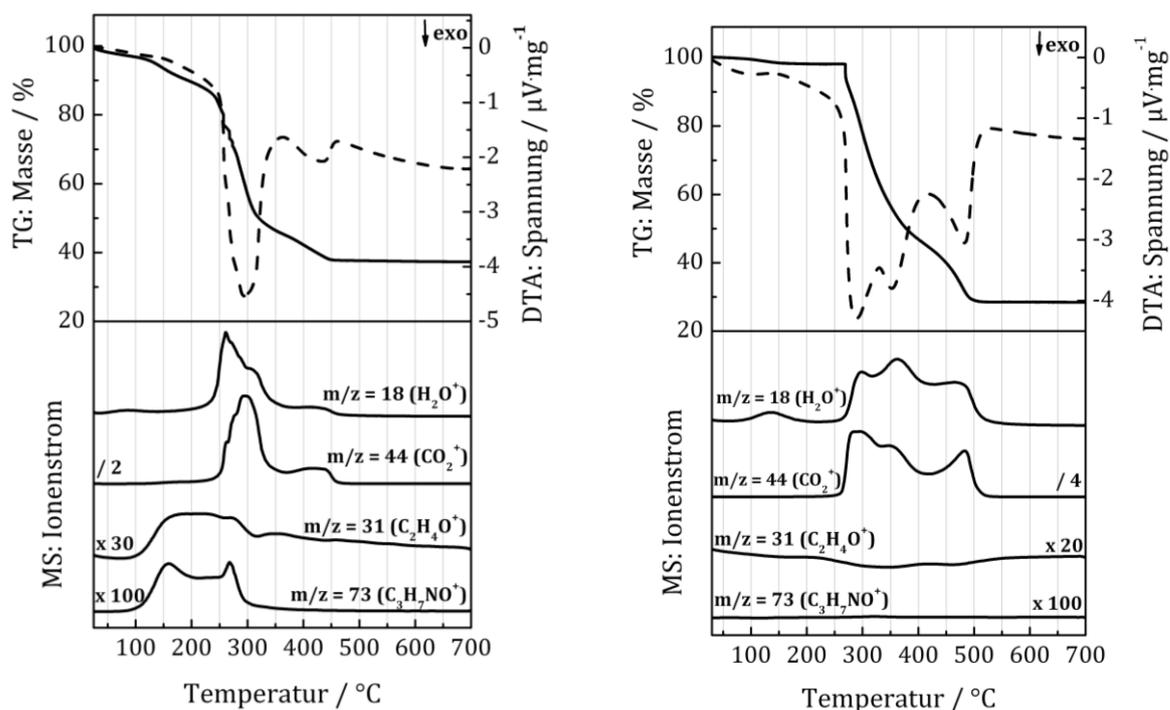


Abbildung 62: TG/DTA/MS-Analyse von UHM-7 vor (links) sowie nach (rechts) dem Lösungsmittelaustausch. Die massenspektrometrische Komponente zeichnete die Massen von Wasser ($m/z = 18$), Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$), Ethanol ($m/z = 31$) und DMF ($m/z = 73$) auf.

Tabelle 7: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung des *as synthesised*-Materials von UHM-7.

| Stufe | T - T' / °C | Masseverlust / % | Zuordnung |
|-------|-------------|------------------|----------------------------|
| 1 | 25 - 245 | 15.6 | DMF / Ethanol |
| 2 | 245 - 320 | 34.3 | Zersetzung / DMF / Ethanol |
| 3 | 320 - 600 | 12.8 | Zersetzung |

Die Aktivierung wurde auf klassischem Wege mittels Lösungsmittelaustausch mit niedriger siedenden Lösungsmitteln (Ethanol) durchgeführt, da aufgrund der Zersetzungstemperatur eine rein thermische Aktivierung nicht möglich ist. Hierfür wurde das Material nach der Synthese für 5 Tage in Ethanol suspendiert. Nach jeweils 24 Stunden wurde das Lösungsmittel abgenommen und durch frisches ersetzt. Anschließend wurde die Substanz für 24 Stunden im Vakuum getrocknet, wobei das Ethanol entfernt wurde.

Die Vollständigkeit der Aktivierung wurde ebenfalls mittels TG/DTA/MS-Analyse des MOFs überprüft, wobei die massenspektrometrische Komponente neben den Spuren

von Wasser und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 18, 44$) insbesondere auch die Spuren der Lösungsmittelmoleküle DMF und Ethanol (m/z der Hauptzerfallsprodukte = 73, 31) verfolgte. Das Ergebnis ist in Abbildung 62 (rechts) zu sehen. Die Substanz ist demnach bis zu einer Temperatur von etwa 270 °C stabil und zersetzt sich dann erneut unter Abspaltung von Wasser ($m/z = 18$) und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$). Der Lösungsmittelaustausch hat also keinen Einfluss auf die thermische Stabilität der Substanz. Außerdem ist zu erkennen, dass mit Hilfe des Ethanols nahezu alle Lösungsmittelmoleküle aus dem Material ausgetauscht wurden und dass auch das Ethanol im Aktivierungsprozess wieder vollständig entfernt werden konnte. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung des aktivierten Materials von UHM-7.

| Stufe | T – T' / °C | Masseverlust / % | Zuordnung |
|-------|-------------|------------------|-------------|
| 1 | 25 – 270 | 6.0 | ads. Wasser |
| 3 | 270 – 600 | 65.6 | Zersetzung |

4.2.2.6 Gassorptionsstudien

Im folgenden Kapitel werden die Gassorptionsmessungen zu UHM-7 gezeigt und diskutiert.

N₂- und Ar-Physisorption

In Abbildung 63 sind die Stickstoff- und Argon-Sorptionsmessungen (gemessen bei 77 bzw. 87 K) von UHM-7 zu sehen, wobei die Argonmessung zur Porenanalyse in halblogarithmischer Form aufgetragen ist.

Nach Analyse der Stickstoff-Physisorptionsisotherme, die die für mikroporöse Materialien typische Typ-I-Form aufweist, lässt sich für die Struktur eine spezifische Oberfläche von $S_{BET} = 1290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ermittelt im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.01 - 0.05$) und ein spezifisches Mikroporenvolumen (bei $p/p_0 = 0.2$) von $V = 0.47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bestimmen. Die ermittelte spezifische Oberfläche stimmt gut mit dem theoretisch ermittelten Wert für die Oberfläche von $1333 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ überein, der mit Hilfe

der Software Accelrys Materials Studio 4.4 unter Annahme eines Sondenmoleküls mit einem Durchmesser von 3.68 Å (kinetischer Durchmesser von Stickstoff) berechnet wurde.

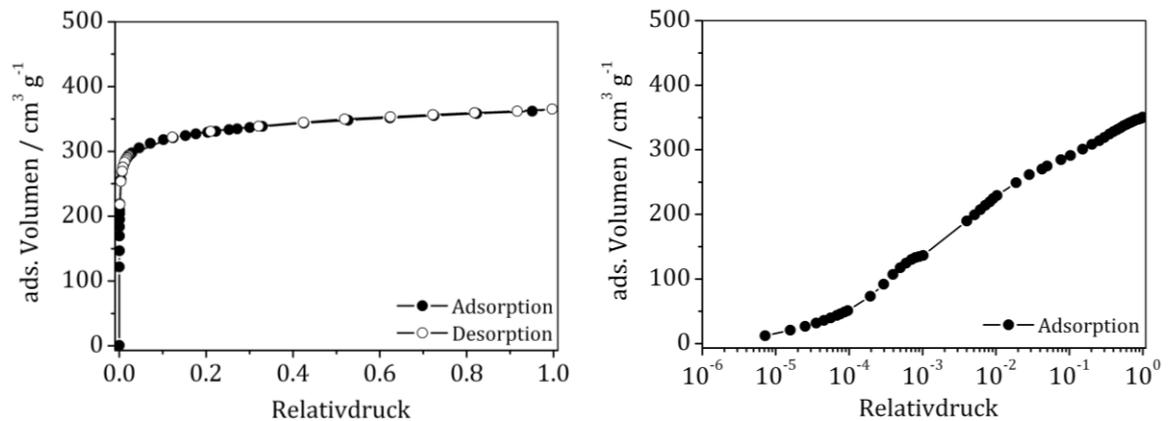


Abbildung 63: N₂- (links) sowie Ar-Physisorptionsisotherme (rechts, dargestellt in halblogarithmischer Form) von UHM-7 (N₂ gemessen bei 77 K, Ar gemessen bei 87 K).

Die Argon-Physisorptionsmessung zeigt, dass die Adsorption in mehreren Stufen erfolgt und deutet somit auf ein multimodales Porensystem hin. Aus dieser Argon-Physisorptionsmessung ergibt sich eine spezifische Oberfläche von $S_{BET} = 1180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ermittelt im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.01 - 0.05$), welche $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kleiner ist als die, die aus der Stickstoff-Physisorption ermittelt wurde, und etwa $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kleiner als der theoretische Wert für die Oberfläche. Auch hier kann wieder davon ausgegangen werden, dass durch die Argon-Messung die Oberfläche des Materials exakter wiedergegeben wird (vergleiche Argon-Physisorption von UHM-6 in Kapitel 4.1.2.6).

H₂-Physisorption

Abbildung 64 zeigt die H₂-Physisorptionsmessung von UHM-7 bei 77 K, der eine Aufnahmekapazität von 1.5 Gew.-% bei 1 bar entnommen werden kann.

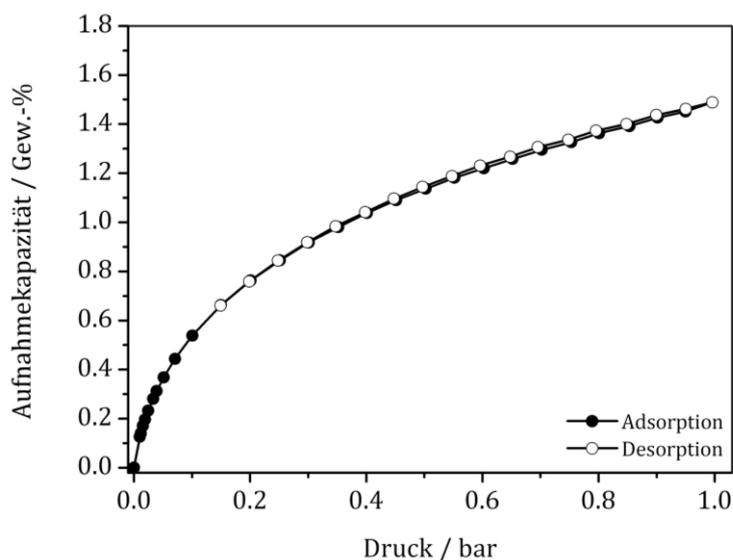


Abbildung 64: H₂-Physisorptionsisotherme von UHM-7 (gemessen bei 77 K).

Um die isostere Adsorptionseenthalpie von Wasserstoff zu ermitteln, wurden H₂-Physisorptionsmessungen bei drei verschiedenen Temperaturen (77, 87 und 97 K) durchgeführt (siehe Abbildung 65). Während bei dieser Probe die maximale Aufnahmekapazität bei 77 K bei 1.2 Gew.-% liegt, sinkt sie bei einer Messtemperatur von 87 K auf einen Wert von 0.9 Gew.-% und bei 97 K beträgt sie nur noch 0.6 Gew.-%. Bei einem niedrigen Beladungsgrad von 0.1 Gew.-% ergibt sich aus diesen drei Isothermen eine isostere Adsorptionseenthalpie von -7.2 kJ mol^{-1} , die etwa 1 kJ mol^{-1} unterhalb der von H₂ in UHM-6 liegt. Bei höheren Beladungsgraden (0.5 Gew.-%) sinkt die isostere Adsorptionseenthalpie aufgrund schwächerer Wechselwirkungskräfte mit dem Gerüst leicht auf -6.5 kJ mol^{-1} . Damit liegt die Adsorptionseenthalpie von UHM-7 wie auch schon die von UHM-6 im Bereich der isosteren Adsorptionseenthalpien von CuBTC oder MOF-74, die ebenfalls ungesättigte Metallzentren aufweisen, allerdings deutlich unterhalb der von bio-MOF-11 (-13 kJ mol^{-1}) oder SNU-15 ($-15.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) (vergleiche Kapitel 4.1.2.6).

Die H₂-Speicherkapazität ist im Vergleich mit der Speicherkapazität literaturbekannter MOFs, die ebenfalls ungesättigte Kupfer-Metallzentren und vergleichbare isostere Adsorptionseenthalpien aufweisen, eher im unteren Bereich anzuordnen. Hier zeigt beispielsweise PCN-46^[186] eine Aufnahmekapazität von

^[186] D. Zhao, D. Yuan, A. Yakovenko, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4196-4198.

2.0 Gew.-%, wobei die Differenz wahrscheinlich auf eine für die Wasserstoffspeicherung optimalere Porengeometrie bei PCN-46 zurückzuführen sein.

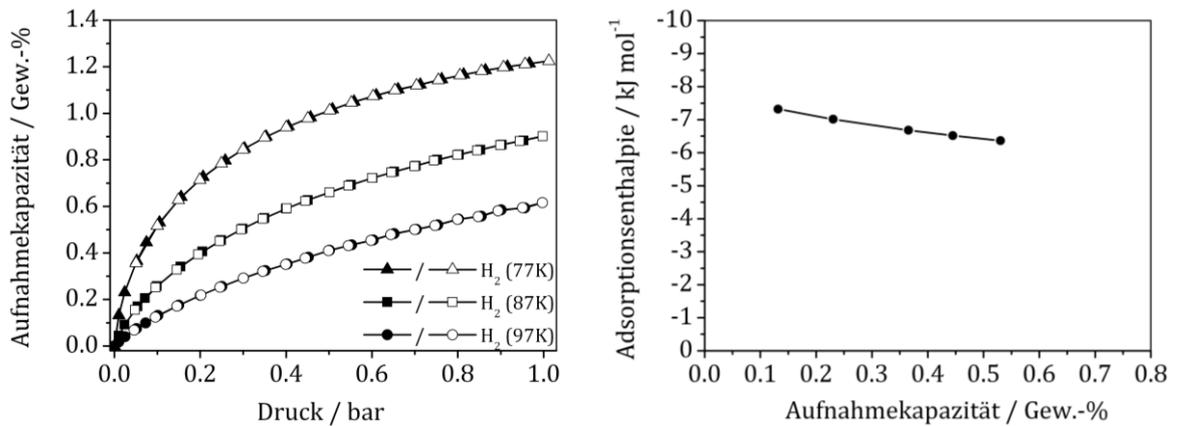


Abbildung 65: H₂-Physisorptionsisothermen von UHM-7 (links, gemessen bei 77, 87 und 97 K) sowie die daraus ermittelte isostere H₂-Adsorptionsenthalpie (rechts) in Abhängigkeit des Beladungsgrades.

CH₄- und CO₂-Physisorption

Abbildung 66 und 67 zeigen die CH₄- und CO₂-Aufnahmekapazitäten von UHM-7 jeweils bei 273 K und 298 K sowie die aus diesen Isothermen berechneten isosteren Adsorptionsenthalpien. Während die CH₄-Aufnahmekapazität 0.45 mmol g⁻¹ bei 298 K bzw. 0.75 mmol g⁻¹ bei 273 K und 1 bar beträgt, liegt die Niederdruck-CO₂-Aufnahmekapazität bei 2.1 mmol g⁻¹ bei 298 K bzw. 3.2 mmol g⁻¹ bei 273 K. Diese Werte liegen im gleichen Bereich der Werte, die für UHM-6 ermittelt wurden. Somit ist die CH₄- bzw. CO₂-Speicherkapazität ebenfalls etwa halb so groß wie die von CuBTC,^[174] aber deutlich niedriger als die besten publizierten Werte für die Niederdruckspeicherung dieser Gase (siehe auch Kapitel 4.1.2.6).^[175]

Die isostere CH₄-Adsorptionsenthalpie hält sich unabhängig vom Beladungsgrad (zwischen 0.03 und 0.45 mmol g⁻¹) relativ konstant zwischen -16 und -15 kJ mol⁻¹; die CO₂-Adsorptionsenthalpie fällt dagegen mit steigendem Beladungsgrad von 0.65 bis 2.0 mmol g⁻¹ von -27.3 auf -22.7 kJ mol⁻¹ ab. Die Beobachtung der abfallenden isosteren Adsorptionsenthalpie mit steigendem Beladungsgrad lässt sich grundsätzlich mit der abnehmenden Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und den Gasmolekülen erklären, da bei höheren Beladungsgraden die Adsorptionsplätze mit den höchsten Wechselwirkungen bereits belegt sind. Dass im Falle der CH₄-

Adsorption in UHM-7 bis zu einem Beladungsgrad von 0.45 mmol g^{-1} die Adsorptionseenthalpie relativ konstant bleibt, kann wahrscheinlich damit erklärt werden, dass bei diesem sehr niedrigen Beladungsgrad in erster Linie Plätze mit vergleichbaren Adsorptionseenthalpie belegt werden und eine Abnahme der Werte in diesem Fall erst bei höheren Beladungsgraden auftritt. Insgesamt liegen die Werte für die isostere CH_4 - und CO_2 -Adsorptionseenthalpien im Bereich der typischen Adsorptionseenthalpien von Methan und Kohlenstoffdioxid in MOFs mit offenen Metallzentren, wobei die CH_4 -Adsorptionseenthalpie mit etwa -15 kJ mol^{-1} (zum Vergleich UHM-6: $-22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) eher im unteren Bereich anzuordnen ist.^[109,111,174,176,177]

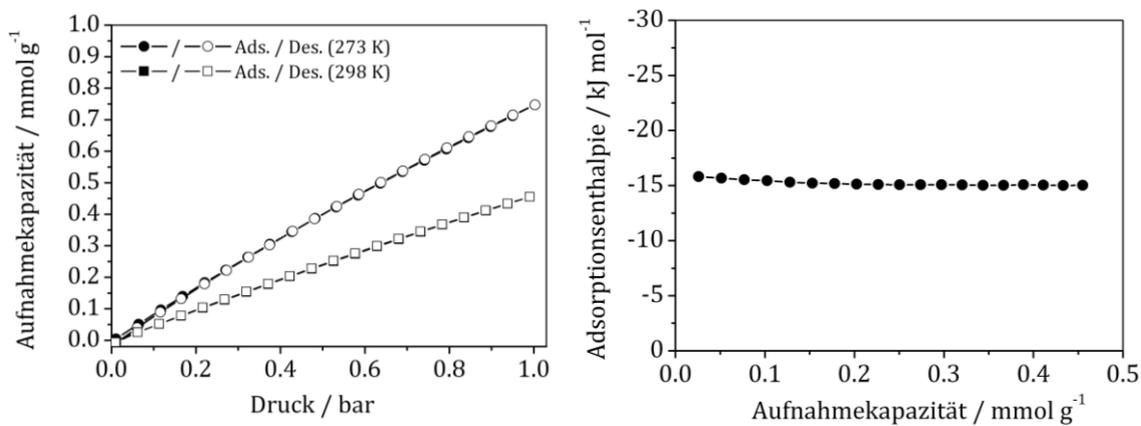


Abbildung 66: CH_4 -Physisorptionsisothermen (links) von UHM-7 (gemessen bei 273 und 298 K) sowie die daraus berechnete isostere CH_4 -Adsorptionseenthalpie von UHM-7 (rechts) in Abhängigkeit des Beladungsgrades.

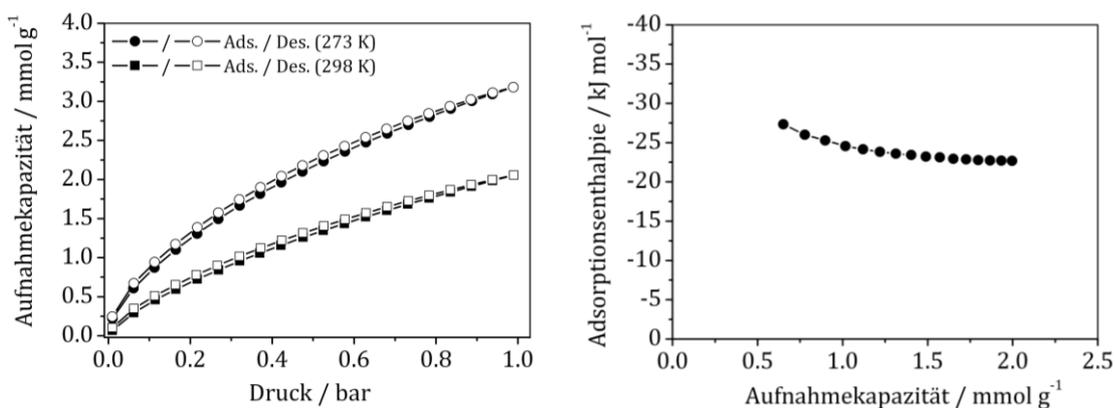


Abbildung 67: CO_2 -Physisorptionsisothermen (links) von UHM-7 (gemessen bei 273 und 298 K) sowie die daraus berechnete isostere CO_2 -Adsorptionseenthalpie von UHM-7 (rechts) in Abhängigkeit des Beladungsgrades.

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde anschließend gezeigt, dass die Struktur während der Physisorptionsmessungen nicht an Kristallinität verliert (siehe Anhang, Abbildung 200).

4.2.3 Simulationen zu Hochdruck-Speichereigenschaften

Auch für UHM-7 wurden die Gaspichereigenschaften im Hochdruckbereich für Wasserstoff (bei 77 K) und Methan (bei 298 K) jeweils im Bereich von 0 bis 80 bar mit Hilfe von Monte-Carlo-Techniken berechnet, um das Maximum der jeweiligen Aufnahmekapazitäten zu ermitteln.^[183] Die Ergebnisse sind in Abbildung 68 zu sehen und zeigen, dass UHM-7 eine maximale H₂-Aufnahmekapazität von 3.2 Gew.-% bei 58 bar besitzt, wohingegen die maximale CH₄-Speicherkapazität erst bei 68 bar erreicht wird und 192 cm³ cm⁻³ beträgt. Die theoretische Wasserstoffaufnahme ist im Vergleich mit anderen MOFs relativ gering, da die aktuellen Bestmarken der Wasserstoffspeicherung in MOFs bereits im Niederdruckbereich bei 3.1 Gew.-% und im Hochdruckbereich bei Werten von 9.1 Gew.-% liegen (siehe Kapitel 1.4.2.1.3). Zurückzuführen ist diese Tatsache wahrscheinlich (wie auch schon bei UHM-6) auf das geringe Mikroporenvolumen. Bezüglich der Methanspeicherkapazität scheint UHM-7 allerdings wider Erwarten Potential aufzuweisen, da eine Speicherkapazität von 192 cm³ cm⁻³ bei 68 bar (bzw. 180 cm³ cm⁻³ bei 44 bar) erreicht wird, womit UHM-7 in die Nähe der (alten) Vorgaben des DOE gelangt (180 cm³ cm⁻³ bei 35 bar).^[92] Die neuen Vorgaben (263 cm³ cm⁻³) werden allerdings nicht erreicht.^[91]

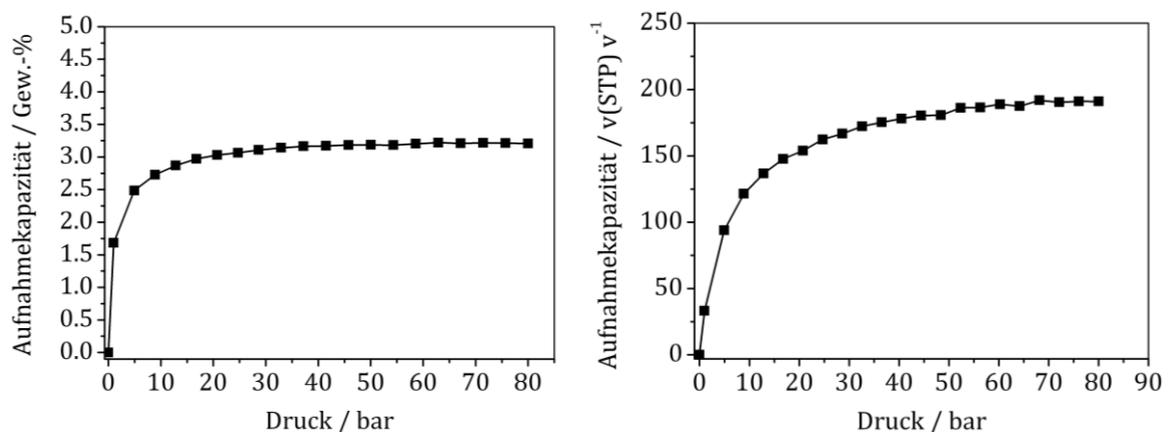


Abbildung 68: Simulierte H₂- (links) und CH₄- (rechts) Hochdruckisotherme von UHM-7 bei 77 K (H₂) bzw. 298 K (CH₄).

Ausgehend von den theoretischen Ergebnissen der Speicherkapazität für Methan wurden mittels GCMC-Simulationen die bevorzugten Adsorptionsplätze für CH_4 -Moleküle in dem Gerüst von UHM-7 ermittelt, um herauszufinden, wie die hohe Speicherkapazität trotz des relativ geringen Porenvolumens zu erklären ist.^[183] Hierfür wurde die Wahrscheinlichkeitsverteilung der adsorbierten Moleküle im Bereich bis 80 bar ermittelt. Abbildung 69 zeigt die Methan-Dichteverteilung bei 1 bar und 298 K mit Blick entlang der c -Achse, in der die blauen Punkte potentielle Adsorptionsplätze von Methanmolekülen repräsentieren.

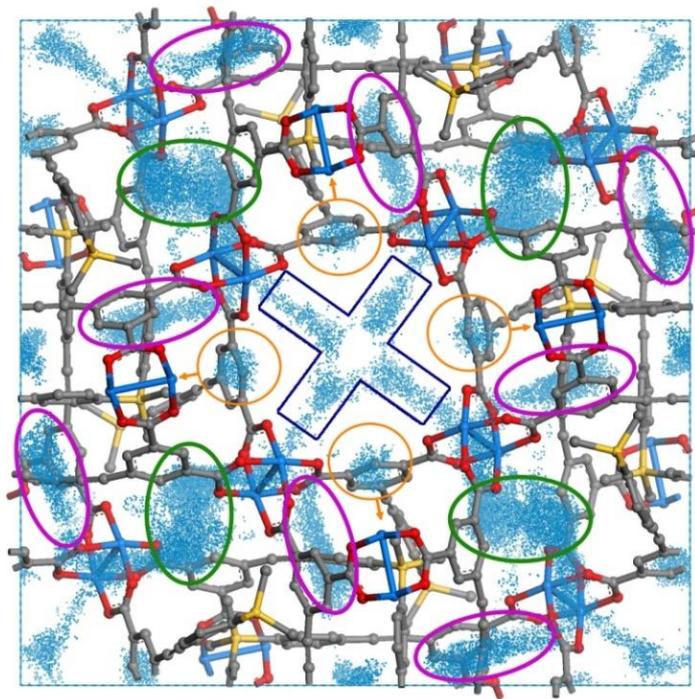


Abbildung 69: Dichtefeld von Methan in UHM-7 bei 1 bar und 298 K, Elementarzelle mit Blick entlang der c -Richtung. Bevorzugte Adsorptionsplätze sind farblich gekennzeichnet.

Je höher die Dichte an Punkten in einer bestimmten Region ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass sich dort ein Molekül aufhält. Insgesamt halten sich bei 1 bar im Schnitt etwa 26 Methanmoleküle pro Elementarzelle auf. Wie zu erkennen ist, gibt es einige Bereiche mit erhöhter Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die farblich gekennzeichnet sind. Hierzu zählen zum einen die offenen Metallzentren (OMS, orangefarbene Kreise) und die Verknüpfungsstellen der Poren I und II (Porenfenster, blaues Kreuz). Zum anderen ist eine erhöhte Methandichte im Bereich der Diagonalverknüpfung der kuboktaedrischen Poren durch die Linker (vergleiche auch Kapitel 4.2.2.2) zu finden (Zwischenlinkerplätze, grüne und pinkfarbene Ellipsoide).

Dass offene Metallzentren zu den bevorzugten Adsorptionsplätzen von Methanmolekülen gehören, wurde bereits für einige MOFs wie beispielsweise PCN-14 und $M_2(\text{dhtp})$ mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten nachgewiesen.^[109,111] Die quadratischen Porenfenster gehören wahrscheinlich zu den Bereichen mit erhöhter Aufenthaltswahrscheinlichkeit, da sie von vier relativ nah beieinander liegenden *Paddlewheel*-SBUs begrenzt sind und mit einer Ausdehnung von nur 8 Å einen Bereich darstellen, in dem die Methanmoleküle von vier Seiten Wechselwirkungskräfte erfahren. Der Bereich zwischen den beiden Ketten der Porentypen I und II, in dem viele Linker eng beieinander liegen und keine großen porenartigen Hohlräume vorliegen, zeichnet sich durch die Bildung vieler kleiner ‚Taschen‘ aus, die Adsorptionsplätze für Methanmoleküle bieten und hier als Zwischenlinkerplätze (grüne und pinkfarbene Ellipsoide) bezeichnet werden. Insgesamt wird deutlich, dass die Struktur durch die Anordnung seiner Linker viele für die Adsorption von Methanmolekülen gleich bevorzugte Plätze und wenig große Hohlräume aufweist, wodurch ungenutzter Raum minimiert wird.

Des Weiteren wurden während des Simulationsvorgangs die Energien der Moleküle in Abhängigkeit der Positionen ermittelt, woraus die potentielle Energieverteilung erhalten wurde. Diese gibt nicht wie die Dichteverteilung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Methanmoleküle an einem bestimmten Ort an, sondern die Stärke der Wechselwirkungen mit dem Gerüst, falls es sich dort aufhalten sollte. In Abbildung 70 sind verschiedene Querschnitte der potentiellen Energieverteilung von Methan in UHM-7 bei 1 bar und 298 K zu sehen. Bereiche mit besonders starken Wechselwirkungen werden als ‚*hot spots*‘ bezeichnet. Abbildung 70 (a) zeigt die Elementarzelle mit Blick entlang der *c*-Richtung und den Querschnitt der potentiellen Energieverteilung, der parallel zur *a*- und *b*-Achse bei $c = 0.25$ verläuft. Der große ‚*hot spot*‘ in der Mitte, bei dem die Wechselwirkungsstärke zwischen 3 und 4.5 kcal mol⁻¹ liegt (was etwa 13 bis 19 kJ mol⁻¹ entspricht; 1 kcal = 4.1868 kJ), beschreibt das Porenfenster zwischen Pore I und II, in dem im Dichtefeld erwartungsgemäß eine hohe Methan-Aufenthaltswahrscheinlichkeit vorliegt (blaues Kreuz). Die vier kleineren ‚*hot spots*‘ kennzeichnen die Bereiche zwischen zwei *Paddlewheel*-SBUs. Sie entsprechen im Dichtefeld den grün gekennzeichneten Bereichen, wobei man sich nicht von der Intensität der Dichtewolke täuschen lassen darf, da im Dichtefeld eine Überlagerung entlang der

c -Achse einer Elementarzelle zu sehen ist und nicht nur die Querschnittsebene bei $c = 0.25$.

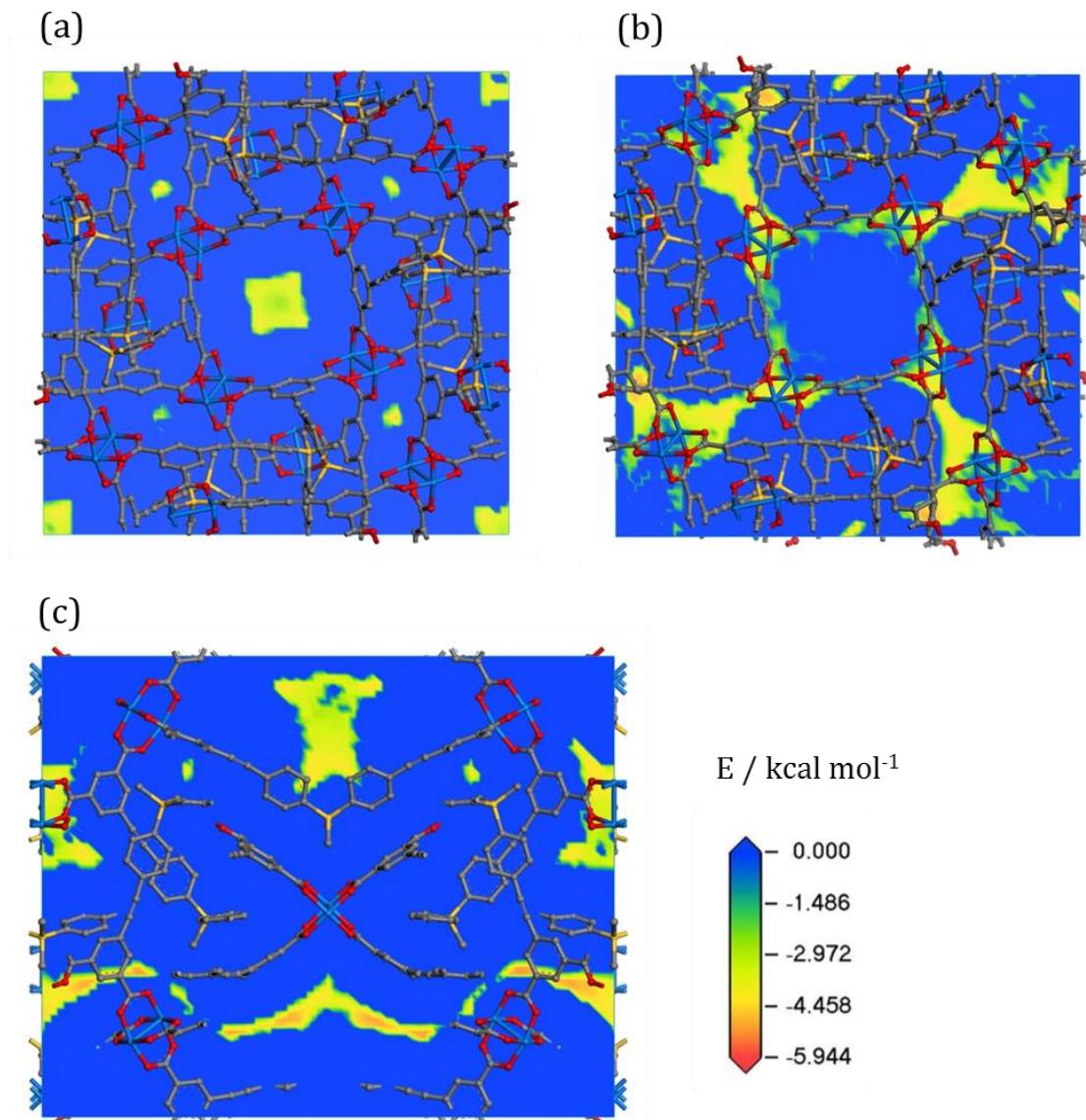


Abbildung 70: Querschnitte der potentiellen Energieverteilung von Methan in UHM-7 bei 1 bar und 298 K, (a) Elementarzelle mit Blick entlang der c -Richtung, zu sehen ist der Querschnitt parallel zu (001) bei $c = 0.25$, (b) Elementarzelle mit Blick entlang der c -Richtung, zu sehen ist der Querschnitt parallel zu (001) bei $c = 0.5$, (c) Elementarzelle mit Blick entlang der a -Richtung, zu sehen ist der Querschnitt parallel zu (100) bei $a = 0.75$.

In Abbildung 70 (b) ist die gleiche Elementarzelle mit Blick entlang der c -Richtung gezeigt, nur befindet sich in diesem Fall der Querschnitt bei $c = 0.5$. Hier liegen die ‚hot spots‘ mit einer Wechselwirkungsenergie von ebenfalls etwa -13 bis -17 kJ mol⁻¹ im Bereich der *Paddlewheels* der kuboktaedrischen Pore und zwischen den Linkern in dieser Ebene und sind für die erhöhte Methandichte an den OMS sowie den

Zwischenlinkerplätzen (orangefarbene Kreise bzw. grüne und pinkfarbene Ellipsoide in Abbildung 69) verantwortlich. Außerdem ist zu erkennen, dass im Zentrum der Poren I (entspricht hier der Mitte der Abbildung) keine attraktiven Wechselwirkungen mit Methanmolekülen vorliegen, was bedeutet, dass sich die Moleküle hier wahrscheinlich erst bei erhöhten Drücken aufhalten werden. Die letzte Ansicht (Abbildung 70(c)) zeigt die Elementarzelle von UHM-7 mit Blick entlang der a -Richtung und den Querschnitt der potentiellen Energieverteilung parallel zur b - und c -Achse bei $a = 0.75$. Der ‚hot spot‘ in der unteren Hälfte der Abbildung befindet sich in einem Raum, der in erster Linie von einem *Paddlewheel* des Kuboktaeders (Pore I) sowie einem Linker, der in der Abbildung nur zur Hälfte zu sehen ist, da er durch die Ebene hindurchgeht, begrenzt wird. Ebenso wird der ‚hot spot‘ in der oberen Hälfte der Abbildung durch ein *Paddlewheel* (in der Abbildung nicht zu sehen, da unterhalb der gezeigten Ebene) und einem Linker eingefasst.

Sowohl die Dichte- als auch die potentielle Energieverteilung wurden hier nur bei 1 bar gezeigt. Im weiteren Druckbereich bis 80 bar erfolgt allerdings keine prinzipielle Veränderung (keine Abbildungen).

Insgesamt wird also deutlich, dass in der Struktur von UHM-7 sowohl im Niederdruck- als auch im Hochdruckbereich viele gleichwertige Plätze mit hohen Wechselwirkungsenergien zwischen dem Gerüst und Methanmolekülen vorliegen. In erster Linie ist dies auf die vielen eng beieinander liegenden Zwischenlinkerplätze, die bei der Verknüpfung der kuboktaedrischen Poren (Pore I) entlang der Raumdiagonalen entstehen (vergleiche Kapitel 4.2.2.2), zurückzuführen, wodurch in diesem Bereich viele Adsorptionsplätze und wenig ungenutzter Raum entstehen. Durch die beiden Poren I und II steht aber trotzdem noch ein gewisses Porenvolumen zur Verfügung, das im Hochdruckbereich gefüllt werden kann.

4.2.4 Synthese und Charakterisierung von UHM-12

Die Synthese von UHM-12 erfolgte, wie auch schon die Synthese von UHM-7, in einem verschließbaren Reagenzglas, indem eine Lösung des Linkers und Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in dem Lösungsmittel DMA gelöst wurden und anschließend zusammen für

48 Stunden im Syntheseofen bei 85 °C erhitzt wurden. Das dabei entstandene blaue Pulver wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

4.2.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Da keine Einkristalle von diesem Pulver erhalten wurden, konnte die Struktur nicht mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse gelöst werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der *as synthesised*-Substanz sowie der Substanz nach der Aktivierung mittels Lösungsmittelaustausch sind in Abbildung 71 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass es sich um eine kristalline Substanz mit Reflexen im Winkelbereich von $2\theta = 3.7^\circ$ bis 20° handelt, die allerdings eine eher moderate Kristallinität aufweist. Besonders die Reflexe im Winkelbereich über $2\theta = 8^\circ$ fallen durch hohe Halbwertsbreiten auf. Nach der Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch ist eine Veränderung der relativen Intensitätsverhältnisse zu erkennen (rotes P-XRD), wobei insbesondere der Reflex bei $2\theta = 6.4^\circ$ sowie die Reflexe über $2\theta = 8^\circ$ an Intensität verlieren. Insgesamt bleibt die Kristallinität bei der Aktivierung erhalten.

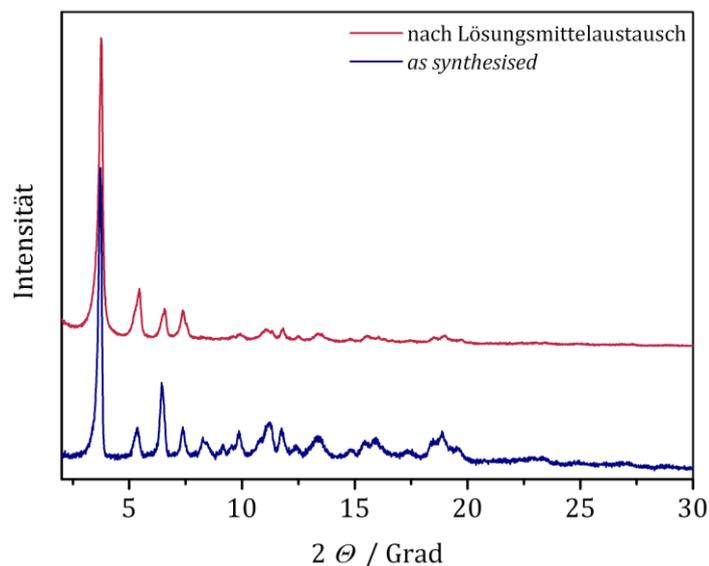


Abbildung 71: Vergleich des experimentellen Diffraktogramms des *as synthesised*-Materials von UHM-12 (blau) mit dem Material nach Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch (rot).

Es wurde versucht, wie im Falle von UHM-6, die Struktur mittels ‚Homologie-Modelling‘ zu ermitteln, indem das experimentelle Röntgenpulverdiffraktogramm mit simulierten P-XRDs, die zu theoretisch erstellten Strukturen gehören, verglichen

wird. In Abbildung 72 ist der Vergleich des P-XRDs von UHM-12 mit den XRDs der simulierten Strukturen auf Grundlage der Strukturen von PCN-12 und PMOF-3 (jeweils als interpenetrierte und nicht-interpenetrierte Struktur) gezeigt. Da keine Übereinstimmung der P-XRDs zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei UHM-12 um keine dieser Strukturen handelt. Auch der Simulationsversuch der Struktur aus dem Linker (**2**) und Kupferionen in der Topologie von PCN-12' führte nicht zum Erfolg.

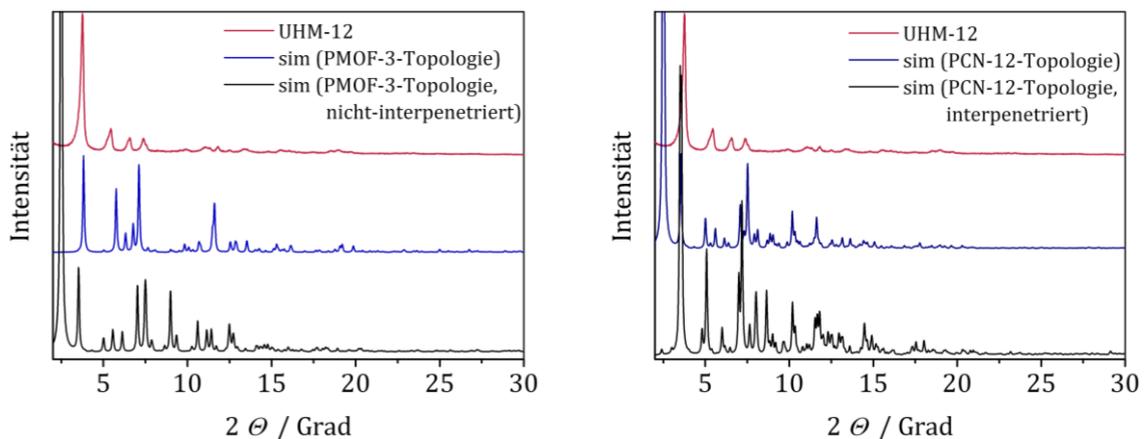


Abbildung 72: Links: Röntgenpulverdiffraktogramm von UHM-12 (rot) im Vergleich mit den Diffraktogrammen, die zu den simulierten Strukturen mit PCN-12-Topologie (blau und schwarz) gehören; Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramm von UHM-12 (rot) im Vergleich mit den Diffraktogrammen, die zu den simulierten Strukturen mit PMOF-3-Topologie (blau und schwarz) gehören.

4.2.4.2 Festkörper-NMR

Im Folgenden sind das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum von UHM-12 und zum direkten Vergleich das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum des Linkers (**2**) zu sehen. Abbildung 74 zeigt, dass der isolierte Linker ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -6.49 ppm hervorruft. Im Spektrum des MOFs (siehe Abbildung 73) ist im Gegensatz zu den ^{29}Si -MAS-Spektren von UHM-6 und UHM-7, in denen jeweils zwei Signale zu sehen waren (vergleiche Kapitel 4.1.2.4 und 4.2.2.4), nur ein einziges Signal bei einer chemischen Verschiebung von -8.51 ppm zu erkennen.

Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass in der Struktur von UHM-12 hauptsächlich ein Konformer des Linkers auftritt und nicht zwei deutlich voneinander unterscheidbare Konformere, wie es bei UHM-6 und UHM-7 der Fall ist

(siehe Kapitel 4.1.2.4 und 4.2.2.4). Bei genauerer Betrachtung des Signals lässt sich eventuell auf beiden Seiten eine Schulter erkennen, die darauf hinweisen könnten, dass es doch zwei weitere Konformere gibt, die sich aber kaum von dem Hauptkonformer unterscheiden.

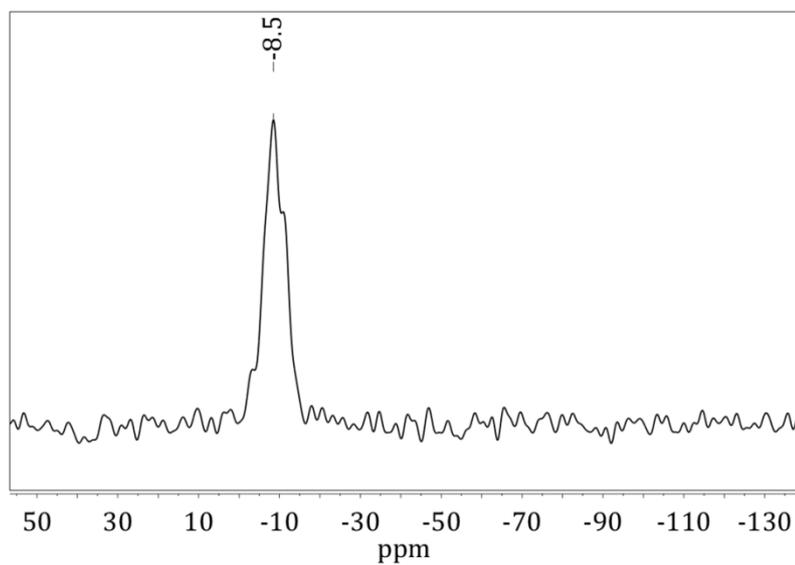


Abbildung 73: ^{29}Si -Festkörper-NMR von UHM-12.

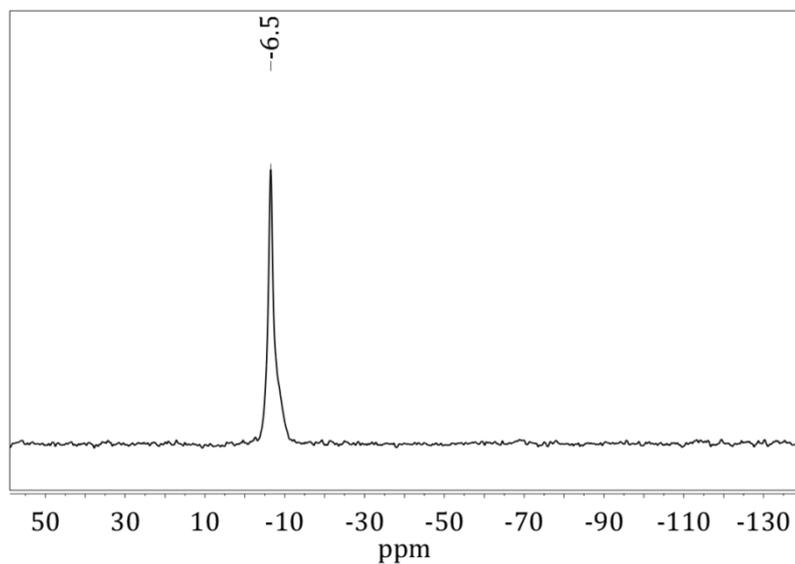


Abbildung 74: ^{29}Si -Festkörper-NMR von Linker (2).

4.2.4.3 Thermogravimetrische Analyse sowie Aktivierung der Struktur

In Abbildung 75 (links) ist das Ergebnis der Thermoanalyse (gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS)) des *as synthesised*-Materials von UHM-12 zu sehen, welche zur Ermittlung der thermische Stabilität durchgeführt wurde. Es ist zu erkennen, dass die Substanz bis zu einer Temperatur von etwa 260 °C stabil ist und sich dann in einer exothermen Reaktion zersetzt. Diese Zersetzung findet unter anderem unter Abgabe von Wasser und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 18, 44$) statt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass keine rein thermische Aktivierung des MOFs möglich ist, da es vor der kompletten Entfernung des DMAs ($m/z = 87$) im Bereich von 150 bis 350 °C bereits zum Zusammenbruch der Struktur kommen würde. Demzufolge wurde sich auch bei dieser Substanz für eine Aktivierung mittels Lösungsmittelaustausch mit anschließender thermischer Aktivierung entschieden.

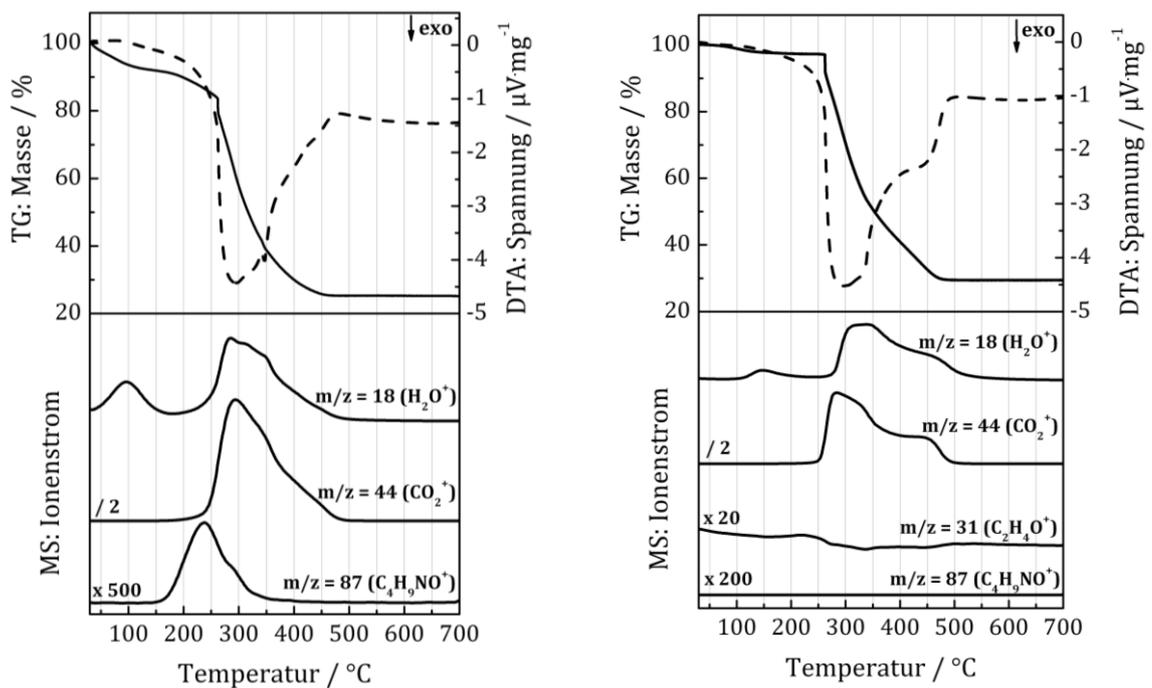


Abbildung 75: TG/DTA/MS-Analyse von UHM-12 vor (links) sowie nach (rechts) dem Lösungsmittelaustausch. Die massenspektrometrische Komponente zeichnete die Massen von Wasser ($m/z = 18$), Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$), Ethanol ($m/z = 31$) und DMA ($m/z = 87$) auf.

Die stufenweise Zersetzung des Materials ist in der Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung des *as synthesised*-Materials von UHM-12.

| Stufe | T-T' / °C | Masseverlust / % | Zuordnung |
|-------|-----------|------------------|-------------------|
| 1 | 25 – 260 | 16.0 | ads. Wasser / DMA |
| 2 | 260 – 600 | 58.8 | Zersetzung / DMA |

Der nach der Thermoanalyse verbleibende Rest von 25.2 Masse-% wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und als Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit bestimmt.

Die Aktivierung der Substanz erfolgte zunächst durch einen Lösungsmittelaustausch mit Ethanol, indem der MOF fünf Tage in Ethanol suspendiert wurde, wobei das Ethanol alle 24 Stunden durch frisches ersetzt wurde. Anschließend wurde filtriert und für 24 Stunden im Vakuum getrocknet, um die verbleibenden Ethanolmoleküle aus der Substanz zu entfernen.

Um die Vollständigkeit der Aktivierung zu überprüfen, wurde von der aktivierten Substanz ebenfalls eine TG/DTA/MS-Analyse durchgeführt (siehe Abbildung 75, rechts). Dieser ist zu entnehmen, dass die Struktur auch ohne Lösungsmittelmoleküle bis zu einer Temperatur von etwa 260 °C stabil ist und sich dann erneut unter Abspaltung von Wasser ($m/z = 18$) und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$) zersetzt. Der Lösungsmittelaustausch hat also keinen Einfluss auf die thermische Stabilität der Substanz. Außerdem ist zu erkennen, dass mit Hilfe des Ethanols nahezu alle Lösungsmittelmoleküle aus dem Material ausgetauscht wurden und dass auch das Ethanol im Aktivierungsprozess wieder vollständig entfernt werden konnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 gezeigt.

Tabelle 10: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung des aktivierten Materials von UHM-12.

| Stufe | T-T' / °C | Masseverlust / % | Zuordnung |
|-------|-----------|------------------|------------------|
| 1 | 25 – 261 | 2.9 | ads. Wasser |
| 2 | 261 – 600 | 67.7 | Zersetzung / DMA |

4.2.4.4 Gassorptionsstudien

Trotz der fehlenden Strukturinformationen wurden Gassorptionsmessungen zu UHM-12 durchgeführt, die im Folgenden dargestellt werden.

N₂- und Ar-Physisorption

Abbildung 76 (links) zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisotherme der aktivierten Form von UHM-12, gemessen bei 77 K, bei der es sich um eine für mikroporöse Materialien charakteristische Typ-I-Isotherme handelt. Die Analyse der Isotherme ergibt für UHM-12 eine spezifische Oberfläche von $S_{BET} = 1683 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ermittelt in dem Druckbereich $p/p_0 = 0.01 - 0.05$) und ein spezifisches Mikroporenvolumen von $V = 0.68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (bei $p/p_0 = 0.2$).

Die Argon-Physisorptionsisotherme (gemessen bei 87 K) ist in Abbildung 76 (rechts) in halblogarithmischer Form dargestellt. Aus dieser Physisorptionsmessung ergibt sich für UHM-12 eine spezifische Oberfläche von $S_{BET} = 956 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ermittelt im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.01 - 0.05$), die deutlich kleiner ist als die, die aus der Stickstoff-Physisorption ermittelt wurde. Diese große Differenz ist darauf zurückzuführen, dass die Argon-Physisorptionsisotherme erst nach Bestimmung der H₂-, CH₄- und CO₂-Speicherkapazitäten aufgenommen wurde, wobei die Kristallinität des Materials deutlich abgenommen hat (vergleiche Abbildung 80). Die Struktur ist somit gegenüber Physisorptionsmessungen relativ instabil.

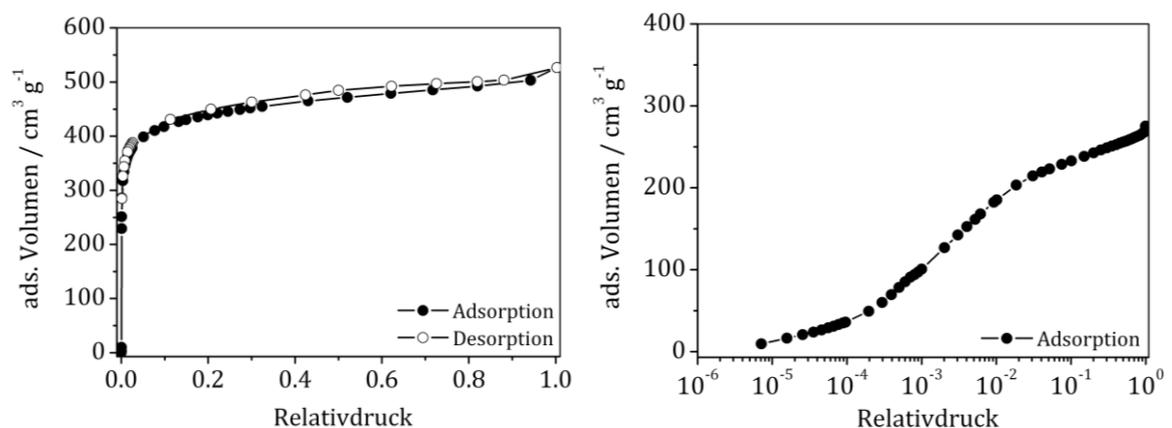


Abbildung 76: N₂- (links) sowie Ar-Physisorptionsisotherme (rechts, dargestellt in halblogarithmischer Form) von UHM-12 (N₂ gemessen bei 77 K, Ar gemessen bei 87 K).

H₂-Physisorption

Die H₂-Physisorptionsisotherme bei 77 K (Abbildung 77) zeigt für UHM-12 eine Aufnahmekapazität von 1.6 Gew.-% bei 1 bar. Ein Vergleich dieser Speicherkapazität mit literaturbekannten Werten ist aufgrund der fehlenden Strukturinformationen von UHM-12 schwierig. Ein literaturbekannter MOF, der ebenfalls auf Kupferionen basiert und eine ähnliche H₂-Aufnahmekapazität aufweist (1.5 Gew.-% bei 1 bar), ist beispielsweise Cu₂(bdc).^[187] Dieser hat allerdings eine deutlich höherer spez. Oberfläche (2357 m² g⁻¹). Bezüglich der Werte für die spezifische Oberfläche und die H₂-Aufnahme ist UHM-12 vergleichbar mit dem MOF CID.^[188] Die Struktur von CID ist im Gegensatz zu UHM-12 allerdings aus Cobaltionen (in Form des *Paddlewheel*-Strukturmotivs) sowie Isophthalaten und DABCO (= Diazabicyclo[2.2.2]octan) als Linkern aufgebaut ist.

Aufgrund technischer Probleme konnten leider keine H₂-Physisorptionsisothermen bei 87 K und 97 K aufgezeichnet werden, weshalb die isostere Adsorptionsenthalpie für UHM-12 nicht bestimmt werden konnte.

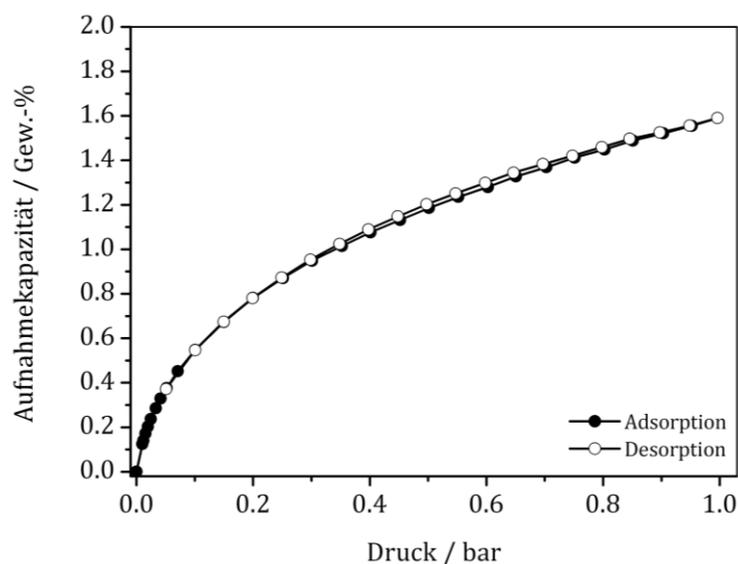


Abbildung 77: Wasserstoff-Physisorptionsisotherme von UHM-12 (gemessen bei 77 K).

^[187] B. Zheng, Z. Liang, G. Li, Q. Huo, Y. Liu, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 3405-3409.

^[188] H. Chun, H. Jung, J. Seo, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2043-2047.

CH₄- und CO₂-Physisorption

Abbildung 78 und 79 (links) zeigen die Ergebnisse der CO₂- und CH₄-Physisorptionsmessungen. Während UHM-12 bei 1 bar eine CH₄-Aufnahmekapazität von 0.28 mmol g⁻¹ bzw. 0.45 mmol g⁻¹ (bei 298 K bzw. 273 K) aufweist, beträgt die CO₂-Aufnahmekapazität 1.0 mmol g⁻¹ bei 298 K bzw. 1.5 mmol g⁻¹ bei 273 K.

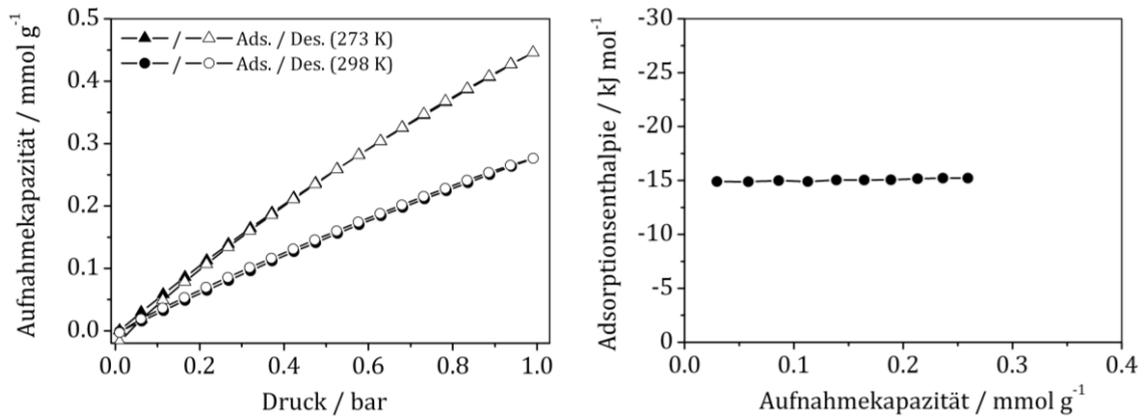


Abbildung 78: CH₄-Physisorptionsisothermen (links) von UHM-12 (gemessen bei 273 K und 298 K) sowie die daraus berechnete isostere CH₄-Adsorptionseenthalpie von UHM-12 (rechts) in Abhängigkeit des Beladungsgrades.

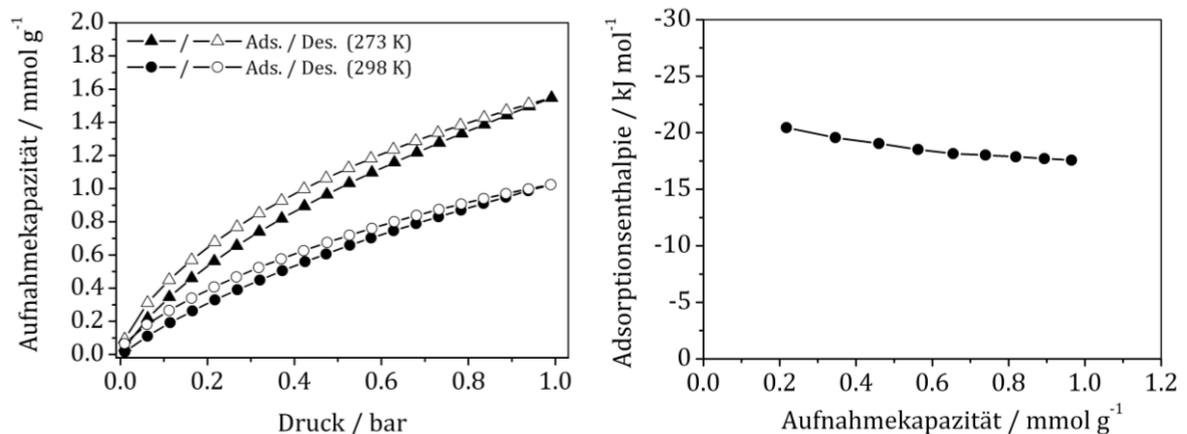


Abbildung 79: CO₂-Physisorptionsisothermen (links) von UHM-12 (gemessen bei 273 K und 298 K) sowie die daraus berechnete isostere CO₂-Adsorptionseenthalpie von UHM-12 (rechts) in Abhängigkeit des Beladungsgrades.

Im Vergleich mit den Speicherwerten von CuBTC und anderen literaturbekannten Speicherwerten sind diese Werte deutlich geringer (siehe Kapitel 4.1.2.6).^[174,175] Die isostere CH₄-Adsorptionseenthalpie (Abbildung 78, rechts) hält sich unabhängig vom Beladungsgrad (zwischen 0.03 und 0.26 mmol g⁻¹) relativ konstant bei -15 kJ mol⁻¹

und ist damit vergleichbar mit der Adsorptionenthalpie von UHM-7 (siehe Kapitel 4.2.2.6). Sie liegt zwar unterhalb der Adsorptionenthalpie von CH_4 in UHM-6 (die $-22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt), ist aber immernoch im Bereich der typischen Adsorptionenthalpien für CH_4 in MOFs mit offenen Metallzentren. Eine ähnliche Adsorptionenthalpie weist neben UHM-7 beispielsweise auch der ebenfalls auf Kupferionen basierte PCN-11 auf ($-14.6 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[109,111] Bezüglich der fehlenden charakteristischen Abnahme der Adsorptionenthalpie mit steigendem Beladungsgrad kann auch hier wieder vermutet werden, dass diese erst bei einem höheren Beladungsgrad eintritt (vergleiche Kapitel 4.2.2.6). Die isostere CO_2 -Adsorptionenthalpie beträgt bei einer Beladung von 0.22 mmol g^{-1} $-20.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 79, rechts) und fällt mit steigendem Beladungsgrad bis 0.96 mmol g^{-1} auf $-17.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ab. Diese Werte sind im Vergleich mit literaturbekannten CO_2 -Adsorptionenthalpien als eher gering einzustufen und verursachen wahrscheinlich auch die geringe CO_2 -Aufnahmekapazität.^[174,175,176] Das Gerüst von UHM-12 scheint somit für die Adsorption der Moleküle CH_4 und CO_2 im Niederdruckbereich eher ungeeignet. Da die genaue Struktur von UHM-12 leider unbekannt ist, können keine Aufnahmekapazitäten für den Hochdruckbereich berechnet werden.

Die Untersuchung der Kristallinität der Probe nach den Physisorptionsmessungen (Abbildung 80) zeigte, dass der MOF durch die Physisorptionsmessungen an Kristallinität verliert.

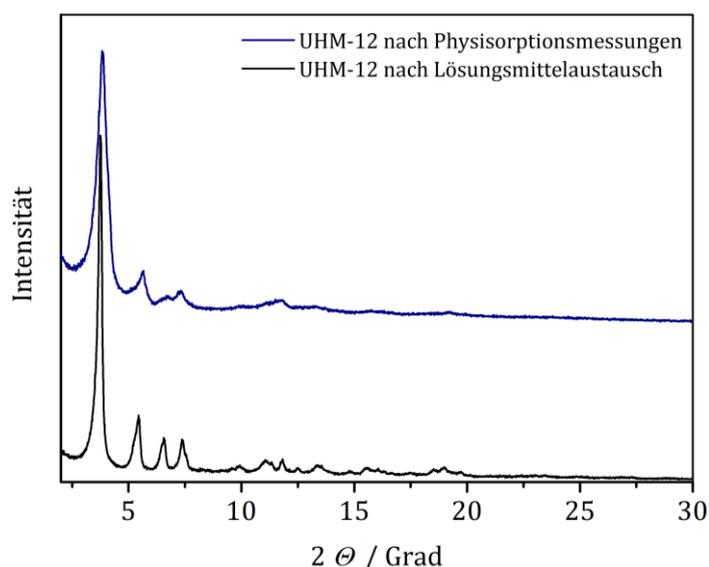


Abbildung 80: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von UHM-12 nach dem Lösungsmittelaustausch und nach den Physisorptionsmessungen.

Insbesondere die Reflexe zwischen $2\theta = 5^\circ$ und $2\theta = 8^\circ$ sind breiter geworden und haben an Intensität verloren. Eine weitere Untersuchung der spezifischen Oberfläche (mittels Argon-Physisorption) zeigte zudem, dass das Material nur noch eine deutlich geringere Oberfläche von knapp $S_{BET} = 956 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (vorher: $1683 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) aufweist (siehe Abbildung 76, rechts). Somit ist die aktivierte Struktur von UHM-12 relativ instabil gegenüber Physisorptionsmessungen, was wahrscheinlich auch zum Teil die schlechten CH_4 - und CO_2 -Speicherkapazitäten bedingt.

4.3 Strukturvergleich der MOFs UHM-3, UHM-6 und UHM-7

Die jeweiligen Linker der beiden MOFs UHM-6 und UHM-7 (**1** und **2**) wurden mit der Absicht synthetisiert, die Gerüststruktur von UHM-3 (Linker dmsdip),^[131,132] die eine isoretikuläre Struktur von PCN-12 darstellt, aufzuweiten (siehe Motivation). Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, war die Synthese der gewollten isoretikulären Strukturen allerdings nicht erfolgreich. Sowohl UHM-6 und UHM-7 als auch UHM-12 weisen trotz identischer anorganischer Baueinheiten (Cu^{2+} -Ionen als Teil einer quadratisch-planaren *Paddlewheel*-SBU) und formgleicher organischer Baueinheiten (V-förmig, tetratop, sp^3 -Zentrum mit je zwei kurzen und zwei langen, relativ starren ‚Armen‘, von denen die langen ‚Arme‘ Isophtalat-Einheiten tragen, über die der Linker an die Kupferionen koordiniert) von UHM-3 unterschiedliche Strukturen mit unterschiedlichen Topologien auf.^[189] Die neuen Strukturen unterscheiden sich auch von PCN-12', welches ein Polymorph von PCN-12 ist^[115].

Obwohl UHM-6 keine zu UHM-3 isoretikuläre Struktur ist, sind doch einige Gemeinsamkeiten zu der Struktur von UHM-3 zu erkennen. Sowohl die Ausbildung von Kupfer-*Paddlewheel*-Einheiten als auch seine kuboktaedrische Anordnung (zum Porentyp I) sind auch in der Struktur von UHM-3 zu finden.^[131] Vergleicht man die weiteren Porentypen in UHM-6 (Pore II: $10 \times 19 \text{ \AA}$ und Pore III: $7 \times 12 \text{ \AA}$) mit denen der Struktur von UHM-3, deren Porendurchmesser im Bereich von 8 bis 13 \AA liegen, wird deutlich, dass es durch die Verlängerung des Linkers zu einer Vergrößerung der Poren gekommen ist. Insgesamt weist die Struktur von UHM-6 allerdings ein

^[189] Obwohl die Struktur/Topologie von UHM-12 bisher noch unbekannt ist, kann anhand des XRDs ausgeschlossen werden, dass es sich um eine zu UHM-3 oder PCN-12' isoretikuläre Struktur handelt (siehe Kapitel 4.2.4.1).

geringeres Porenvolumen als UHM-3 aus. Dies ist mit dem Auftreten der Interpenetration begründet, das bei Betrachtung eines isolierten Netzes von UHM-6 verständlich wird: Zusätzlich zu den drei Porentypen ist hier ein großer Hohlraum (Durchmesser etwa 29 Å) im Zentrum der Elementarzelle, der über relativ große Fenster (etwa 17 x 17 Å entlang der *c*-Achse bzw. 7 x 7 Å entlang der *a*- und *b*-Achse) mit dem entsprechenden Hohlraum der benachbarten Elementarzelle verbunden ist (vergleiche Abbildung 35), zu erkennen, wodurch eine hohe Porosität verursacht wird. Diese ermöglicht die Aufnahme eines weiteren identischen Netzes und somit die Ausbildung der Struktur von UHM-6, die durch das Vorliegen der zweifachen Interpenetration nur noch eine relativ geringe Porosität aufweist.

Auch der Vergleich der Struktur von UHM-7 mit der von UHM-3 zeigt, dass beide Strukturen sowohl das Strukturmotiv der Kupfer-*Paddlewheel*-Einheit als auch seine kuboktaedrische Anordnung (zum Porentyp I) gemeinsam haben, die Verknüpfung der Bausteine allerdings wieder (wie auch schon bei UHM-6) auf eine andere, in diesem Fall bislang unbekannte Art und Weise erfolgt. Während der kuboktaedrische Porentyp I, der analog der kuboktaedrischen Poren in UHM-3 und UHM-6 einen Durchmesser von etwa 12 Å aufweist, ist der zweite Porentyp, der Dimensionen von 17 x 18 Å hat, deutlich größer als die größte Pore von UHM-3 (Durchmesser 13 Å) sowie etwas größer als die großen Poren in UHM-6 (10 x 19 Å). Trotz der großen Poren in UHM-7 ist das Porenvolumen deutlich kleiner als das von UHM-3. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es abgesehen von den Porentypen I und II in der Struktur von UHM-7 noch weitere Linkermoleküle gibt (Konformer b), die keine definierten Poren ausbilden, aber zur Vernetzung beitragen und die Porosität herabsetzen.

Eine Übersicht über die verschiedenen Porengrößen der MOFs UHM-3, UHM-6 und UHM-7 zeigt Tabelle 11.

Dass neben den Bausteinen eine Vielzahl anderer Faktoren wie beispielsweise Syntheselösungsmittel, und -temperatur einen Einfluss auf die resultierende MOF-Struktur besitzen, ist in der Literatur hinreichend bekannt; eine ausschöpfende Evaluierung welche Faktoren exakt welchen Beitrag zu einer resultierenden Struktur leisten, ist allerdings sehr komplex und diese Fragestellung nach wie vor ungeklärt.

Tabelle 11: Übersicht über die verschiedenen Porengrößen der Strukturen von UHM-3, UHM-6 und UHM-7.

| MOF | Porengrößen (Durchmesser) |
|---|---|
| UHM-3 (2430 m ² g ⁻¹ , 0.93 cm ³ g ⁻¹) | 12 Å (Typ A und B), 8.5 Å (Typ C), 13 Å (Typ D). ^[131] |
| UHM-6 (1164 m ² g ⁻¹ , 0.46 cm ³ g ⁻¹) | 12 Å (Typ I), 10 x 19 Å (Typ II), 7 x 12 Å (Typ III) |
| UHM-7 (1290 m ² g ⁻¹ , 0.47 cm ³ g ⁻¹) | 12 Å (Typ I), 17 x 18 Å (Typ II) |

Im Folgenden werden für die MOFs UHM-3, UHM-6 und UHM-7 sowie PCN-12' die Unterschiede der verwendeten Linker dargestellt, die vermutlich zumindest zum Teil ausschlaggebend für das Auftreten der unterschiedlichen Topologien sind. Bei einer Betrachtung der Linker vor der MOF-Synthese liegt der Hauptunterschied auf den ersten Blick in der Länge der jeweiligen ‚Arme‘. Betrachtet man den Linker allerdings nach der Synthese in der Struktur des MOFs fällt auf, dass es deutlich mehr Unterschiede gibt, die sich in Form unterschiedlicher Konformationen äußern: Nur eine Konformation (Symmetriegruppe C_{2v}) hat der Linker mdip in der nicht-interpenetrierten Struktur von PCN-12', welche als **ssa**-Topologie aufgefasst werden kann. In UHM-3 liegt der Linker dmsdip in zwei unterschiedlichen Konformationen (Symmetriegruppen C_{2v} und C_s) vor, die zu der Topologie **zhc** führen. Eine Erweiterung des dmsdip-Linkers um eine Phenyl-Einheit auf beiden Seiten hat zur Folge, dass sich unter Auftreten der beiden Linker-Konformere mit den Symmetrien C_s und C_2 ein neues, weniger komplexes Netz bildet, das **zmj**-Topologie und außerdem zweifache Interpenetration aufweist. Entscheidend für die Ausbildung der neuen Topologie ist in diesem Fall wahrscheinlich das Konformer mit der Symmetrie C_s , bei dem sich die Isophthalat-Einheiten nahezu in einer Ebene befinden (vergleiche Abbildung 37). Da die Ausbildung einer solchen Konformation für den dmsdip-Linker wahrscheinlich sterisch stark gehindert wäre (siehe Abbildung 81), ist die **zmj**-Topologie unter Verwendung des dmsdip-Linkers vermutlich energetisch so ungünstig, dass eine Bildung ausbleibt.

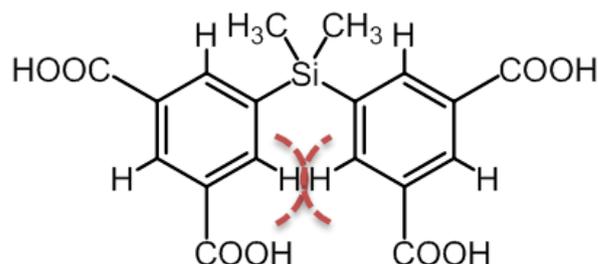


Abbildung 81: Strukturformel des Linkers dmsdip. In einer hypothetischen Konformation, in der die vier Säuregruppen in einer Ebene liegen würden, käme es wahrscheinlich zu einer sterischen Hinderung der gekennzeichneten Wasserstoffatome (rote Halbkreise).

Die Länge des Linkers und seine Anordnung in der Struktur von UHM-6 dagegen bedingt die Ausbildung großer Hohlräume (Durchmesser etwa 29 Å), in die problemlos ein zweites Netz eingebracht werden kann. Der Grund für das Auftreten von Interpenetration ist in erster Linie ein mit ihr einhergehender strukturstabilisierender Effekt. Eine zusätzliche Erweiterung des Linkers von UHM-6 um nur eine Ethylen-Einheit auf beiden Seiten führt interessanterweise erneut zu einem neuen Netzwerk (**chs1**, nicht interpenetriert), indem der Linker die Konformationen mit den Symmetrien C_2 und C_1 besitzt. Es tritt also im Gegensatz zu den bisherigen Strukturen wieder eine neue Linkerkonformation auf, die sich durch Zugehörigkeit zu der geringsten Symmetriegruppe von den anderen unterscheidet. Bei genauer Betrachtung der beiden Konformere fällt auf, dass der Linker (**2**) relativ stark gebogen vorliegt, wodurch es ihm ermöglicht wird, sowohl eine Strecke von 18 Å als auch von 22 Å zu überspannen (vergleiche Kapitel 4.2.2.2). Die Flexibilität des Linkers, die durch die langen Phenylen-Ethynlen-Phenylen-Einheiten an jeder Seite gegeben ist und bei den kürzeren Linkern nicht so ausgeprägt ist, könnte Voraussetzung für die Realisierung des **chs1**-Netzes sein.

Andersherum sollte es aber theoretisch möglich sein, die Strukturen von UHM-3 und PCN-12' mit den längeren Linkern (**1** und **2**) zu erreichen, da die für diese Strukturen benötigten Konformationen mit diesen Linkern nicht ungünstig erscheinen. Ein hypothetischer Grund könnte sein, dass die neuen Strukturen gegenüber denen von UHM-3 und PCN-12' bevorzugt sind, da sie weniger porös und insgesamt kompakter sind und somit vermutlich eine höhere Stabilität aufweisen. Zudem zeigten schon frühere Arbeiten zu der Struktur von UHM-3, dass diese relativ instabil ist, da sie bei Aktivierungsversuchen mittels Lösungsmittelaustausch stark an Kristallinität bzw.

Ordnung verliert.^[132] Im Detail geklärt werden können die Gründe für die unterschiedlichen Strukturen im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht.

Eine Übersicht der MOFs sowie ein Vergleich ihrer Linker bezüglich Topologie und Symmetrie der verschiedenen Linker-Konformationen ist in Abbildung 82 gezeigt.

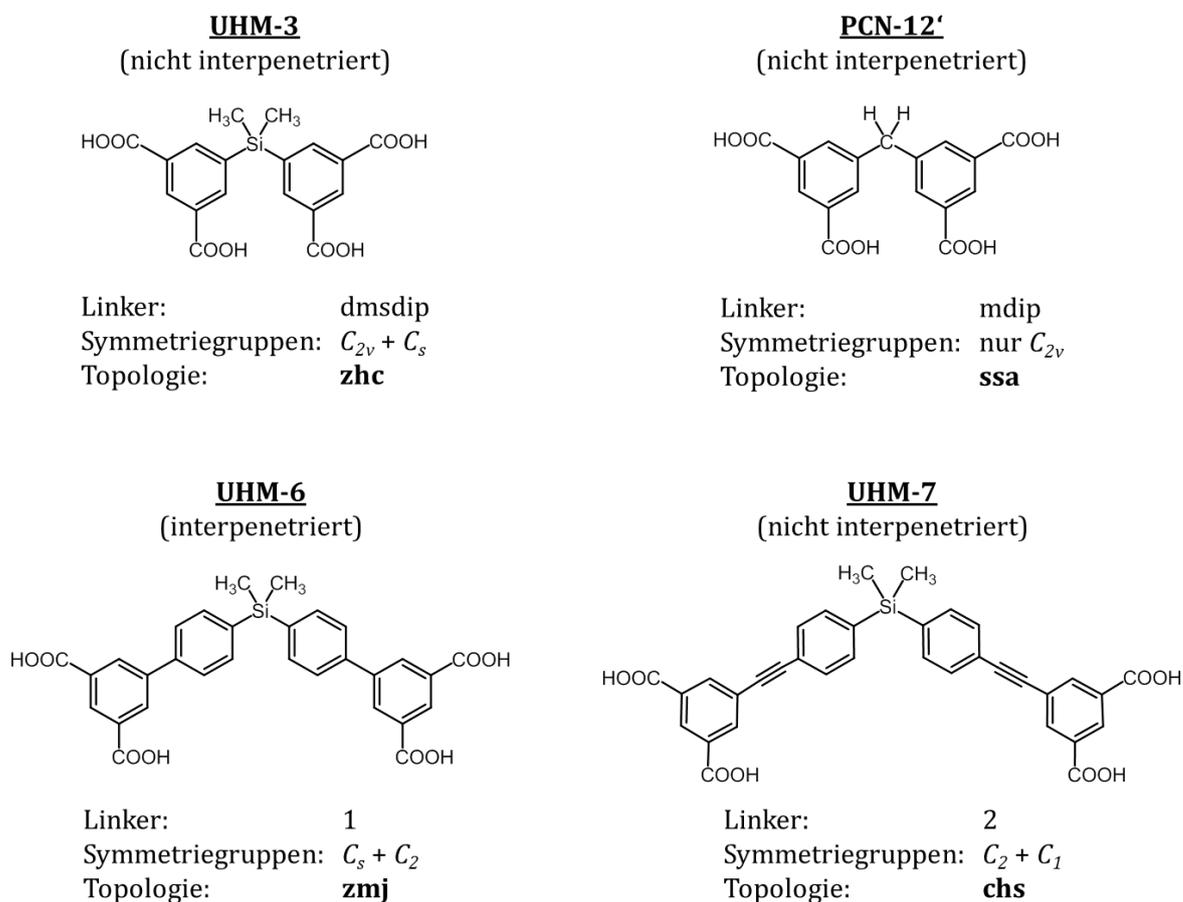


Abbildung 82: Vergleich der Strukturen von UHM-3, PCN-12', UHM-6 und UHM-12 bezüglich Interpenetrationsverhalten, Topologie und Symmetrien der Linker-Konformationen.

Im Falle der MOFs UHM-6 und UHM-7 ist es also nicht gelungen, zu UHM-3 isoretikuläre Strukturen mit der Topologie **zhc** zu synthetisieren. Andere Topologien betreffend sind allerdings bereits diverse Reihen isoretikulärer Strukturen literaturbekannt: Zum einen gibt es Reihen, in denen sich die isoretikulären Gerüste nur durch unterschiedliche Metalle, nicht aber durch unterschiedliche Linker unterscheiden, wobei die verschiedenen Metalle jeweils die gleichen SBUs ausbilden.^[175,190,191] Zum anderen sind solche Reihen isoretikulärer Strukturen

^[190] M. Dincá, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11172 - 11176.

bekannt, die sich nur in der Länge der Linker, nicht aber in ihrer anorganischen Baueinheit unterscheiden. Hierbei können verschiedene Linkergruppen betrachtet werden: In der Gruppe der MOFs, die auf linearen Dicarbonsäuren als Linker aufbauen, gibt es neben der Reihe der IRMOFs, die bereits in der Einleitung vorgestellt wurden (siehe Kapitel 1.4.1.1), noch weitere Reihen, die auf Zinkionen basieren. Chun *et al.* stellten beispielsweise den MOF $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})]$ vor, der im Gegensatz zu den oktaedrisch koordinierten Zn_4O -Einheiten der IRMOF-Reihe *Zn-Paddlewheel*-Einheiten mit dem Linker 1,4-bdc ausbildet, die an ihren offenen Metallzentren von den Stickstoffatomen der dabco-Moleküle koordiniert werden und ein Netz mit der α -Po-Topologie bilden. Zu diesem MOF konnte die Gruppe eine Reihe isoretikulärer Strukturen synthetisieren, indem entweder die Dicarbonsäure 1,4-bdc verlängert oder das dabco durch Bipyridineinheiten ausgetauscht wurde.^[192] Weitere zu dieser Struktur isoretikuläre MOFs konnten auch von der Gruppe um Hupp dargestellt werden.^[193] Eine weitere bemerkenswerte Arbeit im Bereich der Dicarbonsäuren gelang auch der Gruppe um Yaghi, die es schaffte, durch die Synthese isoretikulärer Strukturen, den Porendurchmesser von MOF-74^[129] von 11 Å auf 98 Å zu vergrößern.^[194] Auch im Bereich der aus Tricarbonsäuren aufgebauten MOFs sind bereits isoretikuläre Strukturen bekannt. Während beispielsweise bei den kupferbasierten Strukturen mit PCN-6' (Linker: tatb = 4,4',4''-s-Triazin-2,4,6-triyltribenzoesäure)^[195] und PCN-20 (Linker: ttca = Triphenylen-2,6,10-tricarbonsäure)^[196] zu CuBTC (vergleiche Kapitel 1.4.1) isoretikuläre Strukturen synthetisiert werden konnten, gibt es zu dem zinkbasierten MOF-177^[197], der über den Linker btb (= 4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoesäure) verknüpfte oktaedrisch koordinierte Zn_4O -Einheiten aufweist (Topologie: **qom**) die isoretikulären Strukturen MOF-180 (Linker: bte = 4,4',4''-(Benzol-1,3,5-triyltris(ethin-2,1-diyl))tribenzoesäure) und MOF-200 (Linker: bbc = 4,4',4''-(Benzol-1,3,5-triyltris(benzol-4,1-diyl))-

^[191] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506 - 6507.

^[192] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521 - 3529.

^[193] B.-Q. Ma, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912 - 4917.

^[194] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018 - 1023.

^[195] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896-3897.

^[196] 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.

^[197] 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.

isoretikulären MOFs NOTT-100 bis NOTT-102 (die später noch um sechs weitere Strukturen bis zu dem MOF NOTT-108 erweitert wurde) vorgestellt, deren Strukturen auf einem Netz mit der Topologie **fof** basieren.

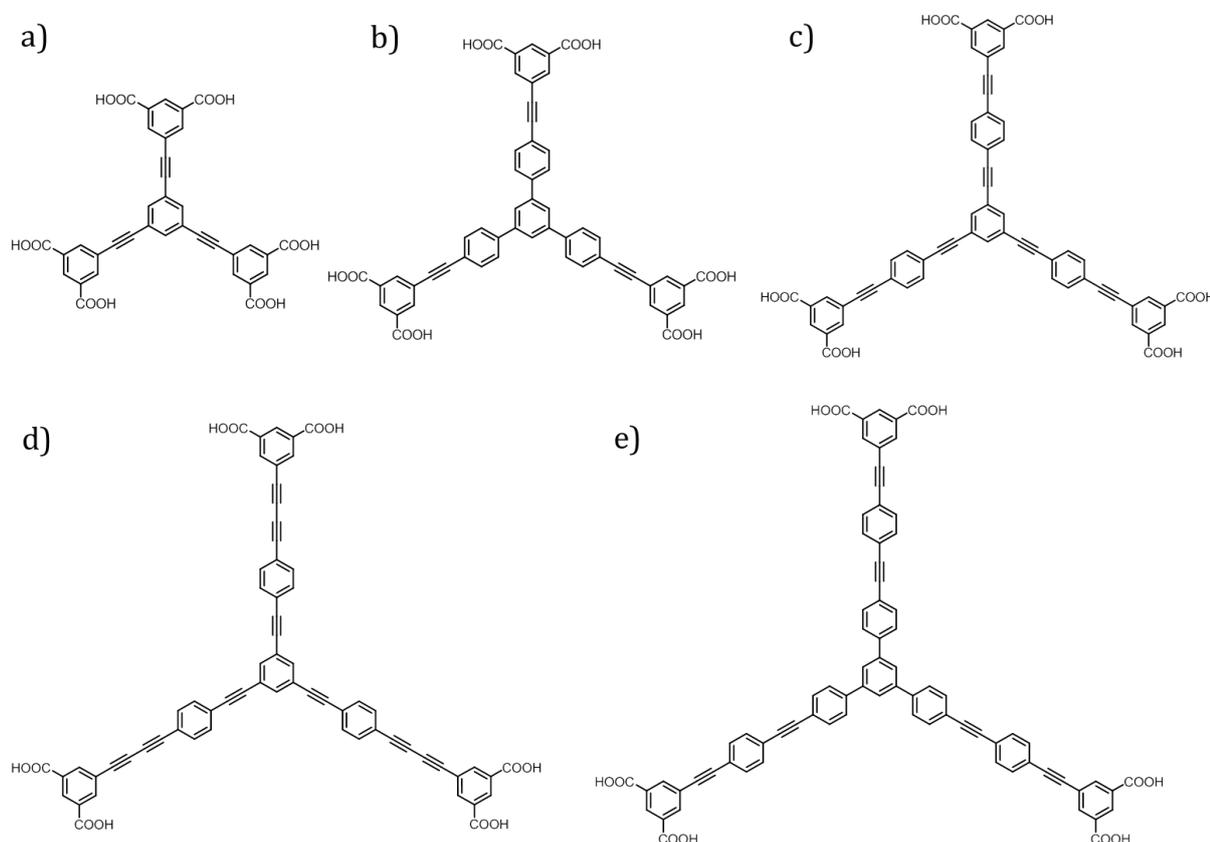


Abbildung 84: Linker einiger isoretikulärer kupferbasierter Strukturen mit **rht**-Topologie: a) btei (PCN-61), b) ptei (NOTT-116 bzw. PCN-68), c) ttei (NU-100 bzw. PCN-610), d) tcepbdb (NU-109) e) tcepepb (NU-110).

Insgesamt konnten im Bereich der Di-, Tri-, Tetra- und Hexacarbonsäuren also bereits isoretikuläre Strukturen von diversen MOFs durch Verlängerung des jeweiligen Linkers dargestellt werden. Obwohl die Linker von UHM-6 und UHM-7 auch zu der Gruppe der Tetracarbonsäuren gehören, unterscheiden sie sich doch von den Linkern der Reihe NOTT-100 bis NOTT-108, da es sich bei den Linkern von UHM-6 und UHM-7 nicht um lineare sondern gewinkelte Moleküle handelt. In dieser Gruppe von Linkern ist bislang noch keine Reihe an isoretikulären Strukturen bekannt.

Die Synthese der MOFs UHM-6 und UHM-7 zeigt allerdings, dass sich das isoretikuläre Konzept von Yaghi nicht problemlos auf die Linker-Gruppe der gewinkelten Tetracarbonsäuren anwenden lässt. Problematisch ist hierbei wahrscheinlich die bereits dargestellte Vielzahl von Konformationen, die von den

unterschiedlichen Linkern ausgebildet werden können, wobei das zentrale sp^3 -hybridisierte Siliciumatom vermutlich einen großen Einfluss haben wird, da es zu beiden ‚Armen‘ des Linkers eine freie Drehbarkeit um die Si-C-Bindung aufweist und somit die Flexibilität des Linkers gegenüber Linkern ohne sp^3 -hybridisiertem Zentrum stark erhöht. Demnach sind die gleiche Linkerform und Topozität offensichtlich nicht die einzigen Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um isoretikuläre Systeme darzustellen; eine gewisse Starrheit und Inflexibilität sind ebenfalls Voraussetzung. Sobald ein Linker verwendet wird, der eine hohe Flexibilität aufweist (wie die Linker von UHM-6 und UHM-7) – sei es durch Konformationswechsel oder Biegsamkeit nach Überschreitung einer bestimmten Grenzlänge – ist die Darstellung isoretikulärer Systeme erschwert und eine Strukturvorhersage nicht mehr so einfach möglich.

Da aber auch die bereits vorgestellten Linker der MOFs, von denen isoretikuläre Reihen synthetisiert werden konnten, eine gewisse Flexibilität aufweisen, sind auch hier zum Teil unerwartete Strukturen bekannt. So bildet beispielsweise der Linker btb, der im Prinzip als Erweiterung des Linkers btc betrachtet werden kann (vergleiche Abbildung 83 a und d), in Kombination mit dem Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv nicht die erwartete zu CuBTC isoretikuläre Struktur. Stattdessen ergibt sich aufgrund verdrehter ‚Arme‘ (37° aus der Ebene des zentralen Bezolrings herausgedreht) eine neue Struktur, MOF-14, mit der Topologie des Typs Pt_3O_4 (**pto**)^[201]

4.4 Vergleich der Gas-Speichereigenschaften von UHM-3, UHM-6, UHM-7 und UHM-12

Tabelle 12 zeigt eine Zusammenstellung der experimentell ermittelten Aufnahmekapazitäten der MOFs UHM-3, UHM-6, UHM-7 und UHM-12 von Wasserstoff (bei 77 K), Methan (bei 298 K) und Kohlenstoffdioxid (bei 298 K), jeweils bei 1 bar. Die theoretisch ermittelten maximalen Wasserstoff (77 K)- und Methan (298 K)-Speicherkapazitäten von UHM-3, UHM-6 und UHM-7 sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

^[201] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021 – 1023.

Tabelle 12: Zusammenstellung der experimentellen Wasserstoff (77 K)-, Methan (298 K)- und Kohlenstoffdioxid (298 K)-Speicherkapazitäten bei 1 bar sowie der entsprechenden isosteren Adsorptionseenthalpien (bei niedrigen Beladungsgraden) von UHM-3^[131], UHM-6, UHM-7 und UHM-12.

| MOF | H ₂ / Gew.% / mmol g ⁻¹ | $\Delta H_{\text{ads}} \text{H}_2$ / kJ mol ⁻¹ | CH ₄ / cm ³ cm ⁻³ / mmol g ⁻¹ | $\Delta H_{\text{ads}} \text{CH}_4$ / kJ mol ⁻¹ | CO ₂ / mmol g ⁻¹ | $\Delta H_{\text{ads}} \text{CO}_2$ / kJ mol ⁻¹ |
|---|---|--|---|---|---|---|
| UHM-3 (2430 m ² g ⁻¹ , 0.93 cm ³ g ⁻¹) | 2.6 / -(b) | -7.9 | -(b) | -(b) | -(b) | -(b) |
| UHM-6 (1164 m ² g ⁻¹ , 0.46 cm ³ g ⁻¹) | 1.8 / 8.9 | -8.2 | 9.7 / 0.44 | -22.3 | 2.1 | -29.2 |
| UHM-7 (1290 m ² g ⁻¹ , 0.47 cm ³ g ⁻¹) | 1.5 / 7.4 | -7.2 | 10.0 / 0.45 | -15.8 | 2.1 | -27.4 |
| UHM-12 (1683 m ² g ⁻¹ , 0.68 cm ³ g ⁻¹) | 1.6 / 7.9 | -(a) | - / 0.28 | -14.9 | 1.0 | -20.4 |

(a) aufgrund technischer Probleme nicht bestimmt, (b) nicht bekannt.

Tabelle 13: Zusammenstellung der theoretisch ermittelten maximalen Wasserstoff (77 K)- und Methan (298 K)-Speicherkapazitäten von UHM-3, UHM-6 und UHM-7.

| MOF | H ₂ / Gew.% | CH ₄ / cm ³ cm ⁻³ | CH ₄ / mmol g ⁻¹ |
|---|------------------------|--|--|
| UHM-3 (2430 m ² g ⁻¹ , 0.93 cm ³ g ⁻¹) | 4.8 (30 bar) | -(a) | -(a) |
| UHM-6 (1164 m ² g ⁻¹ , 0.46 cm ³ g ⁻¹) | 3.2 (25 bar) | 152 (70 bar) | 6.9 (70 bar) |
| UHM-7 (1290 m ² g ⁻¹ , 0.47 cm ³ g ⁻¹) | 3.2 (58 bar) | 192 (68 bar) | 8.7 (68 bar) |

(a) nicht bekannt.

Wasserstoff

Die H₂-Speicherkapazitäten der MOFs UHM-6, UHM-7 und UHM-12 liegen im Bereich zwischen 1.5 und 1.8 Gew.-%; sie unterscheiden sich somit nur in geringem Maße. Auffällig ist, dass UHM-6 mit der geringsten spez. Oberfläche die größte

Aufnahmekapazität aufweist und UHM-7 und UHM-12 trotz (deutlich) höherer spez. Oberflächen etwas weniger Wasserstoff aufnehmen. Allerdings korreliert die Wasserstoffaufnahme mit der H₂-Adsorptionseenthalpie, die im Falle von UHM-6 mit -8.2 kJ mol⁻¹ etwa 1 kJ mol⁻¹ höher ist als bei den anderen beiden MOFs. Hier wird also der literaturbekannte Trend bestätigt, dass die Wasserstoffaufnahme im Niederdruckbereich nicht mit steigender spez. Oberfläche eines MOFs, sondern mit steigender Adsorptionseenthalpie zunimmt. Eine deutlich höhere Wasserstoffaufnahme (2.6 Gew.-%) als UHM-6, UHM-7 und UHM-12 zeigt allerdings UHM-3, obwohl dessen isostere H₂-Adsorptionseenthalpie mit -7.9 kJ mol⁻¹ nur leicht über der von UHM-7 und UHM-12 bzw. sogar leicht unter der von UHM-6 liegt. In diesem Fall wird sich wahrscheinlich die Porengeometrie von UHM-3 positiv auf die Wasserstoffaufnahme auswirken. In der Struktur von UHM-3 sind im Gegensatz zu UHM-6 und UHM-7 viele verschiedene relativ kleine Porentypen mit Größen im Bereich zwischen 8 und 13 Å vorhanden, die sich aufgrund überlappender Adsorptionspotentiale positiv auf die Wasserstoffspeicherung bei 1 bar auswirken.^[115] Die etwas größeren Poren von UHM-6 und UHM-7 sind dagegen für die Niederdruck-H₂-Speicherung eher ungeeignet.

Im Hochdruckbereich ist der Trend zu erkennen, dass die maximale Aufnahmekapazität in erster Linie vom Porenvolumen abhängt. Die MOFs UHM-6 und UHM-7 haben in etwa die gleichen Porenvolumina und mit jeweils 3.2 Gew.-% (bei 25 bzw. 58 bar) auch die gleichen maximalen Aufnahmekapazitäten. UHM-3 weist gegenüber den anderen beiden MOFs ein höheres Porenvolumen auf und erreicht dementsprechend auch einen etwas höheren Maximalwert (4.8 Gew.-% bei 30 bar). Aufgrund der fehlenden Struktur bei UHM-12 konnte hier keine Hochdruckisotherme simuliert werden; es ist aber zu erwarten, dass aufgrund des höheren Mikroporenvolumens auch die maximale Aufnahmekapazität etwas höher liegt als bei UHM-6 und -7.

Methan

Die Methanaufnahmekapazitäten bei 1 bar nehmen von UHM-6 und UHM-7 zu UHM-12 ab, wobei UHM-6 und UHM-7 mit 0.44 bzw. 0.45 mmol g⁻¹ 1.5 mal so viel Methan aufnehmen wie UHM-12 (0.28 mmol g⁻¹). Während die isostere CH₄-Adsorptionseenthalpie von UHM-7 etwa 1 kJ mol⁻¹ größer ist als die von UHM-12

(-15.8 bzw. -14.9 kJ mol⁻¹), was aufgrund der leicht höheren Aufnahmekapazität auch den theoretischen Erwartungen entspricht, liegt die von UHM-6 mit -22.3 kJ mol⁻¹ signifikant höher, weshalb eigentlich auch eine deutlich höhere CH₄-Aufnahmekapazität als bei UHM-7 zu erwarten wäre. Die hohe CH₄-Adsorptionenthalpie resultiert wahrscheinlich aus der Interpenetration, durch die eventuell Bereiche in der Struktur gebildet werden, in denen aufgrund der Überlappung der Adsorptionspotentiale die Wechselwirkung mit Methanmolekülen besonders hoch sind. Zudem wird durch die Interpenetration insgesamt eine hohe Dichte an offenen Metallzentren generiert. Allerdings kann die vorliegende Interpenetration ebenfalls ein Grund für die (verglichen mit der hohen CH₄-Adsorptionenthalpie) verhältnismäßig niedrige Aufnahmekapazität sein. Die beiden sich durchdringenden Netze haben eventuell zur Folge, dass bestimmte Bereiche so dicht gepackt sind, dass sie für große Moleküle wie Methan nicht zugänglich sind.

Im Falle von UHM-12 kann, obwohl die Struktur unbekannt ist, aufgrund der niedrigen Aufnahmekapazität eine für Methan-Adsorption relativ ungünstige Porengeometrie vermutet werden. Wie schon das etwas höhere Porenvolumen andeutet, liegen wahrscheinlich eher größere Poren vor, die nicht viele günstige Adsorptionsplätze für Methanmoleküle und wahrscheinlich auch eine geringe Dichte an offenen Metallzentren aufweisen. Allerdings wurde auch gezeigt, dass die Struktur von UHM-12 gegenüber Physisorptionsmessungen relativ instabil ist, was wahrscheinlich ebenfalls eine geringe Speicherkapazität bedingt.

Im Hochdruckbereich liegt die theoretische Aufnahmekapazität von UHM-7 etwas höher als die von UHM-6, obwohl die Mikroporenvolumina in etwa gleich sind (152 bzw. 192 cm³ cm⁻³ bei 0.46 bzw. 0.47 cm³ g⁻¹). Mögliche Gründe für die hohe simulierte Aufnahmekapazität von UHM-7 sind im strukturellen Aufbau zu finden (vergleiche Kapitel 4.2.3). Die Struktur weist viele eng beieinander liegende Zwischenlinkerplätze auf, die bei der Verknüpfung der kuboktaedrischen Poren (Pore I) entlang der Raumdiagonalen entstehen. Diese bevorzugten Adsorptionsplätze sind eventuell mit den ‚Taschen‘, wie sie in PCN-14 vorkommen (siehe Kapitel 1.4.2.1.3), zu vergleichen, die aufgrund einer geeigneten Größe (Überlappung der Adsorptionspotentiale) hohe Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und den Methanmolekülen verursachen. Bei UHM-6 wurden keine bevorzugten Adsorptionsplätze berechnet; aufgrund der vorliegenden

Interpenetration sind in dieser Struktur aber wahrscheinlich einige Bereiche (wie schon im Niederdruckbereich) für Methanmoleküle nicht zugänglich, weshalb die Aufnahmekapazität etwas geringer ist.

Kohlenstoffdioxid

Bei der CO₂-Speicherkapazität ist die Korrelation zwischen isostere Adsorptionsenthalpie und Aufnahmekapazität im Niederdruckbereich wieder deutlicher zu erkennen. UHM-6 und UHM-7 haben mit -29.2 und -27.4 kJ mol⁻¹ eine etwas höhere isostere CO₂-Adsorptionsenthalpie als UHM-12 (-20.4 kJ mol⁻¹) und entsprechend der theoretischen Vorhersage mit 2.1 mmol g⁻¹ auch eine größere Speicherkapazität (zum Vergleich UHM-12: 1.0 mmol g⁻¹). Es kann vermutet werden (wie auch schon bei CH₄), dass die Struktur von UHM-12 für die Adsorption von CO₂ ungünstige Porengrößen aufweist, weshalb nur schwache Wechselwirkungen vorliegen und somit die für die Adsorption von CO₂ eher niedrige isostere Adsorptionsenthalpie von -20.4 kJ mol⁻¹ erklärt werden kann. Aber auch hier hat die Instabilität der Struktur wahrscheinlich einen Einfluss auf die Speicherkapazität.

Der direkte Vergleich der Aufnahmekapazitäten von Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid in einem MOF zeigt, dass die Adsorption von CO₂ und CH₄ gegenüber H₂ (1.8 Gew.-% bei UHM-6 entspricht beispielsweise 8.9 mmol g⁻¹) deutlich geringer ist. Allerdings bezieht sich der Wert von H₂ auf eine Adsorption bei einer Temperatur von 77 K, während die Adsorptionswerte von CO₂ und CH₄ bei Raumtemperatur gemessen wurden. Eine Wasserstoff-Adsorption bei Raumtemperatur wäre aufgrund schwächerer Wechselwirkungen mit dem Gerüst deutlich geringer als die Adsorption von CO₂ und/oder CH₄. Diese Begünstigung hinsichtlich der C1-Moleküle kommt vermutlich aufgrund einer höheren Polarisierbarkeit dieser Moleküle zustande, die gegenüber einem schwach polarisierbaren Molekül wie Wasserstoff (Polarisierbarkeit von H₂: $8.04 \times 10^{25} \text{ cm}^3$)^[123] verstärkte Wechselwirkungen mit dem Gerüst zeigen. Der Vergleich der Adsorptionseigenschaften des MOFs bezüglich der Moleküle CH₄ und CO₂ untereinander lässt erkennen, dass die Wechselwirkungen eines CO₂-Moleküls mit dem Gerüst noch etwas stärker sind als die Wechselwirkungen des Gerüsts mit einem CH₄-Molekül, was wahrscheinlich durch eine etwas höhere Polarisierbarkeit von CO₂ (Polarisierbarkeit von CO₂: $29.11 \times 10^{25} \text{ cm}^3$)^[123] gegenüber CH₄

(Polarisierbarkeit von CH₄: 25.93 x 10²⁵ cm³)^[123] hervorgerufen wird. Des Weiteren besitzt CO₂ zwei nach außen zeigende Sauerstoffatome, die zusätzlich über ihre nichtbindenden Elektronenpaare mit dem Gerüst wechselwirken können. Diese Tendenz der unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Moleküle mit dem MOF wird insbesondere auch durch die berechneten isothermen Adsorptionseenthalpien bestätigt, die in allen MOFs von CO₂ über CH₄ zu H₂ stark absinken.

4.5 UHM-8 und UHM-9

Im folgenden Kapitel wird nun die Verlängerung des Linkers bpdc um eine Phenylgruppe sowie zwei Ethynyl-Einheiten zur Darstellung des neuen Linkers (**3**) beschrieben. Anschließend wird dessen Umsetzung zu den beiden MOFs UHM-8 und UHM-9, die sich in Abhängigkeit des gewählten Syntheselösungsmittels aus dem Linker (**3**) und Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat bilden, erläutert. Neben der standardmäßigen Charakterisierung beider MOFs mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Thermogravimetrie wird bei beiden MOFs noch auf die Fluoreszenzeigenschaften eingegangen, wobei bei UHM-9 zusätzlich die Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften durch Einlagerung eines Farbstoffs in die Struktur diskutiert wird. Des Weiteren wird in diesem Kapitel die postsynthetische Modifizierung der Dreifachbindungen in der Struktur von UHM-8 vorgestellt.

4.5.1 Synthese des Linkers 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure) (**3**)

Abbildung 85 zeigt die während dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute zur Darstellung des Linkers (**3**), basierend auf der Syntheseroute von Wuest *et al.*^[202] Die Synthese ist geteilt in vier Stufen und beginnt mit der Umsetzung von Dimethyl-5-aminoisophthalat zu Dimethyl 5-iodisophthalat (**3a**) mit Hilfe einer Sandmeyerreaktion. Im nächsten Schritt wird dann Trimethylsilylacetylen in Triethylamin mit Kupferiodid, Triphenylphosphan und Dichloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II) als Katalysator an (**3a**) gekuppelt und anschließend durch basische Hydrolyse in einem Methanol/THF-Gemisch mit wässriger Natronlauge die TMS-Schutzgruppe entfernt, um zu dem Zwischenprodukt Dimethyl 5-ethinylisophthalat (**3b**) zu gelangen. Dieses wird erneut unter Sonogashira-Bedingungen (NEt₃, CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃) an 1,4-Dibrombenzol gekuppelt und führt somit zu dem Zwischenprodukt 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(dimethyl benzol-1,3-dicarboxylat) (**3c**), welches durch basische Hydrolyse in wässriger Natronlauge in das Endprodukt (**3**) überführt werden kann.

^[202] H. Zhou, H. Dang, J.-H. Yi, A. Nanci, A. Rochefort, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13774-13775.

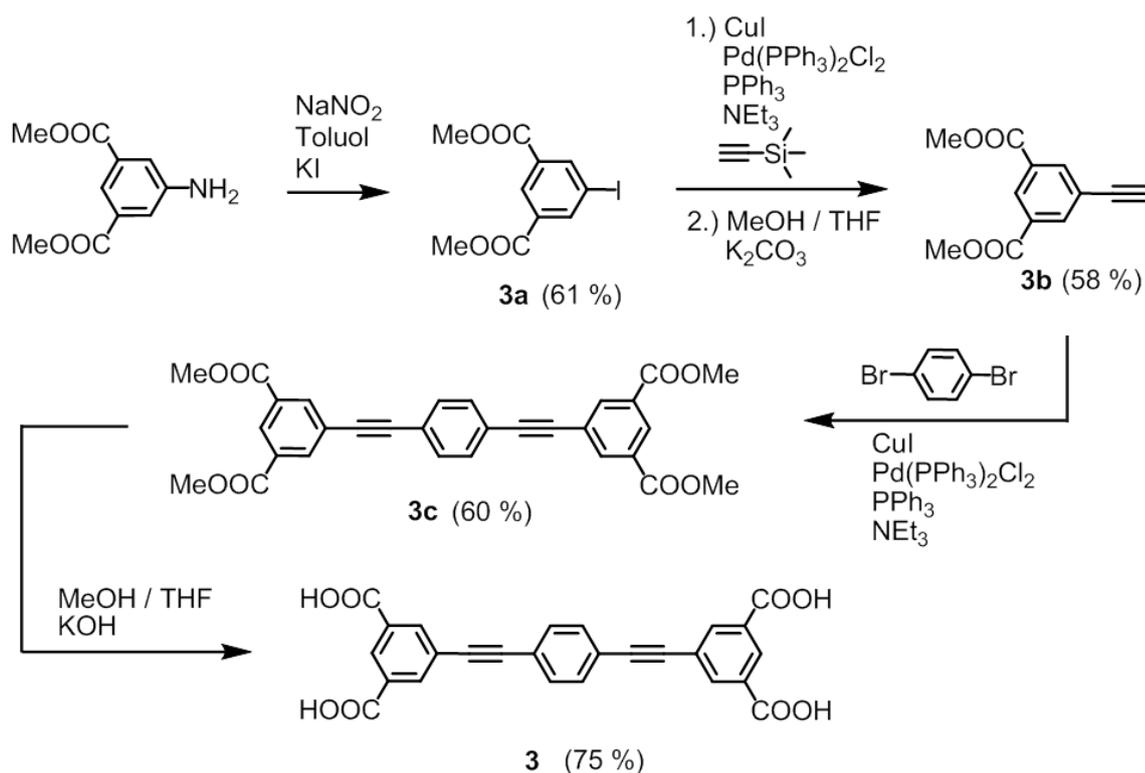


Abbildung 85: Syntheseroute zu dem Linker 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure) (**3**).

Die Syntheseroute konnte insgesamt mit moderaten Ausbeuten durchgeführt werden. Die erste Stufe, die Sandmeyerreaktion zur Darstellung von (**3a**) erfolgte mit 61 %-iger Ausbeute, wobei der größte Ausbeuteverlust durch das zweimalige Umkristallisieren in Methanol entstand. Die Kupplung der Dreifachbindung an (**3a**) konnte unter den Sonogashira-Bedingungen mit 58 %-iger Ausbeute erfolgreich durchgeführt werden. Ein Teil des Produkts ging bei der Abspaltung der TMS-Schutzgruppe verloren. Die anschließende Sonogashira-Kupplung mit 1,4-Dibrombenzol verlief ebenfalls erfolgreich; das Kupplungsprodukt (**3c**) konnte mit 60 %-iger Ausbeute isoliert werden. Der letzte Schritt, die basische Hydrolyse von (**3c**) zu dem Endprodukt (**3**) erfolgte mit einer Ausbeute von 75 %.

Das Vorliegen der jeweiligen Produkte wurde mit Hilfe der NMR- und IR-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie belegt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 5.1.3 zu finden.

4.5.2 Synthese und Charakterisierung von UHM-8

Die Synthese von UHM-8 erfolgte in einem Rundkolben, indem der Linker und das Salz Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat – beides gelöst in dem Lösungsmittel DMA – zusammen für 24 Stunden bei 100 °C mit Hilfe eines Ölbad unter Rückfluss erhitzt wurden. Der dabei entstandene blau-grüne Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

4.5.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie und Strukturmodellierung

Da die entstandenen MOF-Kristalle zu klein für die Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse waren, wurde erneut auf eine Strukturlösung mit Hilfe des ‚Homologie-Modellings‘ zurückgegriffen. Hierfür wurde als Grundlage die Struktur von MOF-505^[42] gewählt, die ebenfalls eine lineare Tetracarbonsäure als Linker und Kupfer(II)-Ionen als Konnektor aufweist. Wie bereits in Kapitel 4.1.2.1 für die Struktur von UHM-6 beschrieben, wurde in der Struktur von MOF-505 der Linker entfernt und durch den neuen Linker (**3**) ersetzt. Nach anschließender Energieoptimierung wurde eine neue MOF-Struktur erhalten, dessen zugehöriges Röntgenpulverdiffraktogramm simuliert werden konnte. In Abbildung 86 ist neben diesem simulierten P-XRD (schwarz) das experimentelle Diffraktogramm von UHM-8 gezeigt (blau), das deutlich zeigt, dass es sich bei UHM-8 um eine kristalline Substanz mit definierten Reflexen im Winkelbereich von $2\theta = 4.8$ bis 19° handelt. Der Vergleich der beiden P-XRDs zeigt (bis auf einen zusätzlichen Reflex im *as synthesised*-Material bei $2\theta = 10.9^\circ$) eine gute Übereinstimmung der Reflexlagen, wohingegen kleine Abweichungen bezüglich der Intensität zu sehen sind. Abweichungen sind wahrscheinlich in erster Linie darauf zurückzuführen, dass es sich bei dem *as synthesised*-Material von UHM-8 weder um eine vollständig aktivierte Substanz noch um eine perfekte Kristallstruktur handelt, wie es aber in der simulierten Struktur vorausgesetzt wird. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich im Falle von UHM-8 um eine zu MOF-505 isoretikuläre Struktur handelt.

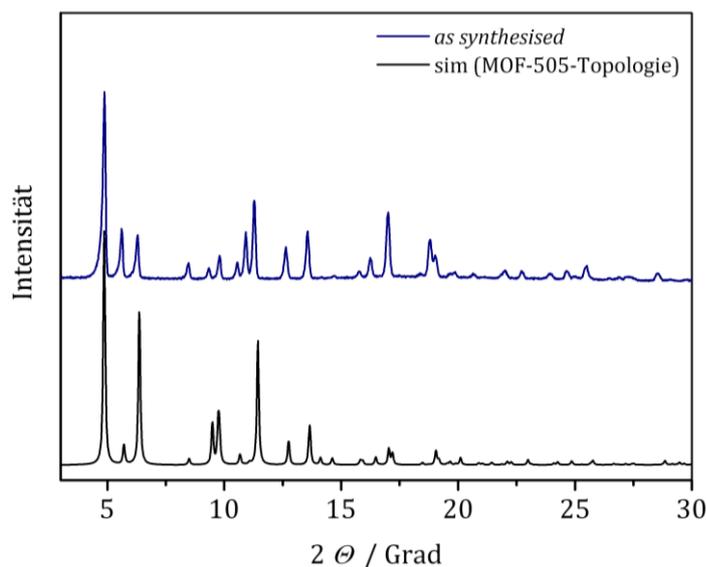


Abbildung 86: Vergleich des simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-8 (schwarz) mit dem experimentellen Diffraktogramm des *as synthesised*-Materials (blau).

4.5.2.2 Strukturbeschreibung

UHM-8 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ und besteht aus quadratisch-planaren Kupfer-*Paddlewheel*-SBUs, die über den Linker (**3**) verbrückt werden. Beschreiben lässt sich die Struktur als Kombination zweier Porentypen: Die erste Pore, zu sehen in Abbildung 88, ist zusammengesetzt aus sechs Kupfer-*Paddlewheel*-Motiven und sechs Linkern, wodurch sich eine Größe von etwa $11 \times 13 \text{ \AA}$ ergibt. Die zweite Pore dagegen ist mit einer Größe von $11 \times 31 \text{ \AA}$ deutlich länglicher und wird durch 12 Kupfer-*Paddlewheel*-Motive und sechs Linker begrenzt (Abbildung 89). Die Verknüpfung dieser beiden Poren wird über gemeinsame dreieckige Fenster erreicht, indem sich die Poren entlang der *c*-Achse jeweils drei *Paddlewheel*-Motive teilen, wodurch eine hexagonale Kanalstruktur entlang $[001]$ entsteht. Die Verknüpfung der beiden Poren entlang der *a*- und *b*-Achse erfolgt ebenfalls über dreieckige Fenster, die in diesem Fall allerdings aus drei *Paddlewheel*-Motiven und zwei Linkern bestehen. Durch den Aufbau der Struktur mit diesen Poren ergeben sich für die Elementarzelle Gitterparameter von $a = b = 18.62 \text{ \AA}$, $c = 54.44 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 120.0^\circ$ und ein Zellvolumen von $V = 16342 \text{ \AA}^3$; die Elementarzelle ist in Abbildung 87 gezeigt. Die genaue Position der Poren innerhalb der Elementarzelle ist an Abbildung 87 durch lilafarbene (Pore I) sowie orangefarbene (Pore II) Position) Kugeln visualisiert. Pore I liegt auf der Position $(00\frac{1}{2})$ und erzeugt symmetrieäquivalente Poren auf den

Positionen $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{6})$ sowie $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{5}{6})$; Pore II liegt auf der Position (000) und erzeugt symmetrieäquivalente Poren auf den Positionen $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3})$ sowie $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3})$.

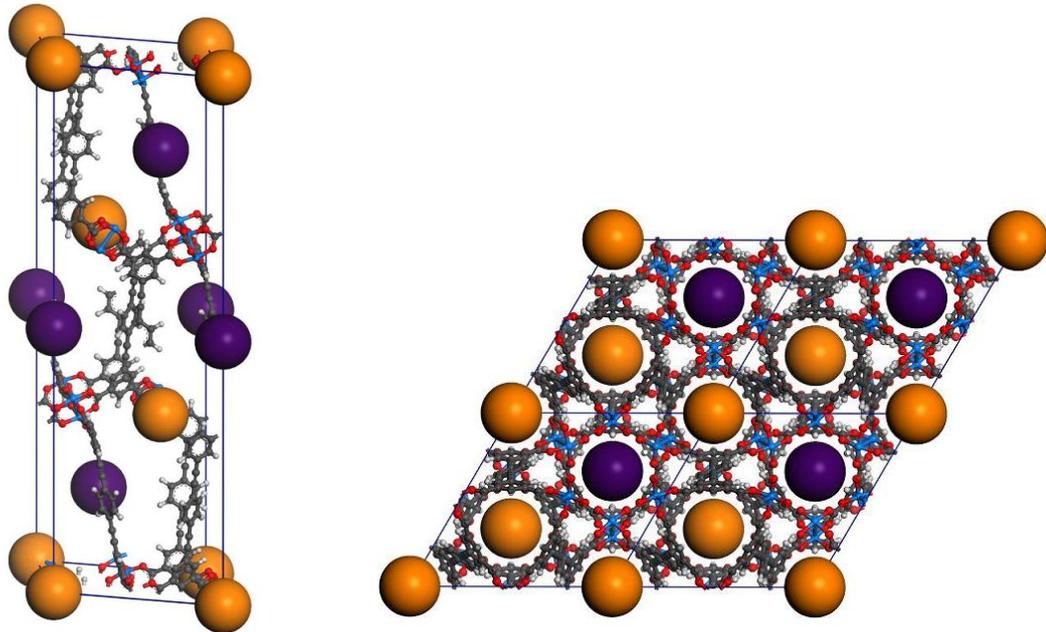


Abbildung 87: Eine Elementarzelle von UHM-8 mit Blick etwa entlang der a -Achse (links) sowie vier Elementarzellen mit Blick entlang der c -Achse (rechts); lilafarbene Kugeln repräsentieren den Porentyp I, orangefarbene Kugeln repräsentieren den Porentyp II; blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, dunkelgrau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

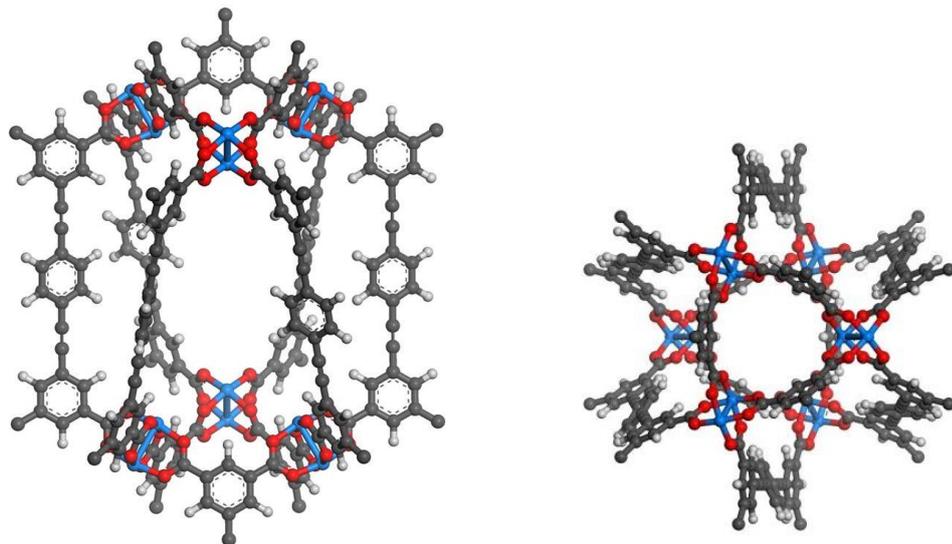


Abbildung 88: Isolierte Darstellung des Porentyp I: Blick etwa entlang der a -Achse (links) sowie entlang der c -Achse (rechts); blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

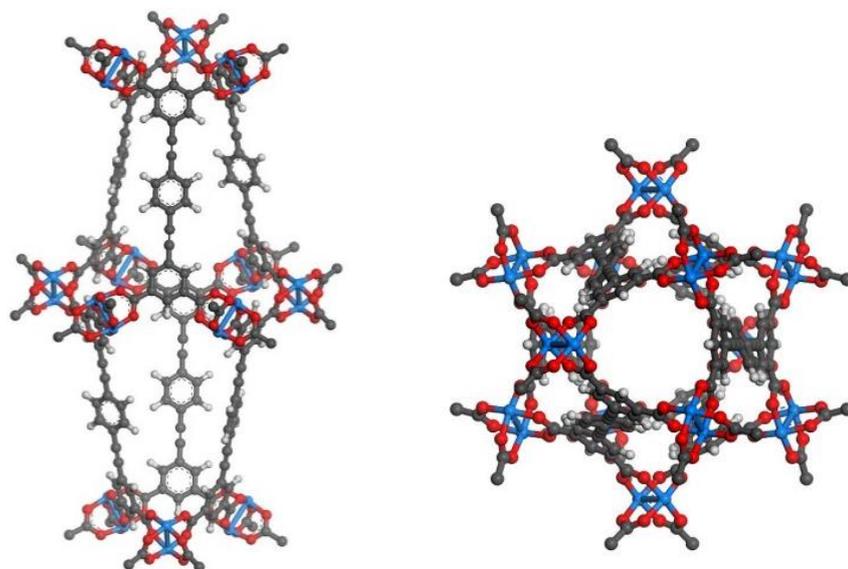


Abbildung 89: Isolierte Darstellung des Porentyp II: Blick etwa entlang der *a*-Achse (links) sowie entlang der *c*-Achse (rechts); blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

Im Zuge der Anfertigung dieser Doktorarbeit ist die Struktur, die UHM-8 beschreibt, parallel von einer weiteren Forschungsgruppe (Zheng *et al.*) synthetisiert worden. Diese Struktur wurde im März 2013 als NJU-Bai12 (NJU = *Nanjing University*) publiziert.^[203]

4.5.2.3 Topologie-Analyse

Die Topologie-Analyse von UHM-8 mit Hilfe des Programms *TOPOS 4.0* zeigt, dass es sich bei dem Netz von UHM-8 um ein 3-nodales (3,3,4)-verknüpftes Netz mit der Topologie **fof** handelt (Abbildung 90). Hierbei wurde der Linker als zweifach dreibindiger Knotenpunkt und das Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv als vierbindiger Knoten betrachtet.

Das Netz von UHM-8 ist bereits durch diverse Strukturen, die ebenfalls aus linearen Tetracarbonsäuren und Kupferionen aufgebaut sind (wie beispielsweise MOF-505^[42] oder NOTT-102^[54]) literaturbekannt. Allerdings wurde das Netz dieser Strukturen aufgrund der Betrachtung des Linkers als vierbindiger Knoten als **nbo** bestimmt. Da

^[203] B. Zheng, R. Yun, J. Bai, Z. Lu, L. Du, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2823-2829.

dabei aber ein Netz generiert wurde, dessen Symmetrie höher ist als die des MOFs, wurde die Struktur nicht korrekt beschrieben.

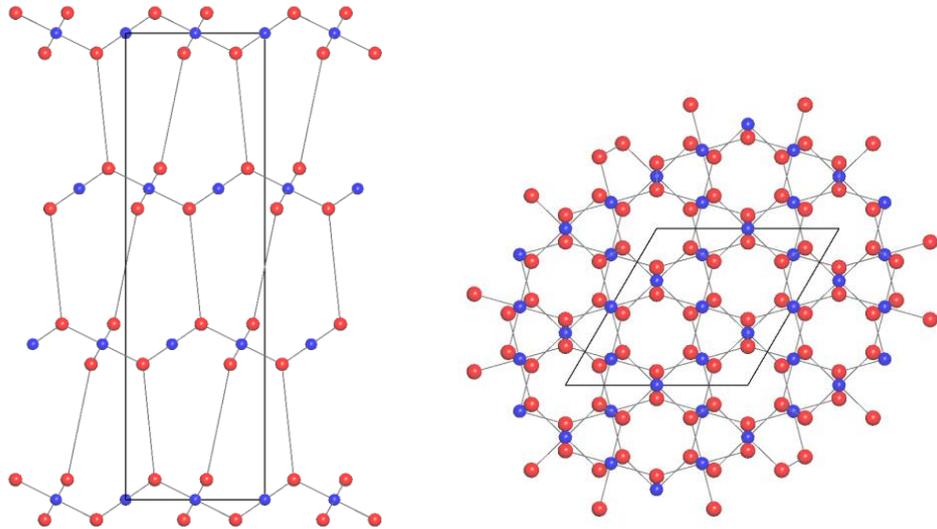


Abbildung 90: Topologische Darstellung des Netzes von UHM-8 mit Blick entlang der a -Achse (links) sowie der c -Achse (rechts); zwei benachbarte rote Punkte repräsentieren einen Linker, ein blauer Punkt repräsentiert ein Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv. In schwarz ist die Elementarzelle dargestellt.

Das *Tiling* von UHM-8 in der **fof**-Topologie ist in Abbildung 91 gezeigt.

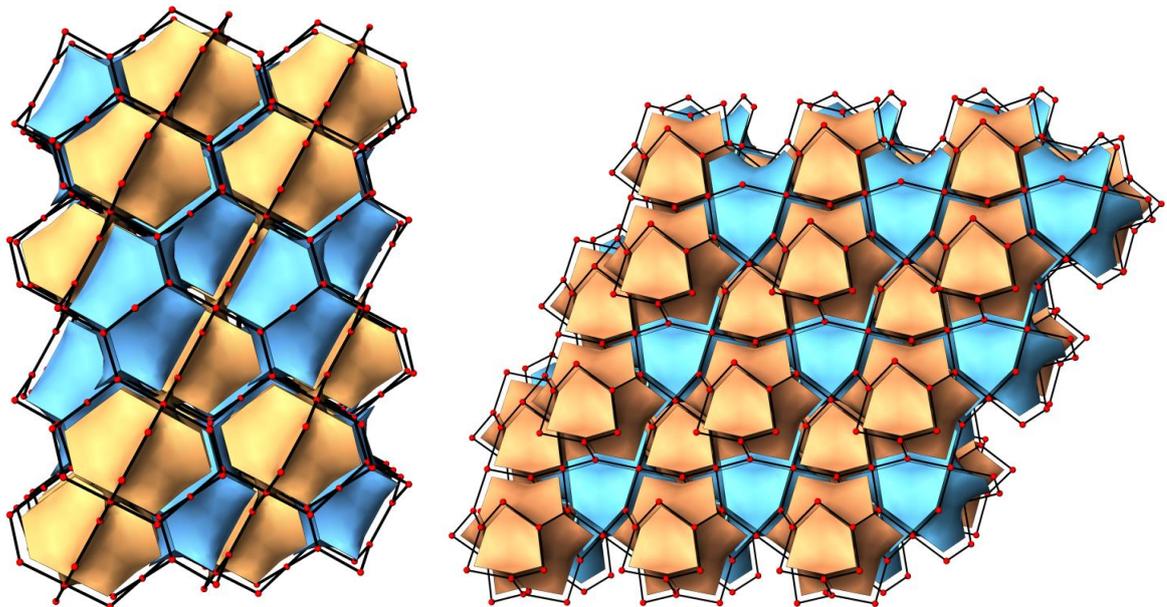


Abbildung 91: Darstellung der Topologie von UHM-8 in Form des *Tilings* mit Blick entlang der a -Achse (links) und der c -Achse (rechts). Es ist jeweils mehr als eine Elementarzelle gezeigt. Unterschiedliche Farben kennzeichnen verschiedene Käfige in der Struktur. Rote Punkte: Knotenpunkte der **fof**-Topologie.

Aufgrund einer Symmetriemaximierung, die im Zuge der Darstellung des *Tilings* erfolgt, kommt es im Vergleich zu der topologischen Darstellung aus Abbildung 90 zu einer Stauchung der Elementarzelle entlang der *c*-Achse. Die orangefarbenen Käfige repräsentieren den Porentyp I; die blauen Käfige repräsentieren die Poren des Typs II der Struktur. Die Topologie von UHM-8 lässt sich also durch die Flächenverknüpfung zweier unterschiedlicher Polyedertypen beschreiben.

4.5.2.4 Thermogravimetrische Analyse

Die thermische Stabilität von UHM-8 wurde mittels TG/DTA/MS-Analyse ermittelt. Das Ergebnis unter Beobachtung der Massen von Wasser und CO₂ als Hauptzersetzungsprodukte des Linkers ($m/z = 18, 44$) sowie DMA ($m/z = 87$) ist in Abbildung 92 (links) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Substanz in Luft bis zu einer Temperatur von etwa 275 °C stabil ist und sich dann in einer exothermen Reaktion zersetzt. Diese Zersetzung findet unter anderem unter Abgabe von Wasser ($m/z = 18$) und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$) statt. Der Gewichtsverlust vor der Zersetzung des Gerüsts ist auf die Freisetzung von adsorbiertem Wasser zurückzuführen, welches bei einer Temperatur zwischen 40 °C und 180 °C abgegeben wird. Die Freisetzung des Lösungsmittels DMA erfolgt erstaunlicherweise erst ab einer Temperatur von 280 °C, also nach dem Zersetzungsbeginn des Gerüsts und des Linkers und nicht wie es beispielsweise bei UHM-6 und UHM-12 der Fall war schon vor der Zersetzung der Struktur. Dies zeigt zum einen, dass die rein thermische Aktivierung wahrscheinlich nicht möglich ist, und lässt zum anderen vermuten, dass im Gegensatz zu den bisherigen MOFs die DMA-Moleküle fester in die Struktur mit eingebaut/koordiniert sind und einen stabilisierenden Effekt ausüben. Somit wird die Entfernung der Moleküle ohne Zusammenbruch der Struktur wahrscheinlich nicht möglich sein. Die Ergebnisse der Thermoanalyse sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Nach der Thermoanalyse verblieb ein Rest von 13.7 Masse-%, der mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und als Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit bestimmt wurde (siehe Anhang).

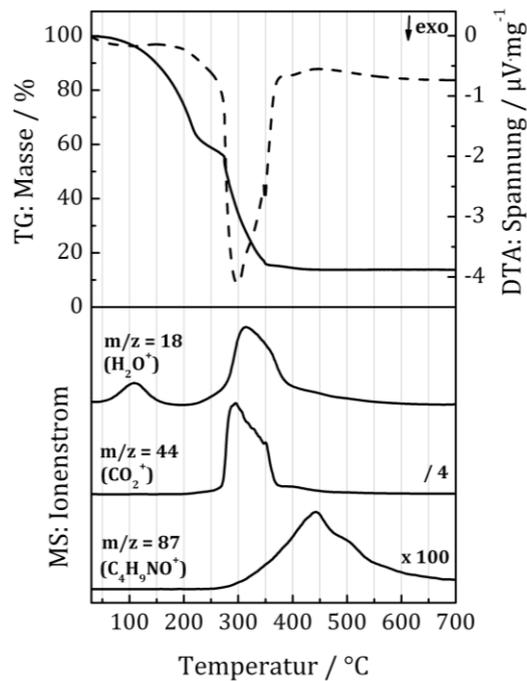


Abbildung 92: TG/DTA/MS-Analyse des *as synthesised*-Materials von UHM-8. Die massenspektrometrische Komponente zeichnete die Massen von Wasser ($m/z = 18$), Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$) und DMA ($m/z = 87$) auf.

Tabelle 14: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung des *as synthesised*-Materials von UHM-8.

| Stufe | T-T' / °C | Masseverlust / % | Zuordnung |
|-------|-----------|------------------|------------------------------|
| 1 | 25 – 205 | 27.9 | ads. Wasser |
| 2 | 205 – 275 | 19.6 | Zersetzung / Wasser |
| 3 | 275 – 351 | 36.7 | Zersetzung / Wasser / DMA |
| 4 | 351 – 600 | 2.1 | Zersetzung / Wasser / DMA |

4.5.2.5 Versuche zur Aktivierung

Um das DMA aus der Substanz zu entfernen, wurden verschiedene Aktivierungsprozeduren getestet, die, zusammen mit den entsprechenden Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktometrie sowie der Stickstoff-Physisorption in Tabelle 15 zusammengefasst sind.

Tabelle 15: Übersicht über die erprobten Aktivierungsmethoden zur Aktivierung von UHM-8.

| Aktivierungsart | Dauer der Aktivierung | Kristallinität | Oberfläche / m ² g ⁻¹ |
|--|-----------------------|----------------|---|
| thermisch (100 °C – 170 °C) | 20 Stunden | nahezu amorph | bis zu 710 |
| Lösungsmittelaustausch mit Aceton | 1 – 8 Tage | nahezu amorph | bis zu 1060 |
| Lösungsmittelaustausch mit Methanol u. DCM | 5 – 8 Tage | nahezu amorph | bis zu 430 |
| Lösungsmittelaustausch mit Ethanol | 1 Tag* | nahezu amorph | 0 |
| Lösungsmittelaustausch mit überkritischem CO ₂ | 1 Stunde – 2 Tage | nahezu amorph | bis zu 1170 |

* Hierbei handelte es sich um eine Soxhlet-Extraktion.

Zum einen wurde die konventionelle Methode der (a) rein thermischen Aktivierung bei verschiedenen Temperaturen sowie (b) der Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch gefolgt von thermischer Aktivierung bei 100 °C bis 120 °C ausprobiert. Zum anderen wurde die Aktivierung mittels überkritischen Kohlenstoffdioxids (c) erprobt. Hierbei erfolgte vor Beginn zunächst ein Lösungsmittelaustausch mit Amylacetat, da dieses Lösungsmittel eine gute Mischbarkeit mit flüssigem CO₂ aufweist, weshalb es im Aktivierungsprozess besser durch CO₂ ausgetauscht werden kann als das Syntheselösungsmittel DMA. Nach dem Lösungsmittelaustausch mit Amylacetat wurde die Substanz über einen bestimmten Zeitraum mehrfach in kurzen Etappen (5 bis 30 Minuten) mit flüssigem CO₂ durchspült, um ein Austausch des Amylacetats mit CO₂ herbeizuführen, das anschließend über Druck- und Temperaturveränderung aus dem Gerüst entfernt werden kann. Nach der überkritischen Aktivierung wurden die Proben unter Argon-Schutzgasatmosphäre aufbewahrt und vor der Physisorptionsmessung noch einmal entgast, wobei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 120 °C sowie Zeiten zwischen 1 Stunde und 20 Stunden getestet wurden.

Alle Substanzen wurden nach der Aktivierung mit Hilfe der Stickstoff-Physisorption und der Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, wobei das P-XRD in der Regel nach der Physisorptionsmessung aufgenommen wurde.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, verliefen alle Versuche zur Aktivierung erfolglos; es konnte keine Porosität unter Erhalt der Kristallinität erhalten werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Aktivierung zeigen einen hohen Verlust an Kristallinität und deuten darauf hin, dass es durch die Aktivierung zu einem fast vollständigen Zusammenbruch der Struktur (Bruch der Koordinationsbindungen zwischen den Linkern und den Cu^{2+} -Ionen) kommt. Es kann aufgrund des Reflexes bei $2\theta = 4.9^\circ$ (entspricht einem d -Wert von 18 \AA und somit den Netzebenen (100) und (010)) nur noch von einer teilweisen Ordnung ausgegangen werden. Die Zelldimensionen in a - und b -Richtung bleiben also erhalten, jede weitere Ordnung wird aber zerstört. Versuche zur Resolvatisierung der Struktur zeigten, dass die Kristallinität nicht wieder hergestellt werden kann. Ein repräsentatives Röntgenpulverdiffraktogramm einer Substanz nach der Aktivierung ist in Abbildung 93 gezeigt. Dies bestätigt die bereits nach der thermoanalytischen Untersuchung aufgestellte Vermutung, dass eine Aktivierung des Gerüsts wahrscheinlich sehr schwer sein wird. Außerdem für einen (zumindest teilweisen) Zusammenbruch der Struktur sprechen die Ergebnisse der N_2 -Physisorptions-messungen. Die besten aus den N_2 -Isothermen ermittelten Oberflächen liegen im Bereich von etwa $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und liegen somit weit entfernt von dem theoretischen Wert der Oberfläche von $4545 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, der mit Hilfe der Software Accelrys Materials Studio 4.4 unter Annahme eines Sondenmoleküls mit einem Durchmesser von 3.68 \AA berechnet wurde.

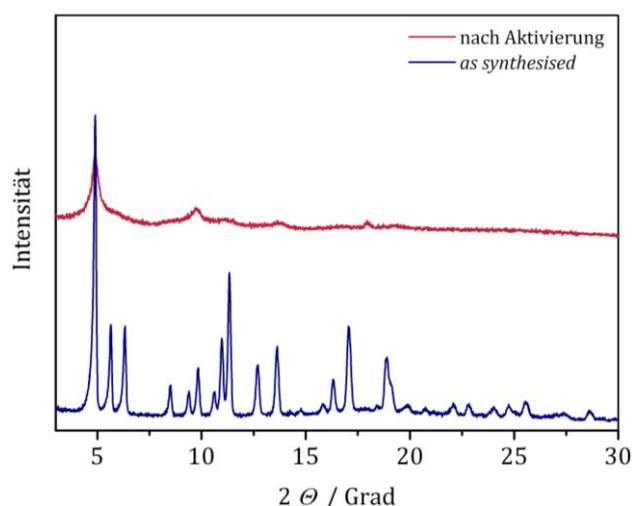


Abbildung 93: Vergleich eines Röntgenpulverdiffraktogramms des *as synthesised*-Materials von UHM-8 mit einem repräsentativen XRD eines UHM-8-Materials nach der Aktivierung.

Bei den Versuchen zum Austausch der DMA-Moleküle durch niedriger siedende Moleküle wie Aceton oder Ethanol und anschließender thermischer Aktivierung wurde zusätzlich bereits vor der thermischen Aktivierung ein P-XRD aufgenommen, um festzustellen, ob die Substanz schon während des Austauschs des Lösungsmittels an Kristallinität verliert oder ob der Zusammenbruch der Struktur erst erfolgt, wenn die ausgetauschten Lösungsmittelmoleküle durch die thermische Aktivierung komplett aus dem Gerüst entfernt werden. Dem P-XRD war zu entnehmen, dass alleine der Lösungsmittelaustausch den Verlust der Kristallinität des Gerüsts hervorruft. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass beim Prozess des Lösungsmittelaustauschs die DMA-Moleküle aus ihrer Position im Gerüst entfernt werden und die Struktur zusammenbricht, bevor neue Moleküle diese Position wieder besetzen und das Gerüst stabilisieren können.

An dieser Stelle sei noch einmal auf die Struktur NJU-Bai12 hingewiesen.^[203] Obwohl diese identisch mit der Struktur von UHM-8 ist, konnte sie mit Hilfe eines Lösungsmittelaustauschs (Aceton) unter Erhalt der Kristallinität erfolgreich aktiviert werden. N₂-Physisorptionsmessungen ergaben eine spezifische BET-Oberfläche von 3038 m² g⁻¹. Des Weiteren wurde für NJU-Bai12 eine H₂-Speicherkapazität von 1.9 Gew.-% (bei 77 K und 1 bar) bzw. 6.2 Gew.-% (bei 77 K und 20 bar) sowie eine CO₂-Aufnahmekapazität von 19.85 mmol g⁻¹ und eine CH₄-Aufnahmekapazität von 7.61 mmol g⁻¹ (jeweils bei 298 K und 20 bar).

4.5.2.6 Simulationen zu Hochdruck-Speichereigenschaften

Da die Aktivierungsversuche der Struktur von UHM-8 alle erfolglos verliefen, konnten keine Gassorptionsstudien durchgeführt werden. Daher wurden mit Hilfe von GCMC-Simulationen die Gasspeichereigenschaften von UHM-8 bezüglich Wasserstoff und Methan im Druckbereich zwischen 0 und 60 bar (für H₂) bzw. 0 und 100 bar (für CH₄) nur theoretisch ermittelt (siehe Abbildung 94).^[183]

Die Wasserstoffspeicherkapazität im Niederdruckbereich bei 1 bar und 77 K beträgt 1.8 Gew.-%, während die maximale Speicherkapazität 6.8 Gew.-% bei 30 bar beträgt. Diese Speicherkapazitäten sind im Vergleich mit den besten bislang erreichten Werten als mittelmäßig einzustufen. Die maximale Methan-Speicherkapazität bei

Raumtemperatur beträgt $200 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ bei einem Druck von 90 bar. Der von dem *U.S. Department of Energy* vorgegebene (alte) Richtwert von $180 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ [92] wird hierbei bereits bei einem Druck von 45 bar erreicht. Im Falle einer erfolgreichen Aktivierung wäre UHM-8 bei der Methanspeicherung also im Bereich guter Speicherkapazitäten einzuordnen (siehe auch Kapitel 1.4.2.1). Die neuen Vorgaben werden allerdings nicht erreicht.[91]

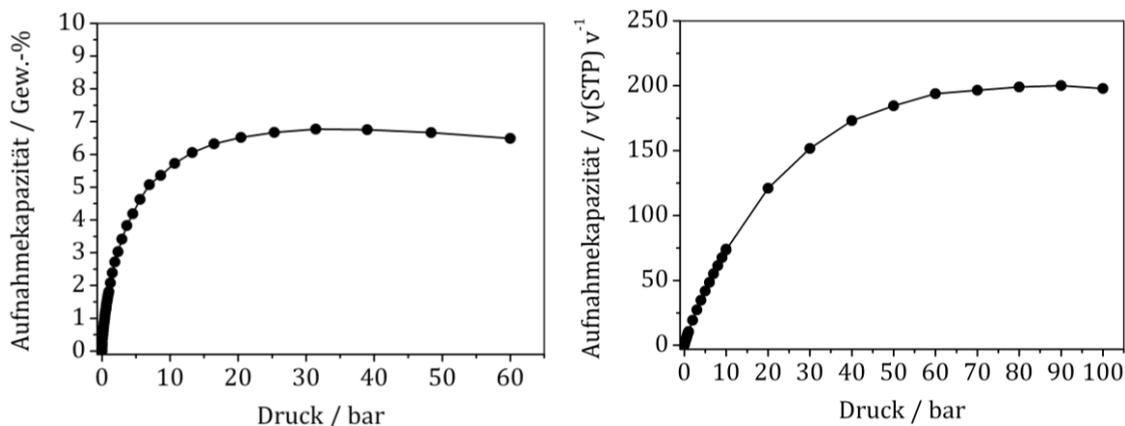


Abbildung 94: Simulierte H₂- (links) und CH₄- (rechts) Hochdruckisotherme von UHM-8 bei 77 K (für H₂) bzw. 298 K (für CH₄).

4.5.3 Synthese und Charakterisierung von UHM-8-Br

Die Dreifachbindung in dem Linker (**3**) bietet eine Möglichkeit der postsynthetischen Modifizierung der Struktur von UHM-8. Bislang ist keine postsynthetische Modifizierung einer nicht-terminalen Dreifachbindung in einem MOF literaturbekannt. Die im Folgenden gezeigte Synthese, bei der durch Addition von Brom eine Funktionalität in das Gerüst eingebracht wurde, die die Struktur für weitere Funktionalisierung öffnet, ist somit das erste Beispiel für die Modifizierung einer solchen Dreifachbindung im MOF. Die bromierte Struktur von UHM-8 wird im Folgenden als UHM-8-Br bezeichnet und wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Ramanspektroskopie charakterisiert. Des Weiteren wurde UHM-8-Br durch Säurezusatz wieder in seine Einzelkomponenten (Linker und Kupferionen) zersetzt, woraufhin der Linker gefällt, filtriert, getrocknet und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.

Die Synthese von UHM-8-Br erfolgte in dem Lösungsmittel Amylacetat bei Raumtemperatur unter Verwendung von Brom als Bromierungsmittel. Die Substanz UHM-8 wurde in einem Gemisch aus Amylacetat, Brom und Aluminiumbromid suspendiert und für 24 Stunden abgedunkelt stehen gelassen. Anschließend wurde die Substanz gewaschen, indem das Lösungsmittel abgenommen und sooft durch frisches Amylacetat ersetzt wurde, bis keine Braunfärbung mehr zu erkennen war. Dann wurde die Substanz im Vakuum getrocknet. In Abbildung 95 ist der Linker vor (3) und nach (4) der Bromierung der Dreifachbindung gezeigt.

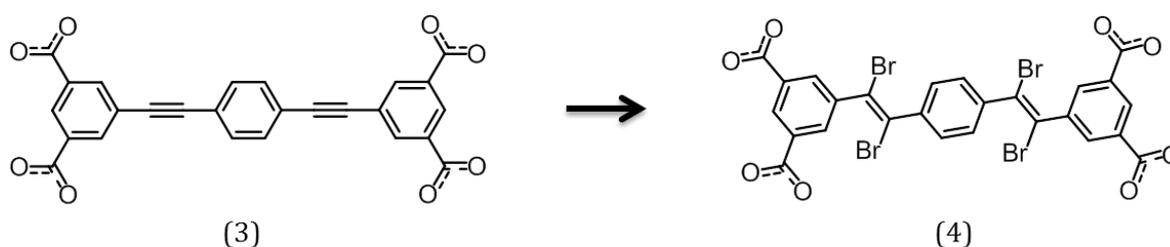


Abbildung 95: Der Linker von UHM-8 vor (3) und nach (4) der Bromierung; grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, braun: Brom.

4.5.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie und Ramanspektroskopie

Zunächst wurde der Erhalt der Kristallinität des Hybridmaterials mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Da durch die Veränderung der Linkerstruktur auch eine Veränderung der MOF-Struktur und somit auch des Diffraktogramms zu erwarten ist, wurde für die Struktur UHM-8-Br ein neues P-XRD simuliert, indem in der simulierten Struktur für UHM-8 alle Dreifachbindungen durch Dibromethylen-Einheiten ausgetauscht wurden. Nach anschließender Energieoptimierung wurde eine neue Struktur erhalten, dessen simuliertes P-XRD in Abbildung 96 (schwarz) zu sehen ist. Im Vergleich mit dem experimentellen P-XRD der Substanz nach der Bromierungsreaktion (blau) ist zu erkennen, dass eine sehr gute Übereinstimmung der P-XRDs vorliegt, sowohl in der Lage als auch in der Intensität der Reflexe. Eine Abweichung gibt es bei $2\theta = 8.5$ und 9.9° . Bei $2\theta = 8.5^\circ$ ist ein Reflex zu sehen, der in der Simulation nicht vorhanden ist, wohingegen der Reflex bei $2\theta = 9.9^\circ$, der in der Simulation deutlich zu sehen ist, im experimentellen P-XRD fast ausgelöscht ist. Außerdem ist das P-XRD des *as synthesised*-Materials von UHM-8

vor der Bromierung (rot) zu sehen. Der Vergleich dieses Diffraktogramms mit dem von UHM-8-Br (blau) zeigt deutliche Unterschiede und deutet auf eine Veränderung in der Struktur hin. Zum einen haben sich durch die Reaktion die Intensitätsverhältnisse der ersten drei Reflexe stark geändert: Während die ersten beiden Reflexe stark an Intensität verloren haben, ist die Intensität des dritten Reflexes stark angestiegen. Zum anderen ist der Reflex bei $2\theta = 10.9^\circ$ nach der Reaktion nicht mehr vorhanden, wohingegen ein neuer Reflex bei $2\theta = 14.9^\circ$ zu sehen ist.

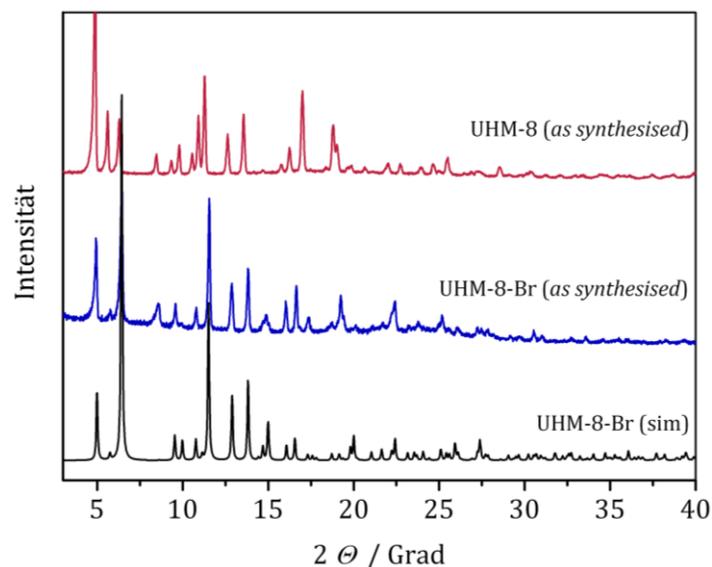


Abbildung 96: Vergleich des simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-8-Br (schwarz) mit dem experimentellen Diffraktogramm des *as synthesised*-Materials nach der Bromierungsreaktion (blau) und dem *as synthesised*-Material von UHM-8 (rot).

Des Weiteren wurde die Substanz UHM-8-Br mittels Ramanspektroskopie untersucht, um zu zeigen, dass die Dreifachbindung in UHM-8 quantitativ modifiziert wurde. In Abbildung 97 ist das Ramanspektrum von UHM-8 (schwarz) im Vergleich mit dem Ramanspektrum einer UHM-8-Substanz nach 15 Stunden Reaktionszeit (blau) und einer nach 24 Stunden Reaktionszeit (rot), gezeigt.

Es wird deutlich, dass die Bande bei 2214 cm^{-1} (orangefarbener Pfeil), die typisch für Alkine ist ($\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung), mit steigender Reaktionszeit verschwindet und nach einer 24-stündigen Reaktionsdauer nicht mehr zu erkennen ist. Stattdessen erscheint im Gegenzug eine Bande bei 1604 cm^{-1} (grüner Pfeil), die typisch für die $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung von Doppelbindungen in Konjunktion mit aromatischen

Ringene ist. Zudem ist das Erscheinen einer weiteren (schwachen) Bande bei etwa 500 cm^{-1} zu beobachten, bei der es sich um die Bande zur C-Br-Streckschwingung handeln könnte.

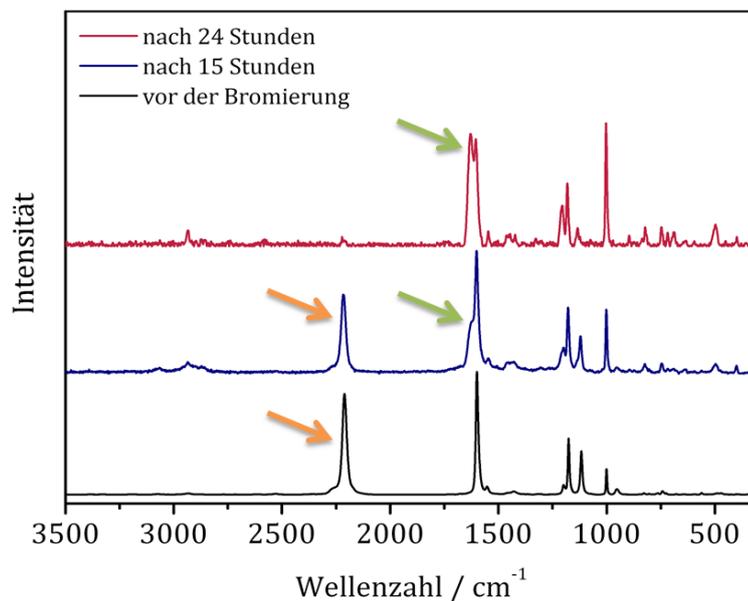


Abbildung 97: Vergleich des Ramanspektrums von UHM-8 (schwarz) mit dem einer UHM-8-Substanz, die 15 Stunden (blau) und 24 Stunden (rot) mit Brom behandelt wurde; orangefarbener Pfeil: $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung, grüner Pfeil: $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung.

4.5.3.2 NMR-Spektroskopie des Linkers

Nach der Bromierung wurde der MOF wieder aufgelöst und der bromierte Linker gefällt und getrocknet, um ihn anschließend mittels NMR-Spektroskopie untersuchen zu können. Das Ergebnis der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Linkers sind in Abbildung 100 und 101 zu sehen.

Das ^1H -NMR-Spektrum beweist, dass keine Bromierung der aromatischen Ringe im Linker vorliegt, da im Vergleich mit dem Spektrum vor der Bromierung (siehe Abbildung 102) keine Veränderung zu beobachten ist und auch durch Integration das Vorhandensein von allen aromatischen Wasserstoff-Atomen bestätigt wird: δ [ppm] = 8.5 (*t*, 2H, H₂), 8.3 (*d*, 4H, H₄) 7.7 (*s*, 4H, H₉). Für die Zuordnung der Protonen siehe Strukturformel des bromierten Linkers in Abbildung 98. Die zusätzlichen Signale bei einer chemischen Verschiebung unter 4 ppm (3.96 ppm, 1.98 ppm, 1.54 ppm,

1.26 ppm und 0.85 ppm) sind allesamt (bis auf das Lösungsmittelsignal von DMSO bei 2.5 ppm) Amylacetat zuzuordnen.

Deutlichere Aussagen können nach Interpretation des ^{13}C -NMR-Spektrums getroffen werden. Vergleicht man das Spektrum des Linkers vor (Abbildung 103) und nach (Abbildung 101) der Bromierung miteinander, so erkennt man, dass die für C-C-Dreifachbindungen typischen Signale bei einer chemischen Verschiebung von 89.6 ppm und 90.4 ppm komplett verschwunden sind. Stattdessen sind neue Signale bei einer chemischen Verschiebung von 118.9 und 116.4 ppm zu sehen, die typisch für Doppelbindungen mit Bromsubstituenten sind. Alle weiteren Signale (abzüglich der Signale für Amylacetat bei einer chemischen Verschiebung von 170.57, 64.02, 28.05, 27.78, 22.0, 20.96 und 14.08 ppm sowie dem Signal von DMSO bei 39.7 ppm) können dem vollständig bromierten Linker zugeordnet werden: δ [ppm] = 166.15 (C-1), 141.39 (C-5), 140.82 (C-8), 133.81 (C-4), 132.19 (C-3), 130.56 (C-2), 129.42 (C-9), 118.93 (C-7), 116.44 (C-6). Für die Zuordnung der Kohlenstoffatome des bromierten Linkers siehe Abbildung 98. Somit kann das Vorliegen eines Gemischs aus unbromiertem, teilweise bromiertem und vollständig bromiertem Linker ausgeschlossen werden.

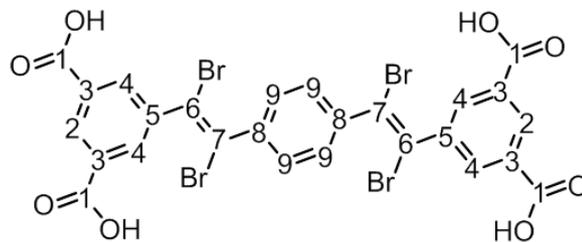


Abbildung 98: Strukturformel des Linkers, der aus UHM-8-Br gefällt wurde.

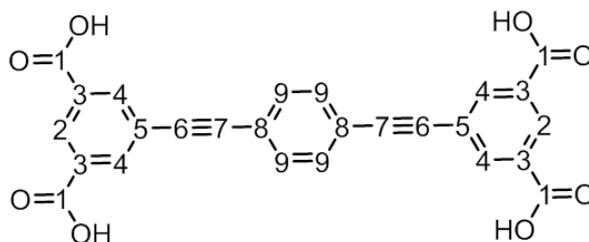


Abbildung 99: Strukturformel des Linkers (3).

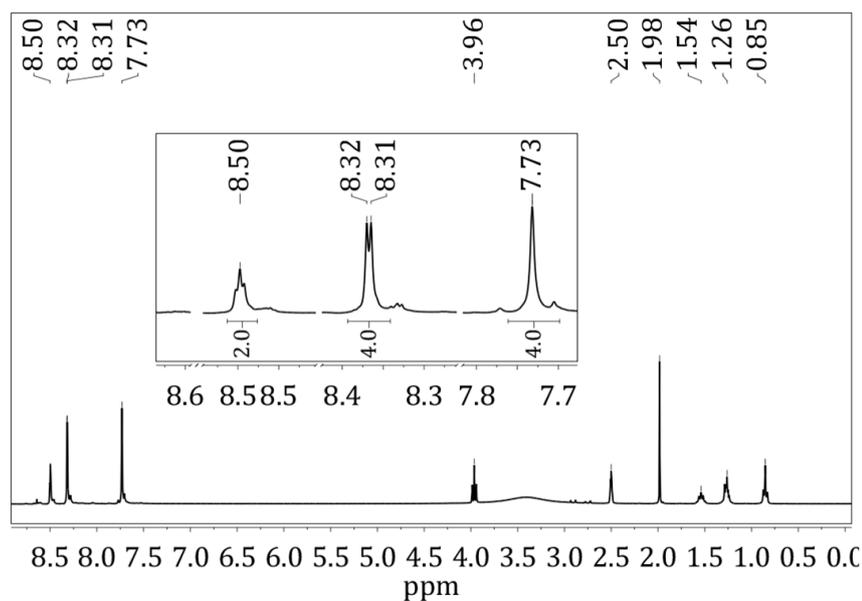


Abbildung 100: ^1H -NMR-Spektrum des Linkers, der aus UHM-8-Br gefällt wurde, gemessen in DMSO- d_6 : δ [ppm] = 8.50 (t, 2H, H-2), 8.32 (d, 4H, H-4), 7.73 (s, 4H, H-9). Für die Zuordnung der Protonen des Linkers siehe Abbildung 98. Weitere Signale: δ [ppm] = 3.96, 1.98, 1.54, 1.26, 0.85 (Amylacetat), 2.5 (DMSO).

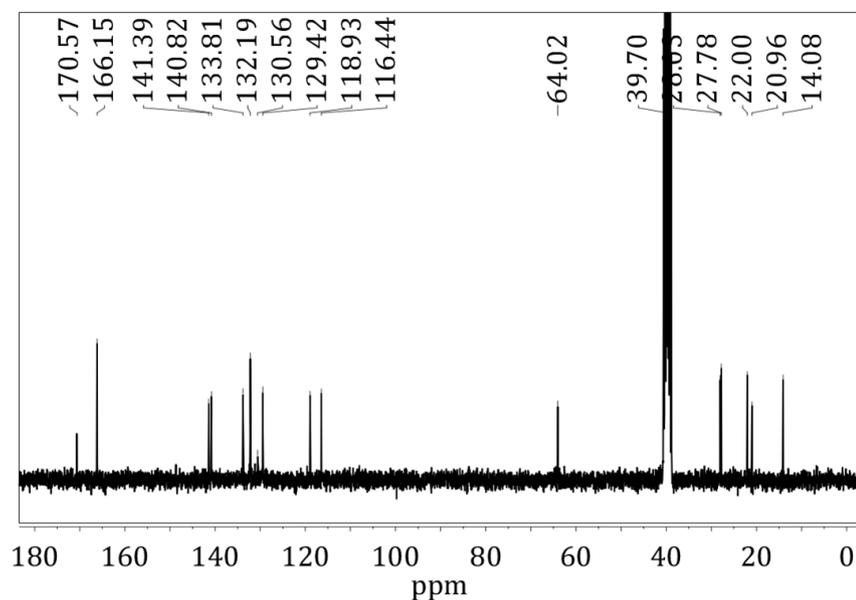


Abbildung 101: ^{13}C -NMR-Spektrum des Linkers, der aus UHM-8-Br gefällt wurde, gemessen in DMSO- d_6 : δ [ppm] = 166.15 (C-1), 141.39 (C-5), 140.82 (C-8), 133.81 (C-4), 132.19 (C-3), 130.56 (C-2), 129.42 (C-9), 118.93 (C-7), 116.44 (C-6). Für die Zuordnung der Kohlenstoffatome des Linkers siehe Abbildung 98. Weitere Signale: δ [ppm] = 170.57, 64.02, 28.05, 27.78, 22.0, 20.96, 14.08 (Amylacetat), 39.70 (DMSO).

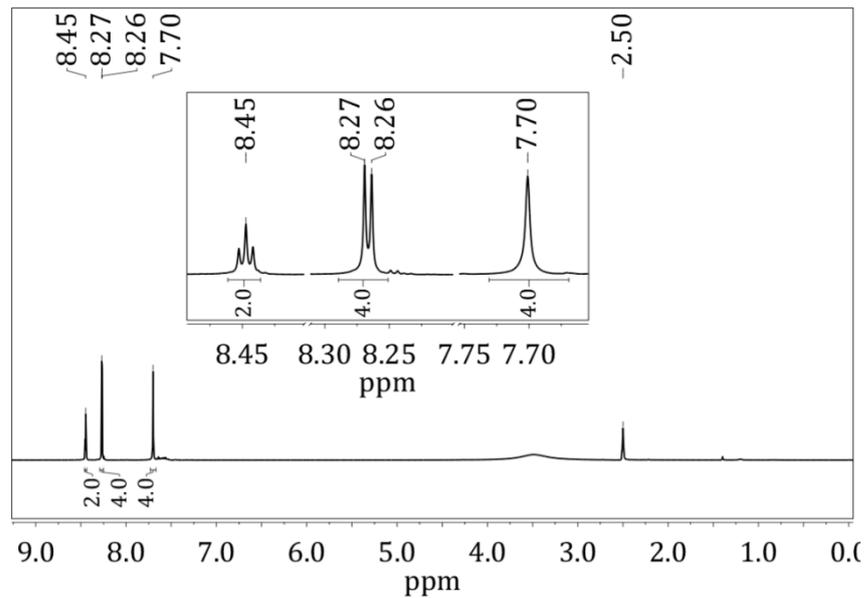


Abbildung 102: ^1H -NMR-Spektrum des Linkers (**3**), gemessen in DMSO-d_6 : δ [ppm] = 8.45 (t, 2H, H-2), 8.27 (d, 4H, H-4), 7.70 (s, 4H, H-9). Für die Zuordnung der Protonen des Linkers siehe Abbildung 99. Weitere Signale: δ [ppm] = 2.5 (DMSO).

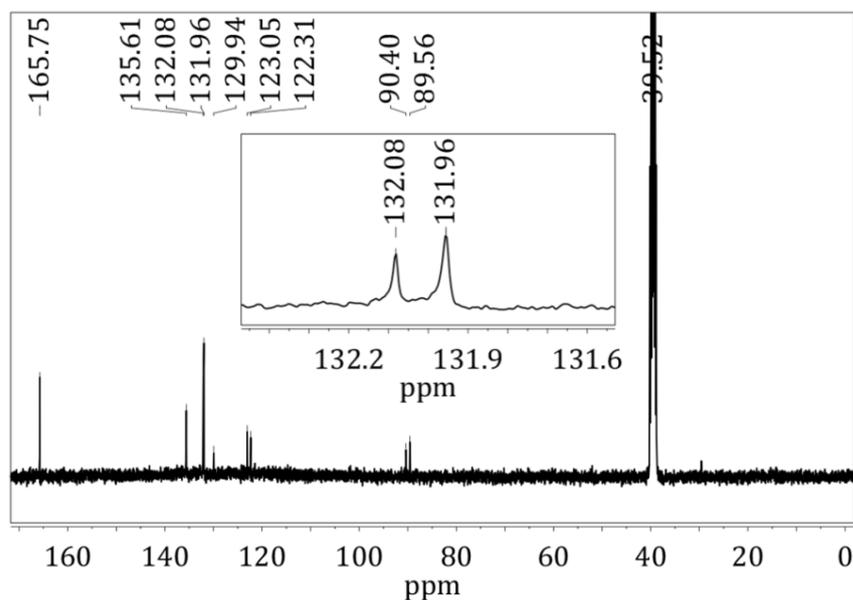


Abbildung 103: ^{13}C -NMR-Spektrum des Linkers (**3**), gemessen in DMSO-d_6 : δ [ppm] = 165.75 (C-1), 135.61 (C-4), 132.08 (C-3), 131.96 (C-9), 129.94 (C-2), 123.05 (C-5), 122.31 (C-8), 90.40 (C-7), 89.56 (C-6). Für die Zuordnung der Kohlenstoffatome des Linkers siehe Abbildung 99. Weitere Signale: δ [ppm] = 39.52 (DMSO).

4.5.4 Synthese und Charakterisierung von UHM-9

Die Synthese von UHM-9 erfolgte analog zu der Synthese von UHM-8 durch Lösen des Linkers und Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in einem Lösungsmittel und anschließendem Erhitzen unter Rückfluss für 24 Stunden auf 100 °C. Der Unterschied der beiden Synthesen liegt alleine in der Wahl des Lösungsmittels. Während bei UHM-8 DMA verwendet wurde, wurde im Falle von UHM-9 ein Lösungsmittelgemisch aus DMF, Dioxan und Wasser im Verhältnis 2:1:1 genommen. Der während der Synthese gebildete Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

4.5.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie und Strukturmodellierung

Auch im Falle von UHM-9 konnten keine hinreichend großen Einkristalle erhalten werden, sodass eine Strukturbestimmung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht möglich war. Im Röntgenpulverdiffraktogramm des *as synthesised*-Materials ist aber zu sehen, dass es sich um eine kristalline Substanz mit definierten Reflexen im Winkelbereich von $2\theta = 4.8$ bis 20° handelt. Zur Aufklärung der Struktur wurde erneut auf das ‚Homologie-Modelling‘ zurückgegriffen, wobei die literaturbekannte Struktur von NOTT-109^[54] Grundlage der Struktursimulation war. Nach Austausch des Linkers in NOTT-109 durch den neuen Linker **(3)** und anschließender Energieoptimierung wurde eine neue MOF-Struktur erhalten, von der ein Röntgenpulverdiffraktogramm simuliert wurde. In Abbildung 104 ist das simulierte P-XRD (schwarz) im Vergleich mit dem experimentellen Diffraktogramm (blau) von UHM-9 gezeigt. Sowohl bezüglich der Reflexlage als auch der Intensität der Reflexe ist eine gute Übereinstimmung der beiden Diffraktogramme zu erkennen. Allerdings fehlen einige Reflexe im experimentellen P-XRD, die im simulierten deutlich zu erkennen sind, wie beispielsweise die Reflexe bei $2\theta = 5.3$ und 6.7° . Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich im *as synthesised*-Material noch das während der Synthese eingesetzte Lösungsmittel in den Poren befindet, das in der Simulation nicht berücksichtigt wird aber eine Auslöschung von Reflexen bewirken kann. Es liegt also eine zu NOTT-109 isoretikuläre Struktur vor.

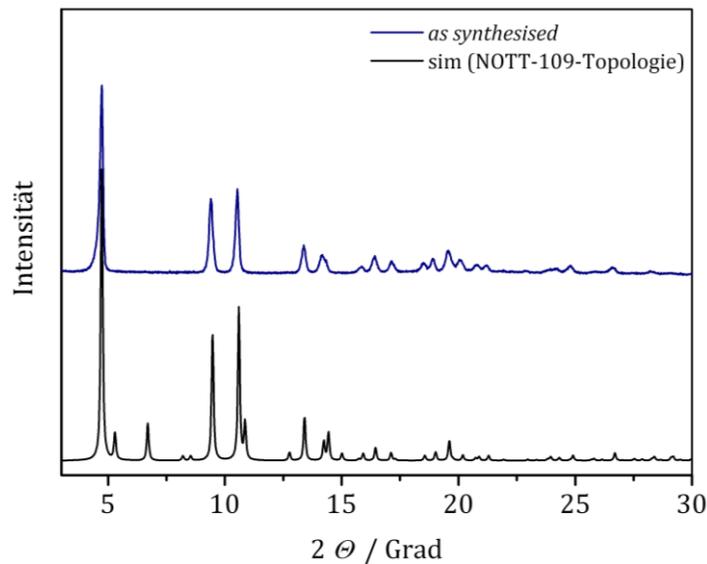


Abbildung 104: Vergleich des simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von UHM-9 (schwarz) mit dem experimentellen Diffraktogramm des *as synthesised*-Materials (blau).

4.5.4.2 Strukturbeschreibung

UHM-9 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$. Die Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = b = 18.65 \text{ \AA}$, $c = 37.34 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ sowie einem Zellvolumen von $V = 12982 \text{ \AA}^3$ ist in Abbildung 106 gezeigt. Wie auch schon in der Struktur von UHM-8 ist neben dem linearen Tetracarboxylat die anorganische Baueinheit der Struktur von UHM-9 das Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv, wobei die Verknüpfung dieser beiden Baueinheiten auf andere Weise erfolgt. Der Aufbau kann erneut über die Verknüpfung zweier Porentypen beschrieben werden. Der erste Porentyp, der in Abbildung 107 gezeigt ist, wird aus acht *Paddlewheel*-SBUs und vier Linkern zusammengesetzt und hat eine Größe von etwa $9 \times 13 \text{ \AA}$. Die zweite Pore dagegen besteht aus acht *Paddlewheel*-SBUs und acht Linkern, die eine Poren mit einer Größe von etwa $11 \times 13 \text{ \AA}$ bilden (Abbildung 107). Die beiden Poren sind entlang der c -Achse über vier gemeinsame *Paddlewheel*-SBUs, die in Form eines quadratisch-planaren Fensters vorliegen, miteinander verbunden. Entlang der a - und b -Achse sind die Poren über Fenster, die aus zwei *Paddlewheel*-SBUs und zwei Linkern bestehen, miteinander verknüpft. Die genaue Position der Poren innerhalb der Elementarzelle ist in der Abbildung 106 mit Hilfe von lilafarbenen Kugeln (Pore I), und orangefarbenen Kugeln (Pore II) verdeutlicht. Pore I, die auf der Position (000) liegt, erzeugt eine symmetrieäquivalente Pore auf der Position

$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; Pore II, die auf der Position $(00\frac{1}{2})$ liegt, erzeugt eine symmetrie-äquivalente Pore auf der Position $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$.

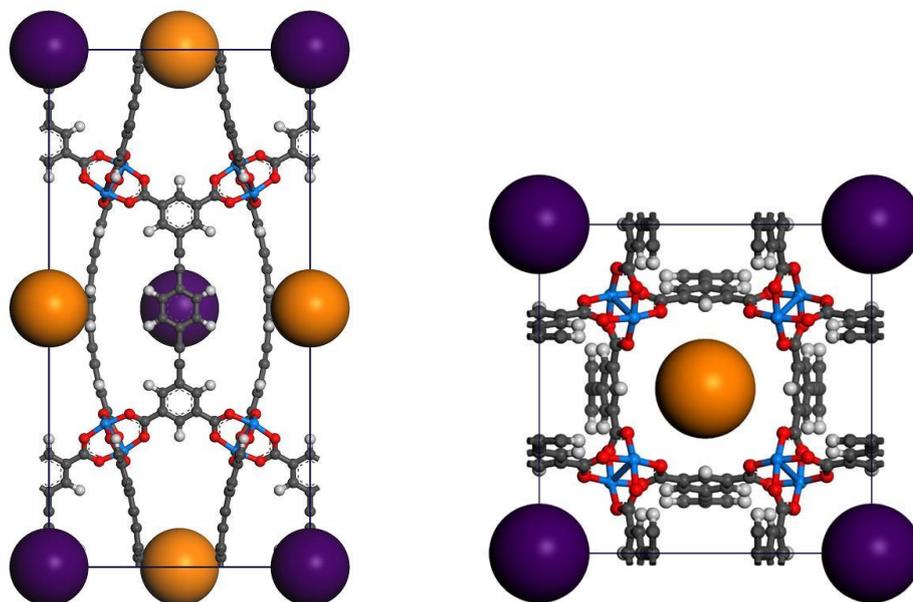


Abbildung 105: Elementarzelle von UHM-9 mit Blick entlang der a -Achse (links) sowie der c -Achse (rechts). Die lilafarbenen Kugeln repräsentieren die Pore I, die orangefarbenen Kugeln repräsentieren die Pore II; blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

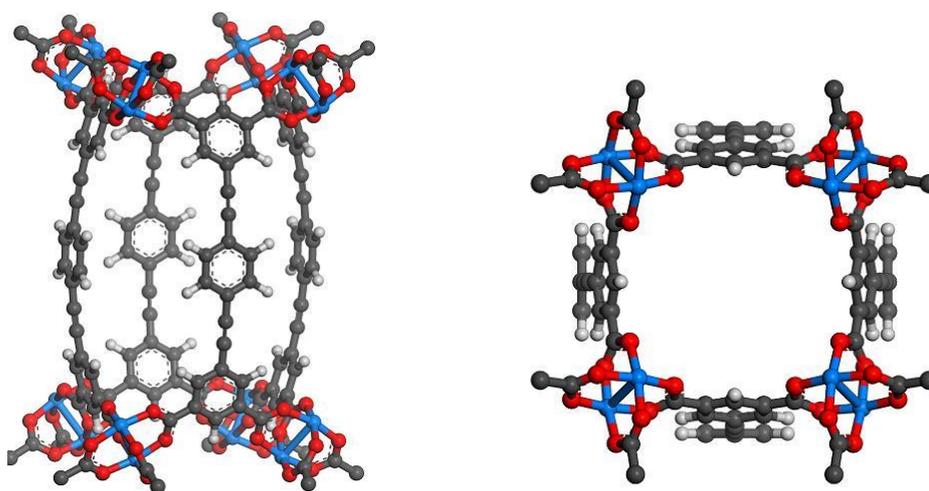


Abbildung 106: Isolierte Darstellung des Porentyp I: Blick etwa entlang der a -Achse (links) sowie entlang der c -Achse (rechts); blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

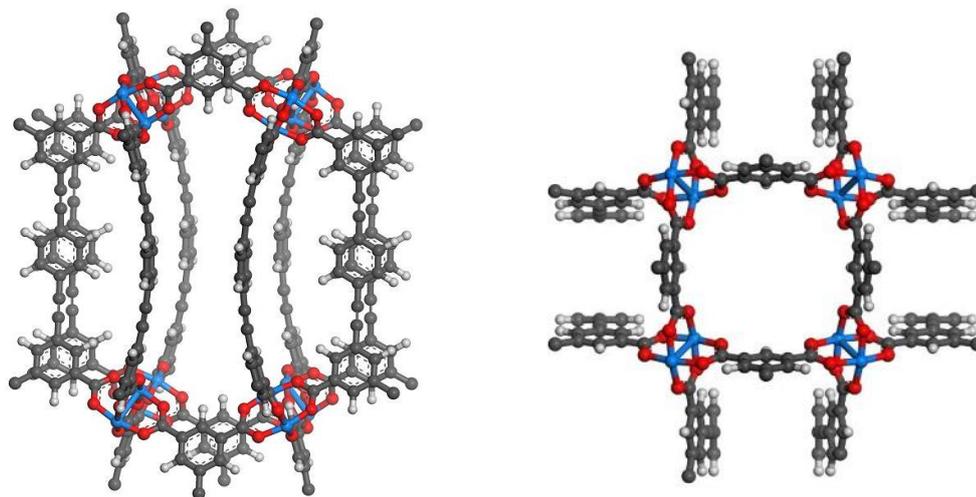


Abbildung 107: Isolierte Darstellung des Porentyp II: Blick etwa entlang der a -Achse (links) sowie entlang der c -Achse (rechts); blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

Bei Betrachtung der Linker fällt auf, dass sie – obwohl die Linkermoleküle gewöhnlich als starr angenommen werden können – im Gerüst gebogen vorliegen, wobei die beiden Enden des Moleküls um etwa 20° aus der Ebene herausstehen. Dieses Phänomen ist auch bei den Linkern der isoretikulären Struktur NOTT-109 zu beobachten und ist in diesen beiden Fällen mit der Ausbildung der **sqc3895**-Topologie verbunden (siehe Kapitel 4.6). Es sind aber auch weitere Strukturen bekannt, bei denen die Linker zu einem gewissen Grad gebogen sind. Hier sei in erster Linie die Reihe der PIZOFs (PIZOF = *Porous Interpenetrated Zirconium-Organic Framework*) erwähnt, die von der Gruppe um Behrens vorgestellt wurde.^[204,205] Die PIZOFs stellen eine Reihe isoretikulärer, interpenetrierter Strukturen dar, die aus zirconiumbasierten zwölfbindigen SBUs $Zr_6O_4(OH)_4(O_2C)_{12}$ und linearen Linkern aufgebaut sind. Die Linker basieren jeweils auf einem stabförmigen Grundgerüst aus drei Phenylengruppen, die jeweils durch Ethinylengruppen voneinander getrennt sind, und unterscheiden sich durch unterschiedliche Seitenketten an der zentralen Phenylengruppe. Die gemeinsame Grundstruktur der Linker der PIZOFs sowie ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von PIZOF-2, in der die gebogenen Linker visualisiert werden, sind in Abbildung 108 gezeigt.

^[204] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9320–9325.

^[205] A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–6651.

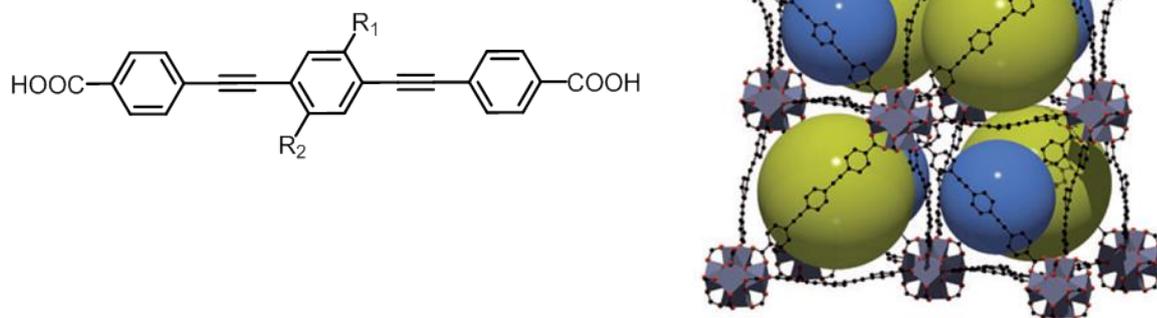


Abbildung 108: Grundstruktur des Linkers der PIZOFs (links) sowie ein Ausschnitt der Kristallstruktur von PIZOF-2 (rechts).

Obwohl es sich bei dem Linker von UHM-9 um eine Tetracarbonsäure und bei dem Linker der PIZOFs um eine Dicarbonsäure handelt, ist eine starke Ähnlichkeit der jeweiligen linearen Grundkörper zu erkennen, da beide Linker aus drei Phenyl- und zwei Ethynyl-Einheiten aufgebaut sind. Die Flexibilität solcher Poly(paraphenylethyne)-Einheiten (PPE-Einheiten) wurde bereits von der Gruppe um Godt mit Hilfe von EPR-Distanzmessungen bestätigt. Hierbei wurde von Molekülen mit PPE-Einheiten die Veränderung der Abstände der beiden Moleküle, die aus der Biegsamkeit solcher Moleküle resultiert, durch Messung der Abstandsverteilung beschrieben.^[206,207]

4.5.4.3 Topologie-Analyse

Die Topologie von UHM-9 wurde mit Hilfe des Programms *Topos 4.0* ermittelt. Wie auch schon bei UHM-8 wurde das Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv als ein vierbindiger Knotenpunkt und der Linkers als ein zweifach dreibindiger Knotenpunkt betrachtet, wobei sich für UHM-9 ein 3-nodales (3,3,4)-verknüpftes Netz mit der Topologie **sqc3895** (Abbildung 109) ergibt. Wie bereits anhand des P-XRDs gezeigt wurde, ist die Struktur von UHM-9 isoretikulär zu der literaturbekannten Struktur NOTT-109, der allerdings von den Autoren das **pts**-Netz zugeordnet wurde.^[54] Diese

^[206] A. Godt, M. Schulte, H. Zimmermann, G. Jeschke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7722–7726.

^[207] G. Jeschke, M. Sajid, M. Schulte, N. Ramezani, A. Volkov, H. Zimmermann, A. Godt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10107–10117.

Topologiebestimmung beruht auf der Annahme des Linkers als vierbindiger Knotenpunkt. Da hierbei aber ein höher symmetrisches Netz entsteht als die eigentliche Struktur aufweist, wird sie dabei nicht korrekt wiedergegeben.

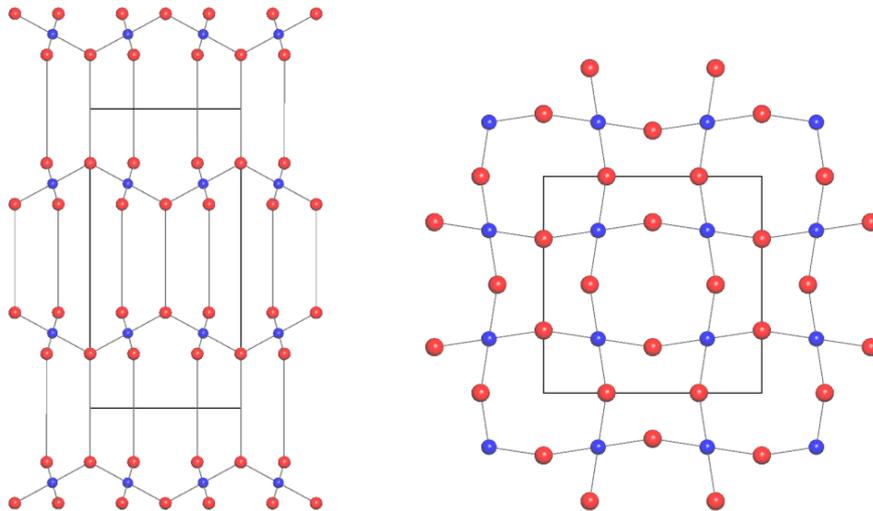


Abbildung 109: Topologische Darstellung des Netzes von UHM-9 mit Blick entlang der a -Achse (links) sowie der c -Achse (rechts); zwei benachbarte rote Punkte repräsentieren einen Linker, ein blauer Punkt repräsentiert ein Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv. In schwarz ist die Elementarzelle dargestellt.

In Abbildung 110 ist das *Tiling* von UHM-9 mit **sqc3895**-Topologie zu sehen, das mit einer Symmetriemaximierung des Netzes (und somit einer Stauchung der Elementarzelle entlang der c -Achse) verbunden ist.

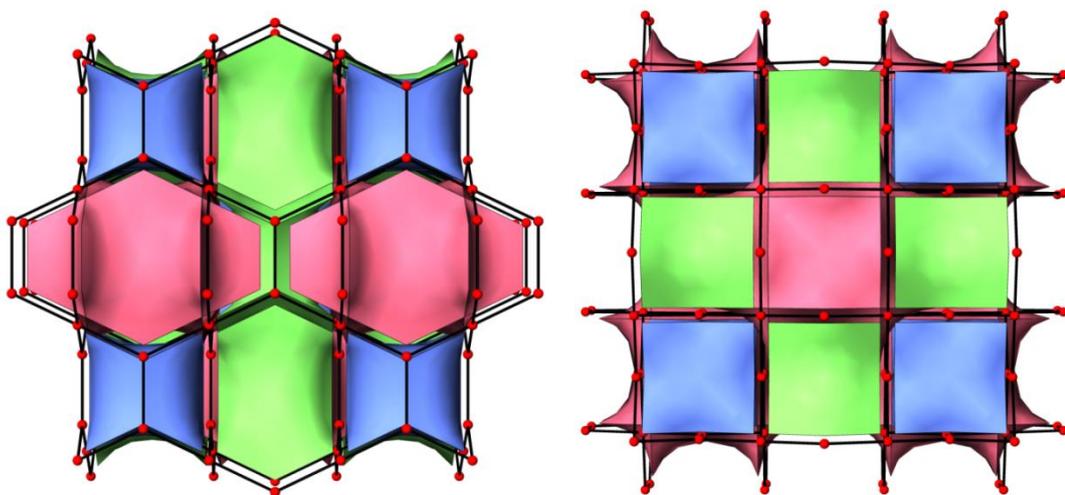


Abbildung 110: Darstellung der Topologie von UHM-9 in Form des *Tilings* mit Blick entlang der a -Achse (links) und der c -Achse (rechts); unterschiedliche Farben kennzeichnen verschiedene Käfige in der Struktur. Rote Punkte: Knotenpunkte der **sqc3895**-Topologie.

Die Struktur kann über die Flächenverknüpfung dreier unterschiedlicher Polyeder dargestellt werden. Während der blaue Polyeder den Porentyp I repräsentiert, beschreibt der rote Polyeder die Poren des Typs II (vergleiche Abbildung 105). Weiterer Raum der Struktur, der bei der Verknüpfung der beiden Poren generiert wird, wird durch den grünen Polyeder wiedergegeben.

4.5.4.4 Thermogravimetrische Analyse

In Abbildung 111 (links) ist die thermoanalytische Untersuchung von UHM-9 mittels TG/DTA/MS-Analyse gezeigt. Die massenspektrometrische Komponente verfolgte die Massen von Wasser und CO_2 als Hauptzersetzungsprodukte des Linkers ($m/z = 18$, 44) sowie DMF ($m/z = 73$) und Dioxan (Hauptmassenpeak $m/z = 28$).

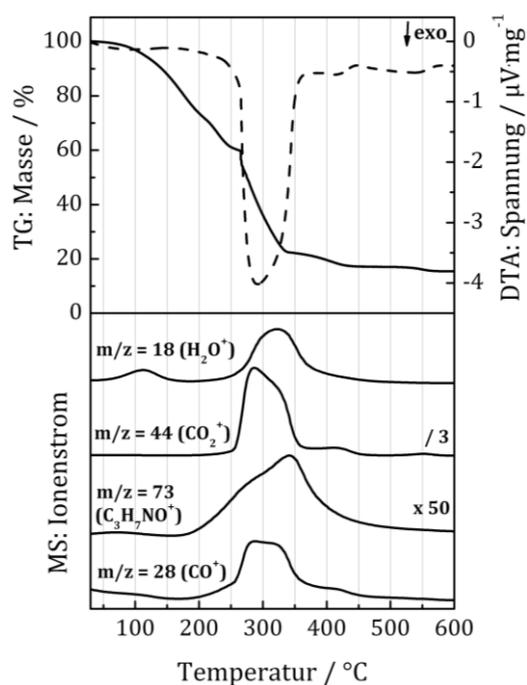


Abbildung 111: TG/DTA/MS-Analyse des *as synthesised*-Materials von UHM-9. Die massenspektrometrische Komponente zeichnete die Massen von Wasser ($m/z = 18$), Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$), DMF ($m/z = 73$) und Dioxan (Hauptmassenpeak: $m/z = 28$) auf.

Es ist zu erkennen, dass die Substanz in Luft bis zu einer Temperatur von etwa 265 °C stabil ist und sich dann in einer exothermen Reaktion zersetzt. Diese Zersetzung findet unter anderem unter Abgabe von Wasser und Kohlenstoffdioxid statt. Vor der Zersetzung des Gerüsts wird bereits bei einer Temperatur zwischen 40 °C und 180 °C

adsorbiertes Wasser abgegeben. Des Weiteren ist zu erkennen, dass bei Temperaturen zwischen 150 °C und 500 °C DMF und bei Temperaturen zwischen 200 °C und 450 °C Dioxan aus der Substanz frei wird. Die Überlappung der Zersetzungstemperatur der Gerüststruktur mit der Freisetzungstemperatur der Lösungsmittel lässt bereits vermuten, dass eine thermische Aktivierung nicht möglich sein wird. Auffällig ist außerdem der aufgezeichnete Ionenstrom der Freisetzung von DMF ($m/z = 73$), der zunächst langsam und erst gegen Ende der Zersetzung der Struktur noch einmal stärker ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass die DMF-Moleküle relativ stark an das Gerüst gebunden sind und daher nur verzögert freigesetzt werden können. Auch ein Beitrag der DMF-Moleküle zur Stabilisierung des Gerüsts kann vermutet werden, da das Maximum der Freisetzung erst bei etwa 350 °C und somit deutlich nach dem Eintreten der Zersetzung des Gerüsts erreicht ist. Zum Vergleich: Bei der Erwärmung von UHM-7 werden die DMF-Moleküle bereits im Temperaturbereich von etwa 100 °C bis 300 °C freigesetzt (siehe Abbildung 62). Die stufenweise Zersetzung von UHM-9 ist in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung des *as synthesised*-Materials von UHM-9.

| Stufe | T – T' / °C | Masseverlust / % | Zuordnung |
|-------|-------------|------------------|---------------------------|
| 1 | 25 – 211 | 28.7 | ads. Wasser |
| 2 | 211 – 265 | 11.5 | Zersetzung / DMF / Dioxan |
| 3 | 265 – 336 | 37.0 | Zersetzung / DMF / Dioxan |
| 4 | 336 – 600 | 7.3 | Zersetzung / DMF / Dioxan |

Nach der Thermoanalyse verblieb ein Rest von 15 Masse-%, der als schwarzes Pulver vorlag. Die Analyse des entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramms bestätigt das Vorliegen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit (siehe Anhang).

4.5.4.5 Versuche zur Aktivierung

Zur Aktivierung von UHM-9 wurden die gleichen Aktivierungsprozeduren wie auch schon bei UHM-8 getestet. Zum einen wurden wieder die beiden klassischen Methoden der (a) thermischen Aktivierung und der (b) Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch und anschließender thermischer Aktivierung ausprobiert,

zum anderen wurde auf die Methode der (c) überkritischen Extraktion mittels Kohlenstoffdioxid zurückgegriffen. Nach den unterschiedlichen Aktivierungsmöglichkeiten wurde die behandelte Substanz jeweils mittels Stickstoff-Physisorptionsmessungen und Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, wobei das XRD in der Regel nach der Physisorptionsmessung aufgenommen wurde.

Die jeweilige Durchführung der unterschiedlichen Methoden erfolgte analog zu UHM-8, wie es bereits in Kapitel 4.5.2.5 beschrieben wurde. Die Ergebnisse der Aktivierungsversuche sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Übersicht über die erprobten Aktivierungsmethoden zur Aktivierung von UHM-9.

| Aktivierungsart | Dauer der Aktivierung | Kristallinität | Oberfläche / m ² g ⁻¹ |
|--|-----------------------|----------------|---|
| thermisch (100 °C – 170 °C) | 20 Stunden | nahezu amorph | bis zu 410 |
| Lösungsmittelaustausch mit Aceton | 1 – 8 Tage | nahezu amorph | bis zu 990 |
| Lösungsmittelaustausch mit Ethanol | 1 Tag* | nahezu amorph | bis zu 120 |
| Lösungsmittelaustausch mit überkritischem CO ₂ | 1 Stunde – 2 Tage | nahezu amorph | bis zu 500 |

* Hierbei handelte es sich um eine Soxhlet-Extraktion.

Es ist zu erkennen, dass wie auch schon im Falle von UHM-8 keine der Methoden zum Erfolg führte. Sowohl die Röntgenpulverdiffraktogramme als auch die Physisorptionsmessungen nach der Aktivierung deuten darauf hin, dass die Struktur durch den Aktivierungsprozess zusammenbricht. Die P-XRDs nach der Aktivierung bestätigten grundsätzlich das Vorliegen einer nahezu amorphen Substanz, die nur noch einen Reflex im Winkelbereich von $2\theta = 4.8^\circ$ aufweist, der einem Netzebenenabstand von 18.6 Å und somit den Netzebenen (100) und (010) entspricht. Dementsprechend ist nur noch eine teilweise Ordnung (in *a*- und *b*-Richtung) vorhanden. Ein repräsentatives P-XRD einer Substanz nach einer der oben aufgeführten Aktivierungsmethoden ist in Abbildung 112 gezeigt.

Die größten Oberflächen, die aus den Isothermen der N₂-Physisorptionsmessungen ermittelt werden konnten, liegen im Bereich von etwa 1000 m² g⁻¹ und erreichen

demzufolge nicht ansatzweise an den theoretischen Wert der Oberfläche von $3681 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (berechnet mit Hilfe der Software Accelrys Materials Studio 4.4 unter Annahme eines Sondenmoleküls mit einem Radius von 3.68 \AA).

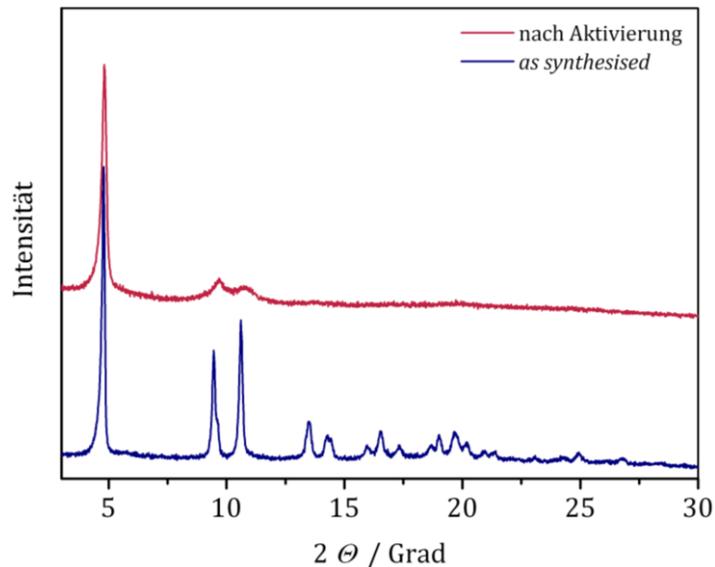


Abbildung 112: Vergleich eines Röntgenpulverdiffraktogramms des *as synthesised*-Materials von UHM-9 mit einem repräsentativen XRD eines UHM-9-Materials nach der Aktivierung.

Analog zu UHM-8 wurde bei der Aktivierung mittels Lösungsmittelaustausch und anschließender thermischer Aktivierung wieder eine zusätzliches P-XRD zwischen dem Lösungsmittelaustausch und dem darauffolgendem Erhitzen aufgenommen, um zu ermitteln, ob die Substanz schon während des Austauschs des Lösungsmittels oder erst nachdem die ausgetauschten Lösungsmittelmoleküle durch Erhitzen komplett aus dem Gerüst entfernt werden zusammenbricht. Dem P-XRD war zu entnehmen, dass alleine der Lösungsmittelaustausch die Gerüstverbindung zerfallen lässt.

Ein Grund für dieses Verhalten der Struktur könnte sein, dass die Lösungsmittelmoleküle wie auch schon bei UHM-8 einen stabilisierenden Einfluss auf die Gerüststruktur haben. Bereits in der thermoanalytischen Untersuchung der Struktur wurde vermutet, dass insbesondere die DMF-Moleküle so fest in das Netzwerk eingebaut sind bzw. an das Netzwerk koordinieren, dass die Struktur ohne diese Moleküle nicht stabil ist. Das könnte auch erklären, weshalb ein Lösungsmittelaustausch mit einem niedriger siedenden Lösungsmittel, wie beispielsweise Aceton oder Ethanol nicht zum Erfolg führte. Entweder sind durch den Austauschprozess die Plätze der DMF-Moleküle kurzfristig unbesetzt, wobei die

Struktur an Stabilität verliert, bevor neue Moleküle als Ersatz zur Stabilisierung eingebaut werden können oder die Koordination der neuen Moleküle ist weitaus weniger stark und reicht zur Stabilisierung nicht aus.

4.5.4.6 Simulationen zu Hochdruck-Speichereigenschaften

Da auch bei UHM-9 aufgrund der fehlgeschlagenen Aktivierungsprozesse keine Studien zur Gasspeicherung durchgeführt werden konnten, wurde das Speicherpotential mit Hilfe von GCMC-Simulationen ermittelt.^[183] Abbildung 113 zeigt die berechneten H₂- und CH₄-Adsorptionsisothermen von UHM-9 bei 77 K (für H₂) bzw. 298 K (für CH₄). Die theoretische Wasserstoffaufnahmekapazität der Substanz bei 1 bar beträgt 2.2 Gew.-%, wohingegen die maximale Aufnahmekapazität im Hochdruckbereich bei 6.1 Gew.-% (30 bar) liegt. Die maximale Methanspeicherkapazität in UHM-9 beträgt bei 80 bar 191 cm³ cm⁻³, wobei der (alte) DOE-Richtwert (180 cm³ cm⁻³)^[92] bei 50 bar erreicht wird. Die neuen Vorgaben (263 cm³ cm⁻³)^[91] werden allerdings nicht erreicht. Damit liegen die Speichereigenschaften von UHM-9 sowohl für Wasserstoff als auch für Methan theoretisch in einem mittelmäßig bis guten Bereich, erreichen aber die Spitzenwerte nicht (vergleiche Kapitel 1.4.2.1).

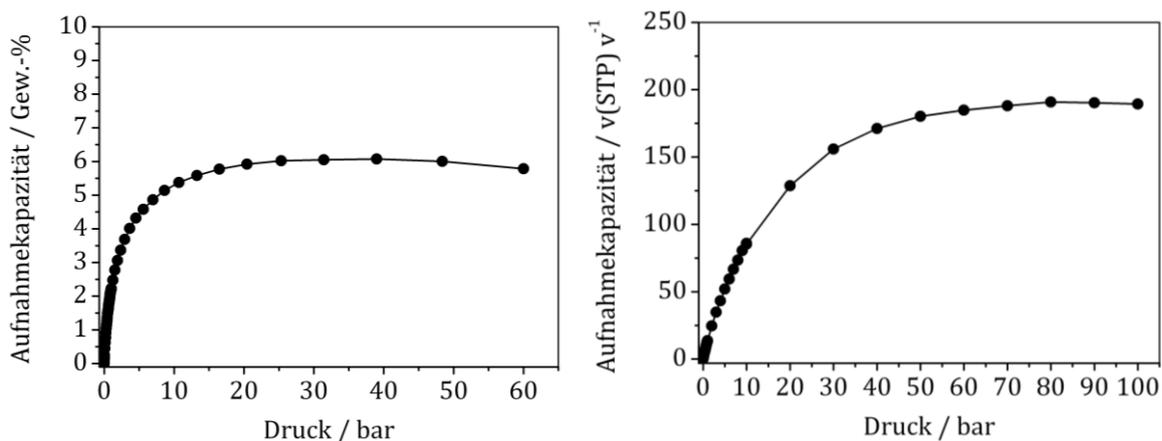


Abbildung 113: Simulierte H₂- (links) und CH₄- (rechts) Hochdruckisotherme von UHM-9 bei 77 K (für H₂) bzw. 298 K (für CH₄).

4.6 Vergleich von UHM-8 und UHM-9: Lösungsmittelabhängige Polymorphie

Wie in den beiden vergangenen Kapiteln beschrieben, führt die Erweiterung des Linkers bpdc um eine Phenyl- und zwei Ethinyl-Einheiten zu dem neuen Linker (**3**), der mit Kupferionen zu zwei unterschiedlichen MOF-Strukturen umgesetzt werden kann: UHM-8 und UHM-9. Da diese beiden Strukturen nicht nur identische SBUs, sondern auch identische Linker besitzen (und das Verhältnis von Kupfer zu Linker in beiden Fällen 2:1 ist), werden sie als Polymorphe bezeichnet. Aufgrund der Linkeridentität kann in diesem Fall die Ausbildung verschiedener Topologien nicht auf unterschiedlich starke Flexibilität im Linker zurückgeführt werden, wie es bei den MOFs UHM-6 und UHM-7 im Vergleich mit UHM-3 gezeigt wurde. Bezüglich der Syntheseparameter während der Darstellung der Strukturen sind sowohl Synthesefäß als auch Zeit, Temperatur und Säurezusatz komplett identisch, weshalb die Polymorphie wahrscheinlich auf den einzigen Unterschied während der Synthese, dem Lösungsmittel, zurückgeführt werden kann. Lösungsmittelabhängige Polymorphie ist im Bereich der MOFs bereits ein literaturbekanntes Phänomen.^[208,209,210] In diesem Fall führt die Verwendung von DMA zur Struktur UHM-8, die **fof**-Topologie aufweist, während der Einsatz von DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1) die Darstellung der Struktur UHM-9 mit **sqc3895**-Topologie ermöglicht. Die Ausbildung des **fof**-Netzes bei Verwendung der genannten Synthesebausteine war nicht überraschend, denn diese Topologie ist – wie es bereits von Schröder *et al.* gezeigt wurde – in Verbindung mit linearen Tetracarbonsäuren als Linker und Kupferionen gegenüber anderen Topologien stark bevorzugt.^[54,211,212,213] In der MOF-Reihe NOTT-100 bis NOTT-109 kristallisieren neun von zehn MOFs mit **fof**-Topologie, wohingegen nur NOTT-109 **sqc3895**-Topologie aufweist (die entsprechenden Linker sind in Abbildung 114 gezeigt). Eine Erklärung hierfür gibt die Gruppe mit Hilfe der Linkerdimension: Die sperrige zentrale Naphthalenbrücke soll die Ausbildung des dreieckigen Fensters, das in der Struktur bei Ausbildung der **fof**-Topologie vorhanden

^[208] X. Zhao, L. Zhang, H. Ma, D. Sun, D. Wang, S. Feng, D. Sun, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5543-5549.

^[209] X.-D. Chen, M. Du, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2005**, *35*, 4417-4419.

^[210] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7751-7756.

^[211] D. Sun, S. Ma, J. M. Simmons, J.-R. Li, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1329-1331.

^[212] X.-S. Wang, S. Ma, K. Rauch, J. M. Simmons, D. Yuan, X. Wang, T. Yildirim, W. C. Cole, J. J. López, A. de Meijere, H.-C. Zhou, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3145-3152.

^[213] D. Zhao, D. Yuan, A. Yakovenko, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4196-4198.

wäre (zu erkennen in Abbildung 87), verhindern. Allerdings zeigt schon das Beispiel PCN-14 von Zhou *et al.*, dass dies nicht der entscheidende Grund sein kann, da eine weitere Ausdehnung des Linkers durch Verwendung einer Anthracenbrücke erneut im **fof**-Netz resultiert.^[118] Auch hier liegt also offensichtlich eine bisher ungeklärte Komplexität bezüglich der Strukturbildung vor.

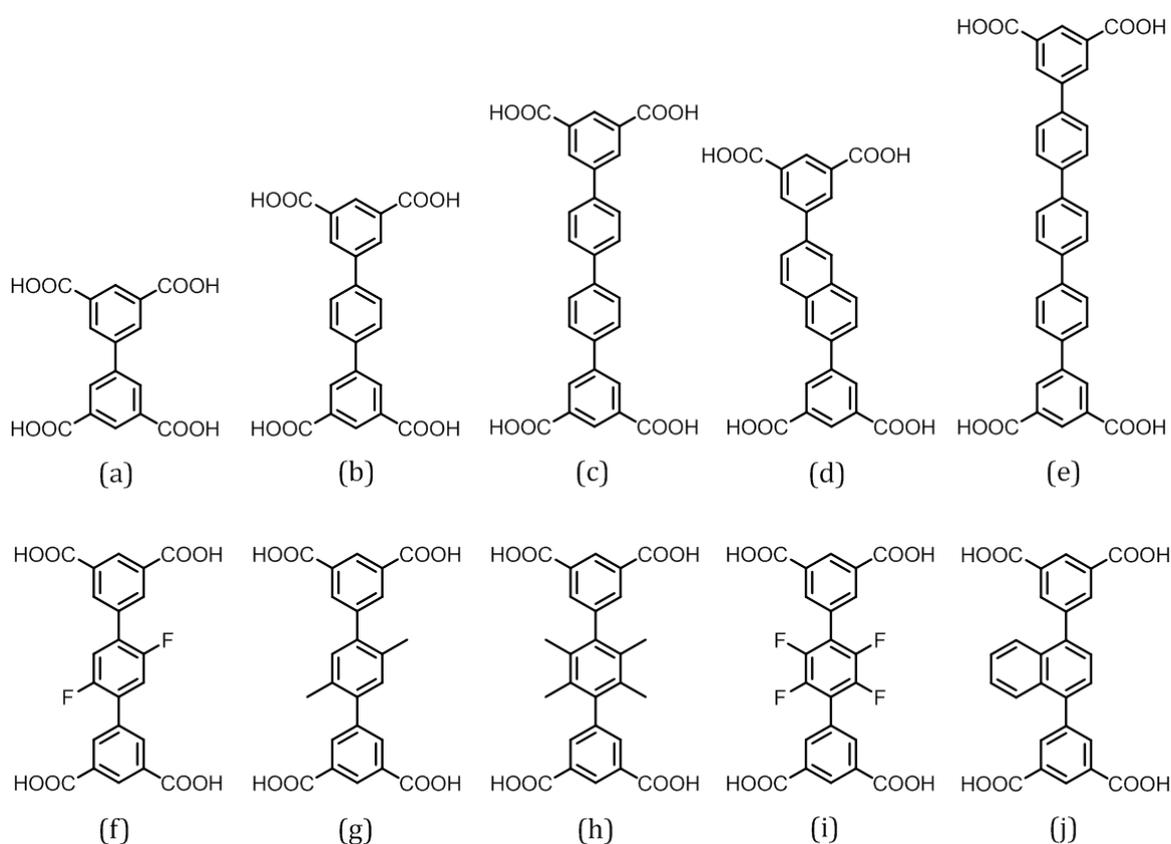


Abbildung 114: Übersicht der Linker der Strukturen NOTT-100 bis NOTT-109: (a) NOTT-100, (b) NOTT-101, (c) NOTT-102, (d) NOTT-103, (e) NOTT-104, (f) NOTT-105, (g) NOTT-106, (h) NOTT-107, (i) NOTT-108, (j) NOTT-109. Die MOFs der Linker (a) bis (i) bilden MOF-Strukturen mit **fof**-Topologie (MOF-505-analog); Linker (j) ergibt die Struktur NOTT-109 mit **sqc3895**-Topologie.

Der Vergleich von **fof**- und **sqc3895**-Topologie zeigt, dass es sich in beiden Fällen um ein 3,3,4-verknüpftes Netz handelt, in dem der vierbindige Knoten das Kupfer-*Paddlewheel*-Motiv repräsentiert und zwei benachbarte dreibindige Knoten einen Linker repräsentieren. In beiden Topologien liegen die vierbindigen Knoten mit ihren vier Nachbarn in einer Ebene, was bei den dreibindigen Knotenpunkten jeweils nicht der Fall ist. Hier liegen nur der dreibindige Knoten und zwei seiner Nachbarknoten in einer Ebene, der dritte Nachbarknoten liegt also jeweils außerhalb dieser Ebene.

Der Unterschied der beiden Topologien wird deutlich, wenn man sich eine Ebene denkt, in der die beiden dreibindigen linkerrepräsentierenden Knoten liegen und sich dann die weitere Verknüpfung der dreibindigen Knoten zu den vier benachbarten vierbindigen Knotenpunkten anguckt (siehe Abbildung 115 und 116, jeweils rechts). Im Falle der **fof**-Topologie erfolgt diese an dem einen Ende oberhalb und an dem anderen Ende unterhalb dieser Ebene, während bei der **sqc3895**-Topologie alle Verknüpfungen oberhalb der Ebene erfolgen. Die Betrachtung der entsprechenden Linker der beiden Strukturen lässt ein Zusammenhang zwischen dem Linker und der jeweiligen Topologie erkennen. Der Linker, wie er in der Struktur von UHM-8 vorliegt, ist eher s-förmig gebogen (Abbildung 115, links), was dem Verknüpfungsmuster der **fof**-Topologie entspricht, wohingegen der Linker, wie er in der Struktur von UHM-9 vorliegt, eher c-förmig gebogen ist (Abbildung 116, links) und somit dem Verknüpfungsmuster des Netzes mit **sqc3895**-Topologie entspricht. Zu erkennen ist auch, dass der Linker in der Struktur von UHM-9 deutlich stärker gebogen ist und somit wahrscheinlich auch mehr unter Spannung steht.

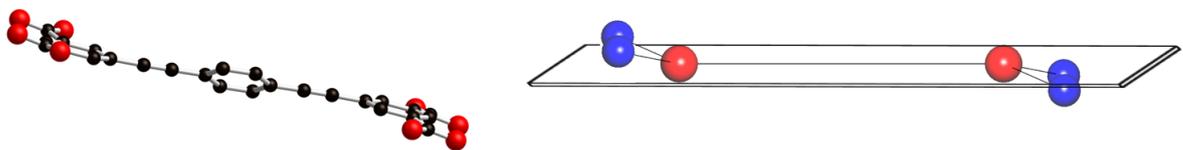


Abbildung 115: Der Linker der Struktur UHM-8 (links, schwarz: Kohlenstoff, rot Sauerstoff) sowie ein Ausschnitt der **fof**-Topologie, in dem die Verknüpfung der beiden dreibindigen Knotenpunkte, die den Linker repräsentieren, in einer gedachten Ebene gezeigt ist (rechts, rot: dreibindiger Knotenpunkt, blau: vierbindiger Knotenpunkt).

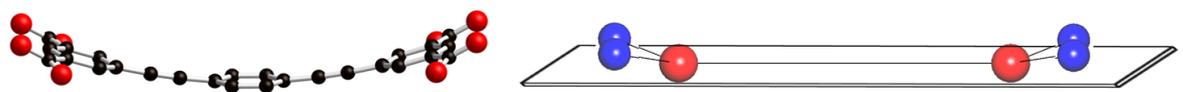


Abbildung 116: Der Linker der Struktur UHM-9 (links, schwarz: Kohlenstoff, rot Sauerstoff) sowie ein Ausschnitt der **sqc3895**-Topologie, in dem die Verknüpfung der beiden dreibindigen Knotenpunkte, die den Linker repräsentieren, in einer gedachten Ebene gezeigt ist (rechts, rot: dreibindiger Knotenpunkt, blau: vierbindiger Knotenpunkt).

Zusammenfassend handelt es sich also bei beiden Topologien um 3-nodale 3,3,4-verknüpfte Netze, in denen allerdings die Verknüpfung der beiden dreibindigen linkerrepräsentierenden Knoten mit den benachbarten vierbindigen Knoten in unterschiedliche Richtungen erfolgt, was auch in der jeweiligen Form des Linkers

deutlich wird. Dabei steht der Linker in der Struktur mit **sqc3895**-Topologie (UHM-9) stärker unter Spannung als in der Struktur mit **fof**-Topologie (UHM-8), was wahrscheinlich der Grund für das bevorzugte Auftreten der **fof**-Topologie bei MOFs mit Kupfer-*Paddlewheel*-Einheiten sowie linearen Tetracarbonsäuren gegenüber der **sqc3895**-Topologie erklärt.

Das Phänomen des gebogenen Linkers ist auch in der Struktur des literaturbekannten MOFs NOTT-109 zu finden, der ebenfalls ein Netz mit der Topologie **sqc3895** aufweist und zu der die Struktur von UHM-9 isoretikulär ist (vergleiche Kapitel 4.5.4.3).^[54] Dennoch sind auch Beispiele in der Literatur bekannt, in denen die Topologie **sqc3895** mit linearen Tetracarboxylaten ausgebildet wird, die nicht gebogen vorliegen. In diesen Fällen wird diese Verknüpfung durch eine Verzerrung der SBU erreicht. So kann beispielsweise aus dem Linker bptc, der auch schon im MOF-505 verwendet wurde, und Cobaltionen ein MOF (MOF-502) mit **sqc3895**-Topologie aufgebaut werden, dessen SBU ein stark verzerrter Tetraeder ist.^[214] Ein weiteres Beispiel wurde von der Gruppe um Qiu vorgestellt. Der Linker H₄ABTC (= 3,3',5,5'-Azobenzoltetracarbonsäure) bildet in Kombination mit Kupferionen den MOF JUC-62 (JUC = *Jilin University China*) mit **fof**-Topologie aus, während die Verwendung von Manganionen in dem MOF JUC-64 resultiert, der aufgrund einer verzerrten vierbindigen SBU ein Netz mit **sqc3895**-Topologie aufweisen kann.^[215]

Weiterhin bleibt allerdings die Frage, weshalb sich unter bestimmten Bedingungen die eine oder andere Struktur bildet. Auch wenn es eindeutig scheint, dass im Falle von UHM-8 und UHM-9 das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Strukturbildung hat, bleibt nach wie vor ungeklärt, welche Eigenschaft des jeweiligen Lösungsmittels und warum den entscheidenden Beitrag zur Darstellung einer der beiden Strukturen leistet. Diese Frage konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

^[214] B. Chen, N. W. Ockwig, F. R. Fronczek, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 181-183. In dieser Literatur wird das Netz dieses MOFs als ein Netz mit **pts**-Topologie vorgestellt. Die Beschreibung als Netz mit **sqc3895**-Topologie ist allerdings zutreffender (vergleiche Kapitel 4.5.4.3).

^[215] M. Xue, G. Zhu, Y. Li, X. Zhao, Z. Jin, E. Kang, S. Qiu, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 2478-2483. Auch hier werden die Netze dieser MOFs als Netze mit **nbo**- bzw. **pts**-Topologie vorgestellt. Die Beschreibung als Netze mit **fof**- bzw. **sqc3895**-Topologie ist allerdings auch in diesem Fall zutreffender (vergleiche Kapitel 4.5.2.3 bzw. 4.5.4.3).

4.7 Fluoreszenzeigenschaften von UHM-8 und UHM-9

Um die Fluoreszenzeigenschaften von UHM-8 und UHM-9 zu ermitteln, wurden jeweils 2D-Fluoreszenzspektren aufgezeichnet und die Maxima der Anregungs- und Emissionswellenlängen bestimmt. Um zudem das Fluoreszenzverhalten der MOFs mit dem des isolierten Linkers (**3**) zu vergleichen, wurde dieser ebenfalls fluoreszenzspektroskopisch (als Feststoff) untersucht (siehe Abbildung 117).

UHM-8 (im *as synthesised*-Zustand) zeigt maximale Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 442 nm, wenn mit einer Wellenlänge von 379 nm angeregt wird. Die Fluoreszenzeigenschaften von UHM-9 unterscheiden sich hiervon nur geringfügig. UHM-9 weist ein Maximum der Fluoreszenzintensität bei einer Wellenlänge von 441 nm auf, wenn mit einer Wellenlänge von 381 nm angeregt wird. Die Fluoreszenzeigenschaften des Linkers (**3**) unterscheiden sich dagegen stärker von denen der beiden MOFs. Die maximale Fluoreszenz tritt bei einer Wellenlänge von 492 nm auf und wird erreicht, wenn mit einer Wellenlänge von 395 nm angeregt wird. Demzufolge lassen sich sowohl die MOFs als auch Linker mit etwa der gleichen Wellenlänge (Differenz: 14 bzw. 16 nm) anregen, wohingegen es bei der Fluoreszenzwellenlänge von Linker zu MOF eine etwas deutlichere Blauverschiebung von 50 nm für UHM-8 bzw. 51 nm für UHM-9 gibt. Dies wird vermutlich auf elektronische Prozesse wie 'Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer' zwischen dem Linker und dem Kupferzentrum zurückzuführen sein. Des Weiteren fällt auf, dass der Fluoreszenzbereich im Linker gegenüber dem im MOF deutlich verbreitert ist. Eine Erklärung hierfür liefert das Exciton-Modell, welches ein klassisches Vektor-Modell für elektrostatische Wechselwirkungen von Dipolen darstellt.^[216,217] Betrachtet werden die intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in molekularen Aggregaten, die eine Aufspaltung des angeregten Zustands im Molekül zur Folge haben und somit eine Blau- und Rotverschiebung der entsprechenden Fluoreszenz verursachen können. Da im Feststoff des reinen Linkers die Linkermoleküle keine definierte Anordnung aufweisen, wird es wahrscheinlich zum Auftreten solcher Aggregate kommen, die eine Verbreiterung des Fluoreszenzbereichs bewirken. Im MOF dagegen sind die Linkermoleküle als Bestandteil der Gerüststruktur so weit voneinander entfernt, dass eine intermolekulare Wechselwirkung verhindert wird.

^[216] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.

^[217] M. Kasha, *Radiation Research* **1963**, *20*, 55-71.

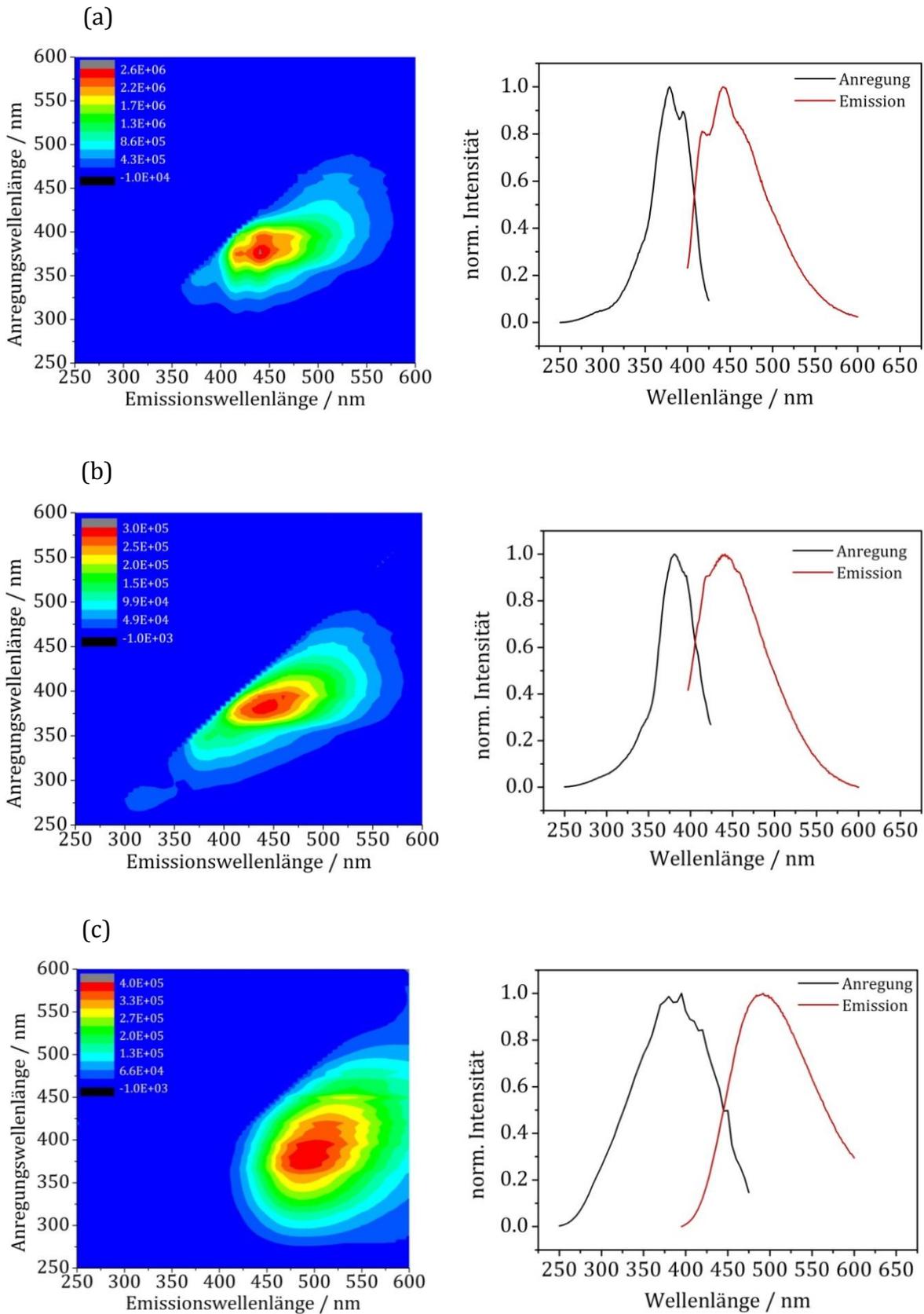


Abbildung 117: 2D- sowie 1D-Fluoreszenzspektren von UHM-8 (a), UHM-9 (b) und dem Linker (3) (c).

Eine Übersicht der Fluoreszenzeigenschaften der MOFs UHM-8 und UHM-9 sowie des Linkers (3) ist in Tabelle 18 gegeben. Die Anregungseigenschaften der drei Substanzen liegen im Bereich von 379 nm bis 395 nm und sind somit relativ ähnlich. Da sich die Anregungswellenlänge des isolierten Linkers also kaum von der der MOFs unterscheidet, wird es sich bei der Anregung der MOFs vermutlich um die Anregung des koordinierten Linkers handeln. Zudem ist eine Anregung von Kupferionen in diesem Bereich nicht zu erwarten. Vergleicht man die Emissionswellenlängen miteinander, fällt auf, dass es in beiden Fällen der MOFs zu einer Blauverschiebung gegenüber dem Linker kommt, welche bereits auf elektronische Prozesse im Zusammenspiel Linker/Kupferion zurückgeführt wurde. Die Emissionsmaxima zwischen UHM-8 und UHM-9 unterscheiden sich dagegen kaum, was auch nicht zu erwarten wäre, da beide MOFs aus den gleichen Bausteinen aufgebaut sind.

Tabelle 18: Übersicht der Fluoreszenzeigenschaften von UHM-8, UHM-9 und dem Linker (3).

| Substanz | Anregungsmaximum / nm | Emissionsmaximum / nm |
|------------|--------------------------|--------------------------|
| Linker (3) | 395 | 492 |
| UHM-8 | 379 | 442 |
| UHM-9 | 381 | 441 |

Allgemein sind im Bereich der MOFs bereits sehr viele Strukturen hinsichtlich ihrer Fluoreszenzeigenschaften charakterisiert worden, wobei der Emissionsbereich (abhängig von der Struktur) einen Wellenlängenbereich von etwa 350 nm bis 1600 nm abdeckt.^[66] So zeigt beispielsweise der zinkbasierte MOF $[\text{Zn}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\text{BTA})_2(\text{tp})_3]_n$ (BTA = Benzotriazol, tp = Terephthalsäure) starke Fluoreszenz bei 348 nm,^[218] während die MOFs $\text{HoAg}_5(1,2\text{-BDC})$ sowie $\text{ErAg}_5(1,2\text{-BDC})$, die beide aus Lanthanoid- und Silberionen als Metallkomponenten sowie 1,2-Benzoldicarbonsäure (1,2-BDC) als Linker aufgebaut sind, Fluoreszenz im Bereich um 1500 nm zeigen.^[219] Die literaturbekannten kupferbasierten MOFs zeigen Fluoreszenzeigenschaften im Bereich 390 nm bis 660 nm, wobei die Fluoreszenzerscheinung nur auf den

^[218] E.-C. Yang, H.-K. Zhao, B. Ding, X.-G. Wang, X.-J. Zhao, *Cryst. Growth & Des.* **2007**, *7*, 2009–2015.

^[219] J. Jin, S. Niu, Q. Han, Y. Chi, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1176–1183.

jeweiligen Linker bzw. auf einen 'Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer' vom Linker zum Kupferion zurückzuführen ist.^[220,221,222]

4.7.1 Synthese und Charakterisierung von UHM-9-*Stains All*

Aufgrund der Porenstruktur ergibt sich für UHM-9 die Möglichkeit, Gastmoleküle wie beispielsweise Farbstoffe in die Gerüststruktur einzulagern, wobei es zu einer Wechselwirkung zwischen den Farbstoffmolekülen und der Gerüstwand und somit zu einer Verschiebung der Fluoreszenzeigenschaften kommen kann. Im Folgenden wird nun die Einbringung eines Farbstoffs in das Gerüst von UHM-9 beschrieben sowie die Fluoreszenzeigenschaft des farbstoffenthaltenen MOFs diskutiert.

4.7.1.1 Der Farbstoff *Stains All*

Als Farbstoff wurde das in Abbildung 118 gezeigte Molekül 1-Ethyl-2-[3-(1-ethylnaphtho[1,2-d]thiazolin-2-ylidene)-2-methylpropenyl]naphtho[1,2-d]thiazolium bromid, auch bekannt unter dem Trivialnamen *Stains All*, verwendet. Bei *Stains All* handelt es sich um einen dunkelblauen kationischen Farbstoff, der sich gut in dem Syntheselösungsmittel von UHM-9 (DMF/Dioxan/Wasser) löst und in diesem Lösungsmittelgemisch ein relativ definierten Fluoreszenzbereich mit einem Anregungsmaximum von etwa 410 nm sowie einem Emissionsmaximum von etwa 670 nm aufweist. Das Fluoreszenzspektrum einer 0.003 M Lösung von *Stains All* in DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1) ist in Abbildung 119 (links) zu sehen. Zum Vergleich ist außerdem das Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs als Feststoff (Abbildung 119, rechts) gezeigt, bei dem eine deutliche Veränderung des Fluoreszenzbereichs zu erkennen ist. Während sich das Anregungsmaximum sowohl zu kleineren als auch zu größeren Wellenlängen auf einen Bereich von etwa 350 nm bis 450 nm stark verbreitert hat, ist der Emissionsbereich neben einer leichten Verbreiterung auch etwas zu größeren Wellenlängen (680 nm bis 750 nm) verschoben. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es im Feststoff zur Ausbildung von

^[220] M.-X. Li, H. Wang, S.-W. Liang, M. Shao, X. He, Z.-X. Wang, S.-R. Zhu, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 4626–4633.

^[221] J. He, Y.-G. Yin, T. Wu, D. Li, X.-C. Huang, *Chem. Commun.* **2006**, 2845–2847.

^[222] Y. Bai, G.-J. He, Y.-G. Zhao, C.-Y. Duan, D.-B. Danga, Q.-J. Meng, *Chem. Commun.* **2006**, 1530–1532.

(unterschiedlich großen) Aggregaten aus einzelnen Farbstoffmolekülen kommen kann, die jeweils andere Anregungs- und Emissionsmaxima aufweisen (siehe Exciton-Modell, Kapitel 4.7).

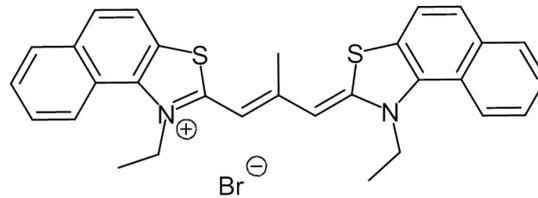


Abbildung 118: Strukturformel von *Stains All*: 1-Ethyl-2-[3-(1-ethylnaphtho[1,2-d]thiazolin-2-ylidene)-2-methylpropenyl]naphtho[1,2-d]thiazolium bromid.

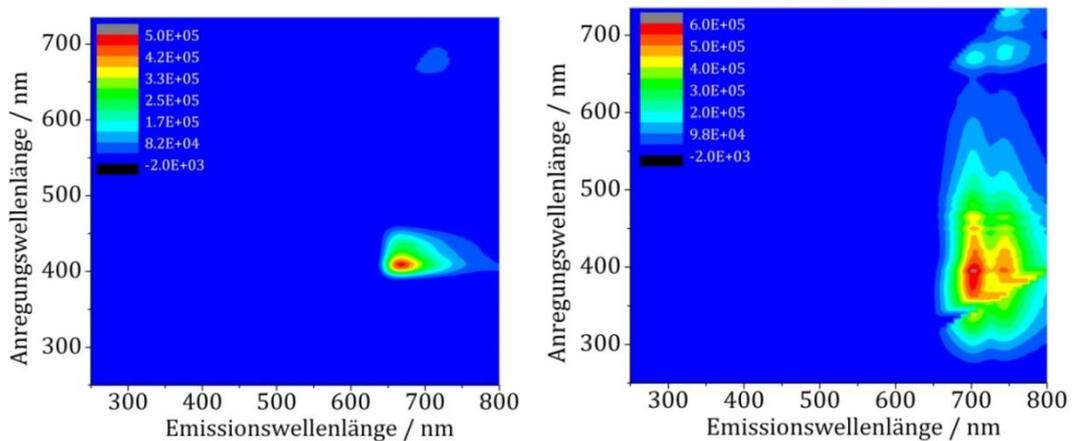


Abbildung 119: 2D-Fluoreszenzspektrum einer 0.003 molaren *Stains All*-Lösung in DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1) (links) sowie von *Stains All* als Feststoff (rechts).

Um die Konzentrationsunabhängigkeit der Fluoreszenzeigenschaften der Farbstofflösung zu überprüfen, wurde eine Konzentrationsreihe der Farbstofflösung erstellt und untersucht, wobei sich zeigte, dass im Konzentrationsbereich zwischen 0.005 M und 0.001 M sowohl die Anregungs- als auch die Emissionswellenlängen relativ konstant im Bereich zwischen 400 und 420 nm bzw. 650 und 700 nm liegen (siehe Abbildung 120). Tendenziell ist eine leichte Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zu niedrigeren Anregungs- und Emissionswellenlängen bei niedrigerer Konzentration zu beobachten. Erst bei hoher Verdünnungen (0.0001 M) tritt eine leichte Abweichungen in der Anregungswellenlänge auf; das Maximum liegt nun bei 380 nm sowie 490 nm.

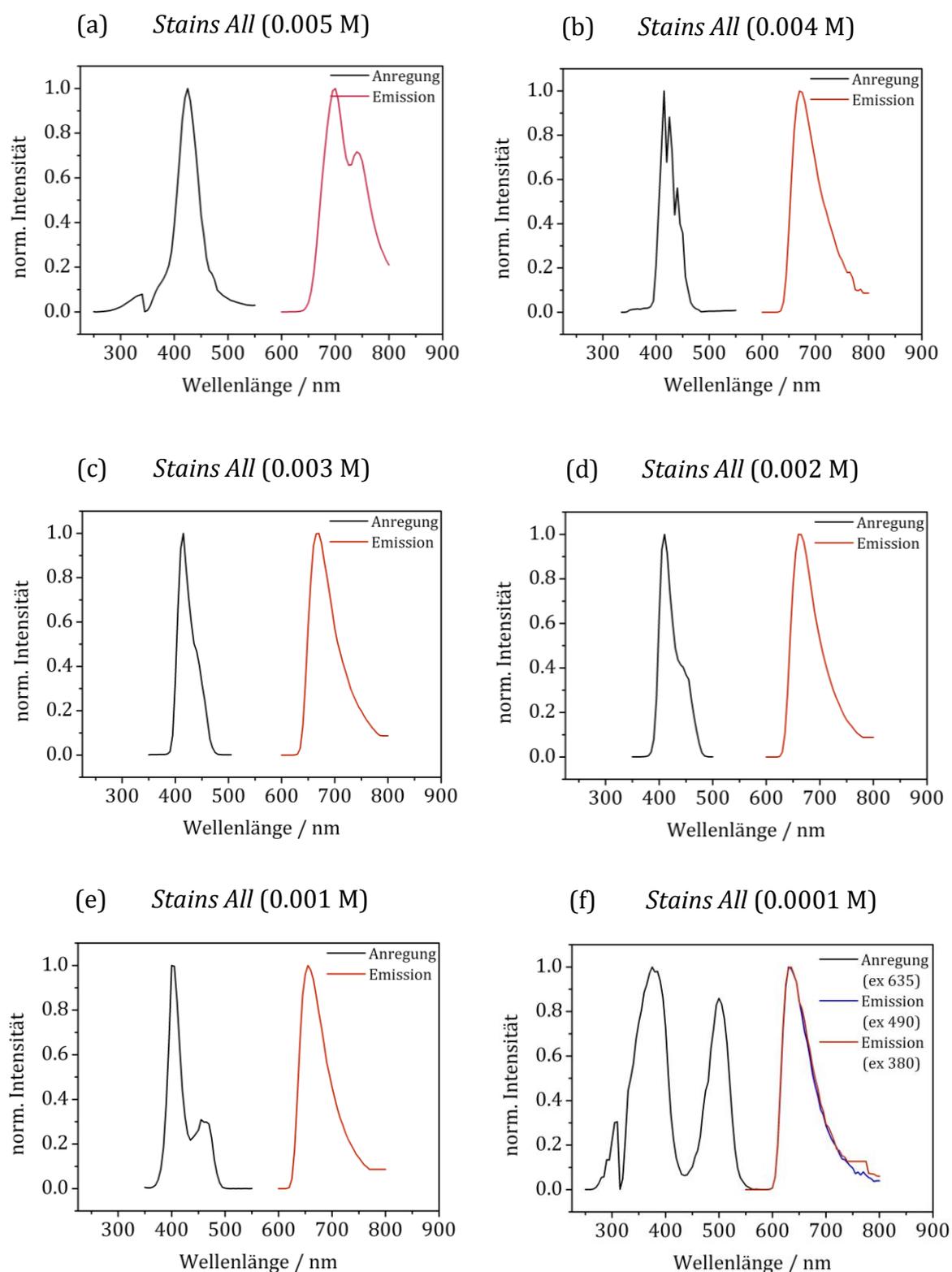


Abbildung 120: 1D-Fluoreszenzspektren von unterschiedlich konzentrierten *Stains All*-Lösungen in DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1). (a) *Stains All* (0.005 M), *Stains All* (0.004 M), *Stains All* (0.003 M), *Stains All* (0.002 M), *Stains All* (0.001 M), *Stains All* (0.0001 M).

Eine Übersicht der Fluoreszenzeigenschaften der unterschiedlich konzentrierten Lösungen von *Stains All* in DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1) ist in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Übersicht der Anregungs- und Emissionsmaxima von *Stains All*-Lösungen in DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1) in Abhängigkeit der Konzentration.

| Farbstoffkonzentration in DMF/Dioxan/Wasser | Anregungsmaximum / nm | Emissionsmaximum / nm |
|--|--------------------------|--------------------------|
| 0.005 M | 420 | 700 |
| 0.004 M | 410 | 670 |
| 0.003 M | 410 | 670 |
| 0.002 M | 405 | 660 |
| 0.001 M | 400 | 655 |
| 0.0001 M | 380 + 490 | 635 |

Des Weiteren ist Abbildung 121 ein Vergleich der Fluoreszenzeigenschaften einer 0.003 M Lösung von *Stains All* in DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1) (rot) und UHM-9 (blau) gezeigt.

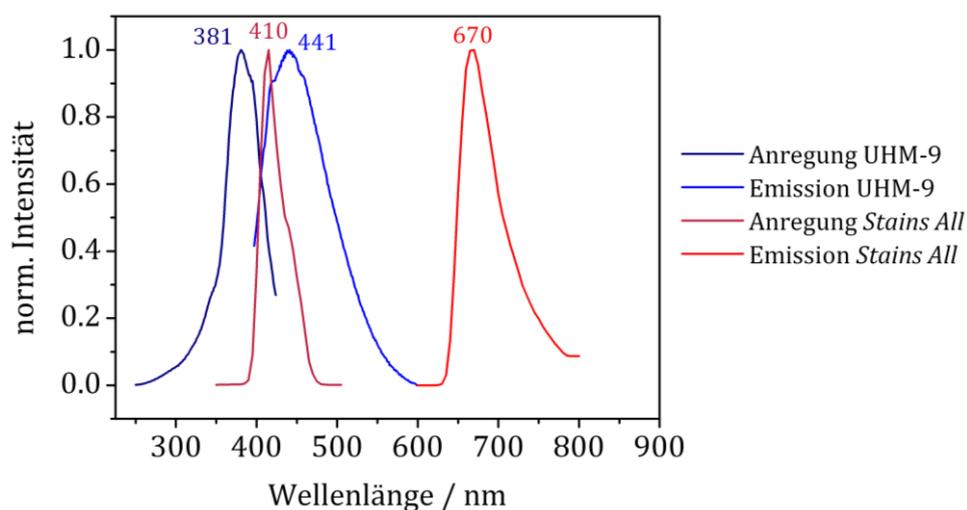


Abbildung 121: 1D-Fluoreszenzspektren (jeweils Anregungs- und Emissionsspektrum) von UHM-9 (blau) und einer 0.003 M Lösung von *Stains All* (rot) in DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1).

Während der MOF ein Anregungsmaximum von 381 nm und ein Emissionsmaximum von 441 nm aufweist, liegen die jeweiligen Maxima des Farbstoffs (Anregungsmaximum: 410 nm / Emissionsmaximum: 670 nm) demgegenüber deutlich rotverschoben. Es ist zu erkennen, dass das Emissionsspektrum des MOFs

und das Anregungsspektrum des Farbstoffs zu einem gewissen Grad überlappen, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, dass durch die des MOFs emittierte Wellenlänge eine Anregung des Farbstoffs induziert wird. Bei geeignetem Abstand (< 10 nm) kann es zu einer strahlungsfreien Energieübertragung von dem angeregten MOF auf das Farbstoffmolekül kommen (FRET-Prozess, FRET = Förster-Resonanzenergietransfer).^[223] Voraussetzung ist allerdings, dass der MOF mit einer Wellenlänge angeregt wird, bei der keine Anregung des Farbstoffs stattfindet. Bei Auftreten eines FRET-Prozesses würde man also bei einer Anregung des MOFs mit einer Wellenlänge von beispielsweise 370 nm durch einen Energietransfer eine Verschiebung der Emissionserscheinung von 441 nm in den Bereich von 670 nm erzeugen.

4.7.1.2 Synthese von UHM-9-*Stains All*

Der Farbstoff *Stains All* wurde während der Synthese des MOFs eingebracht, indem er bereits vor Beginn der Synthese im Syntheselösungsmittel DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1) gelöst wurde und anschließend zusammen mit dem Linker und Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat unter Rückfluss 24 Stunden bei 100 °C erhitzt wurde.^[224] Die Synthese wurde in unterschiedlich stark farbstoffkonzentrierten Lösungsmitteln (0.005 M, 0.004 M, 0.003 M, 0.002 M, 0.001 M, sowie 0.0001 M) durchgeführt. Somit wurde die Möglichkeit gegeben, dass sich der MOF um die Farbstoffmoleküle herum bildet und der Farbstoff *in situ* in die Struktur eingelagert wird. Allerdings besteht auch die Gefahr, dass die Bildung des Gerüsts durch die Anwesenheit der Farbstoffmoleküle gestört bzw. ganz verhindert wird.

4.7.1.3 Röntgenpulverdiffraktometrie von UHM-9-*Stains All*

Um die Kristallinität der farbstoffenthaltenen MOF-Strukturen zu überprüfen, wurden jeweils Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen; die in Abbildung 122 zu sehen sind. Der Vergleich der P-XRDs der Farbstoff-MOFs mit dem P-XRD der

^[223] T. Förster, *Ann. Physik.* **1948**, *437*, 55.

^[224] Ob der Farbstoff unter diesen Bedingungen stabil bleibt, wurde separat getestet. Hierfür wurde zunächst die Fluoreszenzeigenschaft einer 0.001 M *Stains All*-Lösung bestimmt. Nachdem diese Lösung dann für 24 h bei 100 °C erhitzt wurde, wurde erneut ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass durch das Erhitzen keine Veränderung in den Fluoreszenzeigenschaften auftreten. Die Fluoreszenzspektren sind im Anhang gezeigt (Abbildung 207 und 208).

farbstofffreien Struktur von UHM-9 zeigt, dass jeweils MOF-Gerüste mit der Struktur von UHM-9 gebildet wurden. Auffällig ist allerdings der relative Intensitätsverlust der Reflexe größer $2\theta = 8^\circ$, der bei allen Proben außer der Probe, die in der verdünntesten Farbstofflösung hergestellt wurde, auftritt. Dies lässt vermuten, dass der Intensitätsverlust der Reflexe mit den Farbstoffmolekülen in den Poren zusammenhängt und bei UHM-9-*Stains All* (0.0001 M) aufgrund der sehr geringen Farbstoffkonzentration sehr wenig bis keine Farbstoffmoleküle eingelagert wurden. Des Weiteren sind bei den Proben UHM-9-*Stains All* (0.003 M), UHM-9-*Stains All* (0.004 M) und UHM-9-*Stains All* (0.005 M) zwei zusätzliche Reflexe bei $2\theta = 29.7^\circ$ und 30.8° zu erkennen. Dies ist wahrscheinlich damit begründet, dass in den Synthesen in den höher konzentrierten Lösungsmitteln MOFs gebildet werden, in denen alle potentiellen Farbstoffmolekülplätze besetzt sind und die Farbstoffmoleküle aufgrund ihrer regelmäßigen Anordnung neue Reflexe verursachen. Bei den MOFs, die in den niedriger konzentrierten Lösungen synthetisiert wurden, sind die Farbstoffmoleküle dagegen nur statistisch im Material verteilt.

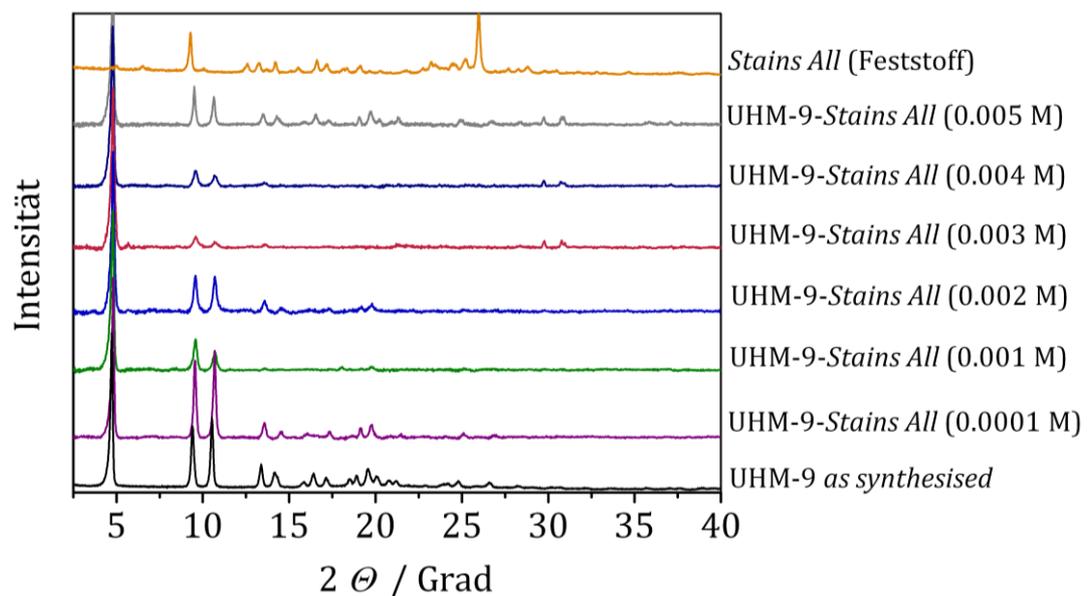


Abbildung 122: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von UHM-9 ohne Farbstoff (schwarz) mit den Diffraktogrammen von *Stains All* als Feststoff (orange) sowie UHM-9-*Stains all* (alle anderen).

4.7.1.4 Fluoreszenzeigenschaften von UHM-9-*Stains All*

Die unterschiedlich hergestellten Proben von UHM-9-*Stains All* wurden mittels Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Von jeder Probe wurde ein 2D-Fluoreszenzspektrum im Anregungs- und Emissionsbereich von jeweils 250 nm bis 700 nm aufgenommen (siehe Abbildung 123). In Tabelle 20 sind zusätzlich die jeweiligen Maxima der Substanzen zusammengefasst.

Im Folgenden wird die Konzentration des Farbstoffs im Lösungsmittel, in der die jeweilige Probe synthetisiert wurde, in die Substanzbezeichnung aufgenommen. So bezeichnet beispielsweise UHM-9-*Stains All* (0.005 M) die Probe, die in der Farbstofflösung der Konzentration 0.005 M hergestellt wurde.

Tabelle 20: Übersicht über das Anregungs- und Emissionsverhalten von UHM-9-*Stains All* hergestellt in unterschiedlich farbstoffkonzentrierten Syntheselösungsmitteln.

| Farbstoffkonzentration | Anregungsmaximum / nm | Emissionsmaximum / nm |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0.005 M | 465 | 510 |
| 0.004 M | 465 | 515 |
| 0.003 M | 465 | 515 |
| 0.002 M | 465 | 510 |
| 0.001 M | 465 | 505 |
| 0.0001 M | 395 | 460 |

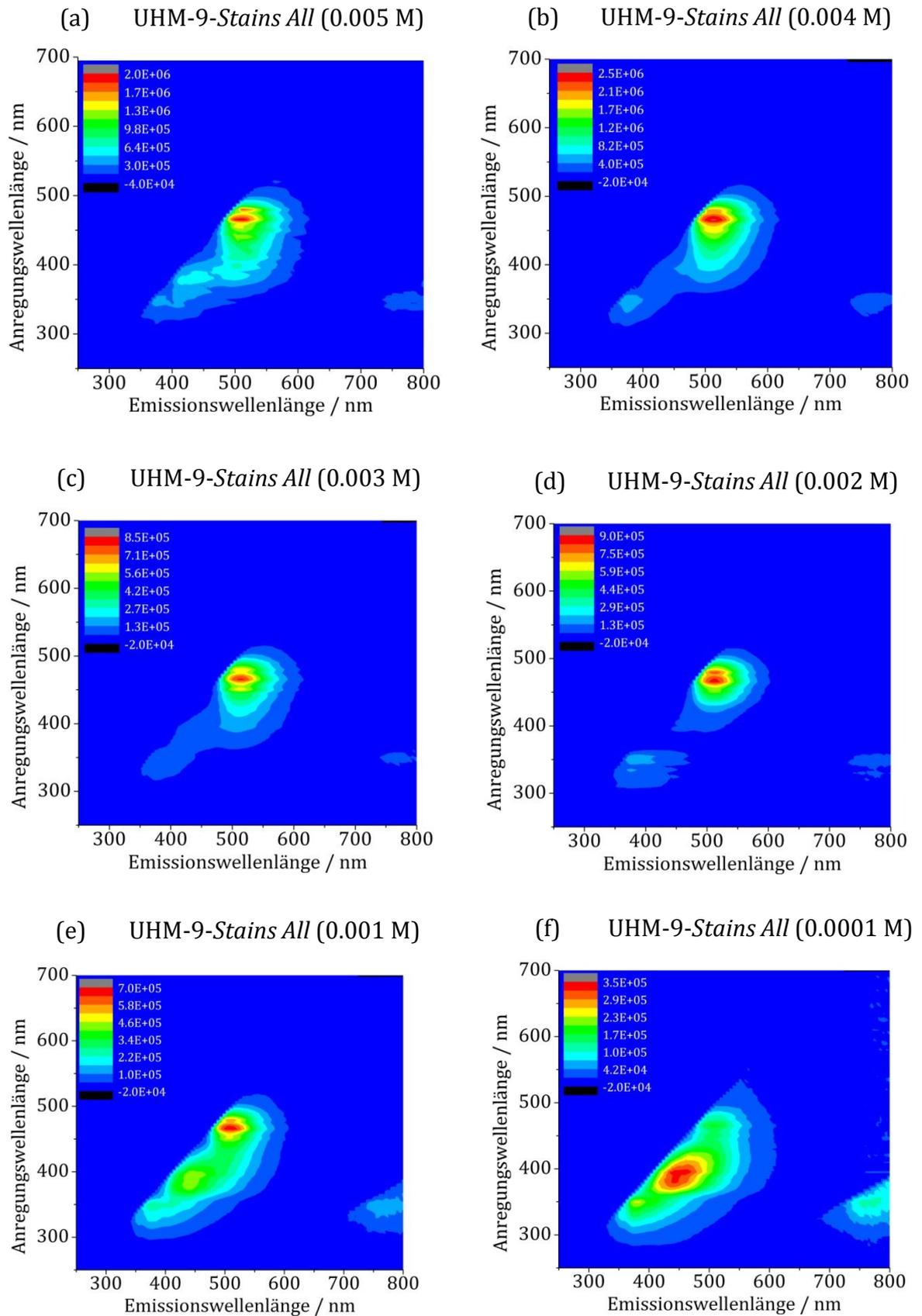


Abbildung 123: 2D-Fluoreszenz-Spektren von UHM-9-*Stains All*, synthetisiert in unterschiedlich farbstoffkonzentrierten Syntheselösungsmitteln.

Mit Ausnahme der Probe, die in der verdünntesten Lösung synthetisiert wurde, zeigen die untersuchten Proben ähnliches Fluoreszenzverhalten. Die Anregungsmaxima liegen jeweils bei einer Wellenlänge von 465 nm, wohingegen es bei den Emissionsmaxima, die im Bereich zwischen 505 nm und 515 nm liegen, leichte Differenzen gibt. Bei der Probe, die in der verdünntesten Farbstofflösung dargestellt wurde, UHM-9-*Stains All* (0.0001 M), ist dagegen eine deutliche Abweichung zu erkennen. Diese Probe weist ein Anregungs- bzw. Emissionsmaximum von 395 nm bzw. 460 nm auf. Im Vergleich mit dem farbstofffreien UHM-9, dessen Anregungs- bzw. Emissionsmaximum bei 381 bzw. 441 nm liegen (siehe Tabelle 18), zeigen also die Farbstoff-MOFs von UHM-9 eine deutliche Veränderung im Fluoreszenzverhalten, was darauf hindeutet, dass sich die Farbstoffmoleküle tatsächlich in dem Gerüst von UHM-9 befinden und mit den Bausteinen des MOFs in Wechselwirkung treten. Bei der Probe, die in der 0.001 M-Farbstofflösung synthetisiert wurde (Abbildung 123 (e)), zeigen sich im Fluoreszenzspektrum langsam wieder Fluoreszenzerscheinungen im Bereich, der typisch für den farbstofffreien MOF UHM-9 ist. Diese Fluoreszenz wird bei der Probe UHM-9-*Stains All* (0.0001 M) (Abbildung 123 (f)) noch einmal verstärkt, die bei einer Wellenlänge von 395 nm bereits ihr Anregungsmaximum besitzt und sich kaum noch mit einer Wellenlänge von 465 nm anregen lässt. Je geringer also die Konzentration, desto stärker tritt die Fluoreszenzerscheinung von UHM-9 (Anregungsmaximum 381 nm / Emissionsmaximum 441 nm) hervor. Dies lässt vermuten, dass bei den Synthesen in höher verdünnten Farbstofflösungen so wenige Farbstoffmoleküle eingelagert werden, dass es kaum noch zu Wechselwirkungen kommen kann und die Fluoreszenzerscheinung des Linkers im MOF überwiegt.

Tabelle 21 zeigt eine vergleichende Übersicht über die Anregungs- und Emissionsmaxima der bei der Synthese beteiligten fluoreszierenden Komponenten und die des resultierenden Farbstoff-MOFs UHM-9-*Stains All*.

Da keine Fluoreszenzerscheinungen im Bereich des isolierten Farbstoffs (sowohl als Lösung als auch als Feststoff) oder des MOFs zu erkennen sind, kann ausgeschlossen werden, dass die Farbstoffmoleküle isoliert in der Pore vorliegen und diese sowie der MOF separat ohne auftreten von Wechselwirkungen angeregt werden.

Tabelle 21: Übersicht über die Anregungs- und Emissionsmaxima der bei der Synthese beteiligten fluoreszierenden Komponenten und die Anregungs- und Emissionsmaxima von UHM-9-*Stains All*.

| Komponente | Anregungsmaximum / nm | Emissionsmaximum / nm |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| UHM-9 | 381 | 441 |
| <i>Stains All</i> in Lösung | 410 | 670 |
| <i>Stains All</i> als Feststoff | 350 - 450 nm | 680 - 750 |
| UHM-9- <i>Stains All</i> | 465 | 510 |

Vermutlich kommt es also zu Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst von UHM-9 und den Farbstoffmolekülen. Hierbei besteht zum einen die Möglichkeit, dass die Farbstoffmoleküle über freie Elektronenpaare am Stickstoff oder Schwefel an die offenen Metallzentren des Kupfer-*Paddlewheel*-Motivs koordinieren. Dies erscheint allerdings relativ unwahrscheinlich, da die freien Koordinationsstellen von Lösungsmittelmolekülen (DMF, Dioxan oder Wasser) besetzt sein können, die zur Stabilität des Gerüsts dienen (siehe Kapitel 4.5.2.5) und sich somit nicht so einfach verdrängen lassen werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die Farbstoffmoleküle in Wechselwirkung mit den Linkermolekülen des MOFs treten. Wie bereits schon angedeutet wurde, besteht aufgrund des Überlappungsintegrals des Emissionsspektrums des MOFs und des Anregungsspektrums des Farbstoffs die Möglichkeit einer strahlungsfreien Energieübertragung vom Linkermolekül auf das Farbstoffmolekül (vergleiche Kapitel 4.7.1.1). Bei Auftreten des FRET-Prozesses zwischen UHM-9 und *Stains All* würde allerdings bei Anregung des Farbstoff-MOFs mit 380 nm (Anregung des MOFs) eine Fluoreszenzerscheinung im Bereich von 670 nm (Emission des Farbstoffs) resultieren. Da dies hier nicht zu beobachten ist (der Farbstoff-MOF lässt sich mit einer Wellenlänge von 380 nm gar nicht anregen), kann davon ausgegangen werden, dass kein FRET-Prozess eingetreten ist.

Da die Farbstoffmoleküle aufgrund der relativ kleinen Porengrößen in unmittelbarer Nähe zu den Linkermolekülen vorliegen, wird sich stattdessen wahrscheinlich durch Wechselwirkung des Farbstoffmoleküls mit den Porenwänden ein Addukt/Komplex aus Linker und Farbstoffmolekül gebildet haben, das/der im Gegensatz zum reinen Linkermolekül neue elektronische Zustände aufweist, welche durch die Absorption der Wellenlänge 465 nm Fluoreszenzerscheinungen im Bereich zwischen 505 nm und

515 nm hervorrufen können. Da zudem der Fluoreszenzbereich des Farbstoff-MOFs relativ schmal ist, also keine breiten Intensitätsbereiche zu beobachten sind (wie es aufgrund der Aggregatbildung bei *Stains All* im festen Zustand der Fall ist), liegen vermutlich auch keine Farbstoffmolekül-Aggregate im MOF vor.

Bezüglich der Lage der Farbstoffmoleküle in dem Gerüst ist anzunehmen, dass es nicht komplett in einer Pore liegt, sondern sich über zwei Poren erstreckt, da das Farbstoffmolekül mit einer maximalen Ausdehnung von etwa $18.8 \times 5.6 \text{ \AA}$ deutlich länger als die Poren ist.

Um zudem für alle Proben von UHM-9-*Stains All* auszuschließen, dass es sich um physikalische Mischungen des MOFs und des Farbstoffs handelt, der Farbstoff also bei der Synthese nicht in die Poren des MOFs eingelagert wird, sondern außerhalb des Gerüsts vorliegt, wurden die Fluoreszenzeigenschaften einer selbst hergestellten physikalischen Mischung (MOF:Farbstoff = 20:1) ermittelt. Wie der Abbildung 124 zu entnehmen ist, weist die physikalische Mischung andere Fluoreszenzeigenschaften auf als die Proben von UHM-9-*Stains All*.

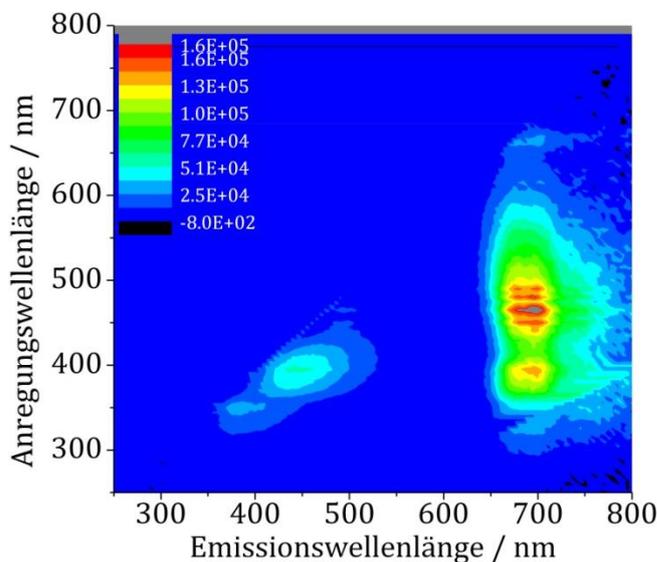


Abbildung 124: Fluoreszenzeigenschaften einer physikalischen Mischung aus UHM-9 und *Stains All* (20:1).

Es sind sowohl im Fluoreszenzbereich des reinen MOFs (vergleiche Abbildung 117) als auch des Farbstoffs als Feststoff (vergleiche Abbildung 119) Fluoreszenzerscheinungen zu erkennen, wobei die Fluoreszenzintensität des Farbstoffs trotz

eines 20-fachen Überschusses immer noch deutlich stärker ist. Demzufolge kann es sich bei den hergestellten Substanzen UHM-9-*Stains All* nicht um physikalische Mischungen handeln. Die Tatsache, dass die Intensität des MOFs relativ zum Farbstoff so gering ist, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es in kupferbasierten MOFs häufig zu einem Intensitätsverlust der Fluoreszenz durch Elektronen-Übergänge ($d \rightarrow d$) in die nur partiell gefüllten d-Orbitale des Metalls kommt (siehe Kapitel 1.4.1.4).

Anschließend wurde überprüft, ob die Substanz während der Fluoreszenzmessungen stabil bleibt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme einer UHM-9-*Stains All*-Probe vor und nach der Fluoreszenzmessung, die bestätigen, dass die Substanz ihre Kristallinität behält, sind im Anhang (Abbildung 206) zu sehen.

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Synthese und Charakterisierung der Linkermoleküle

Im folgenden Kapitel werden die Synthesen der als Linkermoleküle fungierenden Tetracarbonsäuren beschrieben. Die erfolgreiche Durchführung der einzelnen Stufen wird jeweils mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden ($^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Einkristallstrukturanalyse) bestätigt.

5.1.1 Synthese von 4',4'-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (1)

5.1.1.1 Synthese von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan

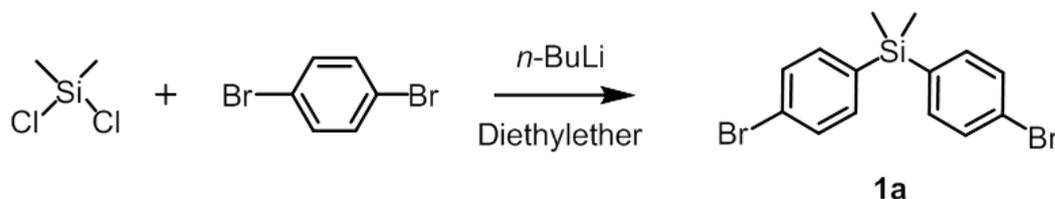


Abbildung 125: Synthese von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan (**1a**)

In einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurden 19.1 g (81.0 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 300 mL Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung wurde innerhalb einer Stunde tropfenweise mit 50.5 mL (80.8 mmol) n -Butyllithium (1.6 M in n -Hexan) versetzt und anschließend zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Dann wurden 4.90 mL (5.24 g, 40.6 mmol) Dichlordimethylsilan in 10 mL Diethylether innerhalb einer Stunde zugegeben. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Die trübe Reaktionslösung wurde filtriert, zweimal mit demin. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel

im Vakuum entfernt wurde, entstand ein farbloser Feststoff. Dieser wurde aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute

Es wurden 14.3 g (38.6 mmol) eines farblosen, nadelförmigen Feststoffes erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 96 %.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

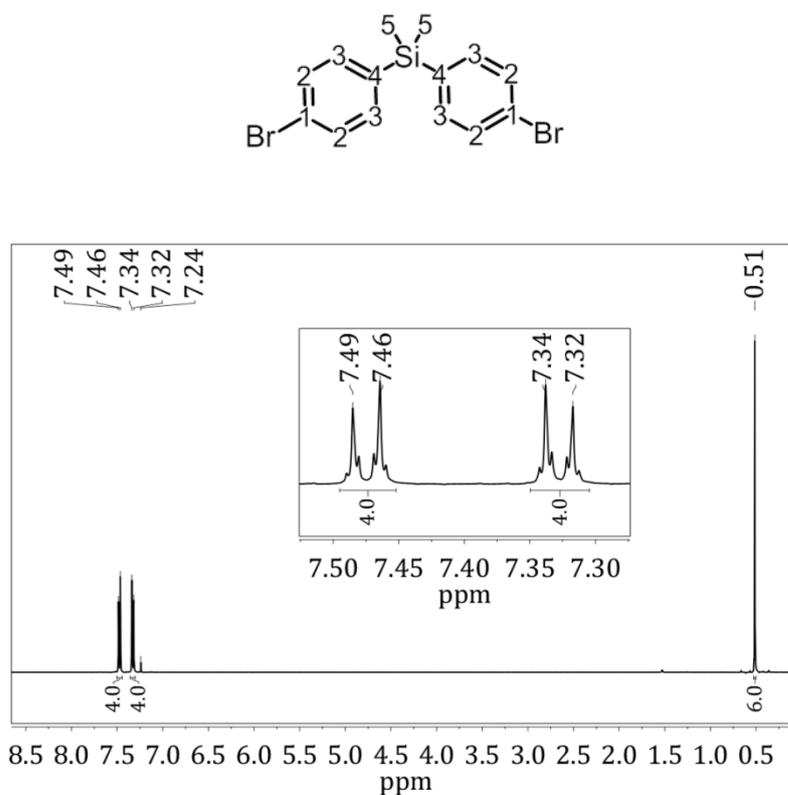


Abbildung 126: ¹H-NMR-Spektrum von Bis(4-bromophenyl)dimethylsilan (**1a**).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.48 (*d*, 4H, *J*=7.47 Hz, H-2), 7.33 (*d*, 4H, *J*=7.33 Hz; H-3), 0.51 (*s*, 6H, H-5).

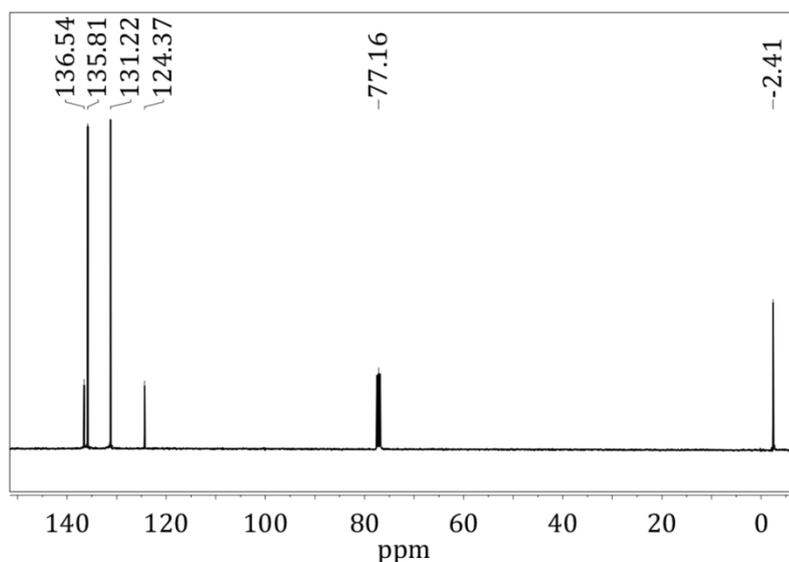


Abbildung 127: ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan (**1a**).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 136.56 (C-4), 135.81 (C-3), 131.22 (C-2), 124.37 (C-1), -2.41(C-5).

IR-Spektroskopie

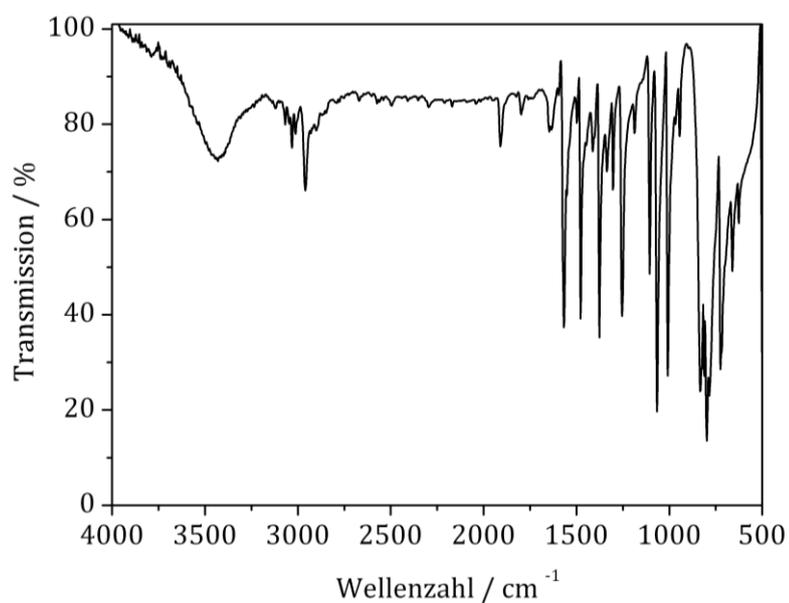


Abbildung 128: IR-Spektrum von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan (**1a**).

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3068, 3032, 3013 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2960 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 1646 [$\nu(\text{C=C})_{\text{Ring}}$]; 1567, 1478 [$\delta(\text{C=C})_{\text{Ring}}$]; 1376 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 798, 724 [$\nu(\text{C-Br})$].

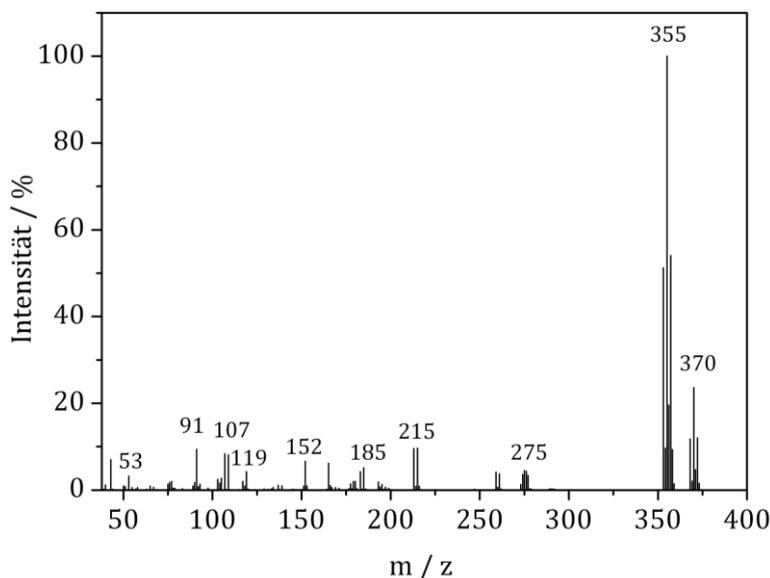
Massenspektrometrie

Abbildung 129: Massenspektrum von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan (**1a**).

MS (EI): m/z = 370 [M^+], 355 [$M^+ - CH_3$]

Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalyse dieser Substanz hat ergeben, dass es sich um ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $P21/n$ handelt. Die drei Achsenabschnitte a , b und c und die drei Winkel α , β und γ haben folgende Werte: $a = 12.38 \text{ \AA}$, $b = 14.61 \text{ \AA}$, $c = 16.29 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 91.11^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$. Das Zellvolumen beträgt 2946 \AA^3 .

Abbildung 130 zeigt eine ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von (**1a**). In Abbildung 131 ist die Elementarzelle des Kristalls mit Blick entlang der a-Richtung gezeigt.

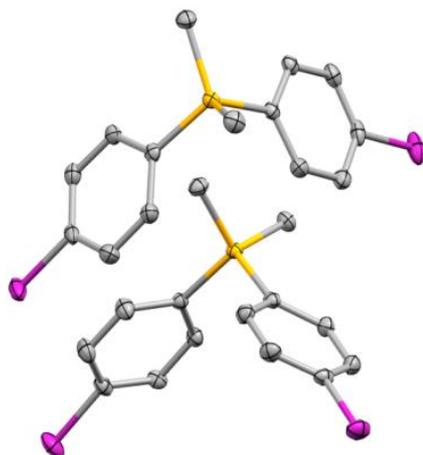


Abbildung 130: ORTEP-Darstellung (50%-Wahrscheinlichkeit) der asymmetrischen Einheit von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan (**1a**) (C = grau, Si = orange, Br = lila; der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt).

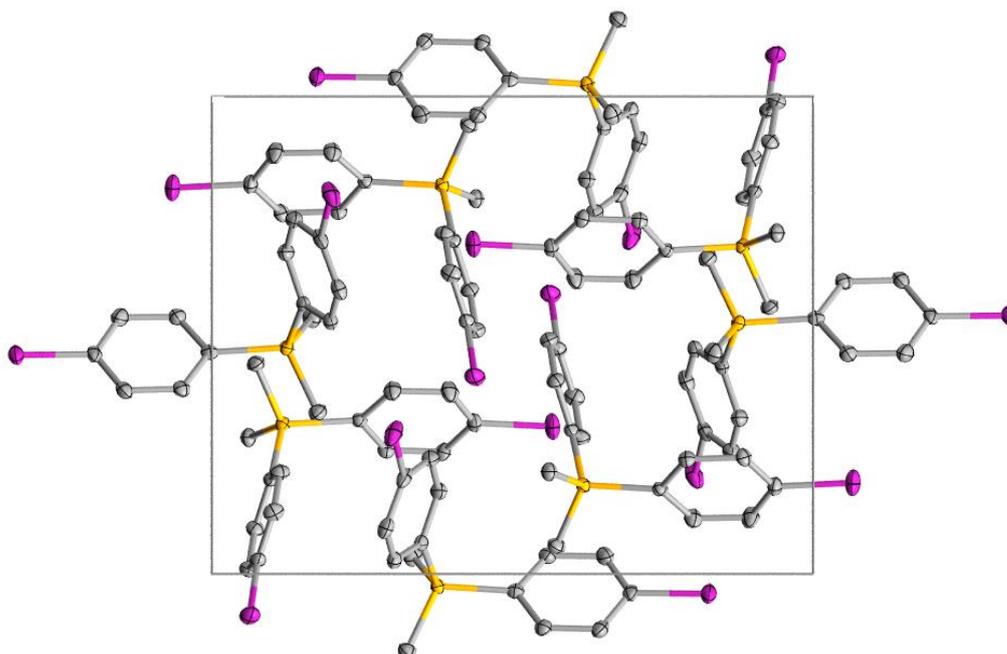


Abbildung 131: Elementarzelle von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan (**1a**) (Blick entlang der a -Richtung; C = grau, Si = orange, Br = lila; der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt).

5.1.1.2 Synthese von Bis(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)dimethylsilan

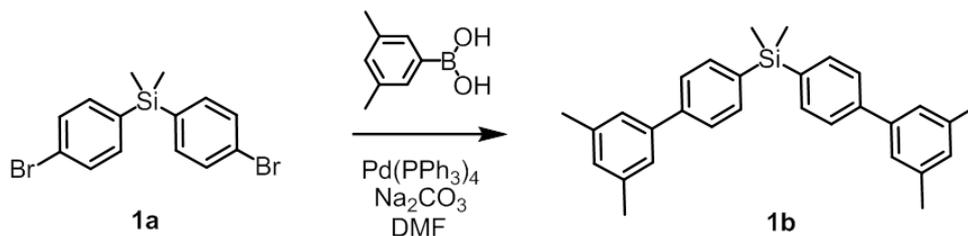


Abbildung 132: Synthese von Bis(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)dimethylsilan (**1b**).

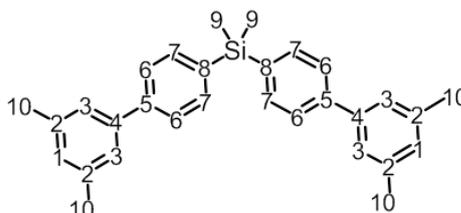
In einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurden zunächst 5.01 g (13.5 mmol) der Verbindung (**1a**) in 100 mL DMF gelöst. Es wurden 4.48 g (29.9 mmol) 3,5-Dimethylphenylboronsäure, 1.73 g (1.50 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) und 63.0 mL (59.4 mmol) Na₂CO₃-Lösung (10 %-ig in H₂O) hinzugefügt und 25 Stunden bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde 5 Minuten mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gerührt. Es wurde vom unlöslichen Feststoff abfiltriert und die Reaktionslösung mit *n*-Hexan extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan).

Ausbeute

Es wurden 1.93 g (4.59 mmol) eines farblosen, hochviskosen Öls erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 34 %.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie



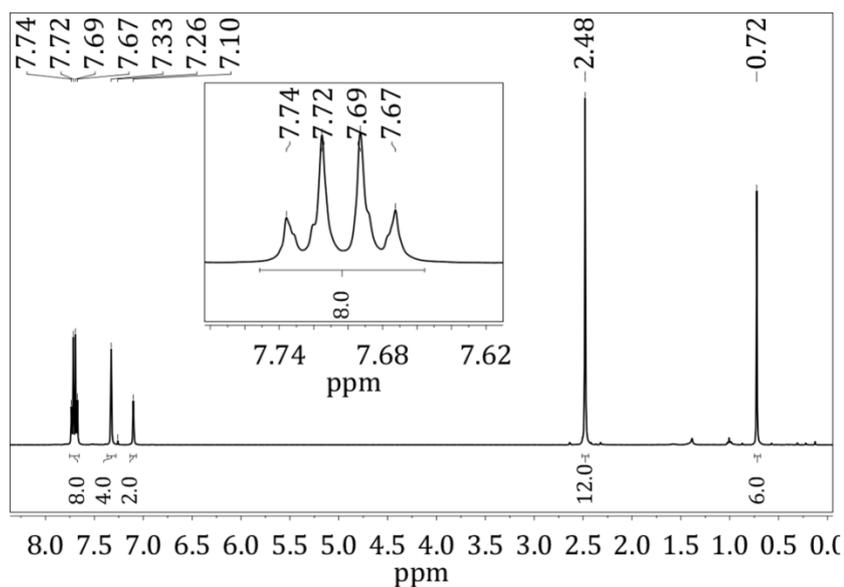


Abbildung 133: ^1H -NMR-Spektrum von Bis(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)dimethylsilan (**1b**).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.71 (q, 8H, J = 8.23, 8.88, 8.13 Hz, H-6,7), 7.33 (s, 4H, H-6), 7.10 (s, 2H, H-8), 2.48 (s, 12H, H-9), 0.72 (s, 6H, H-10).

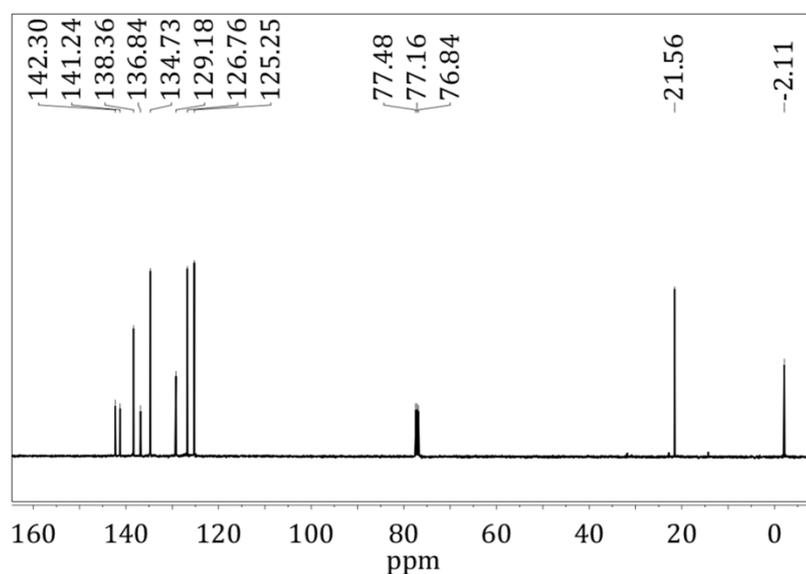


Abbildung 134: ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)dimethylsilan (**1b**).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 142.30 (C-4), 141.24 (C-5), 138.36 (C-2), 136.84 (C-3), 134.73 (C-8), 129.18 (C-1), 126.76 (C-6), 125.25 (C-3), 21.56 (C-10), -2.11 (C-9).

IR-Spektroskopie

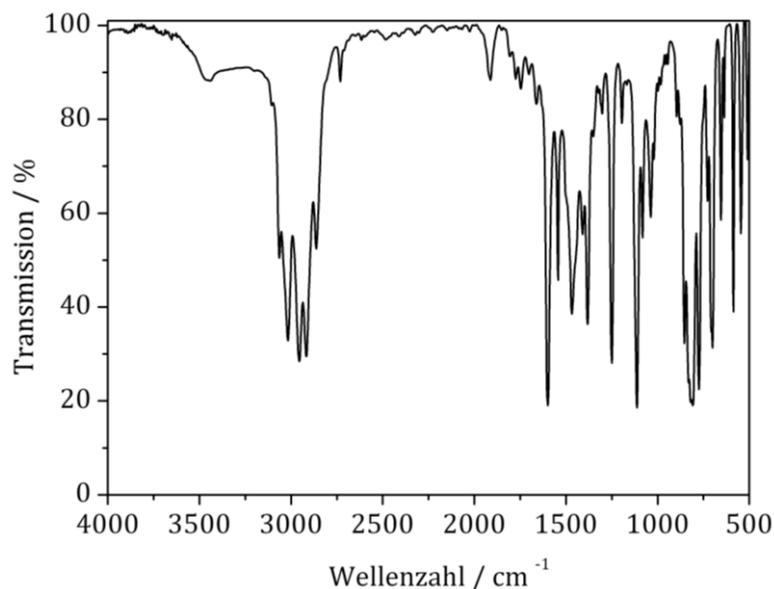


Abbildung 135: IR-Spektrum von Bis(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)dimethylsilan (**1b**).

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3064, 3017 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2955, 2863 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 1599 [$\nu(\text{C=C})_{\text{Ring}}$]; 1468, 1382 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 820, 832 [$\delta(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

5.1.1.3 Synthese von 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure

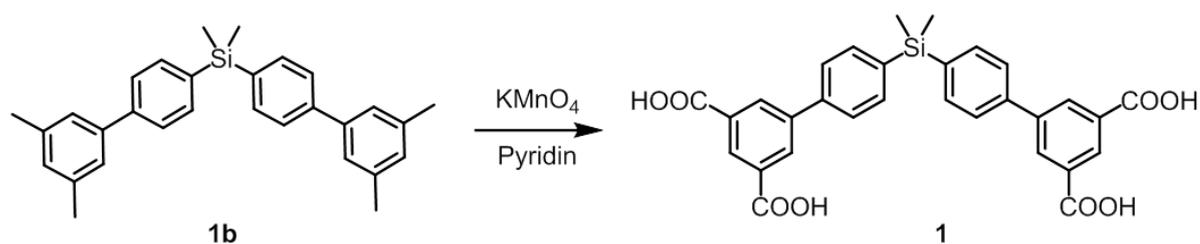


Abbildung 136: Synthese von 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (**1**).

Es wurden 5.27 g (12.5 mmol) der Verbindung (**1b**) in 100 mL Pyridin gelöst und mit 1 mL des Phasentransferkatalysators Methyltrioktylammoniumchlorid versetzt. Es wurde auf 95 °C erhitzt und 2.05 g (13.0 mmol) KMnO_4 gelöst in 100 mL Wasser zugegeben. Dann wurden weitere 38.0 g (57.8 mmol) portionsweise immer dann zugegeben, wenn sich die Reaktionslösung wieder entfärbt hatte. Es wurde 18 Stunden bei 95 °C gerührt. Der entstandene Braunstein wurde filtriert und mit ges.

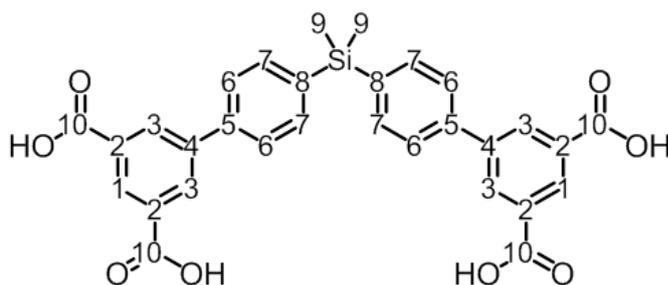
NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die Pyridin- und NaHCO₃-Phasen wurden vereint und mit Ethylacetat extrahiert. Anschließend wurde aus der wässrigen Phase mit halbkonzentrierter Salzsäure das farblose Rohprodukt gefällt, welches filtriert, aus EtOH / H₂O (9:1) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet wurde. Da nach NMR-spektroskopischer Untersuchung keine vollständige Oxidation aller Methylgruppen zu erkennen war, wurde die Reaktion erneut durchgeführt.

Ausbeute

Es wurden 4.38 g (8.12 mmol) eines farblosen Feststoffs erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 65 %.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie



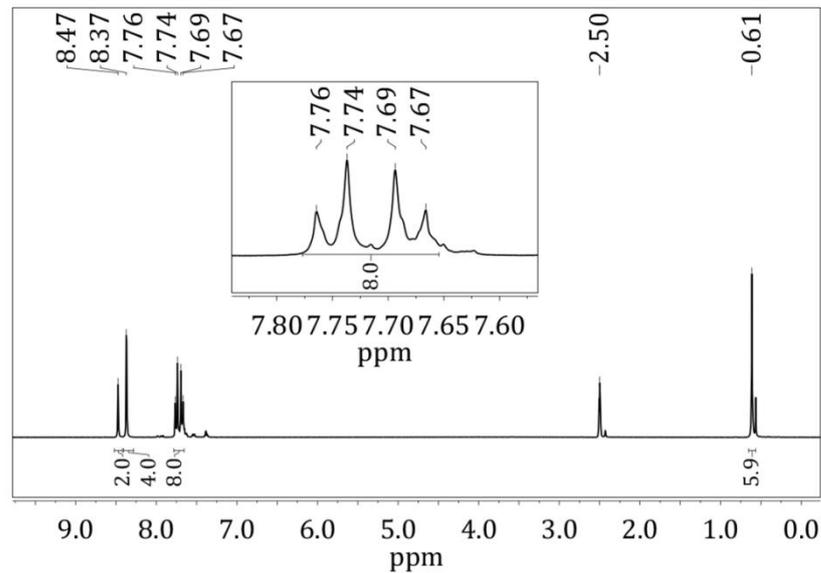


Abbildung 137: ^1H -NMR-Spektrum von 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (1).

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.47 (t, 2H, $J=1.52$ Hz, H-1), 8.37 (d, 4H, $J=1.52$ Hz, H-3), 7.72 (dd, 8H, $J=8.19, 8.19$ Hz, H-6,7), 0.61 (s, 6H, H-9).

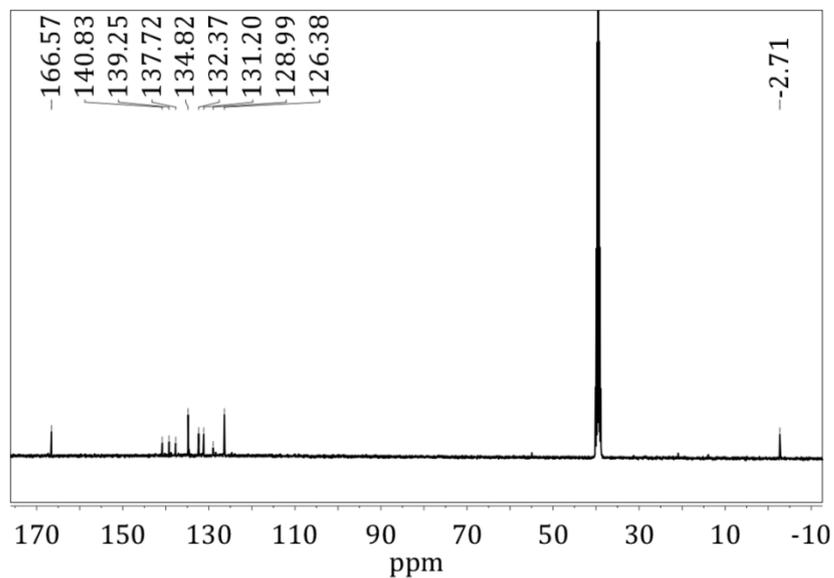


Abbildung 138: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (1).

^{13}C -NMR (DMSO, 400 MHz): δ [ppm] = 166.57 (C-10), 140.83 (C-4), 139.25 (C-5), 137.72 (C-8), 134.82 (C-6,7), 132.37 (C-2), 131.20 (C-3), 128.99 (C-1), 126.38 (C-6,7), -2.71 (C-9).

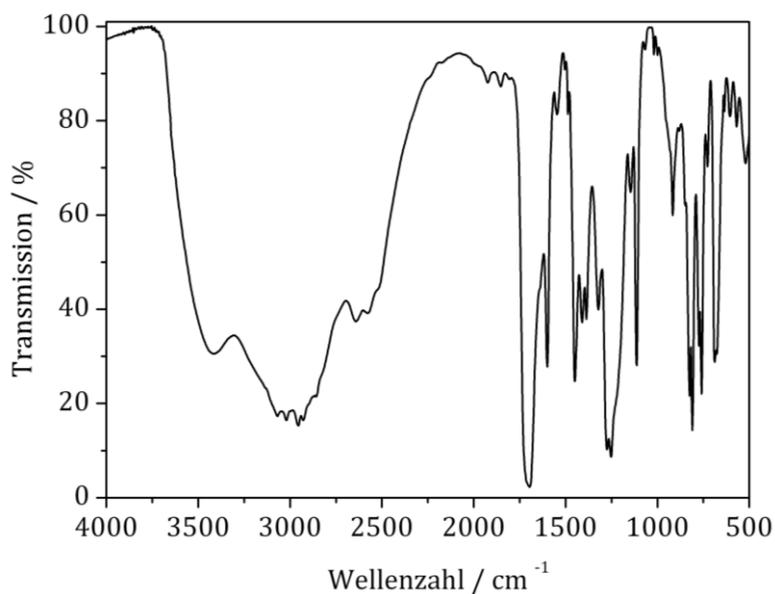
IR-Spektroskopie

Abbildung 139: IR-Spektrum von 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (1).

FT-IR: ν [cm⁻¹] = 3417 [ν (O-H)]; 3020, 3068 [ν (C-H)_{aryl}]; 2955 [ν (C-H)_{alkyl}]; 1696 [ν (C=O)]; 1600 [ν (C=C)_{Ring}]; 1450, 1387 [δ (CH₃)]; 810, 774, 759 [δ (=C-H)_{o.o.p.}].

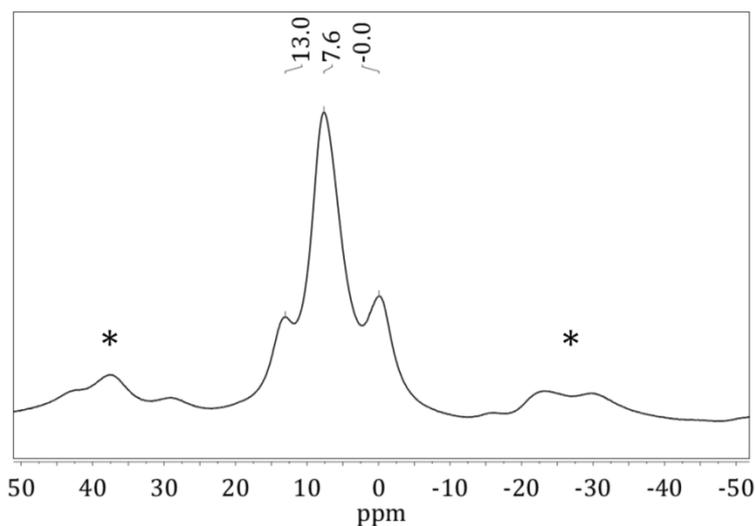
Festkörper-NMR-Spektroskopie

Abbildung 140: ¹H-CPMAS-NMR- Spektrum von 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (1). Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

¹H-CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 13.0 (COOH), 7.6 (H-arom.), -0.0 (Si-CH₃).

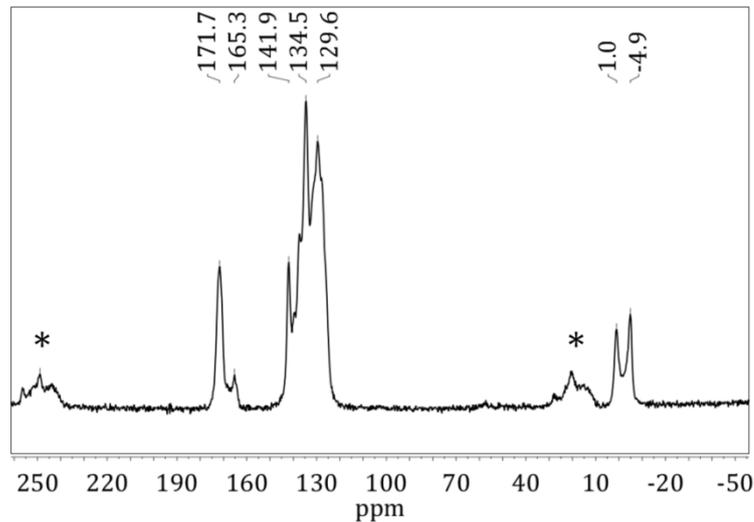


Abbildung 141: ^{13}C -NMR-CPMAS-Spektrum von 4',4''-(Dimethylsilyldiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (1). Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

^{13}C -CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 171.7 (COOH), 141.9, 134.5, 129.6 (C-arom.), 1.0, -4.9 (Si-CH₃).

Thermogravimetrie

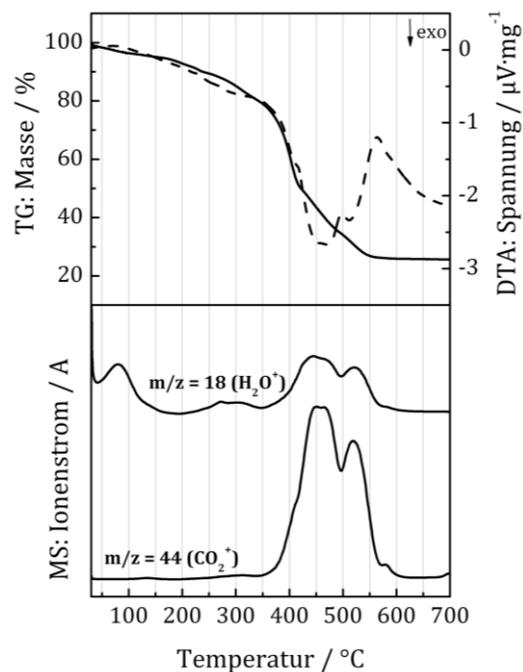


Abbildung 142: TG/DTA/MS-Analyse von 4',4''-(Dimethylsilyldiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (1). Die massenspektrometrische Komponente verfolgte die Spuren von $m/z = 18$ und 44 (Wasser und Kohlenstoffdioxid), gestrichelte Linie: DTA.

5.1.2 Synthese von 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis-(ethin-1,2-di-yl)]diisophthalsäure (2)

5.1.2.1 Synthese von Dimethy-5-iodisophtalat

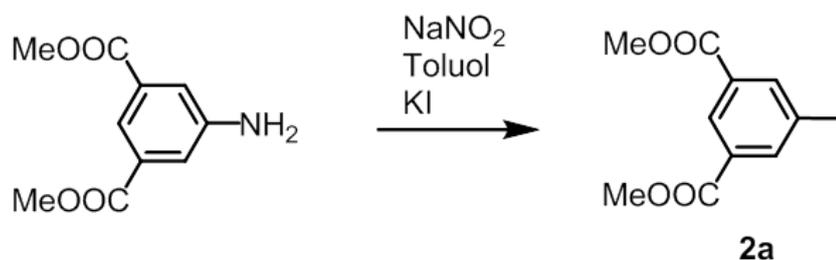


Abbildung 143: Synthese von Dimethy-5-iodisophtalat (2a).

Es wurden 26.0 g (124 mmol) Dimethyl-5-aminoisophtalat in 100 mL aq. Salzsäure (6 M) suspendiert, mit Hilfe einer Salz-Eis-Mischung auf etwa $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und über einen Zeitraum von einer Stunde tropfenweise mit 8.63 g (125 mmol) Natriumnitrit (gelöst in 50 mL Wasser) versetzt. Zu der dann klaren Lösung wurden 200 mL Toluol gegeben. Anschließend wurde eine kalte Lösung aus 42.0 g (250 mmol) Kaliumiodid gelöst in 50 mL Wasser über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten zugetropft. Die entstandene Emulsion wurde über Nacht gerührt und anschließend für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Phasen getrennt und die organische Phase dreimal mit Natriumthiosulfatlösung (42 g Natriumthiosulfat-Pentahydrat gelöst in 400 mL Wasser) und zweimal mit Salzsäure (1 M) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute

Es wurden 24.3 g (76.0 mmol) eines gelblichen Feststoffes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 61 %.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

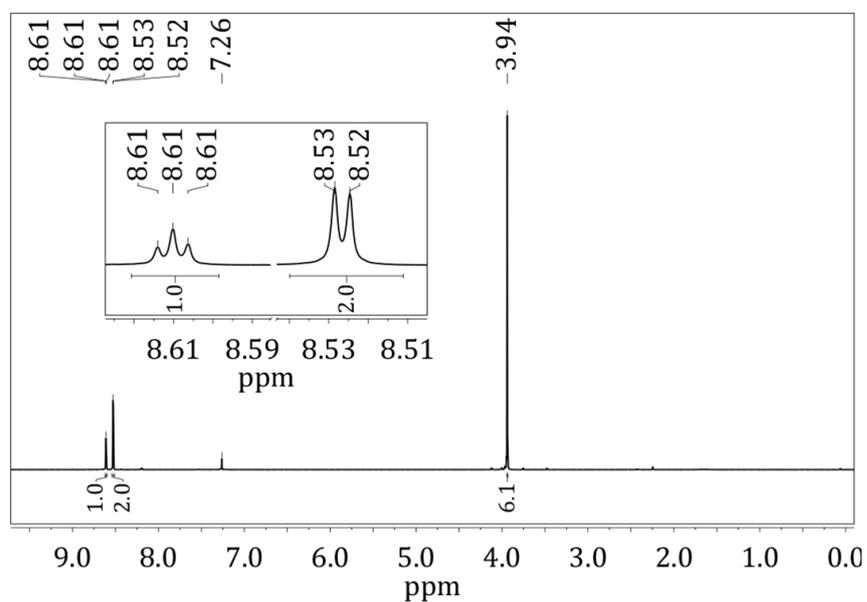
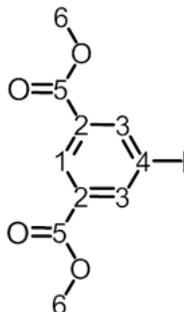


Abbildung 144: ^1H -NMR-Spektrum von Dimethyl-5-iodisophtalat (**2a**).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.61 (t, 1H, $J=1.6$ Hz, H-1), 8.52 (d, 2H, $J=1.6$ Hz, H-3), 3.94 (s, 6H, H-6).

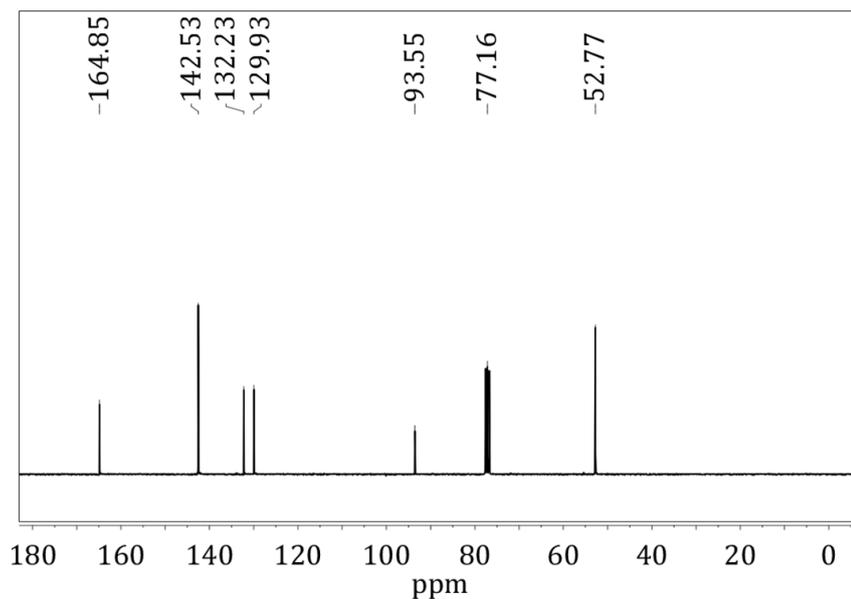


Abbildung 145: ^{13}C -NMR-Spektrum von Dimethy-5-iodisophtalat (**2a**).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 164.85 (C-5), 142.53 (C-3), 132.23 (C-2), 129.93 (C-1), 93.55 (C-4), 52.77 (C-6).

IR-Spektroskopie

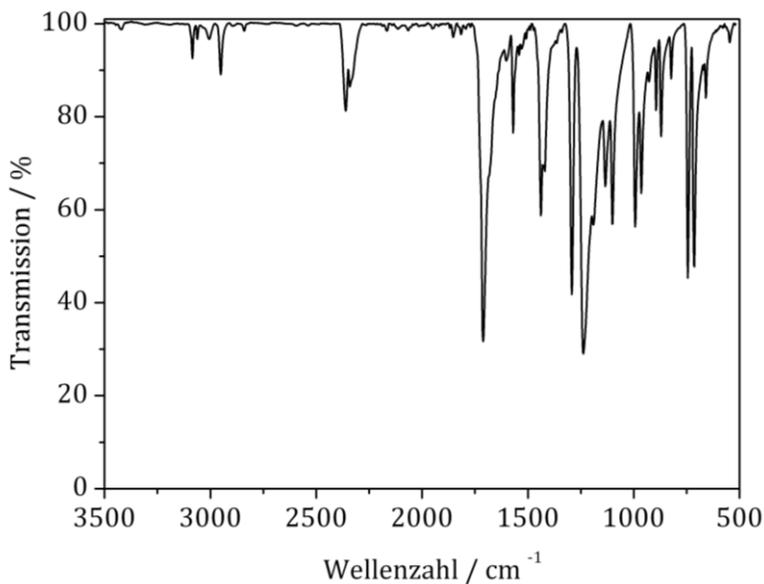


Abbildung 146: IR-Spektrum von Dimethy-5-iodisophtalat (**2a**).

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3085, 3062 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2841 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 1742 [$\nu(\text{C=O})$]; 1602 [$\nu(\text{C=C})_{\text{Ring}}$]; 1292, 1239 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 1438 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 745, 714 [$\nu(\text{C-I})$].

Massenspektrometrie

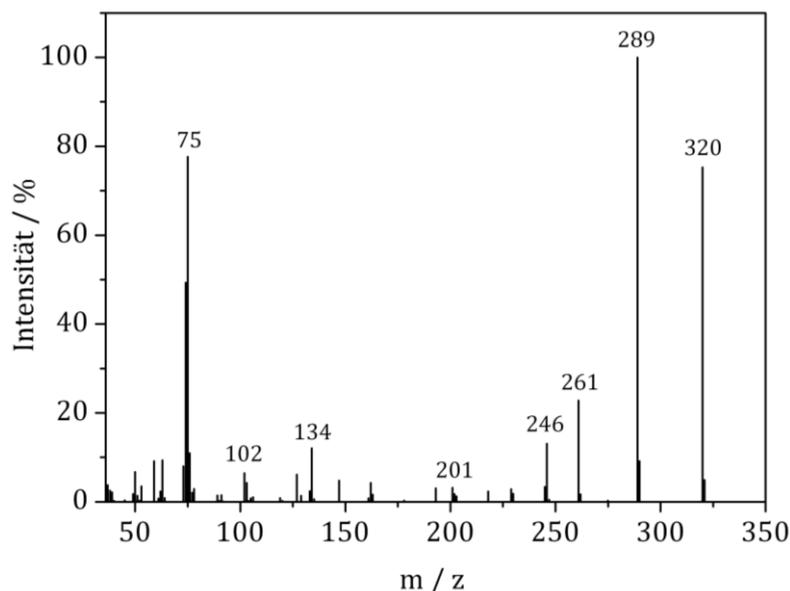


Abbildung 147: Massenspektrum von Dimethy-5-iodisophtalat (**2a**).

MS (EI): m/z = 320 [M⁺], 289 [M⁺-OCH₃]

5.1.2.2 Synthese von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan

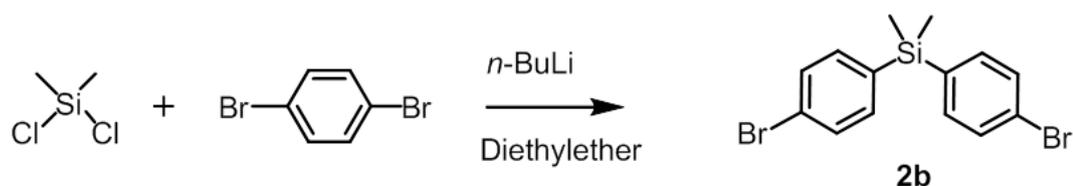


Abbildung 148: Synthese von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan (**2b**).

In einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurden 19.1 g (81.0 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 300 mL Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung wurde innerhalb einer Stunde tropfenweise mit 50.5 mL (80.8 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt und anschließend zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Dann wurden 4.90 mL (5.24 g, 40.6 mmol) Dichlordimethylsilan in 10 mL Diethylether innerhalb einer Stunde zugegeben. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Die trübe Reaktionslösung wurde filtriert, zweimal mit demin.

Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, entstand ein farbloser Feststoff. Dieser wurde aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute

Es wurden 14.3 g (38.6 mmol) eines farblosen, nadelförmigen Feststoffes erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 96 %.

Charakterisierung

Das Produkt wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert (siehe Kapitel 5.1.1.1).

5.1.2.3 Synthese von Bis(4-ethinylphenyl)dimethylsilan

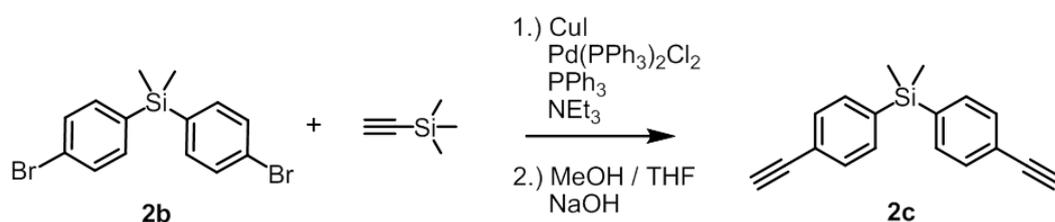


Abbildung 149: Synthese von Bis(4-ethinylphenyl)dimethylsilan (**2c**).

Unter Stickstoff-Schutzgas wurden 10.0 g (27.0 mmol) (**2b**) mit 1.02 g (5.36 mmol) CuI, 1.42 g (5.41 mmol) Triphenylphosphan und 0.95 g (1.35 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) in 200 mL Triethylamin gelöst. Es wurde auf 90 °C erhitzt und tropfenweise mit 9.40 mL (67.5 mmol) Trimethylsilylacetylen versetzt. Dann wurde 15 Stunden bei 90 °C gerührt. Es wurde vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Diethylether extrahiert. Die organischen Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt, wobei ein Feststoff zurückblieb. Dieser wurde in 200 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF und MeOH (1:1) gelöst und mit 30 mL einer wässrigen Natronlauge (5 %-ig in Wasser) versetzt. Es wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die wässrige Phase mit

Diethylether extrahiert. Dieses wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum wieder entfernt. Das entstandene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan) gereinigt.

Ausbeute

Es wurden 5.24 g (20.1 mmol) eines lachsfarbenen Feststoffs erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 74 %.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

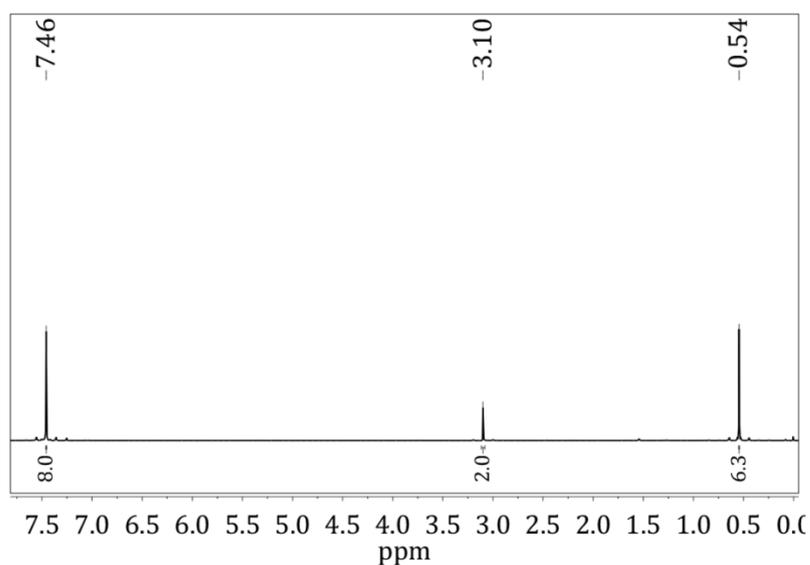
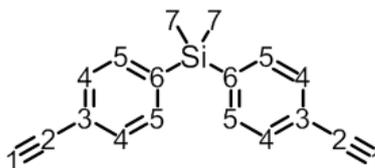


Abbildung 150: ^1H -NMR-Spektrum von Bis(4-ethynylphenyl)dimethylsilan (**2c**).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.46 (s, 8H, H-4,5), 3.10 (s, 2H, H-1), 0.54 (s, 6H, H-7).

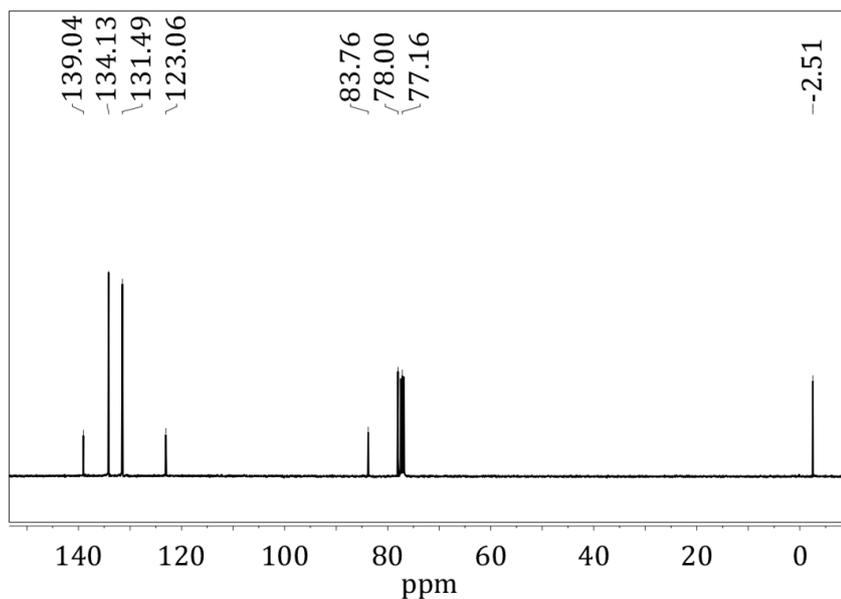


Abbildung 151: ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis(4-ethynylphenyl)dimethylsilan (**2c**).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 139.04 (C-5), 134.13 (C-6), 131.49 (C-4), 123.06 (C-3), 83.76 (C-2), 78.00 (C-1), -2.51 (C-7).

IR-Spektroskopie

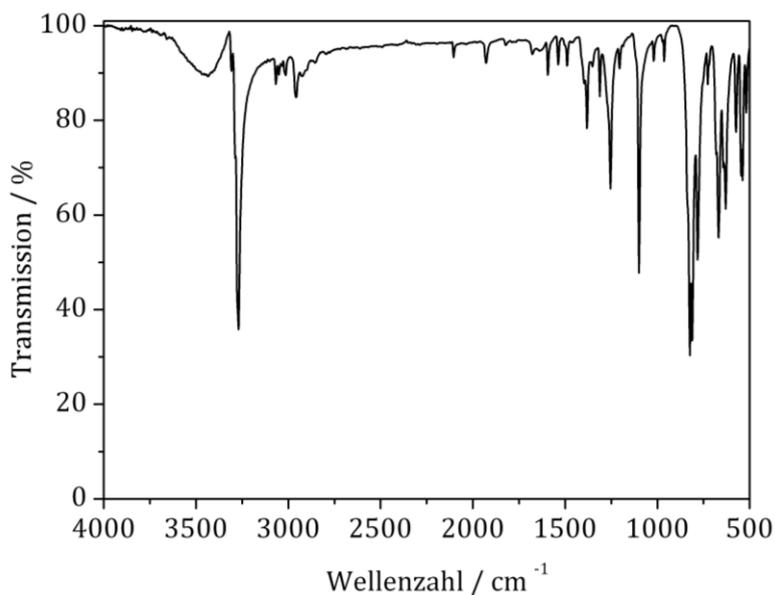


Abbildung 152: IR-Spektrum von Bis(4-ethynylphenyl)dimethylsilan (**2c**).

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3270 [$\nu(\equiv\text{C-H})$]; 3067, 3051, 3014 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2958, 2928 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2104 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1593, 1487 [$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ring}}$]; 1381 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 824, 782 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

Massenspektrometrie

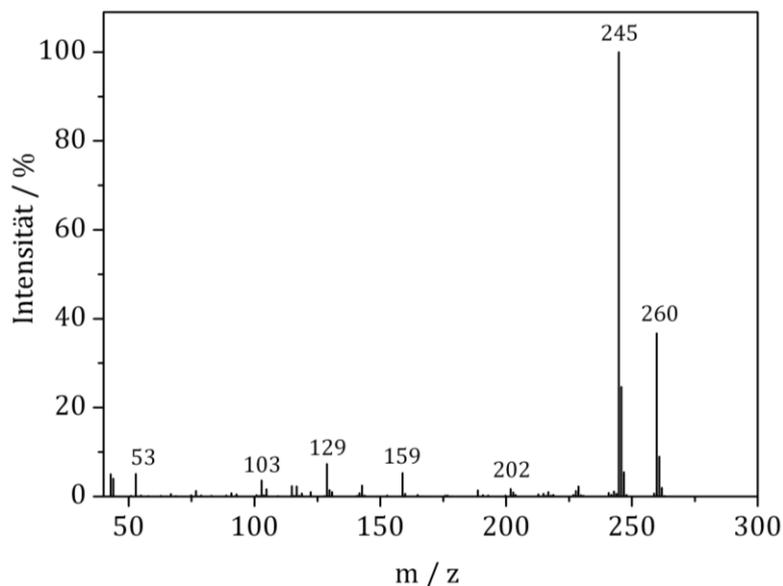


Abbildung 153: Massenspektrum von Bis(4-ethinylphenyl)dimethylsilan (**2c**).

MS (EI): m/z = 260 [M⁺], 345 [M⁺-CH₃]

5.1.2.4 Synthese von Tetramethyl-5,5'-[4,4'-(dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis-(ethin-1,2-diyl)]diisophthalat

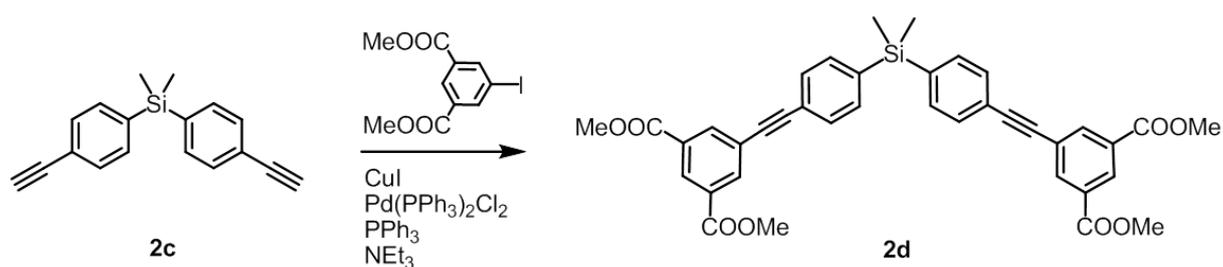


Abbildung 154: Synthese von Tetramethyl-5,5'-[4,4'-(dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis-(ethin-1,2-diyl)]diisophthalat (**2d**).

In einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurden 12.3 g (38.4 mmol) Dimethyl-5-iodisophthalat, 0.59 g (3.10 mmol) CuI, 0.81 g (3.09 mmol) Triphenylphosphan und 1.08 g (1.54 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) in 200 mL Triethylamin gelöst und auf 90 °C erhitzt. Dann wurde 4.0 g (15.4 mmol) der Verbindung (**2c**), gelöst in 50 mL THF, zugegeben und 15 Stunden bei 90 °C gerührt.

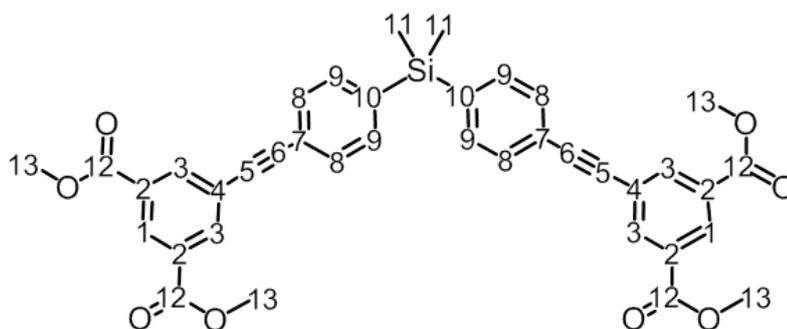
Es wurde vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Diethylether extrahiert. Die organischen Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt, wobei ein Feststoff zurückblieb, der säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: DCM) gereinigt wurde.

Ausbeute

Es wurden 7.40 g (11.5 mmol) eines schwach gelblichen Feststoffs erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 75 %.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie



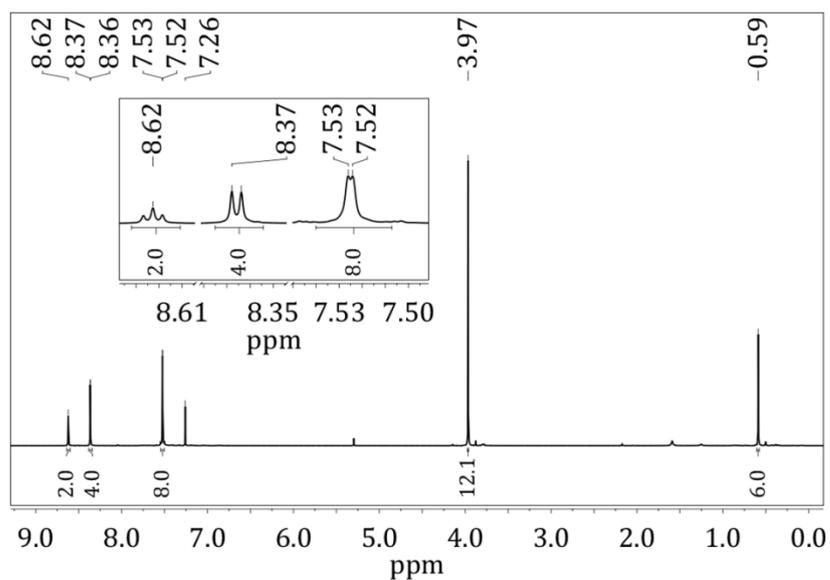


Abbildung 155: ^1H -NMR-Spektrum von Tetramethyl-5,5'-[4,4'-(dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis-(ethin-1,2-diyl)]diisophthalat (**2d**).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.62 (t, 2H, $J=1.66$ Hz, H-1), 8.36 (d, 4H, $J=1.66$ Hz, H-3), 7.52 (d, 8H, $J=0.82$ Hz, H-8,9), 3.97 (s, 12H, H-13), 0.59 (s, 6H, H-11).

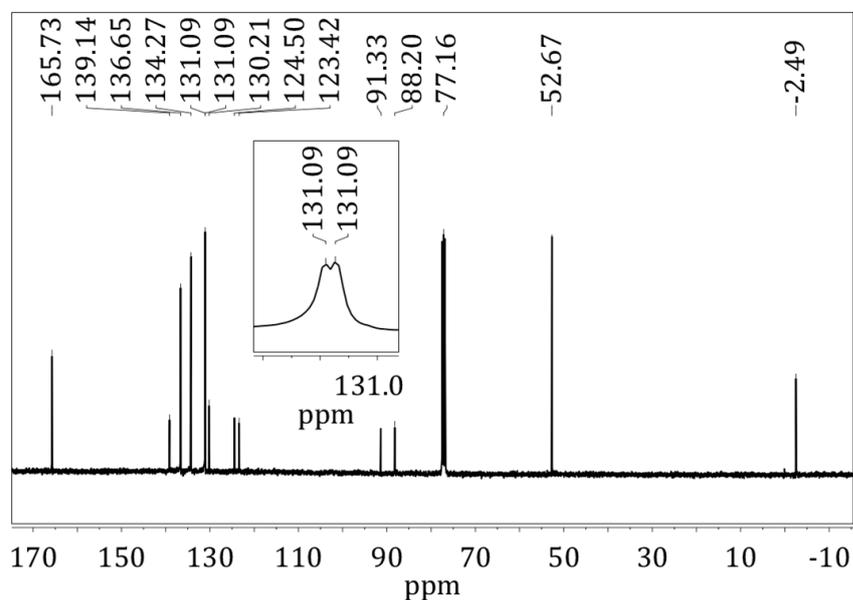


Abbildung 156: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetramethyl-5,5'-[4,4'-(dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis-(ethin-1,2-diyl)]diisophthalat (**2d**).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 165.73 (C-12), 139.14 (C-10), 136.65 (C-3), 134.27 (C-8,9), 131.09 (C-8,9), 131.09 (C-2), 130.21 (C-1), 124.50 (C-4), 123.42 (C-7), 91.33 (C-6), 88.20 (C-5), 52.67 (C-13), -2.49 (C-11).

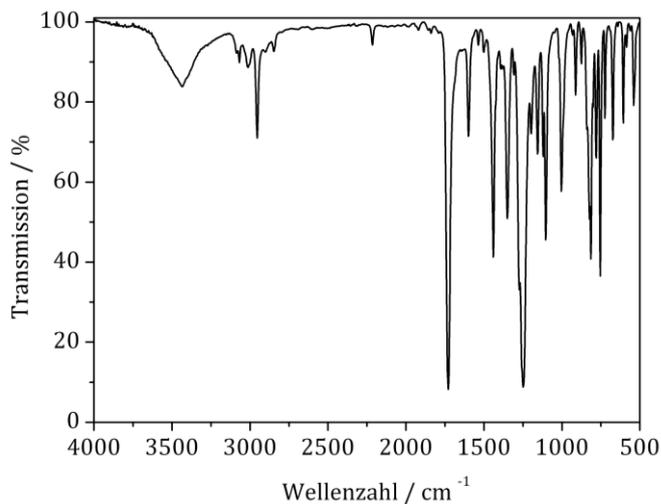
IR-Spektroskopie

Abbildung 157: IR-Spektrum von Tetramethyl-5,5'-[4,4'-(dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis-(ethin-1,2-diyl)]diisophthalat (**2d**).

FT-IR: ν [cm⁻¹] = 3068, 3012 [ν (C-H)_{aryl}]; 2954, 2847 [ν (C-H)_{alkyl}]; 2215 [ν (C≡C)]; 1728 [ν (C=O)]; 1599 [ν (C=C)_{Ring}]; 1439 [δ (CH₃)]; 1249, 1104 [ν (C-O-C)]; 814, 754 [ν (C-H)_{o.o.p.}].

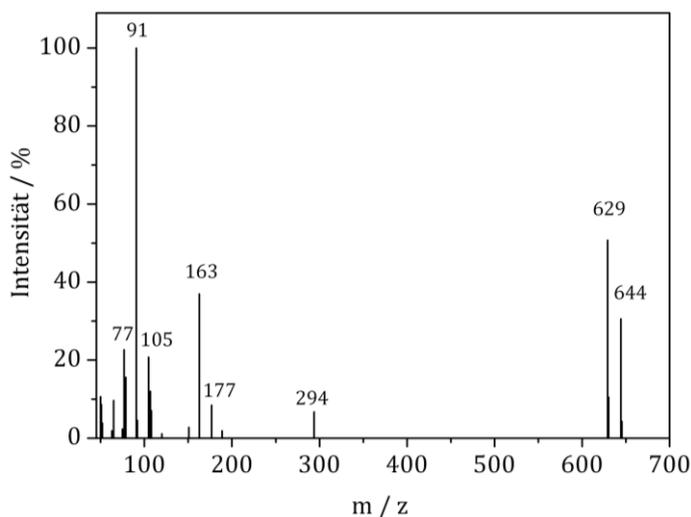
Massenspektrometrie

Abbildung 158: Massenspektrum von Tetramethyl-5,5'-[4,4'-(dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis-(ethin-1,2-diyl)]diisophthalat (**2d**).

MS (EI): m/z = 644 [M^+], 629 [$M^+ - CH_3$]

5.1.2.5 Synthese von 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]-diisophthalsäure

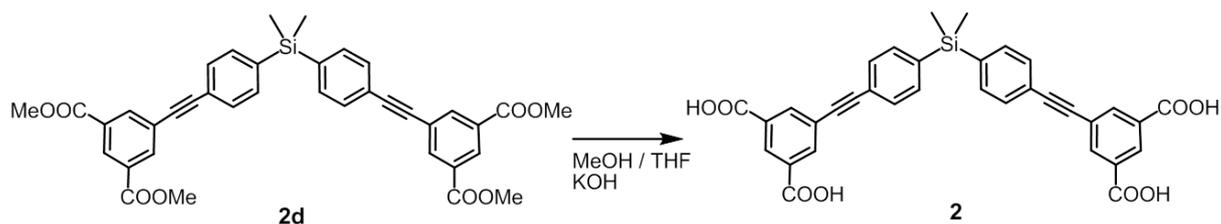


Abbildung 159: Synthese von 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]-diisophthalsäure (**2**).

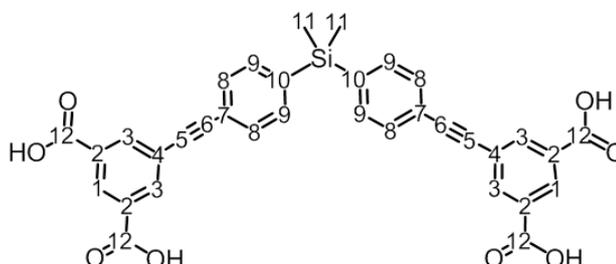
Es wurden 7.4 g (11.5 mmol) der Verbindung (**2d**) in 200 mL MeOH / THF (1:1) gelöst und mit 50 mL einer 3 M wässrigen KOH-Lösung versetzt. Es wurde 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurden die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die wässrige Lösung mit halbkonz. HCl angesäuert. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute

Es wurden 6.18 g (10.5 mmol) eines schwach orangefarbenen Feststoffs erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 91 %.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie



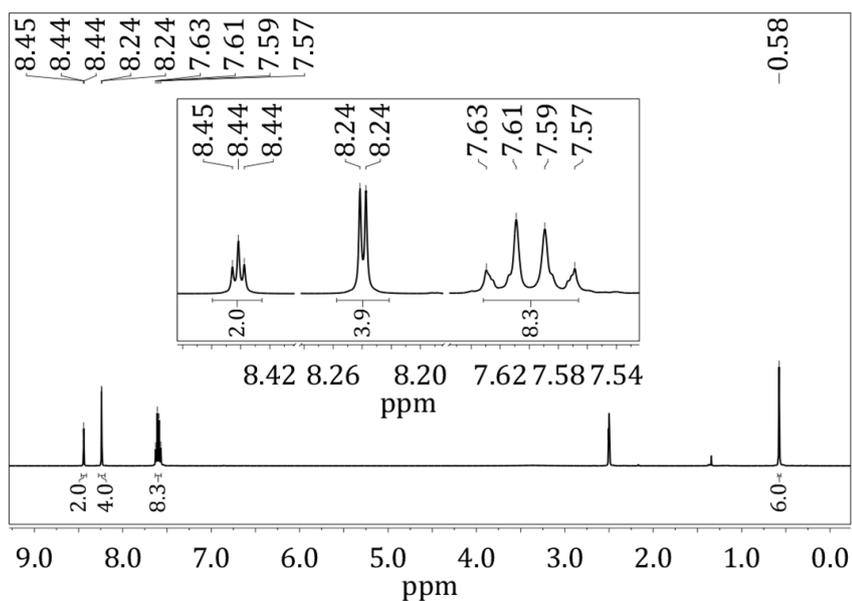


Abbildung 160: ¹H-NMR-Spektrum 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)]bis(ethin-1,2-diyl)-diisophthalsäure (2).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ [ppm] = 8.44 (t, 2H, J=1.61 Hz, H-1), 8.24 (d, 4H, J=1.66 Hz, H-3), 7.60 (q, 8H, J = 8.19, 8.06 Hz, H-8,9), 0.58 (s, 6H, H-11).

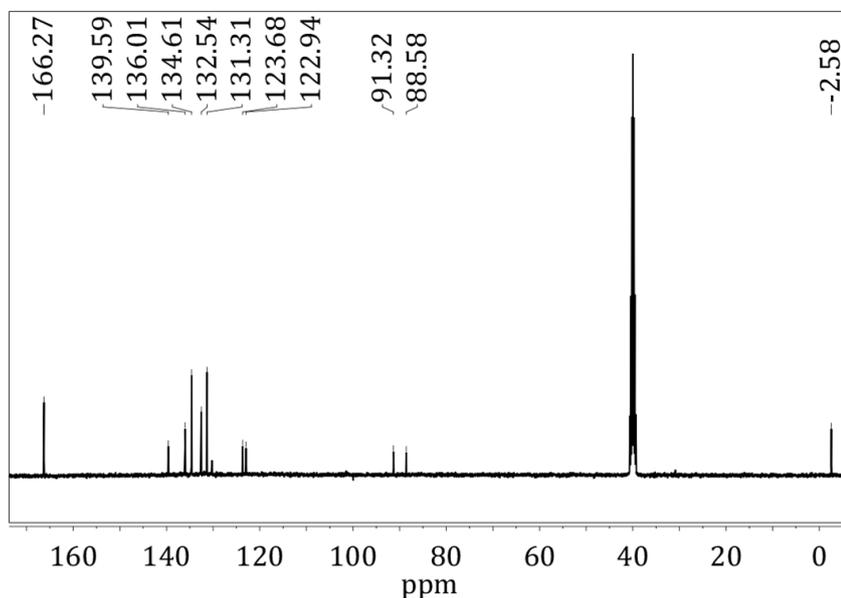


Abbildung 161: ¹³C-NMR-Spektrum 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)]bis(ethin-1,2-diyl)-diisophthalsäure (2).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ [ppm] = 166.27 (C-12), 139.59 (C-10), 136.01 (C-3), 134.61 (C-8,9), 132.54 (C-2), 131.31 (C-8,9), 130.10 (C-1), 123.68 (C-4), 122.94 (C-7), 91.32 (C-6), 88.58 (C-5), -2.58 (C-11).

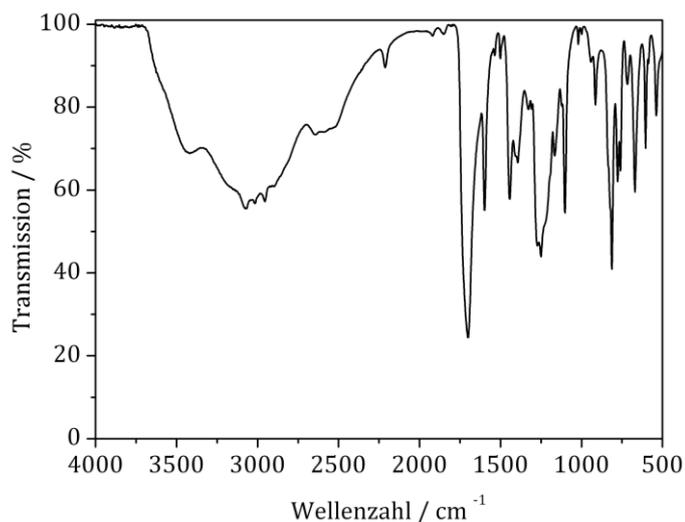
IR-Spektroskopie

Abbildung 162: IR-Spektrum 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]-diisophthalsäure (2).

FT-IR: ν [cm⁻¹] = 3419, 2644 [ν (O-H)]; 3068, 3016 [ν (C-H)_{aryl}]; 2955 [ν (C-H)_{alkyl}]; 2213 [ν (C \equiv C)]; 1699 [ν (C=O)]; 1599 [ν (C=C)_{Ring}]; 1444 [δ (CH₃)]; 1250, 1103 [ν (C-O-C)]; 812, 777 [ν (C-H)_{o.o.p.}].

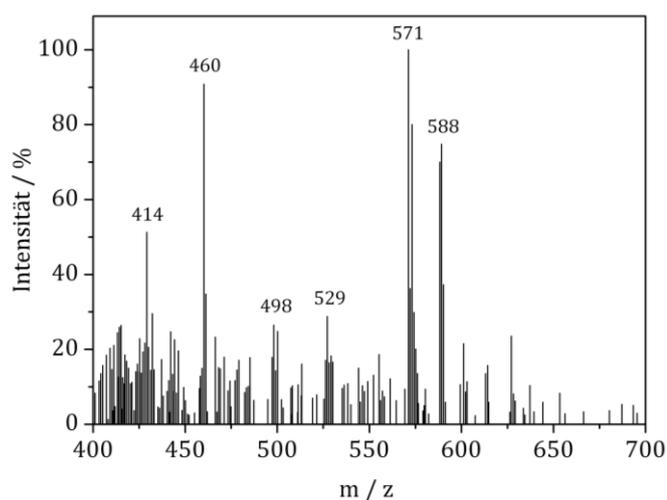
Massenspektrometrie

Abbildung 163: Massenspektrum 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]-diisophthalsäure (2).

MS (FAB): m/z = 588 [M^+], 571 [M^+ -OH].

Festkörper-NMR-Spektroskopie

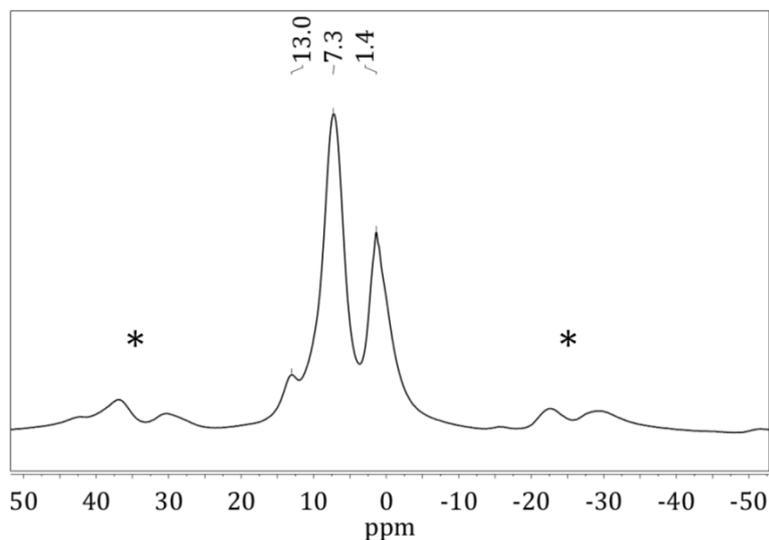


Abbildung 164: ^1H -CPMAS-NMR- Spektrum 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]-diisophthalsäure (**2**). Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

^1H -CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 13.0 (COOH), 7.3 (H-arom.), 1.4 (Si-CH₃).

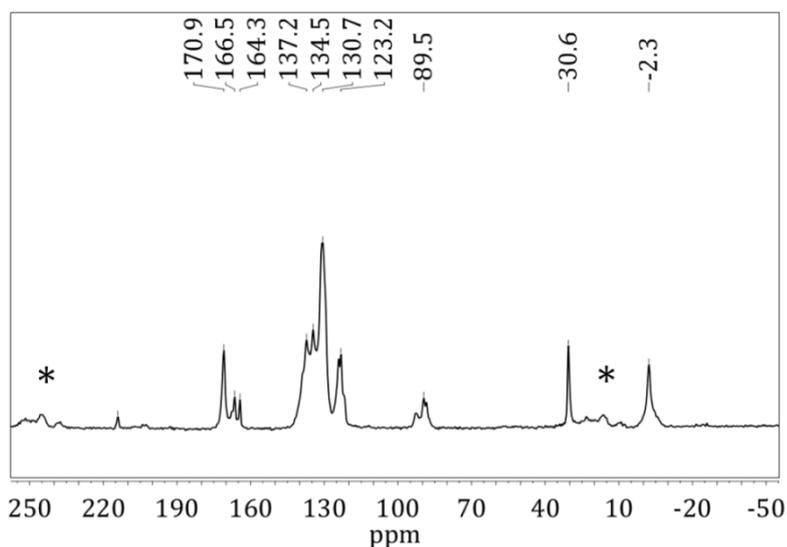


Abbildung 165: ^{13}C -CPMAS-NMR- Spektrum 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)]bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]-diisophthalsäure (**2**). Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

^{13}C -CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 170.9, 166.5, 164.3 (COOH), 137.2, 134.5, 130.68, 123.2 (C-arom.), 89.5 (C \equiv C), -2.3 (Si-CH₃).

Thermogravimetrie

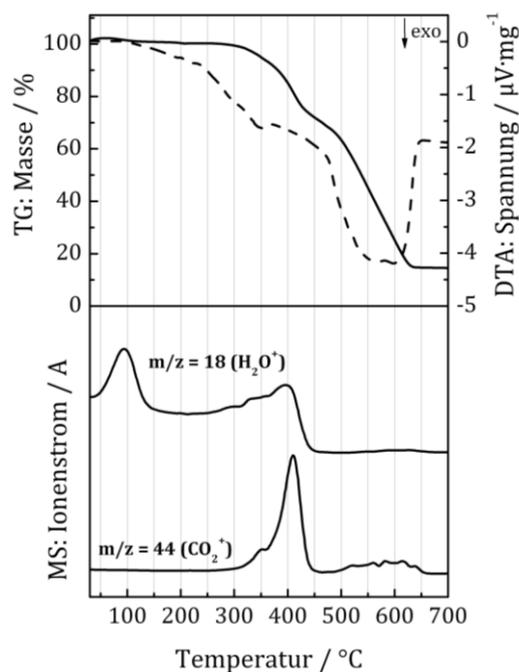


Abbildung 166: TG/DTA/MS-Analyse von 5,5'-[4,4'(Dimethyl-silandiyl)bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]diiso-phthalsäure (**2**). Die massenspektrometrische Komponente verfolgte die Spuren von $m/z = 18$ (H_2O^+) und $m/z = 44$ (CO_2^+), gestrichelte Linie: DTA.

5.1.3 Synthese von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(1,3-benzoldi-carbonsäure) (**3**)

5.1.3.1 Synthese von Dimethyl-5-iodisophthalate

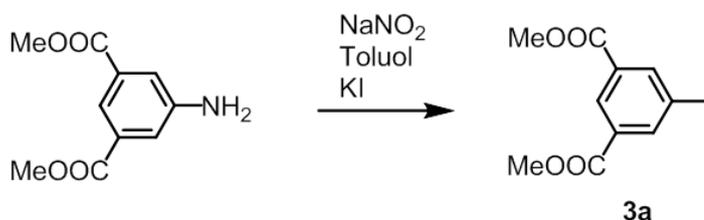


Abbildung 167: Synthese von Dimethyl-5-iodisophthalate (**3a**).

Es wurden 26.0 g (124 mmol) Dimethyl-5-aminoisophthalat in 100 mL aq. Salzsäure (6 M) suspendiert, mit Hilfe einer Salz-Eis-Mischung auf etwa $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und über

einen Zeitraum von einer Stunde tropfenweise mit 8.63 g (125 mmol) Natriumnitrit gelöst in 50 mL Wasser versetzt. Zu der dann klaren Lösung wurden 200 mL Toluol gegeben. Anschließend wurde eine kalte Lösung aus 42 g (250 mmol) Kaliumiodid gelöst in 50 mL Wasser über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten zugetropft. Die entstandene Emulsion wurde über Nacht gerührt und anschließend für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Phasen getrennt und die organische Phase dreimal mit Natriumthiosulfatlösung (42 g Natriumthiosulfat Pentahydrat in 400 mL Wasser) und zweimal mit Salzsäure (1 M) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute

Es wurden 24.3 g (76.0 mmol) eines gelblichen Feststoffes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 61 %.

Charakterisierung

Das Produkt wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert (siehe Kapitel 5.1.2.1).

5.1.3.2 Synthese von Dimethyl(5-ethinyl)isophthalat

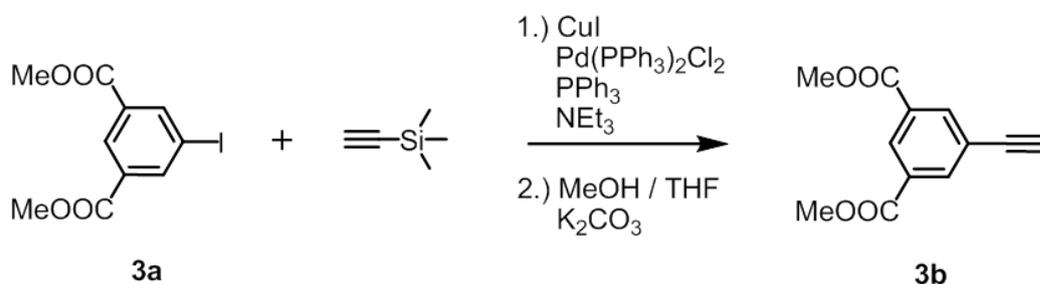


Abbildung 168: Synthese von Dimethyl(5-ethinyl)isophthalat (**3b**).

Es wurden in einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre 10.0 g (18.6 mmol) (**3a**) in 50 mL Triethylamin gelöst. Es wurden 0.109 g (0.572 mmol) CuI und 0.229 g (0.198 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zugefügt und auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurden 3.1 mL (2.20 g,

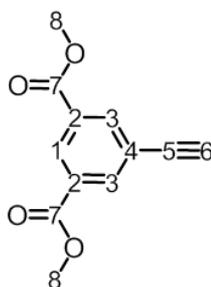
22.4 mmol) Trimethylsilylacetylen zugetropft und für einen Tag zum Sieden erhitzt. Dann wurde von den unlöslichen Feststoffen abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent wurde ein schwach gelblicher Feststoff erhalten. Dieser wurde in 100 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF und Methanol (1:1) gelöst und mit 3.00 g (16.9 mmol) K_2CO_3 versetzt. Es wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff in 100 mL DCM / H_2O (1:1) gelöst. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wurde erneut ein schwach gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute

Es wurden 2.33 g (10.7 mmol) eines schwach gelblichen Feststoffs erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 58 %.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie



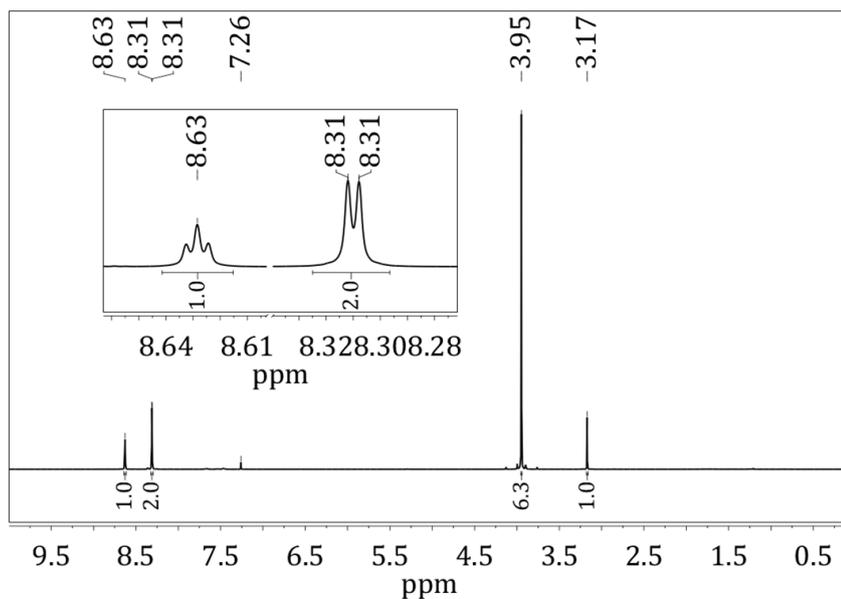


Abbildung 169: ^1H -NMR-Spektrum von Dimethyl(5-ethynyl)isophthalat (**3b**).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.63 (*t*, 1H, $J = 1.61$ Hz, H-1), 8.31 (*d*, 2H, $J = 1.61$ Hz, H-3), 3.95 (*s*, 6H, H-8), 3.17 (*s*, 1H, H-6).

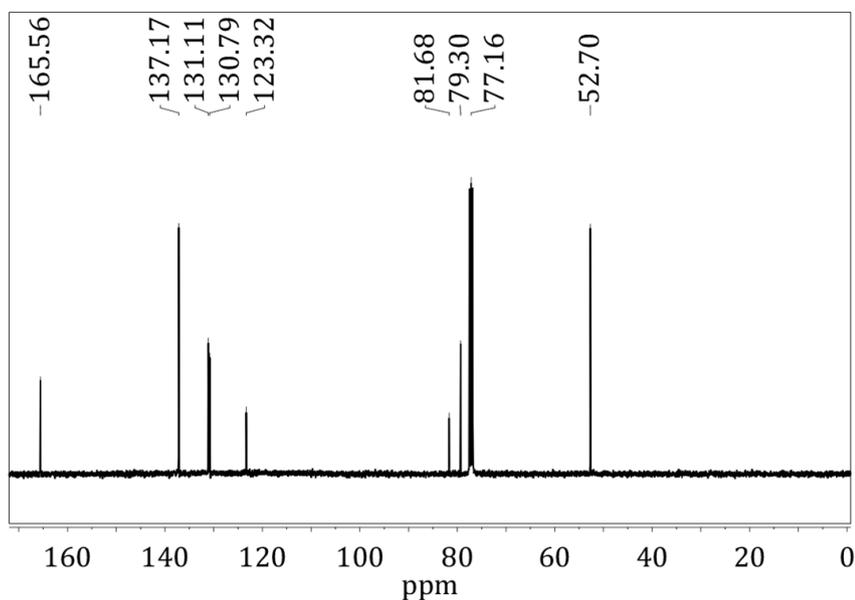


Abbildung 170: ^{13}C -NMR-Spektrum von Dimethyl(5-ethynyl)isophthalat (**3b**).

^{13}C -NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 165.56 (C-7), 137.17 (C-3), 131.11, 130.79 (C-1,2), 123.32 (C-4), 81.68 (C-5), 79.30 (C-6), 52.70 (C-8).

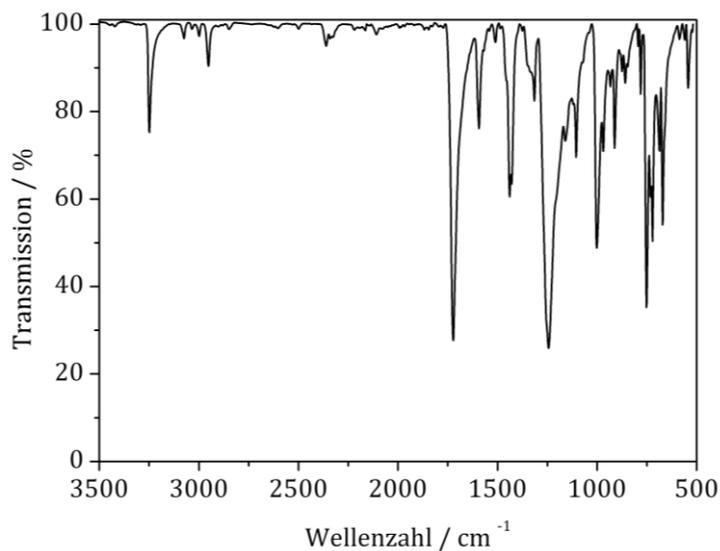
IR-Spektroskopie

Abbildung 171: IR-Spektrum von Dimethyl(5-ethynyl)isophthalat (**3b**).

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3249 [$\nu(\equiv\text{C-H})$]; 3075, 3035 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2999, 2952, 2849 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2109 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1723 [$\nu(\text{C=O})$]; 1593 [$\nu(\text{C=C})_{\text{Ring}}$]; 1439, 1429 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1244, 1105 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 781, 752 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

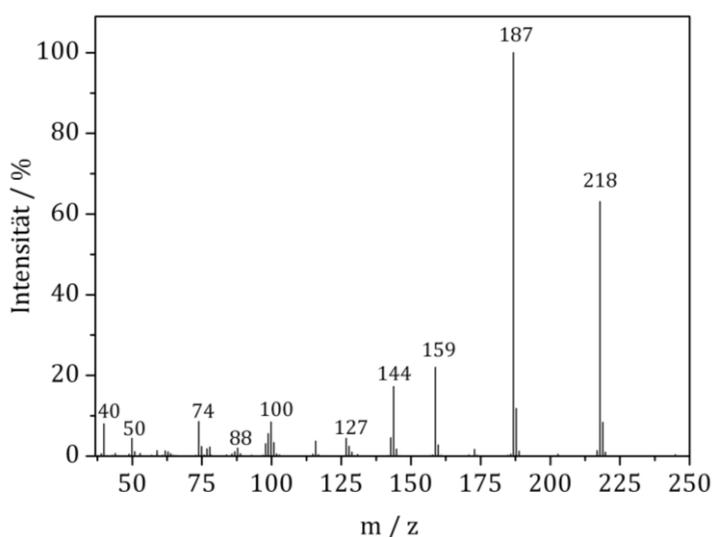
Massenspektrometrie

Abbildung 172: Massenspektrum von Dimethyl(5-ethynyl)isophthalat (**3b**).

MS (EI): m/z = 218 [M^+], 187 [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$]

5.1.3.3 Synthese von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(dimethyl benzol-1,3-dicarboxylat) (**3c**)

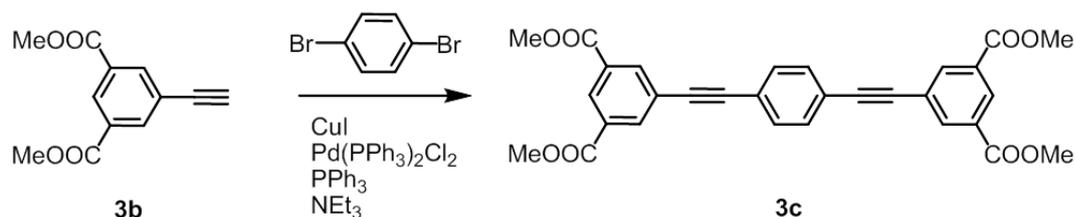


Abbildung 173: Synthese von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(dimethyl benzol-1,3-dicarboxylat) (**3c**).

In einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurden 2.16 g (9.16 mmol) 1,4-Dibrombenzol mit 0.48 g (1.83 mmol) Triphenylphosphan, 0.35 g (1.83 mmol) Kupferiodid und 0.32 g (0.46 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) in 60 mL Triethylamin suspendiert und auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden über 20 Minuten 5.00 g (22.9 mmol) der Verbindung **3b** gelöst in 40 mL Tetrahydrofuran (abs.) zugegeben. Die Suspension wurde dann für 15 Stunden bei 90 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Niederschlag filtriert, mit etwas Tetrahydrofuran gewaschen und in Dichlormethan (ca. 1.5 L) gelöst. Die Lösung wurde zweimal mit je 400 mL Wasser und zweimal mit je 200 mL gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt erhalten.

Ausbeute

Es wurden 2.79 g (5.46 mmol) eines beigefarbenen Feststoffes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 60 %.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

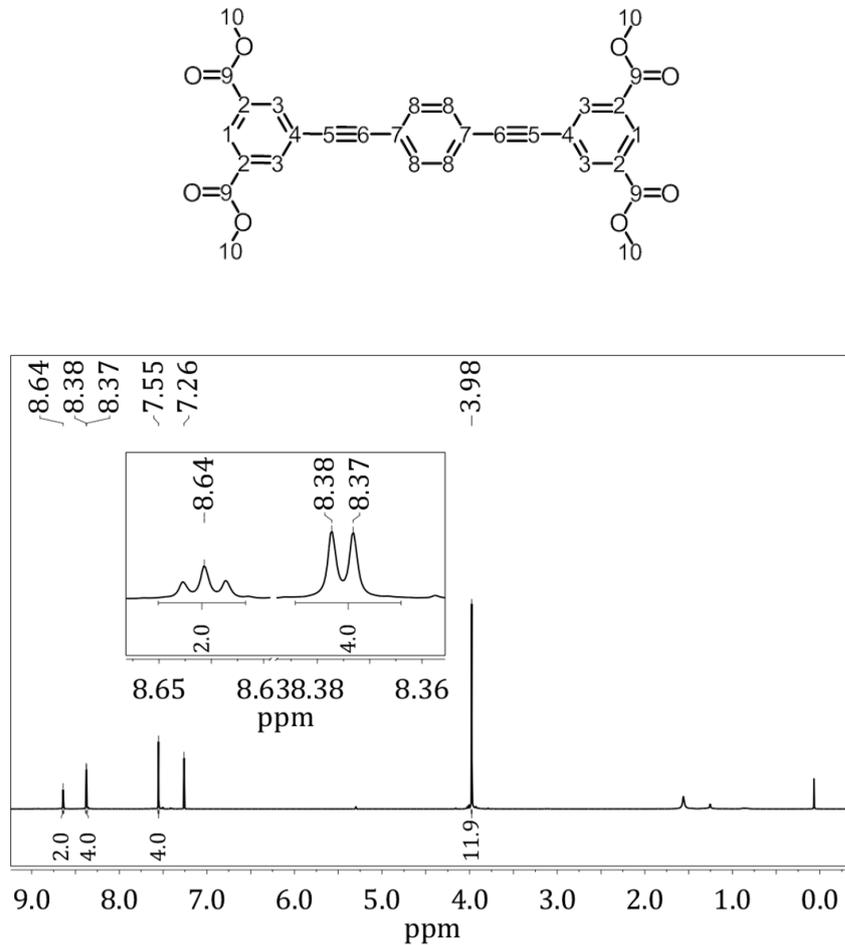


Abbildung 174: ¹H-NMR-Spektrum von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethynyl)bis(dimethylbenzol-1,3-dicarboxylat) (**3c**).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8.64 (*t*, 2H, *J*=1.7 Hz, H-1), 8.37 (*d*, 4H, *J*=1.7 Hz, H-3), 7.55 (*s*, 4H, H-8), 3.98 (*s*, 12H, H-10).

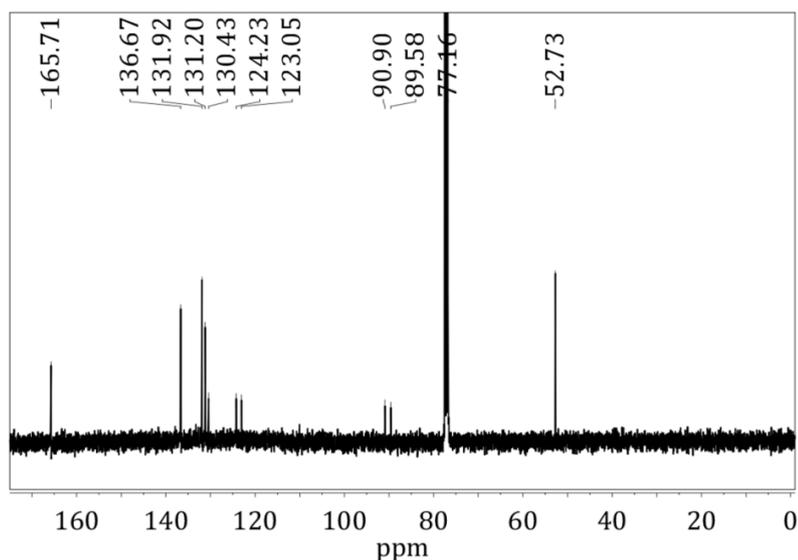


Abbildung 175: ^{13}C -NMR-Spektrum von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethynyl)bis(dimethyl benzol-1,3-dicarboxylat) (**3c**).

^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 165.71 (C-9), 136.67 (C-3), 131.92 (C-2), 131.20 (C-8), 130.43 (C-1), 124.23 (C-4), 123.05 (C-7), 90.90 (C-6), 89.58 (C-5), 52.73 (C-10).

IR-Spektroskopie

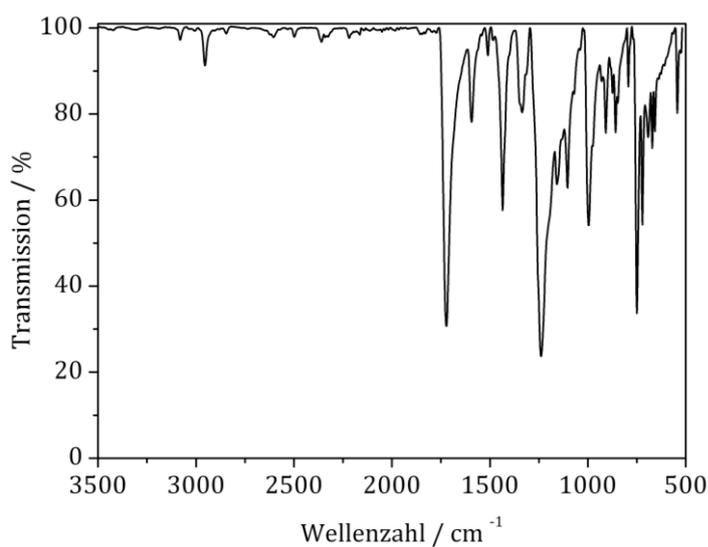


Abbildung 176: IR-Spektrum von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethynyl)bis(dimethyl benzol-1,3-dicarboxylat) (**3c**).

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3081 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2955, 2846 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2218 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1722 [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1593 [$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ring}}$]; 1336 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1239 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 793, 750 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

Massenspektrometrie

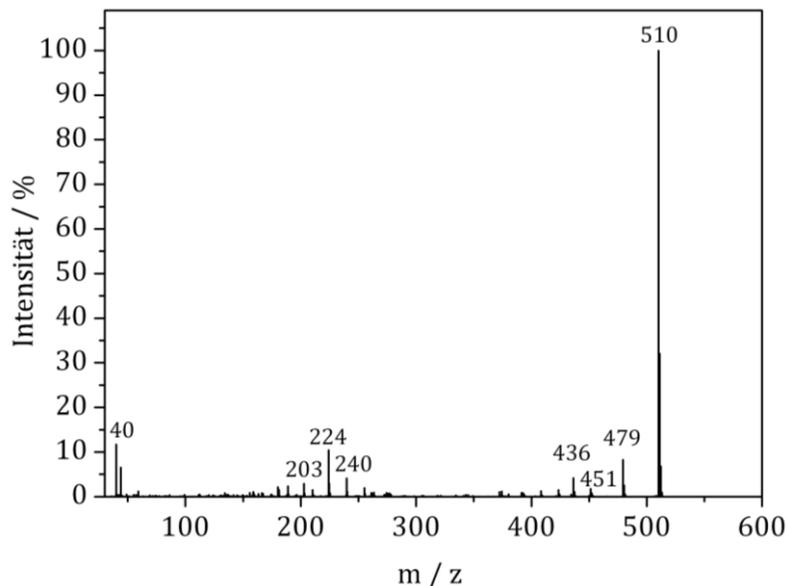


Abbildung 177: Massenspektrum von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(dimethyl benzol-1,3-dicarboxylat) (**3c**).

MS (EI): $m/z = 510 [M^+]$, $479 [M^+ - OCH_3]$

5.1.3.4 Synthese von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure) (**3**)

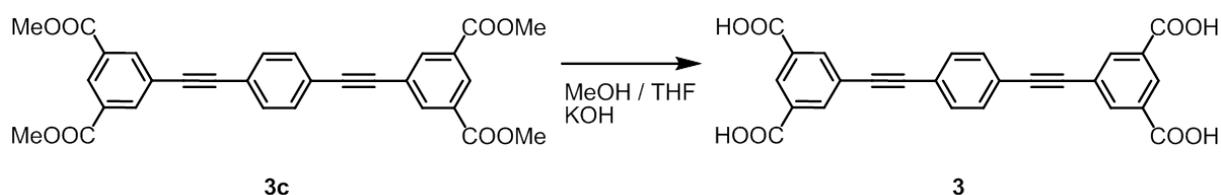


Abbildung 178: Synthese von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure) (**3**).

2.55 g (5.00 mmol) der Verbindung **3c** wurden in 50 mL THF / MeOH (1:1) gelöst und langsam mit 100 mL 3 M-KOH-Lösung versetzt. Anschließend wurde die Lösung für 4 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das organische Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Aus der wässrigen Lösung wurde dann das Produkt mit Salzsäure (halbkonz.) ausgefällt. Die Suspension wurde filtriert, der Niederschlag mit 200 mL Wasser gewaschen und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute

Es wurden 1.71 g (3.76 mmol) eines gelblichen Feststoffes erhalten, was einer Ausbeute von 75 % entspricht.

Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

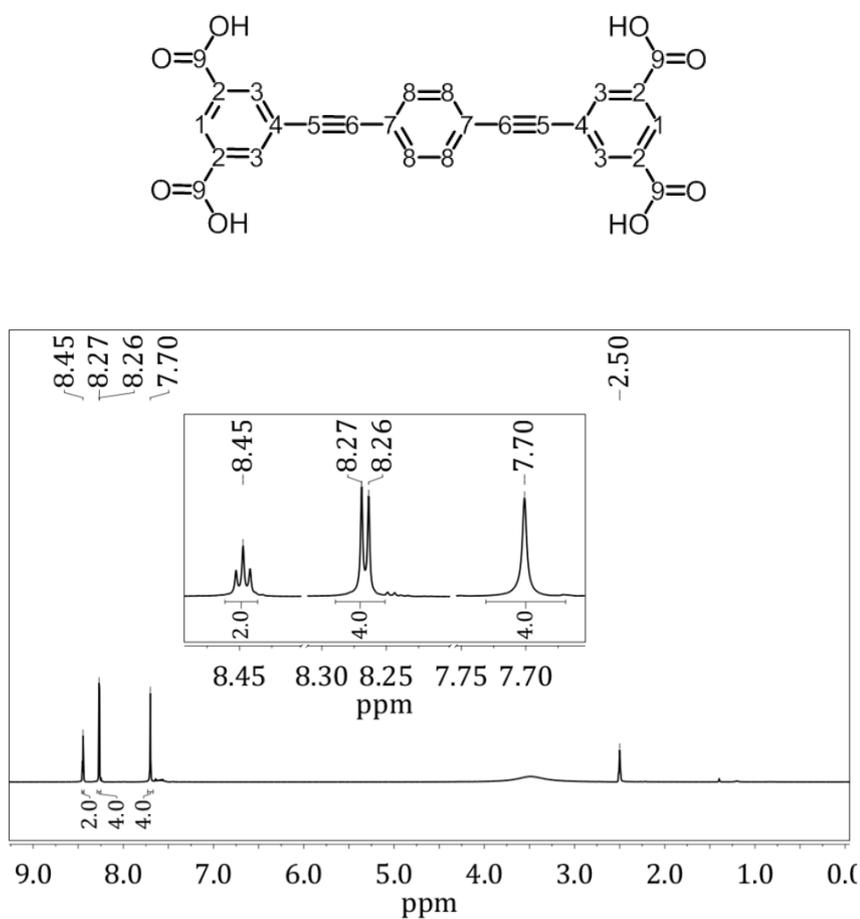


Abbildung 179: ¹H-NMR-Spektrum von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethynyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure) (3).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ [ppm] = 8.45 (*t*, 2H, *J*=1.66 Hz, H-1), 8.27 (*d*, 4H, *J*=1.62 Hz, H-3), 7.70 (*s*, 4H, H-8).

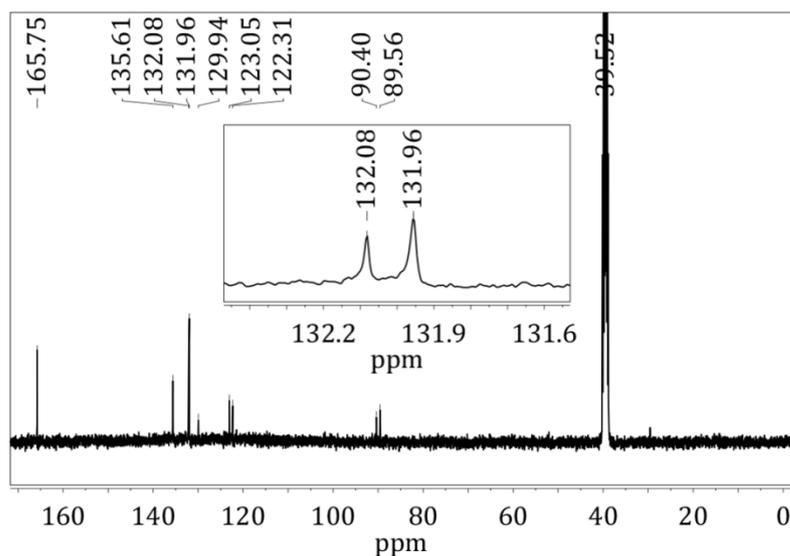


Abbildung 180: ^{13}C -NMR-Spektrum von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure) (**3**).

^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 165.75 (C-9), 135.61 (C-3), 132.08 (C-2), 131.96 (C-8), 129.94 (C-1), 123.05 (C-4), 122.31 (C-7), 90.40 (C-6), 89.56 (C-5).

IR-Spektroskopie

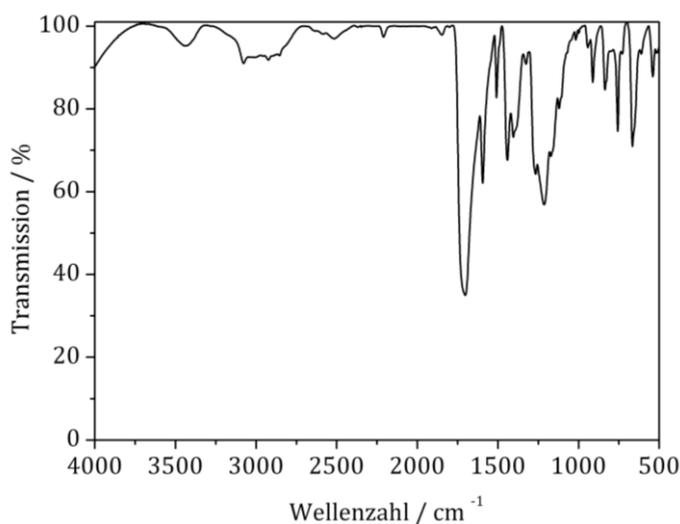


Abbildung 181: IR-Spektrum von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure) (**3**).

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3442 [$\nu(\text{O-H})$]; 3078 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2923 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2210 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1703 [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1595 [$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ring}}$]; 1441, 1405 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1213, 1171 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 836, 757 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

Thermogravimetrie

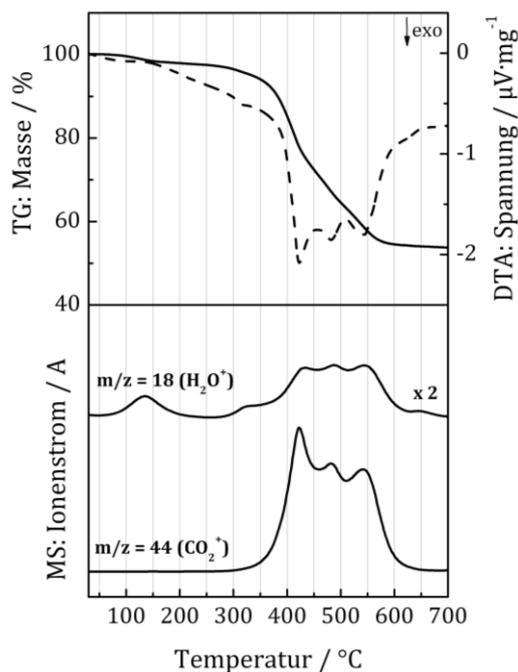


Abbildung 182: TG/DTA/MS-Analyse von 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(benzol-1,3-dicarbonsäure) (**3**). Die massenspektrometrische Komponente verfolgte die Spuren von $m/z = 18$ und 44 (Wasser und Kohlenstoffdioxid), gestrichelte Linie: DTA.

5.2 Synthese der metall-organischen Gerüstverbindungen

Die Synthesen der in dieser Arbeit dargestellten metall-organischen Gerüstverbindungen werden in den folgenden Kapiteln im Detail beschrieben. Alle MOFs wurden aus dem entsprechendem Linker und einem Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat als Metallquelle in einem Lösungsmittel durch Erhitzen synthetisiert. Tabelle 22 zeigt eine Übersicht der während der jeweiligen MOF-Synthesen verwendeten Syntheseparameter.

Die Charakterisierung der MOFs mittels Einkristallstrukturanalyse, Röntgenpulverdiffraktometrie, Thermoanalyse sowie Stickstoff-, Argon-, Wasserstoff-, Methan- und Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsmessungen wurde bereits im Kapitel 4 gezeigt und diskutiert. Ebenfalls in Kapitel 4 ist die Charakterisierung des bromierten Linkers mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie zu finden.

Tabelle 22: Übersicht der während der jeweiligen MOF-Synthesen verwendeten Syntheseparameter.

| | UHM-6 | UHM-7 | UHM-12 | UHM-8 | UHM-9 |
|-----------------------|--|--|--|--|--|
| Linker | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| Metall-salz | Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O | Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O | Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O | Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O | Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O |
| Lösungs-mittel | DMA | DMF/EtOH/ H ₂ O (3/3/2) | DMA | DMA | DMF/Dioxan/ H ₂ O (2/1/1) |
| Zeit | 24 h | 72 h | 48 h | 24 h | 24 h |
| Tempe-ratur | 100 °C | 50 °C | 85 °C | 100 °C | 100 °C |
| Gefäß | Rund-kolben | Reagenz-glas ^(a) | Reagenz-glas ^(a) | Rund-kolben | Rund-kolben |

(a) verschleißbar

5.2.1 Synthese von UHM-6

Es wurden 600 mg (1.11 mmol) 4',4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-dicarbonsäure (1) in 15 mL DMA gelöst und in einem 50 mL Kolben auf 100 °C erhitzt. Dann wurden 536 mg (2.22 mmol) Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O in 10 mL DMA gelöst und mit 5 Tropfen konz. HCl versetzt. Nachdem die Kupfernitratlösung zur Linkerlösung gegeben wurde, wurde für 24 Stunden bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene blaue Feststoff wurde filtriert, mit DMA extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Zur Aktivierung wurde der MOF zunächst für 48 Stunden in 5 mL Methanol und dann für 48 Stunden in 5 mL Dichlormethan suspendiert. In beiden Fällen wurde nach jeweils 24 Stunden das Lösungsmittel gegen frisches Lösungsmittel ersetzt. Nach dem Lösungsmittelaustausch wurde der MOF im Vakuum getrocknet.

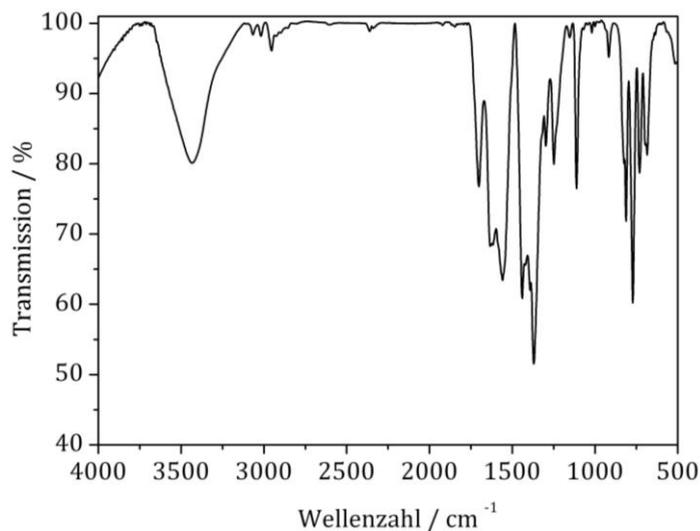
IR-Spektroskopie

Abbildung 183: IR-Spektrum von UHM-6.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3434 [$\nu(\text{O-H})$]; 3066, 3018 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2954 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 1701 [$\nu(\text{C-O})$]; 1633, 1559 [$\nu(\text{C=C})_{\text{Ring}}$]; 1370 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1297, 1249, 1112 [$\nu(\text{C-O-C})$], 812, 772, 731 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

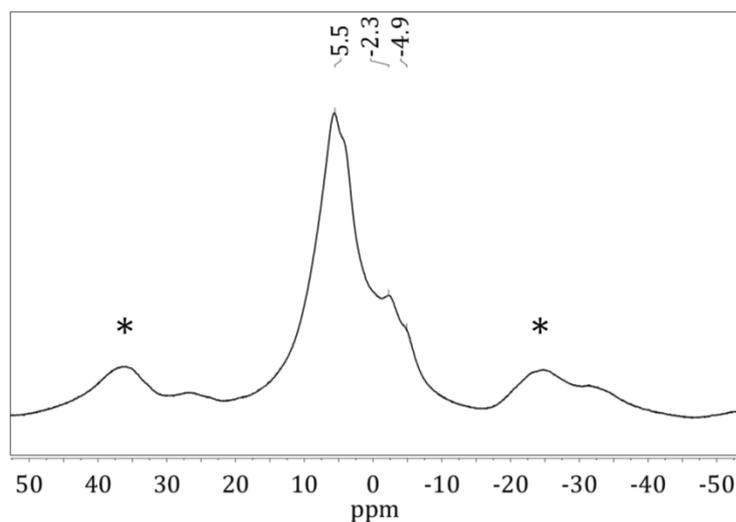
Festkörper-NMR-Spektroskopie

Abbildung 184: ^1H -CPMAS-NMR von UHM-6. Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

^1H -CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 5.5 (H-arom.), -2.3, -4.9 (Si- CH_3).

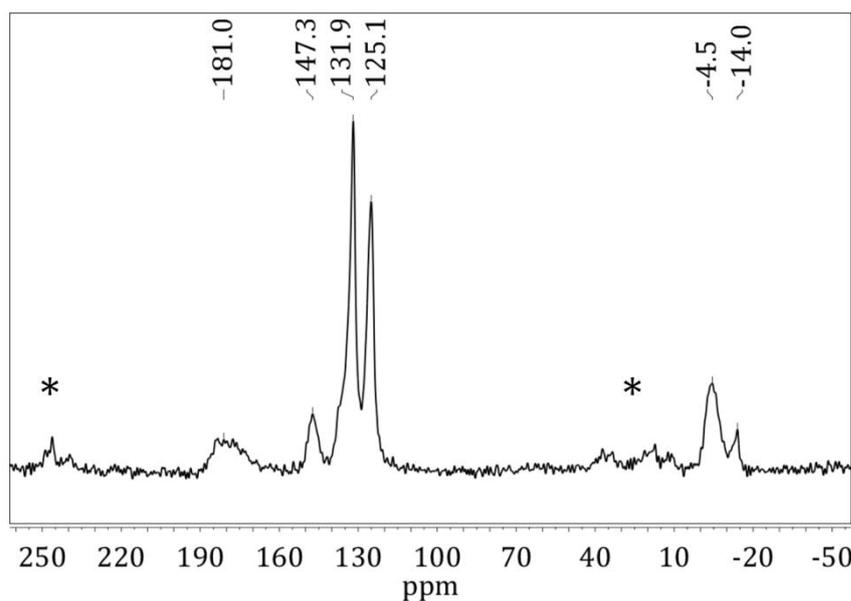


Abbildung 185: ^{13}C -CPMAS-NMR von UHM-6. Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

^{13}C -CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 181.0 (COOH), 147.3, 131.9, 125.1 (C-arom.), -4.5, -14.0 (Si-CH₃).

5.2.2 Synthese von UHM-7 und UHM-12

Es wurden 100 mg (0.17 mmol) 5,5'-[4,4'-(Dimethylsilandiyl)bis(1,4-phenyl)bis(ethin-1,2-diyl)]-diisophthalsäure (2) einem verschließbaren Reagenzglas in 10 mL des Lösungsmittelgemischs DMF/Ethanol/Wasser (3/3/2) (für UHM-7) bzw. DMA (für UHM-12) gelöst und mit 5 Tropfen konz. HCl versetzt. Dann wurden 200 mg (0.83 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in 5 mL DMF/Ethanol/Wasser (3/3/2) (für UHM-7) bzw. DMA (für UHM-12) gelöst und zur Linkerlösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde dann für 48 Stunden bei 50 °C (für UHM-7) bzw. 85 °C (für UHM-12) in einem Syntheseofen erhitzt. Der entstandene blaue Feststoff wurde filtriert, mit DMF/Ethanol/Wasser (3/3/2) (für UHM-7) bzw. DMA (für UHM-12) extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Zur Aktivierung wurde der jeweilige MOF für 5 Tage in 5 mL Ethanol suspendiert. Während dieser Zeit wurde das Lösungsmittel alle 24 Stunden gegen frisches

Lösungsmittel ersetzt. Nach dem Lösungsmittelaustausch wurde der MOF im Vakuum getrocknet.

IR-Spektroskopie

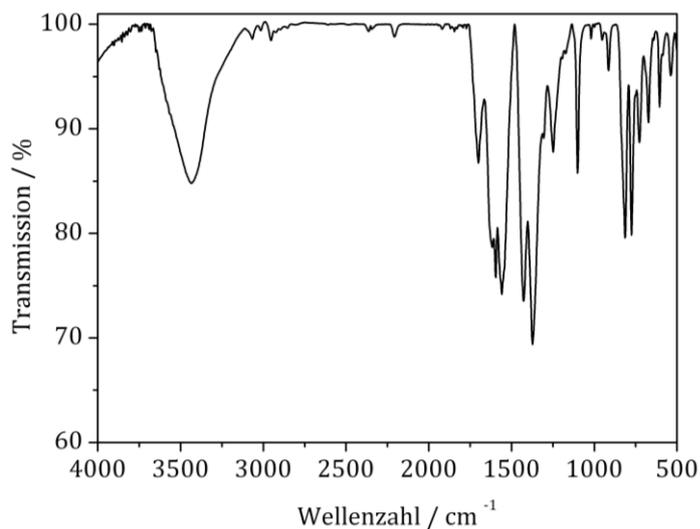


Abbildung 186: IR-Spektrum von UHM-7.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3435 [$\nu(\text{O-H})$]; 3066, 3015 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2953 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2207 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1700 [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1596 [$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ring}}$]; 1427, 1373 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1248, 1101 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 813, 775, 727 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

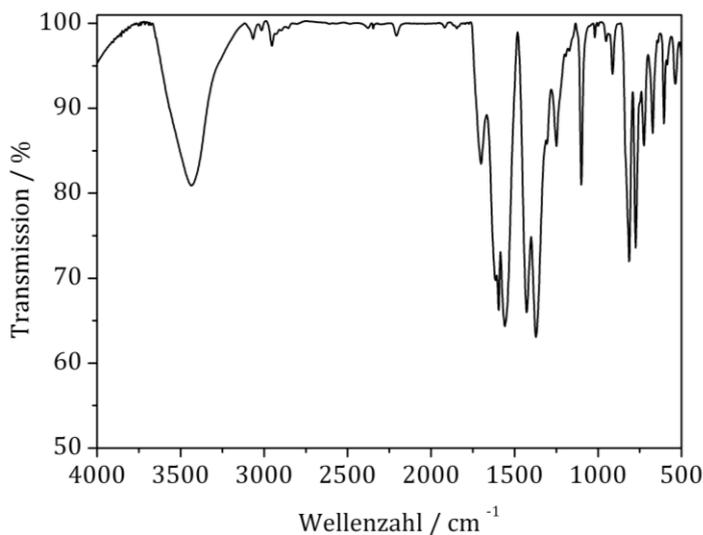


Abbildung 187: IR-Spektrum von UHM-12.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3435 [$\nu(\text{O-H})$]; 3066, 3015 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2953 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2207 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1701 [$\nu(\text{C=O})$]; 1596, 1559 [$\nu(\text{C=C})_{\text{Ring}}$]; 1428, 1372 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1249, 1100 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 813, 775, 725 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

Festkörper-NMR-Spektroskopie

UHM-7

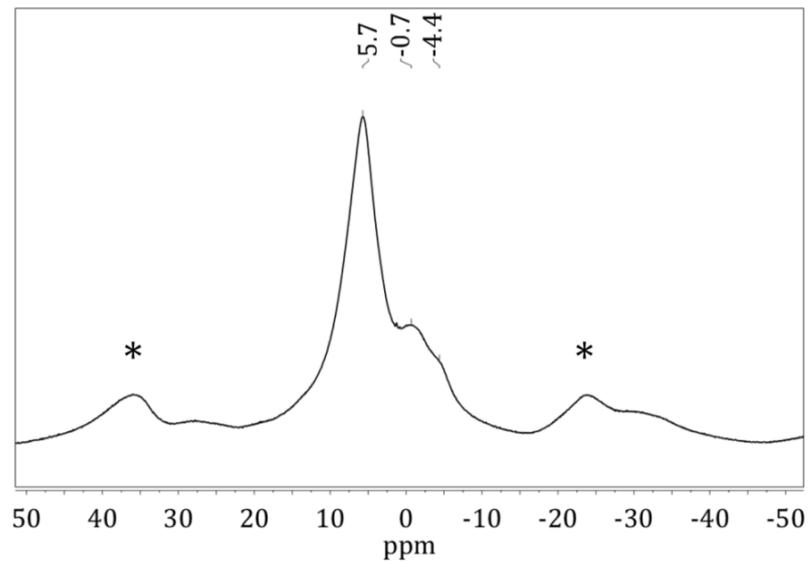


Abbildung 188: ^1H -CPMAS-NMR von UHM-7. Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

^1H -CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 5.7 (H-arom.), -0.7, -4.4 (Si- CH_3).

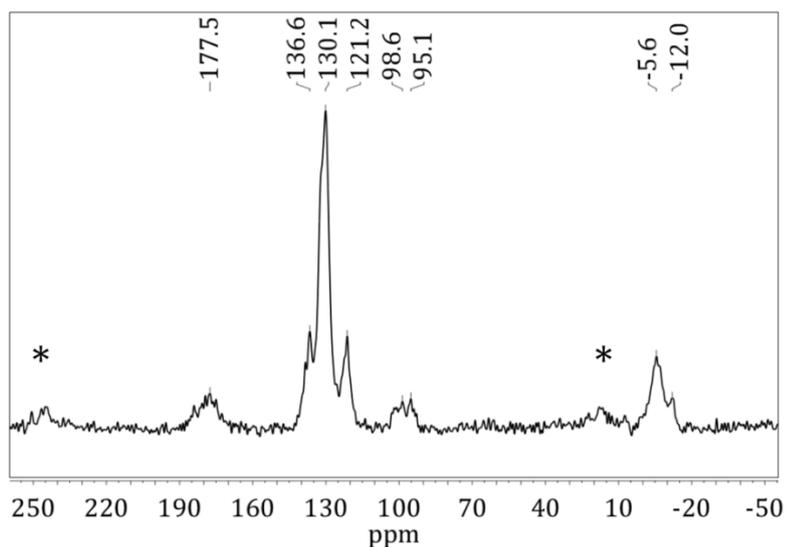


Abbildung 189: ^{13}C -CPMAS-NMR von UHM-7. Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

^{13}C -CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 177.5 (COOH), 136.6, 130.1, 121.2 (C-arom.), 98.6, 95.1 (C \equiv C), -5.6, -12.0 (Si-CH $_3$).

UHM-12

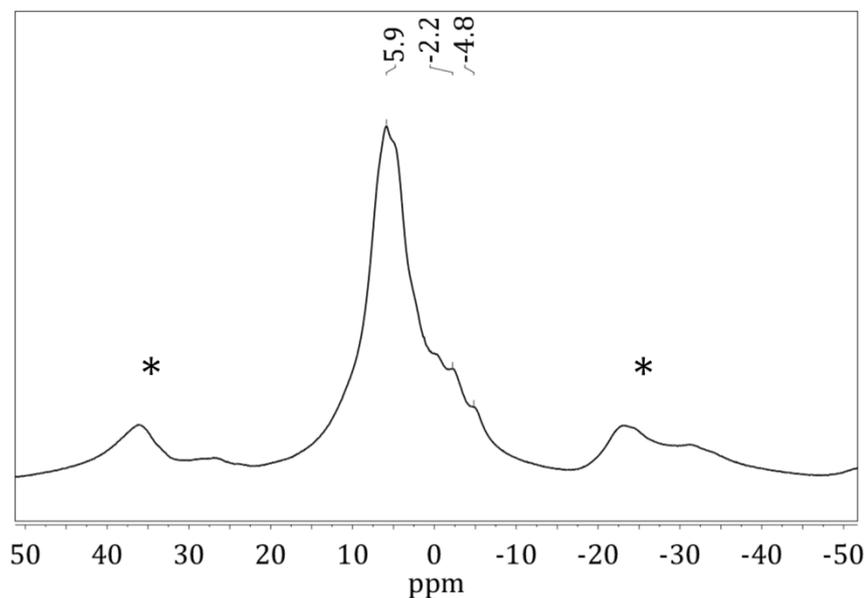


Abbildung 190: ^1H -CPMAS-NMR von UHM-12. Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

^1H -CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 5.8 (H-arom.), -2.2, -4.8 (Si-CH $_3$).

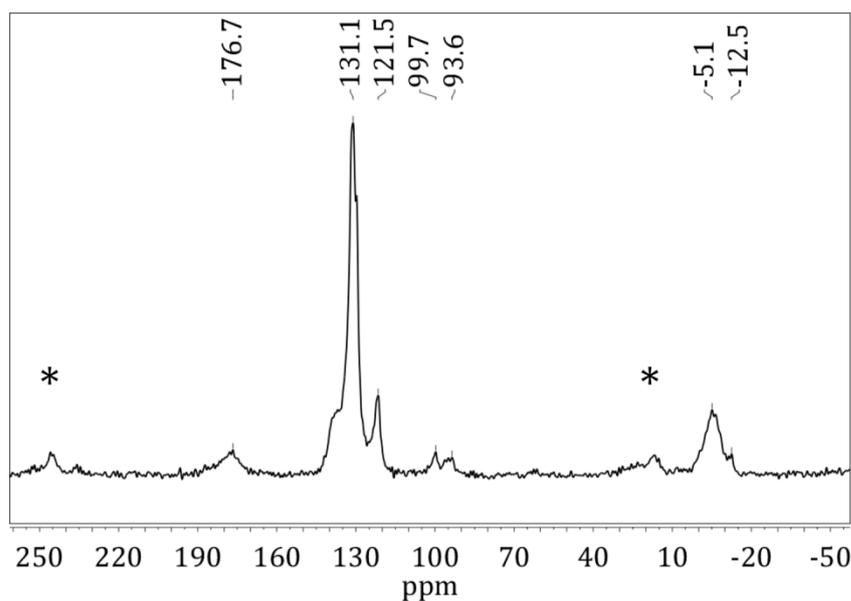


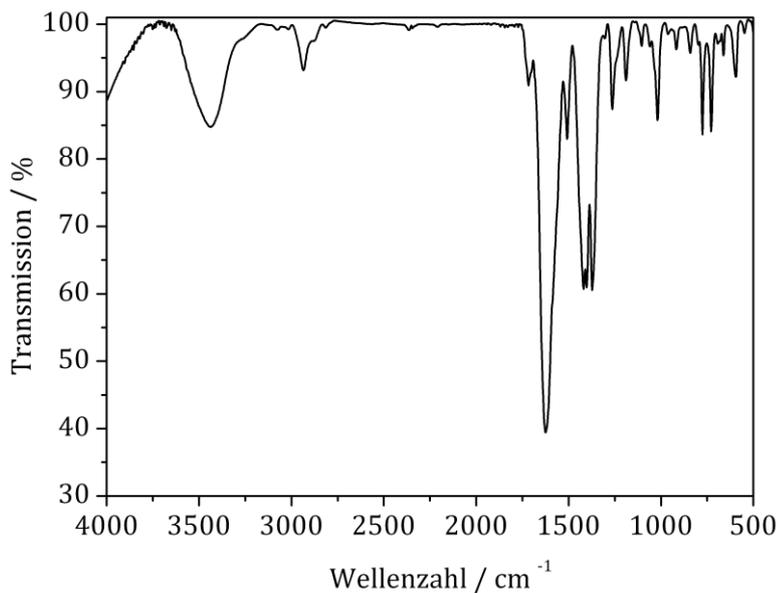
Abbildung 191: ^{13}C -CPMAS-NMR von UHM-12. Die Sternchen (*) kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

^{13}C -CPMAS-NMR (11.5 kHz): δ [ppm] = 176.7 (COOH), 131.1, 121.5 (C-arom.), 99.7, 93.6 (C \equiv C), -5.1, -12.5 (Si-CH $_3$).

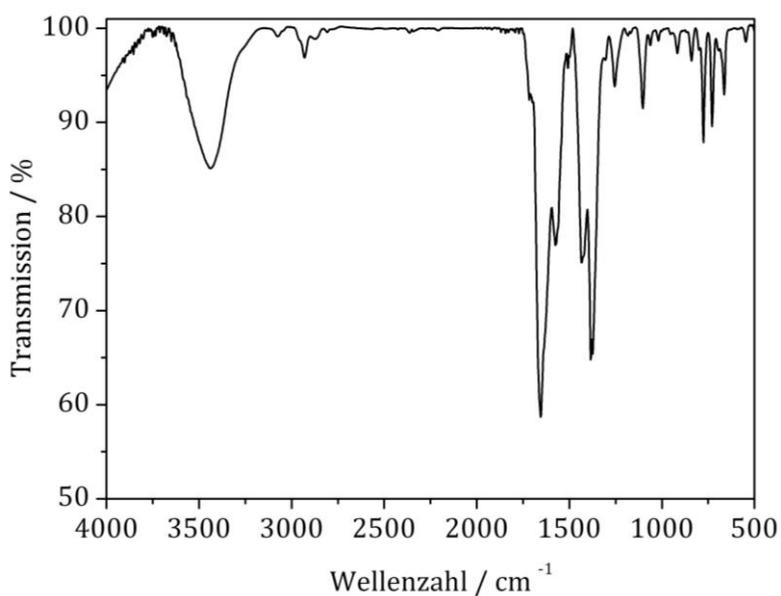
5.2.3 Synthese von UHM-8 und UHM-9

In einem 50 mL Kolben wurden 400 mg (0.88 mmol) 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(1,3-benzoldicarbonsäure) (**3**) in 15 mL DMA (für UHM-8) bzw. DMF/Dioxan/Wasser (2/1/1, für UHM-9) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Dann wurde langsam eine Lösung aus 400 mg (1.66 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in 10 mL DMA (für UHM-8) bzw. DMF/Dioxan/Wasser (2/1/1, für UHM-9) und 5 Tropfen konz. HCl hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde dann für 24 Stunden unter Rückfluss bei 100 °C erhitzt. Anschließend wurde der entstandene blaugrüne Feststoff filtriert, mit DMA (für UHM-8) bzw. DMF/Dioxan/Wasser (2/1/1, für UHM-9) extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Eine Aktivierung konnte in beiden Fällen nicht erfolgreich durchgeführt werden, da sie unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel grundsätzlich ein Zusammenbruch der jeweiligen Struktur zur Folge hatte.

IR-Spektroskopie**Abbildung 192:** IR-Spektrum von UHM-8.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3436 [$\nu(\text{O-H})$]; 3078 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2935 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2208 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1717 [$\nu(\text{C=O})$]; 1625 [$\nu(\text{C=C})_{\text{Ring}}$]; 1419, 1373 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1264, 1189 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 841, 776 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

**Abbildung 193:** IR-Spektrum von UHM-9.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3437 [$\nu(\text{O-H})$]; 3077 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2930 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2210 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1654 [$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ring}}$]; 1434, 1384 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1255, 1103 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 840, 776 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

5.2.4 Synthese von UHM-8-Br

Zur Darstellung von UHM-8-Br wurden 30 mg UHM-8 in einer Lösung aus 3 mL Amylacetat, 10 μL Brom und 1 mg AlBr_3 suspendiert. Nach 24-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde der MOF gewaschen, indem das Lösungsmittel mehrere Male durch frisches Amylacetat ersetzt wurde bis keine Färbung des Lösungsmittels mehr zu erkennen war. Anschließend wurde der MOF im Vakuum getrocknet.

IR-Spektroskopie

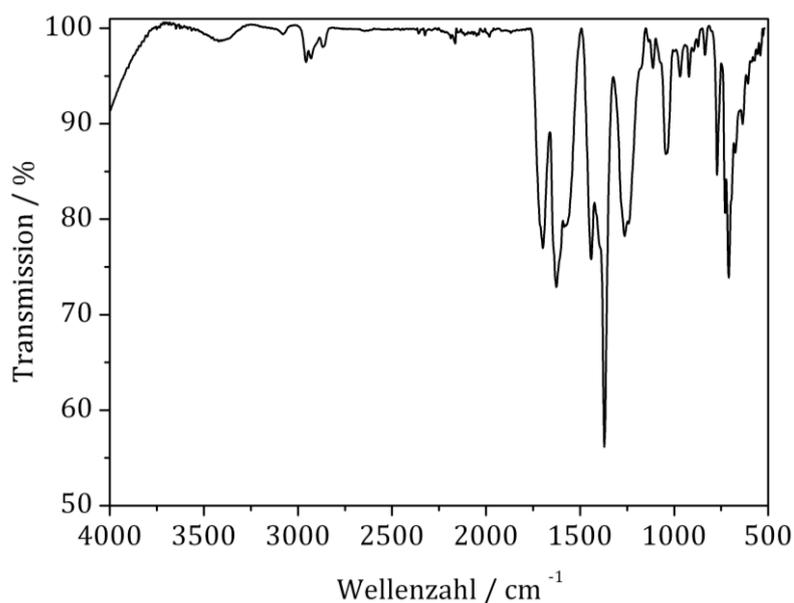


Abbildung 194: IR-Spektrum von UHM-8-Br.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3421 [$\nu(\text{O-H})$]; 3080 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2957, 2930 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2164 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1698 [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1626 [$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ring}}$]; 1441, 1371 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1263, 1113 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 836, 772 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$]; 710 [$\nu(\text{C-Br})$].

Zur Analyse des Linkers von UHM-8-Br wurde der MOF in Wasser suspendiert und mit Hilfe von etwa 10 Tropfen konz. HCl aufgelöst. Durch Hinzufügen weiterer

Tropfen HCl fiel der Linker als hellbrauner Niederschlag aus, der filtriert und im Vakuum getrocknet wurde.

IR-Spektroskopie

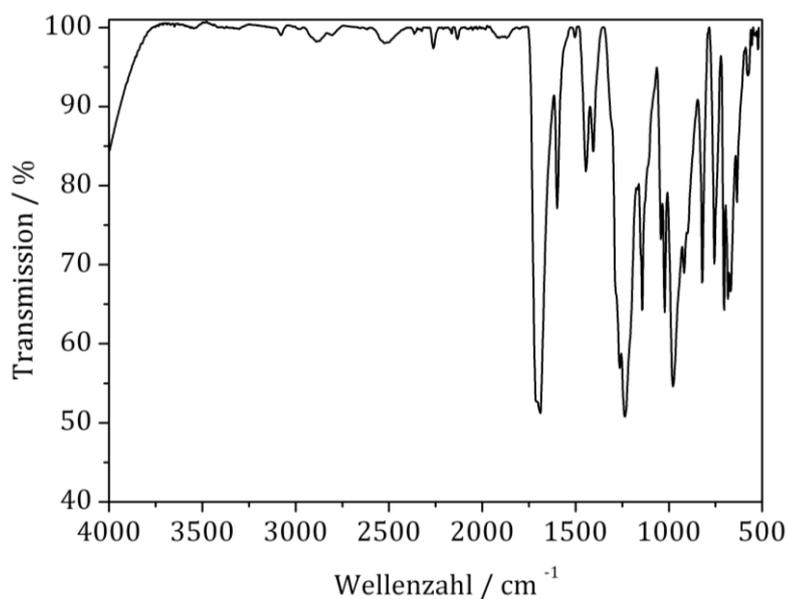


Abbildung 195: IR-Spektrum des ausgefällten bromierten Linkers.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3079 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2889, 2873 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2262 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1689 [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1599 [$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ring}}$]; 1445, 1406 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1236, 1143 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 821, 756 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$]; 705 [$\nu(\text{C-Br})$].

5.2.5 Synthese von UHM-9-*Stains All*

Die Synthese von UHM-9-*Stains All* erfolgte in unterschiedlich konzentrierten Farbstofflösungen: 0.005 M, 0.004 M, 0.003 M, 0.002 M, 0.001 M und 0.0001 M. Die Konzentration der während der Synthese verwendeten Farbstofflösung wird in die Substanzbezeichnung integriert. Im Folgenden wird die Synthesevorschrift für UHM-9-*Stains All* (0.005 M) beschrieben. Die Synthesen der MOFs UHM-9-*Stains All* (0.004 M), UHM-9-*Stains All* (0.003 M), UHM-9-*Stains-All* (0.002 M), UHM-9-*Stains All* (0.001 M) und UHM-9-*Stains All* (0.0001 M) verliefen bis auf die Konzentration der verwendeten Farbstofflösung analog.

5.2.5.1 UHM-9-*Stains All* (0.005 M)

Es wurden 50.0 mg (0.11 mmol) 5,5'-(1,4-Phenylendi-2,1-ethinyl)bis(1,3-benzol-dicarbonsäure) (3) in 15 mL einer 0.005 M Lösung von *Stains All* in DMF/Dioxan/Wasser (2/1/1) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Dann wurde langsam eine Lösung aus 50.0 mg (0.21 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in 10 mL DMF/Dioxan/Wasser (2/1/1) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde dann für 24 Stunden unter Rückfluss bei 100 °C erhitzt. Anschließend wurde der entstandene blaue Feststoff filtriert, mit DMF/Dioxan/Wasser (2/1/1) extrahiert und im Vakuum getrocknet.

IR-Spektroskopie

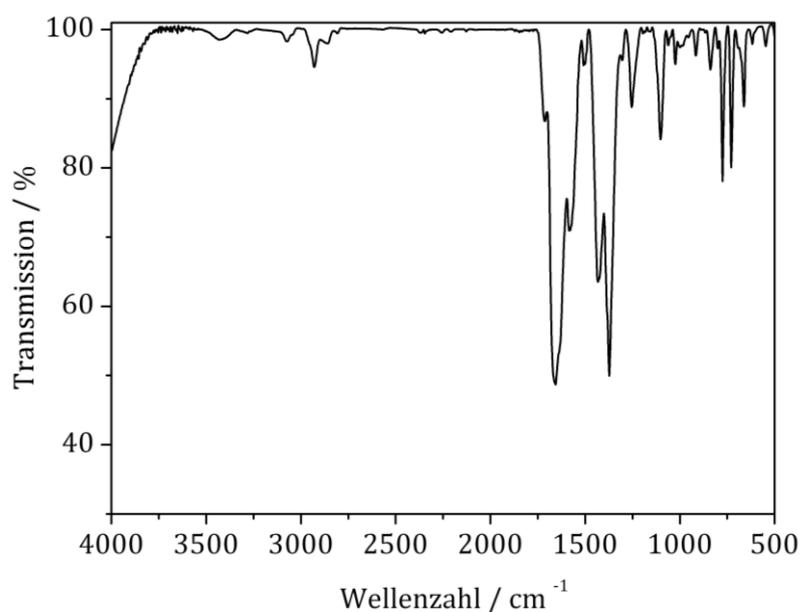


Abbildung 196: IR-Spektrum von UHM-9-*Stains All* (0.005 M).

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3424 [$\nu(\text{O-H})$]; 3073 [$\nu(\text{C-H})_{\text{aryl}}$]; 2929 [$\nu(\text{C-H})_{\text{alkyl}}$]; 2208 [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]; 1656 [$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ring}}$]; 1432, 1373 [$\delta(\text{CH}_3)$]; 1254, 1102 [$\nu(\text{C-O-C})$]; 839, 775 [$\nu(\text{C-H})_{\text{o.o.p.}}$].

6 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene neuartige MOF-Materialien speziell für Gasspeicheranwendungen synthetisiert und hinsichtlich ihrer Speicherkapazitäten bezüglich der Energieträger Wasserstoff und Methan charakterisiert. Zudem wurden zusätzlich die jeweiligen Kohlenstoffdioxid-Aufnahmekapazitäten bestimmt, welche für Gasseparationszwecke beispielsweise im Bereich der Abgasreinigung von Bedeutung sind. Bezüglich der Gasspeicherung wurde der Ansatz der isoretikulären MOF-Synthese von Yaghi zur Vergrößerung des spezifischen Porenvolumens und somit der Gasspeicherdichten bei erhöhten Drücken einer bereits bekannten Struktur (wie es erstmals mit der Reihe der IRMOFs erfolgreich gezeigt wurde) verfolgt. Ausgehend von den Linkermolekülen der literaturbekannten MOFs UHM-3 und MOF-505 wurden zunächst drei neue Linkermoleküle dargestellt: Die ersten beiden (**1** und **2**) im Hinblick auf die Ausbildung zu UHM-3 isoretikulärer Strukturen und ein drittes (**3**), welches die Möglichkeit der Ausbildung einer zu MOF-505 isoretikulären Struktur bietet. Abbildung 197 zeigt die neu dargestellten Linker (**1**), (**2**) und (**3**) sowie die zugehörigen ‚Ursprungslinker‘ von UHM-3 und MOF-505.

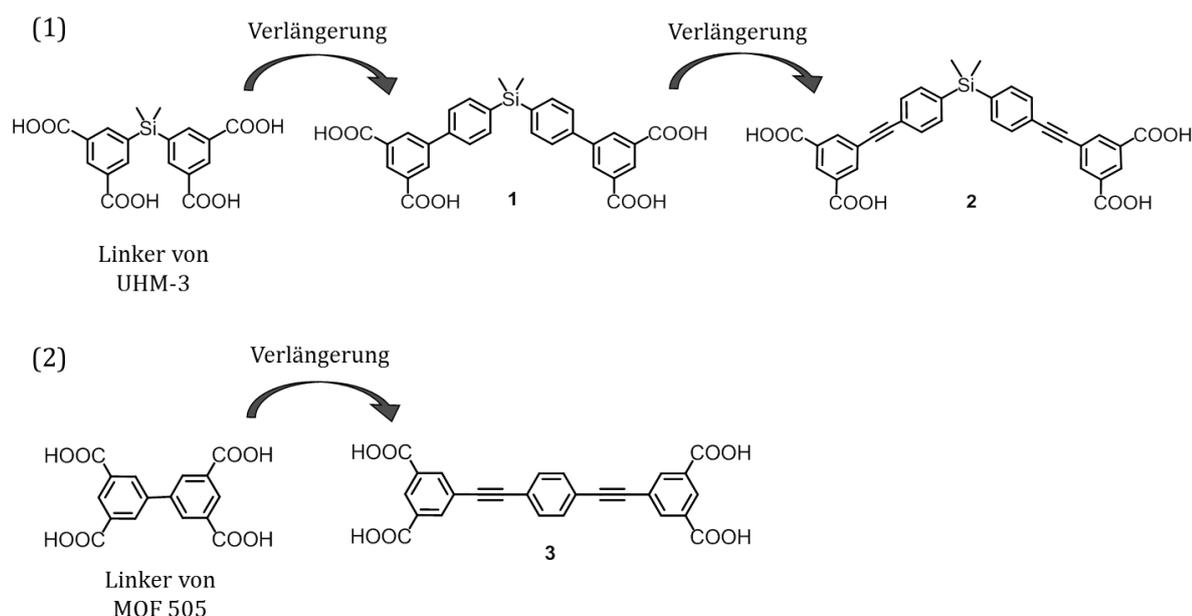


Abbildung 197: Übersicht der neuen Linkermoleküle (**1**), (**2**) und (**3**), die ausgehend von den Linkermolekülen der MOFs UHM-3 und MOF-505 durch Verlängerung dargestellt wurden.

Die neuen Linker wurden anschließend zu fünf neuen MOFs umgesetzt. Hierbei wurde gezeigt, dass sich das Konzept der isoretikulären Chemie zur Darstellung von MOFs mit großen Porensystemen nicht problemlos auf jede Linker-Gruppe anwenden lässt. Während mit Hilfe des Linkers (**3**) sowohl eine zu MOF-505 isoretikuläre als auch eine weitere nicht-isoretikuläre Struktur aufgebaut werden konnte, bildeten die beiden Linker (**1**) und (**2**), die erwartungsgemäß die zu UHM-3 isoretikulären Strukturen bilden sollten, andere zunächst unerwartete Strukturen aus. Ermöglicht werden diese Strukturen wahrscheinlich aufgrund der hohen Flexibilität der neuen Linkermoleküle, die durch die freie Drehbarkeit an vielen Positionen im Linker (insbesondere dem sp^3 -hybridisierten Zentrum) sowie die erhöhte ‚Biegsamkeit‘ hervorgerufen wird und die Ausbildung einer Vielzahl von unterschiedlichen, für die jeweiligen Strukturen ausschlaggebenden Linker-Konformationen erleichtert.

Der erste Linker (**1**) wurde in dem Lösungsmittel DMA zu dem MOF UHM-6 umgesetzt, der in einem tetragonalen Kristallsystem der Raumgruppe $I422$ als zweifach interpenetriertes Netzwerk kristallisiert und somit keine zu UHM-3 (Topologie: **zhc**) aber eine zu dem MOF PMOF-3 mit der Topologie **zmj** isoretikuläre Struktur ausbildet. Auch die Umsetzung des Linkermoleküls (**2**) mit einem Kupfer(II)-Salz hat keine zu UHM-3 isoretikuläre Struktur ergeben. Während die Verwendung des Lösungsmittelgemischs DMF/EtOH/H₂O (3:2:2) in der Synthese zu UHM-7 führte, einer Struktur, die in einem tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $I4/m$ kristallisiert und die neue Topologie **chs1** aufweist, bildete sich in dem Lösungsmittel DMA der MOF UHM-12, dessen Struktur/Topologie zwar nicht bestimmt werden konnte, aber definitiv nicht der erwarteten Struktur entspricht. Obwohl also abhängig vom gewählten Syntheselösungsmittel sogar zwei unterschiedliche Strukturen erhalten wurden, waren diese weder zu UHM-3 noch zu UHM-6 isoretikulär. Die drei neuen MOFs, UHM-6, UHM-7 und UHM-12, konnten mit Hilfe eines Lösungsmittelaustausches erfolgreich aktiviert und mittels Gassorptionsstudien (N₂, Ar, H₂, CH₄, CO₂) charakterisiert werden. Die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina, die jeweiligen Wasserstoff (77 K)-, Methan (298 K)- und Kohlenstoffdioxid (298 K)-Speicherkapazitäten bei 1 bar sowie die entsprechenden isosteren Adsorptionenthalpien sind in Tabelle 23 zusammengefasst dargestellt. Für UHM-6 und UHM-7 sind zusätzlich die mit Hilfe von GCMC-Simulationen theoretisch berechneten maximalen H₂- und CH₄-Aufnahmekapazitäten gezeigt. Alle MOFs sind

auch im aktivierten Zustand stabil, wobei UHM-12 allerdings durch Physisorptionsmessungen an Kristallinität und Oberfläche verliert.

Tabelle 23: Zusammenstellung der experimentellen Wasserstoff (77 K)-, Methan (298 K)- und Kohlenstoffdioxid (298 K)-Speicherkapazitäten sowie der entsprechenden isothermen Adsorptionsenthalpien (bei niedrigen Beladungsgraden) von UHM-6, UHM-7 und UHM-12.

| MOF | H ₂ / Gew. % | $\Delta H_{\text{ads H}_2}$ / kJ mol ⁻¹ | CH ₄ / mmol g ⁻¹ | $\Delta H_{\text{ads CH}_4}$ / kJ mol ⁻¹ | CO ₂ / mmol g ⁻¹ | $\Delta H_{\text{ads CO}_2}$ / kJ mol ⁻¹ |
|---|---|---|--|--|---|--|
| UHM-6 (1164 m ² g ⁻¹ , 0.46 cm ³ g ⁻¹) | 1.8 (1 bar) 3.2 (25 bar) ^{a)} | -8.2 | 0.44 (1 bar) 6.9 (70 bar) ^{a)} | -22.3 | 2.1 (1 bar) | -29.2 |
| UHM-7 (1290 m ² g ⁻¹ , 0.47 cm ³ g ⁻¹) | 1.5 (1 bar) 3.2 (25 bar) ^{a)} | -7.2 | 0.45 (1 bar) 8.7 (68 bar) ^{a)} | -15.8 | 2.1 (1 bar) | -27.4 |
| UHM-12 (1683 m ² g ⁻¹ , 0.68 cm ³ g ⁻¹) | 1.6 (1 bar) | -(^{b)}) | 0.28 (1 bar) | -14.9 | 1.0 (1 bar) | -20.4 |

(a) basierend auf GCMC-Simulationen. (b) aufgrund technischer Probleme nicht bestimmt.

Die Umsetzung des Linkers (**3**) hat ebenso wie die Umsetzung von Linker (**2**) abhängig vom gewählten Lösungsmittel zu zwei unterschiedlichen Strukturen geführt. In dem Lösungsmittel DMA erfolgt die Bildung einer Struktur in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit **fof**-Topologie (UHM-8); bei der Synthese in dem Lösungsmittelgemisch DMF/Dioxan/H₂O (2:1:1) dagegen kommt es zur Ausbildung einer Struktur, die in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ kristallisiert und **sqc3895**-Topologie aufweist (UHM-9). Somit ist im ersten Fall die erwartete, zu MOF-505 isoretikuläre Struktur entstanden, im zweiten Fall allerdings eine für lineare Tetracarbonsäuren eher unwahrscheinlichere, aber durchaus auch schon literaturbekannte Struktur. Die beiden neuen auf Linker (**3**) basierenden MOFs UHM-8 und UHM-9 konnten trotz unterschiedlicher Strategien nicht aktiviert und somit auch nicht mittels Gassorptionsstudien charakterisiert werden. Bei beiden Strukturen haben die Syntheselösungsmittel einen stabilisierenden Effekt auf die Struktur und können nicht ohne Zusammenbruch der Struktur entfernt werden. Diese MOFs sind dementsprechend für potentielle Gasspeicheranwendungen ungeeignet.

Zudem wurden von den MOFs UHM-8 und UHM-9 sowie von dem Linkermolekül (3) die Fluoreszenzeigenschaften bestimmt. Während der isolierte Linker ein Fluoreszenzemissionsmaximum bei der Wellenlänge 492 nm (bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm) aufweist, liegen die Emissionsmaxima der beiden MOFs bei 442 nm bzw. 441 nm, wobei das Anregungsmaximum hier bei der Wellenlänge 379 nm bzw. 381 nm liegt. Durch die Umsetzung des Linkermoleküls (3) mit Kupferionen zu UHM-8 und UHM-9 wird folglich die Fluoreszenz – unabhängig von der resultierenden Struktur – um etwa 50 nm zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben. Die Fluoreszenzeigenschaften der MOFs sind in erster Linie auf die Anregung sowie die Emission des Linkermoleküls zurückzuführen; die leichte Blauverschiebung der Emissionsmaxima ist wahrscheinlich auf die fehlenden intermolekularen Wechselwirkungen, die im Feststoff des reinen Linkers vorliegen, zurückzuführen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenz von UHM-9 durch Einlagerung des Farbstoffs *Stains All* in das Porensystem zu höheren Wellenlängen verschoben wird. Die Synthese des MOFs UHM-9-*Stains All* erfolgte in dem für UHM-9 gewohnten Lösungsmittelgemisch DMF/Dioxan/H₂O (2:1:1), welches den Farbstoff *Stains All* in einer Konzentration zwischen 0.005 M bis 0.002 M enthält. Der Farbstoff-MOF UHM-9-*Stains All* zeigt im Vergleich mit UHM-9 ein um 70 nm rotverschobenes Emissionsmaximum bei etwa 510 nm, wenn er mit einer Wellenlänge von 465 nm angeregt wird. Vermutlich kommt es zu einer direkten Wechselwirkung des Farbstoffmoleküls mit den Linkermolekülen in den Poren von UHM-9.

Des Weiteren konnten die Dreifachbindungen im Netzwerk von UHM-8 in einer postsynthetischen Modifizierungsreaktion mit Brom in dem Lösungsmittel Amylacetat quantitativ bromiert und die Struktur somit für weitere Modifizierungsreaktionen wie beispielsweise Kreuzkupplungsreaktionen zugänglich gemacht werden.

Insgesamt konnten in dieser Arbeit drei neuartige Linkermoleküle sowie fünf neue metall-organische Netzwerstrukturen aufgebaut und hinsichtlich ihres Potentials als Gasspeicher- und zum Teil auch als Fluoreszenzmaterial charakterisiert werden. Dabei wurden zudem neue interessante Erkenntnisse bezüglich der Strukturbildung von MOFs im Hinblick auf die Anwendung des isoretikulären Ansatzes von Yaghi auf die Klasse der gewinkelten Tetracarbonsäuren gewonnen.

7 SUMMARY

Within this dissertation several novel metal-organic frameworks (MOFs) for gas storage applications were synthesised and characterised particularly with regard to their storage capacities concerning the energy carriers hydrogen and methane. Furthermore the carbon dioxide uptake which is important for gas separation processes for example in the field of flue gas cleaning was determined. The synthesis of the new MOFs was based on the concept of isorecticular chemistry firstly demonstrated by Yaghi with the series of IRMOFs. This concept describes the specific synthesis of MOFs with high pore volumes (and therefore high storage capacities at higher pressures) by extending the linker molecules of known MOF structures. Therefore, new linker molecules based on the linkers of the literature-known MOFs UHM-3 and MOF-505 were synthesised in order to construct isorecticular frameworks. The first two linker molecules (**1** and **2**) should give rise to structures being isorecticular to UHM-3, while the third linker (**3**) is potentially able to form a MOF isorecticular to MOF-505. The three new linker molecules as well as their 'original linker' are shown in Figure 198.

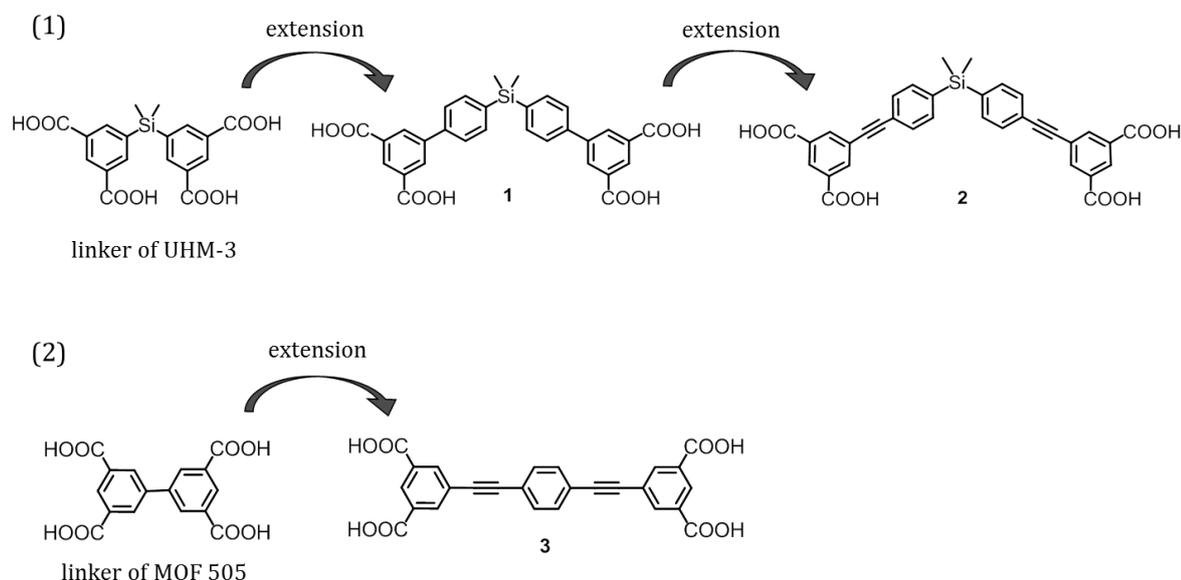


Figure 198: Overview of the new linker molecules (**1**), (**2**) und (**3**) that are the result of the of the linker extension of the MOFs UHM-3 and MOF-505.

The new MOFs were then synthesised with the help of copper ions. This work has shown that the concept of isorecticular chemistry is not transferable to every group of linker that easily. While the linker (**3**) gave rise to both, a structure that is isorecticular to MOF-505 and another non-isorecticular structure, the linkers (**1**) and (**2**), that are expected to compose a structure isorecticular to UHM-3, gave rise to other firstly unexpected structures. Probably, the high flexibility of the new linker molecules, which is caused by the free rotatability on different positions in the linker molecule (like the sp^3 hybridised center) as well as the the high 'bendability' of the linker enable the formation of the new structures. These characteristics facilitate the formation of lots of different linker conformations, which are decisive for the respective structures.

Using DMA as solvent linker (**1**) gives rise to the MOF UHM-6, which crystallises as a twofold interpenetrated framework in a tetragonal crystal system with the space group $I422$, having **zmj** topology. The structure is not isorecticular to the structure of UHM-3 but instead to the structure of another MOF known from the literature: PMOF-3. The conversion of the linker molecule (**2**) also does not give rise to a structure that is isorecticular to the structure of UHM-3 but to two different other structures. While the synthesis in the solvent mixture DMF/EtOH/H₂O (3:2:2) results in the MOF UHM-7, a structure with a tetragonal crystal system (space group $I4/m$) and the new topology **chs1**, the synthesis in DMA gives rise to the structure UHM-12, which could not be solved but is certainly not the expected isorecticular structure. Both new MOFs based on the linker (**2**) are neither isorecticular to UHM-3 nor UHM-6. The three new MOFs, UHM-6, UHM-7 and UHM-12, could be activated by solvent exchange and characterised by different gas sorption studies (N₂, Ar, H₂, CH₄, CO₂). The specific surface areas (BET) and pore volumes, the hydrogen (77 K)-, methane (298 K)- and carbon dioxide (298 K)-storage capacities at 1 bar as well as the isosteric heats of adsorption (at low coverage) are summarised in Table 24. Concerning UHM-6 and UHM-7 the theoretically determined maximum H₂- and CH₄-storage capacities are shown. In the activated state all MOFs show good stability, but UHM-12 shows a loss of cristallinity and surface area during physisorption measurements.

Table 24: Overview of the hydrogen (77 K)-, methane (298 K)- and carbon dioxide (298 K)-storage capacities as well as the isosteric heats of adsorption (at low coverage) of UHM-6, UHM-7 und UHM-12.

| MOF | H ₂ / wt.-% | $\Delta H_{\text{ads H}_2}$ / kJ mol ⁻¹ | CH ₄ / mmol g ⁻¹ | $\Delta H_{\text{ads CH}_4}$ / kJ mol ⁻¹ | CO ₂ / mmol g ⁻¹ | $\Delta H_{\text{ads CO}_2}$ / kJ mol ⁻¹ |
|---|---|---|--|--|---|--|
| UHM-6 (1164 m ² g ⁻¹ , 0.46 cm ³ g ⁻¹) | 1.8 (1 bar) 3.2 (25 bar) ^{a)} | -8.2 | 0.44 (1 bar) 6.9 (70 bar) ^{a)} | -22.3 | 2.1 (1 bar) | -29.2 |
| UHM-7 (1290 m ² g ⁻¹ , 0.47 cm ³ g ⁻¹) | 1.5 (1 bar) 3.2 (25 bar) ^{a)} | -7.2 | 0.45 (1 bar) 8.7 (68 bar) ^{a)} | -15.8 | 2.1 (1 bar) | -27.4 |
| UHM-12 (1683 m ² g ⁻¹ , 0.68 cm ³ g ⁻¹) | 1.6 (1 bar) | -(b) | 0.28 (1 bar) | -14.9 | 1.0 (1 bar) | -20.4 |

(a) based on GCMC simulations. (b) not determined due to technical problems.

The linker molecule (**3**) alike the linker molecule (**2**) is able to form two different MOF structures in dependency of the solvent. Leaving all other synthesis parameters unchanged, DMA as a solvent gives rise to a MOF structure with the trigonal space group $R\bar{3}$ and the topology **fof** (UHM-8), while using the solvent mixture DMF/dioxane/H₂O (2:1:1) a structure that crystallises in the tetragonal space group $I4/mmm$ with the topology **sqc3895** (UHM-9) is formed. Hence, in the first case the synthesis results in the expected isorecticular structure and in the second case a less probable but also literature-known topology was generated. Unfortunately, the two new MOFs UHM-8 and UHM-9 are not stable after removing the synthesis solvents from their pores and therefore could not be characterised by gas adsorption studies. Due to the structure stabilising effect of the solvents in the pores in both cases the MOFs are not suitable for potential applications in gas storage.

In a further part of this work the fluorescence properties of UHM-8 and UHM-9 as well as the linker molecule (**3**) were determined. While the isolated linker molecule (**3**) exhibits an emission maximum of fluorescence at 492 nm (excited at 395 nm) the MOFs show a maximum of emission at 442 nm and 441 nm, respectively, when excited at 379 nm and 381 nm, respectively. Consequently, the conversion of the linker molecule (**3**) into UHM-8 or UHM-9 results (independent of the structure) in a shift of the emission maximum of approximately 50 nm. The fluorescence properties

of the MOFs result from the excitation and emission of the linker molecules; the small blue shift of the emission maximum is probably due to the missing intermolecular interactions that are present in the solid state of the linker. Additionally, the emission of UHM-9 could be shifted to higher wavelengths by including the dye *stains all* into the pore system. The synthesis of the dye-containing MOF UHM-9-*stains all* was carried out in the solvent mixture DMF/dioxane/H₂O (2:1:1) in which the dye was dissolved with a concentration between 0.005 M and 0.002 M. UHM-9-*stains all* shows a maximum of emission at 510 nm (that is 70 nm red-shifted in comparison to UHM-9), when excited with a wavelength of 465 nm. Probably, the fluorescence properties are caused by direct interactions between the dye molecules and the linker molecules in the pores of UHM-9.

Furthermore, the MOF UHM-8 could be modified postsynthetically by brominating the triplebonds in the structure quantitatively (using bromine in amyl acetate) and therefore could be opened for further modification by for example cross coupling reactions.

Overall, in this work three new linker molecules and five new metal-organic frameworks have been synthesised and characterised with regard to their potential as gas storage materials and partly as a fluorescence material. In addition, new interesting findings concerning the concept of isorecticular chemistry by Yaghi were obtained.

8 AUSBLICK

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit kann bei dem Versuch, durch Verlängerung des Linkers eine Struktur mit großem Porenvolumen aufzubauen, prinzipiell an zwei Stellen angesetzt werden: Zum einen kann versucht werden, die Flexibilität des Linkers und somit die Möglichkeit der Ausbildung vieler unterschiedlicher Konformere (und dementsprechend auch die Strukturvielfalt) einzuschränken. Im Idealfall müssten die neuen Linker durch entsprechende Modifikation in die Konformere mit den Symmetrien C_{2v} und C_s , die der Linker von UHM-3 (bzw. PCN-12) aufweist, gezwungen werden. Da dies allerdings eine sehr große Herausforderung stellt, kann zum anderen auch versucht werden, die Interpenetration des Netzes von UHM-6 durch Anbringen von Seitenketten an die ‚Arme‘ des Linkers zu verhindern. Dieses Vorgehen führte bereits bei einigen von der Gruppe um Hupp vorgestellten MOFs zum Erfolg.^[225] In beiden Fällen ist allerdings eine Modifikation des Linkers erforderlich, wodurch wahrscheinlich im potentiellen MOF zusätzliche Molekülgruppen zuungunsten des Porenvolumens in die Poren ragen würden. Da vermutlich aber auch das eingesetzte Syntheselösungsmittel und die Synthesetemperatur einen Einfluss auf die Ausbildung der Konformere haben, kann alternativ auch versucht werden, Strukturen mit großen Porenvolumina durch Variation dieser Syntheseparameter zu erzeugen.

Trotz des geringen Porenvolumens deuteten allerdings GCMC-Simulationen bei der Struktur von UHM-7 Potential im Bereich der Hochdruckspeicherung von Methan an. Die Aufnahme der entsprechenden experimentellen Werte erscheint aus diesem Grund sehr interessant. Ebenfalls mittels Simulationsverfahren berechnet wurden die Gastrennungseigenschaften von UHM-6 bezüglich der Gasgemische CO_2/CH_4 sowie CH_4/H_2 und CO_2/H_2 . Die theoretischen Selektivitäten könnten mit Hilfe von Durchbruch-Experimenten überprüft werden. Die beste Adsorptionsselektivität von UHM-6 wurde bezüglich eines äquimolaren Gemischs aus CO_2 und H_2 gefunden ($\alpha \sim 90$). Aufbauend auf den Literaturkenntnissen, dass ionische Netzwerke die Trennung dieser beiden Gase fördern,^[182] kann des Weiteren versucht werden, die Selektivität durch Modifikation des Netzwerkes zu erhöhen.

^[225] O. K. Farha, J. Hupp, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166 - 1175.

9 ANHANG

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| | |
|----------------------|---|
| H ₄ adip | 5,5'- (9,10-Anthracendiyl)diisophthalsäure |
| H ₄ bbcdc | 9,9'-([1,1'-Biphenyl]4,4'-diyl)-bis(9 <i>H</i> -carbazol-3,6- |
| H ₄ ABTC | 3,3',5,5'-Azobenzoltetracarbonsäure |
| BASF | Badische Anilin- und Soda-Fabrik |
| bbc | 4,4',4''-(Benzol-1,3,5-triyltris(benzol-4,1-diyl))tribenzoat |
| bcu | Topologiebezeichnung, engl. <i>body-centered cubic</i> |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller; Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche anhand von Physisorptionsdaten |
| bptc | Biphenyltetracarbonsäure |
| BTA | Benzotriazol |
| btb | 4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoesäure |
| BTC/btc | Benzoltricarbonsäure |
| bte | 4,4',4''-(Benzol-1,3,5-triyltris(ethin-2,1-diyl))tribenzoesäure |
| btei | 5,5',5''-Benzol-1,3,5-triyltris(1-ethinyl-2-isophthalsäure) |
| chs | Topologiebezeichnung, chaos |
| CP | engl. <i>cross polarisation</i> , Technik in der NMR-Spektroskopie |
| CPO | engl. <i>coordination polymers of Oslo</i> |
| DABCO | Diazabicyclo[2.2.2]octan |
| DCM | Dichlormethan |
| dia | Topologiebezeichnung, engl. <i>Diamond</i> |
| DMA | <i>N,N'</i> -Dimethylacetamid |
| DMF | <i>N,N'</i> -Dimethylformamid |
| dmsdip | Dimethylsilyldiisophthalsäure |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DOBDC | 2,5-Dioxido-1,4-Benzoldicarbonsäure |
| DOE | engl. <i>Department of Energy</i> |
| DTA | Differenzialthermoanalyse |
| DUT | engl. <i>Dresden University of Technology</i> |
| EI | engl. <i>electron impact</i> , Ionisierungsmethode in der Massenspektrometrie |
| fcu | Topologiebezeichnung, engl. <i>Face centered cubic</i> |
| FCHV | engl. <i>Fuel Cell Hybrid Vehicle</i> |
| FRET | Förster-Resonanz-Energie-Transfer |
| GCMC | engl. <i>grand-canonical monte-carlo</i> |

| | |
|------------------|--|
| Hbidc | 1 <i>H</i> -Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure |
| HKUST | engl. <i>Hong Kong University of Science and Technology</i> |
| HOMO | engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> |
| (FT-)IR | (Fourier Transformations-) Infrarot |
| IRMOF | engl. <i>isoreticular metal-organic framework</i> |
| IUPAC | engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |
| JUC | Jilin University China |
| LMCT | Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer, engl: <i>ligand-to-metal-charge-transfer</i> |
| LUMO | engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> |
| MALDI | engl. <i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i> |
| MAS | engl. <i>magic angle spinning</i> , Technik in der NMR-Spektroskopie |
| Me-4py-trz-ia | 5-(3-Methyl-5-(pyridin-4-yl)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-yl)isophthalsäure |
| mdip | 5,5'-Methylendiisophthalsäure |
| MIL | franz. <i>matériaux de l'Institute Lavoisier</i> |
| MLCT | Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer, engl. <i>metal-to-ligand-charge-transfer</i> |
| MOF | engl. <i>metal-organic framework</i> |
| MOP | engl. <i>metal-organic polyhedra</i> |
| MS | Massenspektrometrie |
| nbo | Topologiebezeichnung, engl. <i>niobium oxide</i> |
| <i>n</i> -Buli | <i>n</i> -Butyllithium |
| NEt ₃ | Triethylamin |
| NJU | engl. <i>Nanjing University</i> |
| NMR | Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>) |
| NOTT | engl. <i>University of Nottingham</i> |
| NU | engl. <i>Northwestern University</i> |
| OMS | engl. <i>open metal sites</i> |
| ORTEP | engl. <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program</i> , Quasi-Standard zur Darstellung von Kristallstrukturen unter Berücksichtigung der thermischen Schwingungsellipsoide der Atome |
| PCN | engl. <i>porous coordination network</i> |
| pcu | Topologiebezeichnung: engl. <i>primitiv cubic</i> |
| PEM | engl. <i>Proton Exchange Membrane</i> |
| PIZOF | engl. <i>Porous Interpenetrated Zirconium-Organic Framework</i> |
| ppm | engl. <i>parts per million</i> |
| PSA | engl. <i>pressure swing adsorption</i> |
| PSM | engl. <i>postsynthetic modification</i> |
| ptei | 5,5'-((5'-(4-((3,5-Dicarboxyphenyl)ethinyl)phenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)-bis(ethin-2,1-diyl))diisophthalat) |
| pto | Topologiebezeichnung, engl. <i>platinum oxide</i> |

| | |
|------------------|---|
| pts | Topologiebezeichnung, engl. <i>platinum sulfide</i> |
| P-XRD | Röntgenpulverdiffraktogramm (engl. <i>powder X-ray diffractogram/diffractometry</i>) |
| qpta | Quarterphenyl-3,5,3''',5'''-tetracarbonsäure |
| rht | Topologiebezeichnung, engl. <i>rhombicuboctahedral</i> |
| RT | Raumtemperatur |
| SBB | engl. <i>secondary building block</i> |
| S _{BET} | (engl. <i>surface area</i>) spezifische Oberfläche nach BET |
| SBU | engl. <i>secondary building unit</i> |
| SNU | engl. <i>Seoul National University</i> |
| soc | engl. <i>square-octahedron</i> |
| srs | Topologiebezeichnung, engl. <i>strontium silicide</i> |
| tatb | 4,4',4''-s-Triazin-2,4,6-triyltribenzoesäure |
| tbo | Topologiebezeichnung, engl. <i>twisted boracide</i> |
| tcepbdb | 1,3,5-Tris[(1,3-carbonsäure-5-(4-(ethinyl)phenyl))-butadiinyl]benzol |
| tcepepb | 1,3,5-Tris[(((1,3-carbonsäure-5-(4-(ethinyl)phenyl))ethinyl)-phenyl]benzol |
| TCPB | 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol |
| TEAF | Tetraethylammoniumfluorid |
| TG | Thermogravimetrie |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Trimethylsilyl |
| tp | Terephtalsäure |
| tpta | Terphenyl-3,5,3''',5'''-tetracarboxylat |
| TSA | engl. <i>temperature swing adsorption</i> |
| ttca | Triphenylen-2,6,10-tricarbonsäure |
| ttei | 5,5',5''-[[[(Benzol-1,3,5-triyltris(ethin-2,1-diyl))tris(benzol-4,1-diyl))-tris-(ethin-2,1-diyl)]triisophtalsäure |
| ubt | Topologiebezeichnung, engl. <i>Ubtwelve</i> , UB ₁₂ |
| UHM | engl. <i>University of Hamburg Materials</i> |
| UMCM | University of Michigan Crystalline Material |
| zhc | Topologiebezeichnung nach Hong-Cai Zhou |
| zmj | Topologiebezeichnung nach Michael J. Zaworotko |

RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME

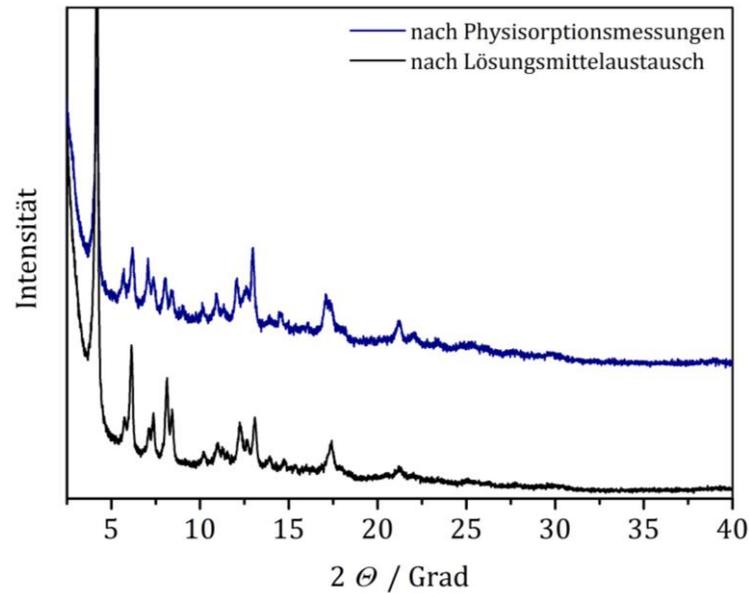


Abbildung 199: Vergleich der P-XRDs von UHM-6 vor und nach den Physisorptionsmessungen.

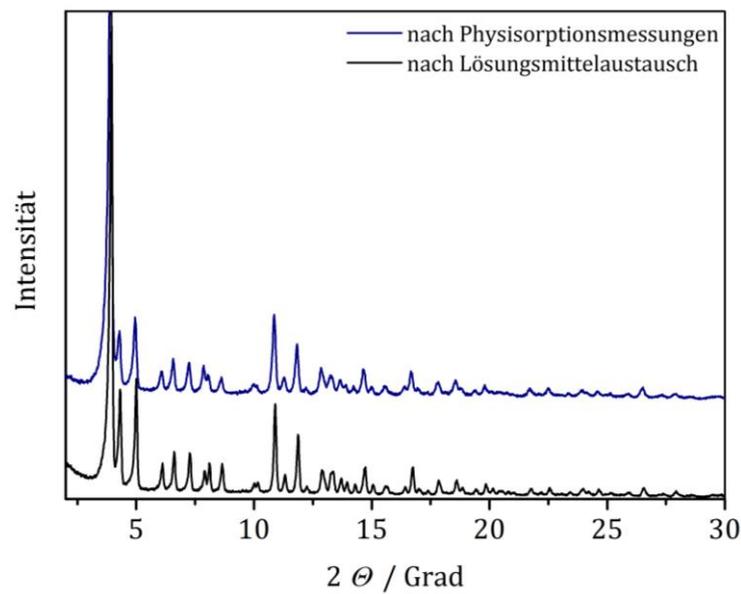


Abbildung 200: Vergleich der P-XRDs von UHM-7 vor und nach den Physisorptionsmessungen.

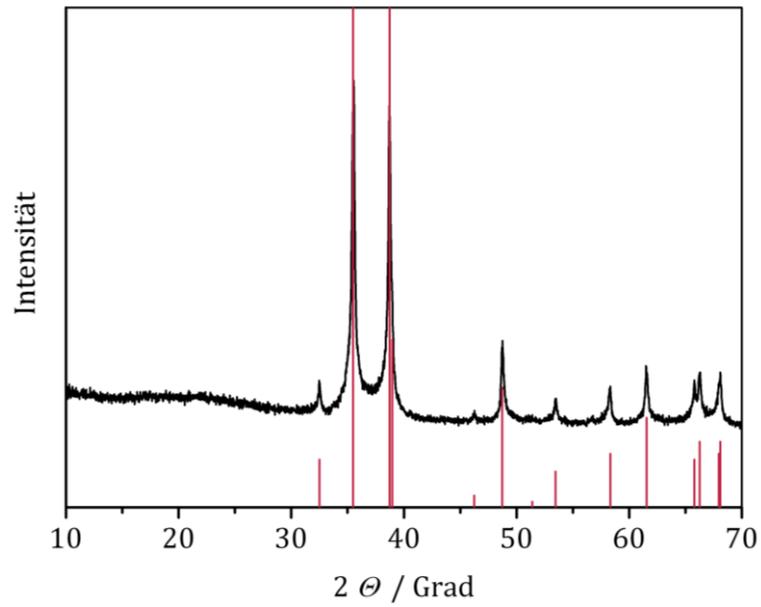


Abbildung 201: P-XRD des Rückstands der thermischen Analyse von UHM-6 (schwarz) im Vergleich mit den Reflexlagen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit (rot).

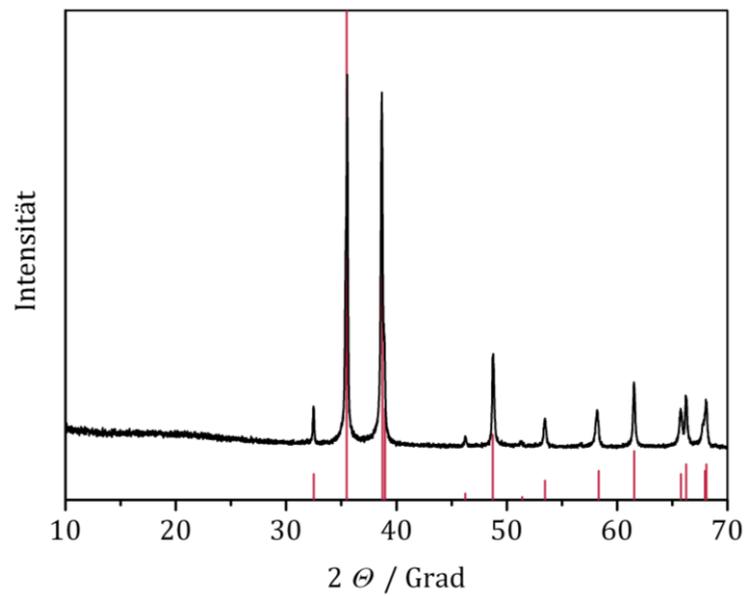


Abbildung 202: P-XRD des Rückstands der thermischen Analyse von UHM-7 (schwarz) im Vergleich mit den Reflexlagen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit (rot).

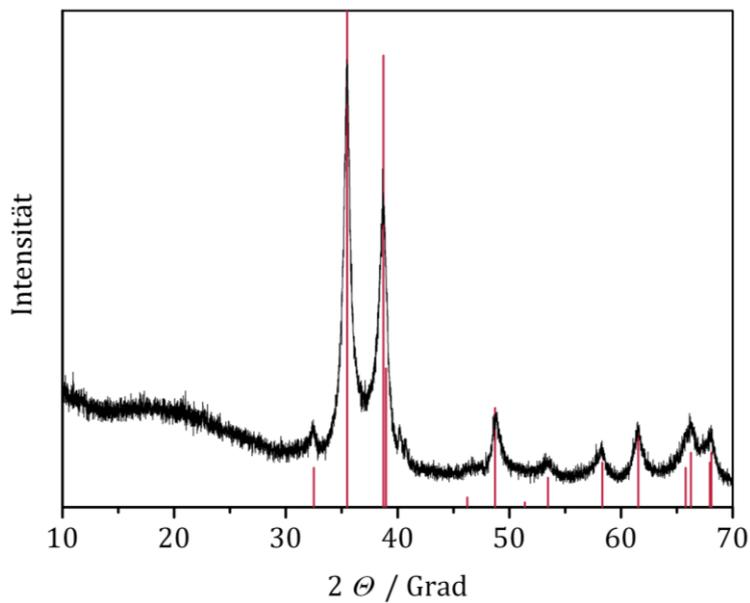


Abbildung 203: P-XRD des Rückstands der thermischen Analyse von UHM-6 (schwarz) im Vergleich mit den Reflexlagen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit (rot).

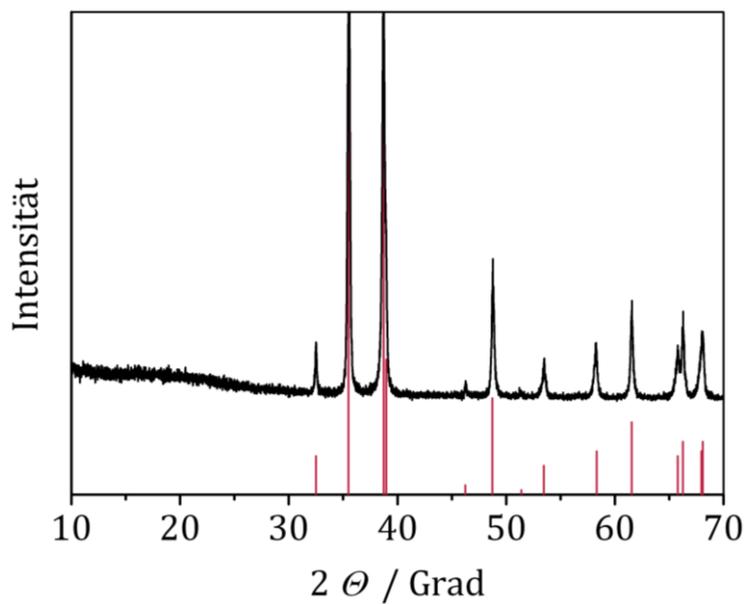


Abbildung 204: P-XRD des Rückstands der thermischen Analyse von UHM-8 (schwarz) im Vergleich mit den Reflexlagen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit (rot).

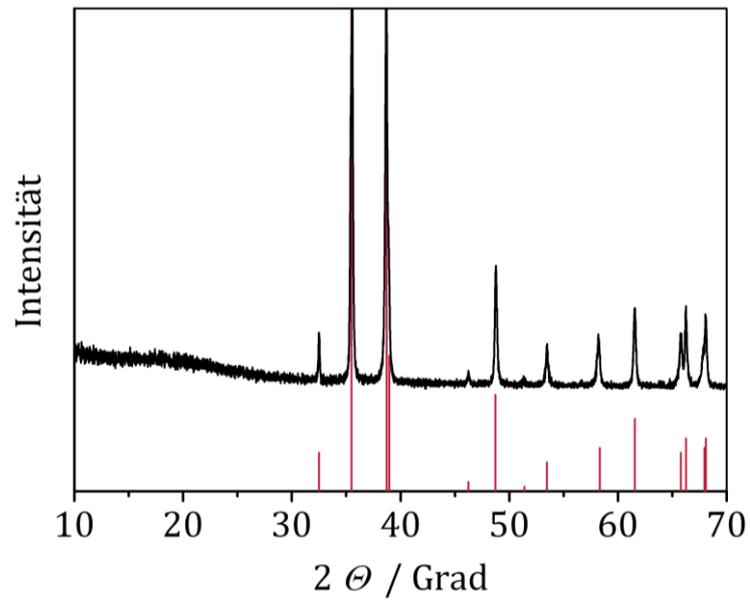


Abbildung 205: P-XRD des Rückstands der thermischen Analyse von UHM-9 (schwarz) im Vergleich mit den Reflexlagen von Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit (rot).

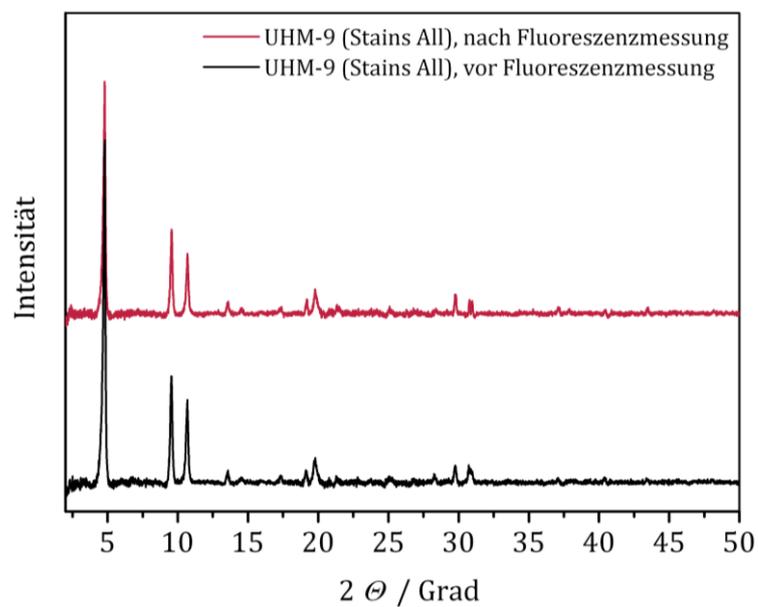


Abbildung 206: Vergleich der P-XRDs einer UHM-9-*Stains All*-Probe vor und nach der Fluoreszenzmessung.

Fluoreszenzspektren

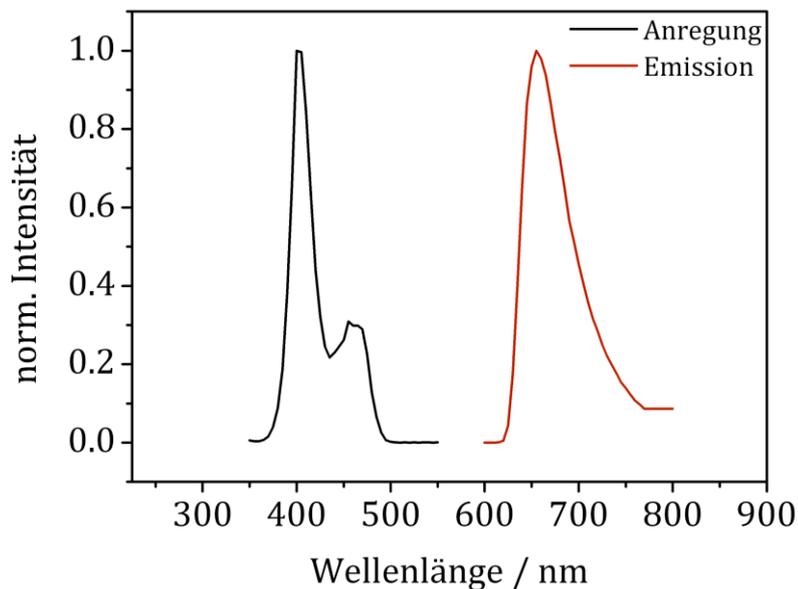


Abbildung 207: Fluoreszenzeigenschaften einer *Stains All*-Lösung (0.001 M) in DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1). Anregungsmaximum: 400 nm, Emissionsmaximum: 655 nm.

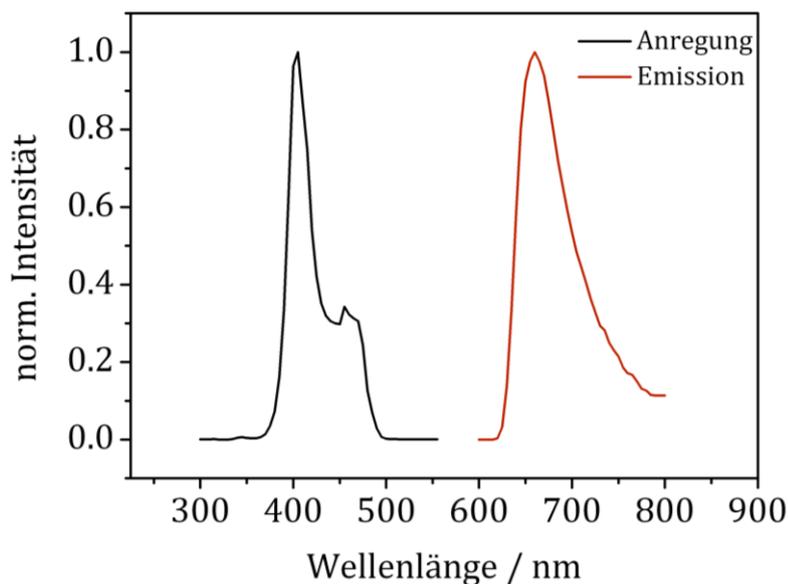


Abbildung 208: Fluoreszenzeigenschaften einer *Stains All*-Lösung (0.001 M) in DMF/Dioxan/Wasser (2:1:1), nachdem sie für 24 h bei 100 °C erhitzt wurde. Anregungsmaximum: 405 nm, Emissionsmaximum: 660 nm.

CHEMIKALIENVERZEICHNIS

Tabelle 25: Übersicht der während dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sowie ihre Sicherheitsinformationen gemäß GHS.

| Chemikalie | GHS-Kodierung | H-Sätze | P-Sätze |
|---|--------------------|--|---|
| Aceton | 02, 07 | 225, 319, 336 | 210, 261, 305+351+338 |
| Aluminiumbromid | 05, 07 | 290, 302, 314 | 280, 301+330+331, 305+351+338, 309+310 |
| <i>n</i> -Amylacetat | 02 | 226, EUH066 | 210 |
| Benzophenon | 09 | 410 | 273, 501 |
| Brom | 05, 06, 09 | 314, 330, 400 | 210, 273, 304+340, 305+351+338, 309+310, 403+233 |
| <i>n</i> -Butyllithium (1.6 M in <i>n</i> -Hexan) | 02, 05, 07, 08, 09 | 225, 250, 260, 304, 314, 336, 361f, 373, 411, EUH014 | 280, 309+310, 301+330+331, 305+351+338, 370+378, 422 |
| Calciumhydrid | 02 | 260 | 223, 231+232, 370+278, 422 |
| Chloroform | 07, 08 | 351, 302, 373, 315 | 302+352, 314 |
| 1,4-Dibrombenzol | 07, 09 | 315, 319, 335, 411 | 273, 302+352, 304+340, 305+351+338 |
| Dichlordimethylsilan | 02, 07 | 225, 315, 319, 335 | 210, 302+352, 305+351+338 |
| Dichlormethan | 08 | 351 | 281, 308+313 |
| Dichlorobis(tri- phenylphosphan)- palladium(II) | - | - | - |

| | | | |
|---------------------------------|----------------|---------------------------------------|--|
| Diethylether | 02, 07 | 224, 302, 336, EUH 019, EUH 066 | 210, 261 |
| <i>N,N</i> -Dimethylacetamid | 07, 08 | 312, 332, 360D | 201, 302+352, 308+313 |
| Dimethyl-5- aminoisophthalat | 07 | 315, 319, 335 | 261, 305+351+338 |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamid | 07, 08 | 226, 319, 312, 332, 360D | 201, 280, 305+351+338, 308+313 |
| Dimethylsulfoxid | - | - | - |
| 1,4-Dioxan | 08 | 225, 319, 335, 351 | 210, 261, 281, 305+351+338 |
| Ethanol | 02 | 225 | 210 |
| Ethylacetat | 02, 07 | 225, 319, 336 | 210, 240, 305+351+338 |
| Hexan | 02, 07, 08, 09 | 225, 304, 361f, 373, 315, 336, 411 | 210, 240, 273, 301+310, 331, 302+352, 403+235 |
| Kaliumiodid | 07 | 302, 315, 319 | 305+351+338 |
| Kaliumpermanganat | 03, 07, 09 | 272, 302, 410 | 210, 273 |
| Kupfer(I)-iodid | 07, 09 | 302, 315, 319, 335, 410 | 261, 273, 305+351+338, 501 |
| Kupfer(II)-nitrat- Trihydrat | 03, 07, 09 | 272, 302, 315, 319, 410 | 210, 301+312, 273, 302+352, 280, 305+351+338 |
| Magnesiumsulfat- Pentahydrat | - | - | - |
| Methanol | 02, 06, 08 | 225, 331, 311, 301, 370 | 210, 233, 280, 302+352, 309+310 |
| Natriumcarbonat | 07 | 319 | 260- 305+351+338 |

| | | | |
|---|------------|---------------------------------|---|
| Natriumhydrogen- carbonat | - | - | - |
| Natriumhydroxid | 05 | 314, 290 | 280, 301+330+331, 309+310, 305+351+338 |
| Natriumchlorid | - | - | - |
| Natriumnitrit | 03, 06, 09 | 272, 301, 400 | 273, 309+310 |
| Natriumsulfat | - | - | - |
| Natriumthiosulfat | - | - | - |
| Pyridin | 02, 07 | 225, 332, 302, 312 | 210, 233, 302+352 260, 301+330, 331, |
| Salzsäure (37%) | 05, 07 | 314, 335, 290 | 303+361+353, 305+351+338, 405, 501 |
| Stains All | - | - | - |
| Tetrahydrofuran | 02, 07, 08 | 225, 351, 319, 335 | 210, 261, 305+351+338 |
| Tetrakis(triphenyl- phosphan)- palladium(0) | - | - | - |
| Toluol | 02, 07, 08 | 225, 304, 361, 373, 315, 336 | 210, 301+310, 331, 302+352 210, 280, |
| Triethylamin | 02, 07 | 225, 331, 311, 302, 314 | 303+361+353, 305+351+338, 310, 312 |
| Trimethylsilylacetylen | 02, 07 | 225, 315, 319, 335 | 210, 261, 305+351+338 |
| Triphenylphosphan | 07 | 302, 317, 413 | 262, 273, 280, 302+352 |

Tabelle 26: Übersicht der GHS-Kodierungen und der zugehörigen Gefahrensymbole ^[226]

| Kodierung | Gefahrzeichen | Bezeichnung |
|-----------|---|-------------------------------------|
| GHS01 |  | Explodierende Bombe |
| GHS02 |  | Flamme |
| GHS03 |  | Flamme über Kreis |
| GHS04 |  | Gasflasche |
| GHS05 |  | Ätzwirkung |
| GHS06 |  | Totenkopf mit gekreuzten Knochen |
| GHS07 |  | Ausrufezeichen |
| GHS08 |  | Gesundheitsgefahr |
| GHS09 |  | Umwelt |

^[226] Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), 4. überarbeitete Version, United Nations, New York und Genf, 2011.

H-SÄTZE (HAZARD STATEMENTS)**H200-Reihe: Physikalische Gefahren**

| | |
|------|--|
| H200 | Instabil, explosiv |
| H201 | Explosiv, Gefahr der Massenexplosion. |
| H202 | Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke. |
| H203 | Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke. |
| H204 | Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke. |
| H205 | Gefahr der Massenexplosion bei Feuer. |
| H220 | Extrem entzündbares Gas. |
| H221 | Entzündbares Gas. |
| H222 | Extrem entzündbares Aerosol. |
| H223 | Entzündbares Aerosol. |
| H224 | Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar. |
| H225 | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. |
| H226 | Flüssigkeit und Dampf entzündbar. |
| H228 | Entzündbarer Feststoff. |
| H240 | Erwärmung kann Explosion verursachen. |
| H241 | Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen. |
| H242 | Erwärmung kann Brand verursachen. |
| H250 | Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst. |
| H251 | Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten. |
| H252 | In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten. |
| H260 | In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können. |
| H261 | In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase. |
| H270 | Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel. |
| H271 | Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel. |
| H272 | Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel. |
| H280 | Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren. |
| H281 | Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -Verletzungen verursachen. |
| H290 | Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. |

H300-Reihe: Gesundheitsgefahren

| | |
|------|---|
| H300 | Lebensgefahr bei Verschlucken. |
| H301 | Giftig bei Verschlucken. |
| H302 | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. |
| H304 | Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. |
| H310 | Lebensgefahr bei Hautkontakt. |
| H311 | Giftig bei Hautkontakt. |
| H312 | Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt. |
| H314 | Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. |
| H315 | Verursacht Hautreizungen. |
| H317 | Kann allergische Hautreaktionen verursachen. |
| H318 | Verursacht schwere Augenschäden. |
| H319 | Verursacht schwere Augenreizung. |
| H330 | Lebensgefahr bei Einatmen. |
| H331 | Giftig bei Einatmen. |
| H332 | Gesundheitsschädlich bei Einatmen. |
| H334 | Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen. |
| H335 | Kann die Atemwege reizen. |
| H336 | Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. |
| H340 | Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |

| | |
|---------|---|
| H341 | Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H350 | Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H350i | Kann bei Einatmen Krebs erzeugen. |
| H351 | Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H360 | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H360 F | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. |
| H360 D | Kann das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H360 FD | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H360 Fd | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H360 Df | Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. |
| H361 | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht) |
| H361 f | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. |
| H361 d | Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H361 fd | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H362 | Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen. |
| H370 | Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H371 | Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H372 | Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H373 | Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |

H400-Reihe: Umweltgefahren

| | |
|------|---|
| H400 | Sehr giftig für Wasserorganismen. |
| H410 | Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung. |
| H411 | Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. |
| H412 | Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. |
| H413 | Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung |

EUH-Sätze

| | |
|---------|---|
| EUH 001 | In trockenem Zustand explosiv. |
| EUH 006 | Mit und ohne Luft explosionsfähig. |
| EUH 014 | Reagiert heftig mit Wasser. |
| EUH 018 | Kann bei Verwendung explosionsfähige / entzündbare Dampf /Luft-Gemische bilden. |
| EUH 019 | Kann explosionsfähige Peroxide bilden. |
| EUH 044 | Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss. |
| EUH 029 | Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase. |
| EUH 031 | Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase. |
| EUH 032 | Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase. |

| | |
|-----------|---|
| EUH 066 | Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen. |
| EUH 070 | Giftig bei Berührung mit den Augen. |
| EUH 071 | Wirkt ätzend auf die Atemwege. |
| EUH 059 | Die Ozonschicht schädigend. |
| EUH 201 | Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten. |
| EUH 201 A | Achtung! Enthält Blei. |
| EUH 202 | Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. |
| EUH 203 | Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen. |
| EUH 204 | Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen. |
| EUH 205 | Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen. |
| EUH 206 | Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können. |
| EUH 207 | Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten. |
| EUH 208 | Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Reaktionen hervorrufen. |
| EUH 209 | Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden. |
| EUH 209 A | Kann bei Verwendung entzündbar werden. |
| EUH 210 | Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich. |
| EUH 401 | Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten. |

P-SÄTZE (*PRECAUTIONARY STATEMENTS*)

P 100-Reihe: Allgemeines

| | |
|------|--|
| P101 | Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten. |
| P102 | Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. |
| P103 | Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen. |

P 200-Reihe: Prävention

| | |
|------|---|
| P201 | Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. |
| P202 | Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen. |
| P210 | Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. |
| P211 | Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen. |
| P220 | Von Kleidung / .../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren. |
| P221 | Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern. |
| P222 | Kontakt mit Luft nicht zulassen. |
| P223 | Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern. |
| P230 | Feucht halten mit ... |
| P231 | Unter inertem Gas handhaben. |
| P232 | Vor Feuchtigkeit schützen. |
| P233 | Behälter dicht verschlossen halten. |
| P234 | Nur im Originalbehälter aufbewahren. |
| P235 | Kühl halten. |
| P240 | Behälter und zu befüllende Anlage erden. |
| P241 | Explosionssgeschützte elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung / ... verwenden. |
| P242 | Nur funkenfreies Werkzeug verwenden. |
| P243 | Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen. |
| P244 | Druckminderer frei von Fett und Öl halten. |
| P250 | Nicht schleifen / stoßen /.../ reiben. |
| P251 | Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung. |

| | |
|-------------|---|
| P260 | Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen. |
| P261 | Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden. |
| P262 | Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen. |
| P263 | Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden. |
| P264 | Nach Gebrauch ... gründlich waschen. |
| P270 | Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen. |
| P271 | Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden. |
| P272 | Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen. |
| P273 | Freisetzung in die Umwelt vermeiden. |
| P280 | Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen. |
| P281 | Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden. |
| P282 | Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen. |
| P283 | Schwer entflammbare / flammhemmende Kleidung tragen. |
| P284 | Atemschutz tragen. |
| P285 | Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen. |
| P231 + P232 | Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen. |
| P235 + P410 | Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen. |

P 300-Reihe: Reaktion

| | |
|------|--|
| P301 | Bei Verschlucken: |
| P302 | Bei Berührung mit der Haut: |
| P303 | Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar): |
| P304 | Bei Einatmen: |
| P305 | Bei Kontakt mit den Augen: |
| P306 | Bei kontaminierter Kleidung: |
| P307 | Bei Exposition: |
| P308 | Bei Exposition oder falls betroffen: |
| P309 | Bei Exposition oder Unwohlsein: |
| P310 | Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. |
| P311 | Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. |
| P312 | Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. |
| P313 | Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P314 | Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P315 | Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P320 | Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett). |
| P321 | Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett). |
| P322 | Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett). |
| P330 | Mund ausspülen. |
| P331 | Kein Erbrechen herbeiführen. |
| P332 | Bei Hautreizung: |
| P333 | Bei Hautreizung oder -ausschlag: |
| P334 | In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen. |
| P335 | Lose Partikel von der Haut abbürsten. |
| P336 | Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben. |
| P337 | Bei anhaltender Augenreizung: |
| P338 | Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen. |
| P340 | Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert. |
| P341 | Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert. |
| P342 | Bei Symptomen der Atemwege: |
| P350 | Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen. |
| P351 | Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. |
| P352 | Mit viel Wasser und Seife waschen. |
| P353 | Haut mit Wasser abwaschen / duschen. |
| P360 | Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen. |

| | |
|------------------------|--|
| P361 | Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. |
| P362 | Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen. |
| P363 | Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen. |
| P370 | Bei Brand: |
| P371 | Bei Großbrand und großen Mengen: |
| P372 | Explosionsgefahr bei Brand. |
| P373 | Keine Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht. |
| P374 | Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung. |
| P375 | Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen. |
| P376 | Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich. |
| P377 | Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann. |
| P378 | ... zum Löschen verwenden. |
| P380 | Umgebung räumen. |
| P381 | Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich. |
| P390 | Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden. |
| P391 | Verschüttete Mengen aufnehmen. |
| P301 + P310 | Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. |
| P301 + P312 | Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. |
| P301 + P330 + P331. | Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen |
| P302 + P334 | Bei Kontakt mit der Haut: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen. |
| P302 + P350 | Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen. |
| P302 + P352 | Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seifewaschen. |
| P303 + P361 + P353 | Bei Kontakt mit der Haut (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen. |
| P304 + P340 | Bei Einatmen: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert. |
| P304 + P341 | Bei Einatmen: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert. |
| P305 + P351 + P338 | Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. |
| P306 + P360 | Bei Kontakt mit der Kleidung: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen. |
| P307 + P311 | Bei Exposition: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. |
| P308 + P313 | Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat Einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P309 + P311 | Bei Exposition oder Unwohlsein: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. |
| P332 + P313 | Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P333 + P313 | Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P335 + P334 | Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen /nassen Verband anlegen. |
| P337 + P313 | Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P342 + P311 | Bei Symptomen der Atemwege: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. |
| P370 + P376 | Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich. |
| P370 + P378 | Bei Brand: ... zum Löschen verwenden. |
| P370 + P380 | Bei Brand: Umgebung räumen. |
| P370 + P380 + P375 | Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen. |
| P371 + P380 + P375 | Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen. |

P 400-Reihe: Aufbewahrung

| | |
|------|--|
| P401 | ... aufbewahren. |
| P402 | An einem trockenen Ort aufbewahren. |
| P403 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. |
| P404 | In einem geschlossenen Behälter aufbewahren. |

- P405 Unter Verschluss aufbewahren.
- P406 In korrosionsbeständigem / ... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
- P407 Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.
- P410 Vor Sonnenbestrahlung schützen.
- P411 Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.
- P412 Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
- P413 Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren
- P420 Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
- P422 Inhalt in / unter ... aufbewahren
- P402 + P404 In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 + P233 Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P403 + P235 Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P403 Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P412 Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
- P411 + P235 Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

P 500-Reihe: Entsorgung

- P501 Inhalt / Behälter ... zuführen.

PUBLIKATIONSLISTE

- [1] D. FRAHM, M. FISCHER, F. HOFFMANN, M. FRÖBA,
An Interpenetrated Metal-Organic Framework and Its Gas Storage Behavior:
Simulation and Experiment
Inorg. Chem. **2011**, *50*, 11055-11063.
- [2] D. FRAHM, F. HOFFMANN, M. FRÖBA,
Linker extensions in metal-organic frameworks: a way to isorecticular
networks or new topologies?
Cryst. Eng. Comm. **2013**, *accepted*.
- [3] R. DAS, M. SHARMA, D. FRAHM, S. MARACKE, M. FRÖBA, S. GIRI, R. DAS, P. CHATTARAJ,
P. BHARADWAJ,
Studies on Gas Uptake Capacity in Two Metal-Organic Frameworks Built with
Zn(II) and Linear Dicarboxylates with NO₂ Side-Groups
Inorg. Chem. **2013**, *submitted*.
- [4] D. FRAHM, F. HOFFMANN, M. FRÖBA,
Cryst. Growth & Des. **2013**, *in preparation*.

TAGUNGEN, SEMINARE UND WORKSHOPS

Vorträge

18. 06. 2010 *„Gasadsorption in Metallorganischen Gerüstverbindungen“*
Ökonomische Grundlagen der Energiepolitik
(Seminar am Hamburgischen WeltWirtschaftsinstitut, HWWI)
27. 04. 2011 *„New Metal-Organic Frameworks for Gas Storage Applications“*
MRS Spring Meeting (San Francisco, USA)
14. 08. 2012 *„New Metal-Organic Frameworks for Gas Storage Applications“*
Internationale *Summer School* 2012 der Landesgraduiertenschule C1-REM

Posterbeiträge

05. 01. 2010 Neujahrs-Kolloquium 2010 der Landesgraduiertenschule C1-REM
- 05.-08. 09. 2010 MOF2010 (Marseille, Frankreich)
03. 01. 2011 Neujahrs-Kolloquium 2011 der Landesgraduiertenschule C1-REM
- 02.-04. 03. 2011 23. Deutsche Zeolith-Tagung (Erlangen)
- 20./21. 09. 2011 Internationales MOF-Symposium (Dresden)
03. 01. 2012 Neujahrs-Kolloquium 2012 der Landesgraduiertenschule C1-REM
- 07.-09. 03. 2012 24. Deutsche Zeolith-Tagung (Magdeburg)
- 16.-19. 09. 2013 MOF2012 (Edinburgh, Schottland)
- 06.-08. 03. 2013 25. Deutsche Zeolith-Tagung (Hamburg)

Weitere Tagungen, Seminare, Symposien und Workshops

- 03.-05. 03. 2010 22. Deutsche Zeolith-Tagung (München)

| | |
|-----------------------|--|
| 04./18. 06. 2010 | Ökonomische Grundlagen der Energiepolitik (am Hamburgischen WeltWirtschaftsinstitut, HWWI) |
| 11. 06. 2010 | Vom Treibhausgas zum Wertstoff – Perspektiven für die von CO ₂ (Symposium in Berlin) |
| 19. 07. - 23.07.2010 | Internationale <i>Summer School</i> 2010 der Landesgraduiertenschule C1-REM (an der Universität Hamburg) |
| 24.-26. 11. 2010 | Metal-Organic Frameworks (Workshop in London, England) |
| 21. 01./04. 02. 2011 | Energie- und Klimapolitik (Seminar am Hamburgischen WeltWirtschaftsinstitut, HWWI) |
| 10. 02. 2011 | Wasserstoff-Symposium (Zürich, Schweiz) |
| 25.-29. 04. 2011 | MRS Spring Meeting (San Francisco, USA) |
| 23. 05. 2012 | MOF-Symposium (Stockholm, Schweden) |
| 13. 08 - 14. 08. 2012 | Internationale <i>Summer School</i> 2012 der Landesgraduiertenschule C1-REM (an der Universität Hamburg) |

LEBENS LAUF

Name Daniela Frahm
Adresse Rektor-Ritter-Straße 7
21029 Hamburg
E-Mail danielafrahm@hotmail.de
Geburtstag 16.08.1984
Geburtsort Neustadt in Holstein

08/1991 – 06/1995 Grundschule Pönitz (Holst.)

08/1995 – 06/2004 Carl-Maria-von-Weber-Gymnasium Eutin

04/06/2004 **Abitur**

10/2004 – 10/2009 **Studium** im Fach Chemie (Diplom) an der Universität Hamburg

09/10/2006 **Diplomvorprüfung** in Chemie

17/03/2009 **Diplomhauptprüfung** in Chemie

04/2009 – 10/2009 **Diplomarbeit** am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba, Thema der Diplomarbeit: *Synthese und Charakterisierung mikroporöser metall-organischer Netzwerkstrukturen*

10/2009 – 12/2012 **Stipendiatin** der Landesgraduiertenschule C1-Chemistry in Resource and Energy Management (C1-REM)

seit 10/2009 **Promotion** zum Dr. rer. nat. in Chemie am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Fröba

DANKSAGUNG

Nun ist es endlich geschafft! Doch nur durch die Mithilfe und Unterstützung zahlreicher Personen ist es mir gelungen, diese Arbeit anzufertigen. Bei allen mitwirkenden Personen möchte ich mich daher an dieser Stelle recht herzlich bedanken!

Zu allererst gilt mein herzlicher Dank PROF. DR. MICHAEL FRÖBA für die Ermöglichung, in seinem Arbeitskreis an einem so interessanten, wichtigen und aktuellen Thema zu forschen sowie für die beständige Unterstützung in jeder Hinsicht und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Bei PROF. DR. JÜRGEN HECK möchte ich mich ganz herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

DR. FRANK HOFFMANN und DR. MICHAEL FISCHER danke ich für diverse Simulationen und eine Menge Abbildungen, die diese Arbeit um ein Vielfaches schöner wirken lassen!

Ein großes Dankeschön gilt dem gesamten AK Fröba: DR. FRANK HOFFMANN, DR. FELIX BRIELER, DR. BORIS UFER, DAWID BEDNARSKI, MALINA BILO, MICHAEL DREIFKE, CARL-PHILIPP VON ELVERFELDT, DOROTHEE FRIED, LYUBOV GRÖSCH, RUBEN HEIMBÖCKEL, ANIKA JUHL, PAUL KALLENBERGER, SEBASTIAN KRAAS, SVEN MARTENS, BEN MIETNER, KATHARINA PEIKERT, MATTHIAS ROGACZEWSKI, MICHAEL SARTOR, ANNALENA SCHLIFKE, TORBEN SICK, TAMÁS SIMON, CHRISTOPHER STAPELFELDT, KRISTIN TROPP, KATJA THURM, JAN WILLEM VOGEL, JULIA ZIEGLER, CORNELIA BRETZKE, SANDRA MARACKE, ISABELLE NEVOIGT, UTA SAZAMA, RICO STEINHAUER sowie den mittlerweile ehemaligen Mitgliedern DR. MICHAEL FISCHER UND DR. STEPHANIE WENZEL. Vielen Dank für viele bereichernde Tipps und Diskussionen, was diese Arbeit angeht, aber auch für die lustigen und schönen Zeiten, die es darüber hinaus gab!

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der MOF-Gruppe, FRANK, KATHARINA, DAWID, MICHAEL S., KATJA sowie MICHAEL F. UND STEFFI bedanke ich mich für den Austausch an Gedanken, die Hilfsbereitschaft und gegenseitige Unterstützung.

Bei DAWID bedanke ich mich zudem für die sehr erfrischende Atmosphäre während seiner Bachelorarbeit und darüber hinaus.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Universität Hamburg bedanken, die analytische Untersuchungen durchgeführt haben und mir bei Fragen helfend zur Seite standen. Zudem danke ich allen meinen Praktikanten für die Unterstützung bei Arbeiten im Labor.

Mein ganz besonderer Dank gilt:

CHRISTOHER, KATHARINA, ANNA und BEN für die wirklich tolle und freundschaftliche Atmosphäre über viele Jahre in unserem Büro sowie diverse hilfreiche und lustige Gespräche innerhalb und außerhalb der Uni,

FRANK für die stets freundschaftliche Unterstützung und die vielen konstruktiven Gespräche und Anregungen in allen Belangen,

NINA für eine tolle Freundschaft, die mir viel Freude bereitet und über so manche schwierige Zeit hinweggeholfen hat,

meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, für die Unterstützung während des gesamten Studiums und für das Zuhause, in das ich immer wieder gerne zurückkehre,

und vor allem FELIX für sehr viel Freude, Geduld und Liebe!