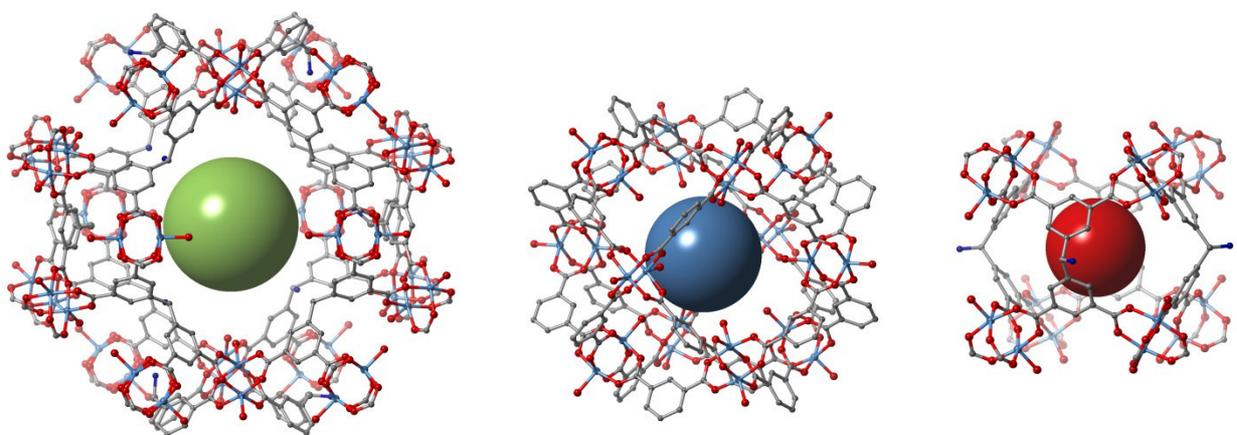


Synthese nanoporöser aminfunktionalisierter metall-organischer Gerüstverbindungen zur Speicherung und Freisetzung von Stickstoffmonoxid

DISSERTATION

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

im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2011 bis Oktober 2015 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. Simone Mascotto
Tag der Disputation:	04. 12. 2015

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 29. 10. 2015

Katharina Peikert

ICH DANKE

Herrn Prof. Dr. Michael Fröba für die interessante und aktuelle Aufgabenstellung, den einerseits schöpferischen Freiraum bei der Bearbeitung und den andererseits konstruktiven Ideenaustausch.

Herrn JProf. Dr. Simone Mascotto für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Herrn Dr. Michael Steiger und Herrn Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz für die Teilnahme am Disputationskolloquium.

Dr. Frank Hoffmann für die intensive Betreuung im Rahmen der MOF-Untergruppe, das Lösen meiner Kristallstrukturen und die kritische Auseinandersetzung mit dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Analytik-Abteilungen für die großartige Unterstützung und die zahlreichen Messungen, insbesondere Sandra und Uta.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Fröba für die tolle Atmosphäre, den Zusammenhalt, den Ideenaustausch und das Weiterhelfen, wann immer es nötig war. Ein besonderer Dank geht an die Gang aus 218: Daniela, Anna, Ben und Stapi für die gute Bürostimmung und viele heitere Stunden auch außerhalb der Uni sowie an Michael und Doro als perfekte Laborpartner.

Allen meinen Praktikanten für ihre tatkräftige Hilfe im Labor, besonders Julia Bitner und Hiba Nasser.

Meinen Freunden für ihre Ermutigung und Unterstützung und viele wertvolle Stunden außerhalb der Uni.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, für den bedingungslosen Rückhalt und ihre Unterstützung während all der Jahre meines Studiums.

Robert für seine Geduld und Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Kleine Poren – große Wirkung.....	1
1.2	Gasspeicherung in nanoporösen Materialien.....	5
1.3	Metall-organische Gerüstverbindungen.....	10
1.3.1	Struktureller Aufbau von MOFs.....	10
1.3.2	Funktionalisierung von MOFs.....	18
1.3.3	Anwendung von MOFs als Gasspeichermaterialien für H ₂ , CH ₄ , CO ₂ und O ₂	25
1.3.4	PCN-12 und CPO-27.....	37
1.4	Stickstoffmonoxid.....	40
1.4.1	Die Bedeutung von NO im menschlichen Organismus.....	40
1.4.2	Chemische und physikalische Eigenschaften von NO.....	42
1.4.3	NO-Speicherung und –Freisetzung.....	46
2	MOTIVATION.....	55
3	METHODENTEIL.....	58
3.1	Aktivierungsstrategien.....	58
3.2	Physisorptionsmethoden.....	60
3.2.1	Bestimmung der spezifischen Oberfläche.....	63
3.2.2	Wasserstoff-, Methan- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption.....	65
3.2.3	Hochdruckadsorption.....	65
3.3	Thermische Analyse.....	67
3.4	NO-Analyse mittels Chemilumineszenz.....	69
3.5	Kinetikmodelle zur Arzneistoffabgabe.....	70
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	73
4.1	UHM-30.....	75
4.1.1	Synthese des Linkers 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure (H ₃ NH ₂ btc, 2).....	75
4.1.2	Synthese und Charakterisierung von UHM-30.....	76
4.2	MOFs basierend auf H ₃ btc-Linkern, die eine sekundäre Aminfunktion tragen.....	86
4.2.1	Synthese der Linker H ₃ MeNHbtc (3), H ₃ EtNHbtc (4), H ₃ ⁿ PrNHbtc (5) und H ₃ ⁱ PrNHbtc (6).....	86
4.2.2	Synthese und Charakterisierung von UHM-34 und UHM-35.....	87

4.2.3	Synthese und Charakterisierung von UHM-36, UHM-37, UHM-38 und UHM-39.....	90
4.3	UHM-40 und UHM-41.....	98
4.3.1	Synthese des Linkers Bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan (7).....	98
4.3.2	Synthese und Charakterisierung von UHM-40.....	100
4.3.3	Synthese und Charakterisierung von UHM-41.....	105
4.4	UHM-44, UHM-45, UHM-46, UHM-47 und UHM-49.....	117
4.4.1	Synthese der Linker mdipam (8), edipam (9), npdipam (10), ipdipam (11) und tbdipam (12) ..	117
4.4.2	Synthese und Charakterisierung von UHM-44, UHM-45, UHM-46, UHM-47 und UHM-49.....	119
4.5	Strukturvergleich UHM-40, UHM-41 und UHM-44 bis UHM-49.....	128
4.6	NO-Beladung und -Freisetzung.....	136
4.6.1	UHM-30 und UHM-36 bis UHM-39.....	137
4.6.2	UHM-41 und UHM-44 bis UHM-47.....	181
4.7	Vergleich des NO-Freisetzungsverhaltens.....	213
4.8	MOFs basierend auf dem Linker H ₃ Fbtc.....	216
4.8.1	Synthese von UHM-31, UHM-32 und UHM-33.....	217
4.8.2	Charakterisierung von UHM-31.....	218
4.8.3	Charakterisierung von UHM-32 und UHM-33.....	223
4.8.4	Studien zum thermisch induzierten Phasenverhalten von UHM-31, UHM-32 und UHM-33.....	229
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	232
6	SUMMARY AND CONCLUSION.....	240
7	EXPERIMENTELLER TEIL.....	247
7.1	Verwendete Geräte.....	247
7.2	Trocknung der Lösungsmittel.....	249
7.3	Synthese und Charakterisierung der Linkermoleküle.....	249
7.3.1	Synthese von 2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäure.....	249
7.3.2	Synthese von 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure.....	252
7.3.3	Synthese von <i>N</i> -Methyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure.....	261
7.3.4	Synthese von <i>N</i> -Ethyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure.....	266
7.3.5	Synthese von <i>N</i> -Propyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure.....	270
7.3.6	Synthese von <i>N</i> -Isopropyl-2-amino-1,3,5-benzenoltricarbonsäure.....	276
7.3.7	Synthese von Bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan.....	280
7.3.8	Synthese von <i>N</i> -Methyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan.....	296
7.3.9	Synthese von <i>N</i> -Ethyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan.....	302

7.3.10	Synthese von <i>N</i> -Propyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan.....	308
7.3.11	Synthese von <i>N</i> -Isopropyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan.....	314
7.3.12	Synthese von <i>N</i> -Tertbutyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan.....	320
7.4	Synthese der metall-organischen Gerüstverbindungen.....	324
7.4.1	Synthese von UHM-30.....	324
7.4.2	Synthese von UHM-31.....	325
7.4.3	Synthese von UHM-32.....	325
7.4.4	Synthese von UHM-33.....	326
7.4.5	Synthese von UHM-34 und UHM-35.....	327
7.4.6	Synthese von UHM-36, UHM-37, UHM-38 und UHM-39.....	329
7.4.7	Synthese von UHM-40.....	332
7.4.8	Synthese von UHM-41.....	333
7.4.9	Synthese von UHM-44, UHM-45, UHM-46, UHM-47 und UHM-49.....	333
7.5	Beladung der MOFs mit Stickstoffmonoxid.....	338
8	ANHANG.....	339

1 EINLEITUNG

1.1 Kleine Poren – große Wirkung

Bei den Worten Pore, porös oder Porosität denken viele Menschen^[1] zunächst an ein altes, brüchiges Material, beispielsweise altes Gummi von einem Schlauch oder Autoreifen. Solche Materialien machen einen spröden und bröckeligen Eindruck. Aber auch unsere Haut mit ihren Poren, die gerne mal „verstopft“ sind, kommt vielen Menschen schnell in den Sinn. Beschäftigt man sich jedoch eingehender mit dem Phänomen der Porosität, dann fällt schnell auf: Poren sind eigentlich überall zu finden und mit ihnen ist eine Vielzahl von überaus nützlichen Eigenschaften verbunden. Schauen wir zunächst in die Natur. Wie so oft ist sie, auch wenn es auf Poren ankommt, ein hervorragendes Vorbild.

Biologische Schwämme tragen die Porosität bereits in ihrem lateinischen Namen. *Porifera* setzt sich aus den beiden Wörtern *porus* = Pore und *ferre* = tragen zusammen. Die Meerestbewohner zeichnen sich durch ein den Körper durchsetzendes System aus Kanälen und Kammern aus. Durch diesen einzigartigen Aufbau besitzen Schwämme eine große innere Oberfläche. Daraus resultiert eine große Kontaktfläche zum Meerwasser, aus dem die Schwämme durch einen selbsterzeugten, kontinuierlichen Wasserstrom kleine Nahrungspartikel filtrieren.^[2] Die große innere Oberfläche verleiht auch dem Skelett eines abgestorbenen Schwamms einzigartige Eigenschaften; so kann in einem gewöhnlichen Badeschwamm (*Euspongia officinalis*) eine bis zu 50-fache Gewichtsmenge an Wasser aufgenommen werden. Es überrascht nicht, dass diese Eigenschaften schon in der Antike sowohl geschätzt als auch genutzt wurden und Schwämme zur Körperpflege oder Reinigung von Hausrat Verwendung fanden.^[3] Der Begriff Schwamm ist längst auch zu einem allgemeinen Synonym für poröse Materialien geworden.

Auch bei unseren Knochen spielt die Porosität eine ganz entscheidende Rolle. Knochen sind aus zwei unterschiedlichen, jeweils porösen Gewebeformen aufgebaut, der *Substantica compacta* und der *Substantica spongiosa*. Die erste Gewebeform bildet die äußere Schicht der meisten Knochen und ist von ihrer Beschaffenheit wesentlich dichter als die *Substantica spongiosa*, welche im Inneren der Knochen liegt. Diese wiederum zeichnet sich durch einen schwammartigen, offenporigen Aufbau aus feinen Knochenbälkchen aus, wodurch diese Gewebeform sehr leicht wird und eine gewisse Flexibilität aufweist. Auch bietet sie durch die ausgeprägten Hohlräume genügend Platz für das Knochenmark. Bei einem aus-

[1] Gestützt auf eine private Umfrage: „An was denken Sie als erstes, wenn Sie die Worte Pore, porös oder Porosität hören?“ (es wurden 35 Personen befragt).

[2] W. E. G. Müller, H. C. Schröder, *Biologie in unserer Zeit* **1997**, 27(6), 389 - 398.

[3] V. Storch, U. Welsch, *Kükenthal Zoologisches Praktikum*, 27. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2014**, S. 44 - 53.

gewachsenen Skelett macht die *Substantica compacta* 80 % der Gesamtmasse aus, während die *Substantiaca spongiosa* die restlichen 20 % ausfüllt, gleichzeitig aber eine fast zehnmal so große Oberfläche wie das kompakte Gewebe aufweist. Durch die besondere Konstruktion verleihen die Knochen dem Körper zum einen die benötigte Stabilität, sind dabei aber leicht und bieten genügend Flexibilität, um Stöße abzufedern und Spannungen auszugleichen.^[4,5,6,7]



Abbildung 1: *Spongia officinalis*, gewöhnlicher Badeschwamm (links)^[8] und Bimsstein (rechts)^[9].

Die Welt der Steine und Minerale bietet eine ganze Fülle an porösen Strukturen. Ein klassischer Vertreter ist der Bimsstein, ein natürlich vorkommendes Vulkangestein. Durch die vielen kleinen Hohlräume ist die Dichte von Bimsstein mit $\rho = 0.24 - 0.30 \text{ g cm}^{-3}$ so gering, dass dieser auf Wasser schwimmt.^[10] Er zeichnet sich folglich als sehr leichtes Baumaterial aus, welches durch seine poröse Struktur außerdem eine gute Wärmedämmfähigkeit besitzt. Einsatz findet Bims z.B. als Zuschlagstoff in Leichtbeton. Auch im Gartenbau wird Bimsstein gerne verwendet. Er ist ein hervorragender Wasser- und Nährstoffspeicher und wird in Form von Granulat zur Bodenverbesserung eingesetzt, da er gleichzeitig auch eine gute Bodenbelüftung gewährleistet. ^[11,12]

^[4] S. C. Marks, Jr., P. R. Odgren in *Principals of Bone Biology*, 2nd ed. [Online-Ausg.], (Hrsg.: P. Bilezikian, L. G. Raisz, G. A. Rodan), Academic Press, San Diego, **2002**, S. 3.

^[5] *Encyclopaedia Britannica Online*, "cancellous bone", letzter Zugriff: 09. März **2015**, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/92222/cancellous-bone>.

^[6] *Encyclopaedia Britannica Online*, "compact bone", letzter Zugriff: 09. März **2015**, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/129490/compact-bone>.

^[7] S. J. Hall, *Basic Biomechanics*, 5th ed., McGraw-Hill, **2007**, S. 88 - 89.

^[8] Bildnachweis: H. Zell, Wikimedia Commons, lizenziert unter CC BY-SA 3.0 DE.

^[9] Bildnachweis: Norbert Nage, Mörfelden-Walldorf, Germany, Wikimedia Commons, lizenziert unter CC BY-SA 3.0 DE.

^[10] *Steine-und-Mineralie.de*, „Bims Mineralien-Steckbrief“, letzter Zugriff: 11. Juni **2015**, <http://www.steine-und-mineralie.de/atlas.php?f=3&l=B&name=Bims>.

^[11] *bau-plus.de*, „Bauen mit Bimsstein“, letzter Zugriff: 12. März **2015**, <http://www.bau-plus.de/Post/24107/Bauen-mit-Bimsstein-Pro-und-Contra>

^[12] *bisotherm.de*, „Bimssteingranulat“, letzter Zugriff: 13. März **2015**, <http://www.bisotherm.de/Granulate/bisorock-landschaftsgranulat-bimssteingranulat.html>.

Atemschutzfilter, wie sie z.B. in Atemschutzmasken des Arbeitsschutzes oder der Feuerwehr vorkommen, bieten je nach Anwendungsgebiet einen Schutz vor feinen Partikeln oder gesundheitsgefährdenden Dämpfen und Gasen. Häufig verwendet werden Aktivkohlefilter. Aktivkohlen besitzen aufgrund ihrer Porosität grundsätzlich große innere Oberflächen. Diese ermöglichen, dass aus der eingeatmeten Luft z.B. Lösungsmitteldämpfe oder giftige Gase wie Kohlenstoffmonoxid oder Chlor herausgefiltert werden. Triebkraft ist dabei, dass sich die entsprechenden Verbindungen durch besondere Wechselwirkungen an der Oberfläche der Aktivkohle anlagern, man spricht von Adsorption.

Die hohe Adsorptionskapazität von Aktivkohle gegenüber einer Vielzahl von giftigen Stoffen macht diese auch zu dem wichtigsten Dekontaminationsmittel nach oralen Vergiftungen. Bei Durchfall wird ebenfalls gerne zu Kohletabletten gegriffen. In beiden Fällen werden die Gifte bzw. die Bakterien, die für den Durchfall verantwortlich sind, an der Oberfläche der Aktivkohle gebunden und sicher auf dem natürlichen Weg wieder ausgeschieden.

Im Haushalt begegnet uns das Phänomen der Wasserenthärtung. Sei es der Tischwasserfilter, der besonders „weiches“ Wasser zum Tee- und Kaffeekochen ermöglicht oder das Pulver, das den Geschirrspüler und die Waschmaschine vor dem Verkalken schützt. Zum Einsatz kommen hier in der Regel Ionentauscher. Dabei handelt es sich um Materialien, die die sog. Härtebildner wie Calcium- und Magnesium-Ionen gegen andere Ionen wie z.B. Na^+ austauschen. Klassische Ionentauscher sind Zeolithe, dabei handelt es sich um hochgeordnete, kristalline Alumosilikate, die natürlich vorkommen, aber auch synthetisch hergestellt werden können. Die porösen Strukturen setzen sich aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern zusammen, und die Silicium- und Aluminiumatome sind über Sauerstoffatome miteinander verknüpft. Auf diese Weise bilden sich anionische Gerüststrukturen mit einem geordneten Poren- und/oder Kanalsystem. Zum Ladungsausgleich sind in die Struktur Kationen eingelagert, klassische Vertreter sind Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+} . Wird Wasser durch dieses Material gefiltert, findet in den Poren ein Austausch der Kationen statt. ^[13,14]

Die porösen Eigenschaften der Zeolithe spielen auch im nächsten Beispiel die entscheidende Rolle. Bei einem selbstkühlenden Bierfass muss lediglich ein Ventil geöffnet werden, damit das Bier nach ca. 30 min mit einer Temperatur von 7 - 9 °C genossen werden kann. Das Funktionsprinzip ist das folgende: Das Bier befindet sich in einer Kammer, die mit einem feuchten Vlies ummantelt ist. Dieses Vlies ist durch ein Ventil mit einer weiteren Kammer verbunden, die mit getrocknetem Zeolith befüllt ist. Wird das Ventil geöffnet, kann Wasserdampf von dem Zeolith adsorbiert werden. Die dafür notwendige Verdampfungswärme wird dem Bier entzogen und sorgt für die entsprechende Kühlung. Auf der anderen Seite wird die freiwerdende Adsorptionswärme über die Außenwand des Bierfasses an die

^[13] F. Merten, *Chem. unserer Zeit*, **1967**, 1(6), 189 - 191.

^[14] *Aqmos.com*, „Funktion eines Wasserenthärter auf Ionenaustauschbasis“, letzter Zugriff: 12. März **2015**, <http://www.aqmos.com/de/Funktion-eines-Wasserenthaerter.html>.

Umgebung abgegeben. Antreibende Kraft ist hier die wasserziehende Wirkung des Zeolithen.^[15]



Abbildung 2: Selbstkühlendes Bierfass. Durch Betätigung des Ventils wird eine Verbindung zwischen dem mit Wasser getränkten Vlies (Wasserverdampfer) und dem Zeolith in der äußeren Wand des Bierfasses hergestellt. Der Zeolith adsorbiert Wasserdampf aus dem Vlies, die benötigte Verdampfungswärme wird dem Bier entzogen, so dass dieses nach ca. 30 min eine Temperatur von 7 - 9 °C erreicht.^[16]

Die aufgeführten Beispiele zeigen, dass sich poröse Verbindungen vor allem durch große innere Oberflächen und eine geringe Dichte auszeichnen. Sie finden Einsatz im Leichtbau, zur Isolation oder wenn es darauf ankommt, einen großen Oberflächenkontakt zu haben, sei es in Filtermaterialien oder im medizinischen Umfeld, um z.B. eine Gasseparation zu bewirken oder schädliche Stoffe zu adsorbieren. Aus den guten Adsorptionseigenschaften ergeben sich oftmals auch hervorragende Speichereigenschaften. Das Beispiel des Bierfasses und des Badeschwammes haben bereits gezeigt, dass sich Wasser sehr gut in porösen Systemen speichern lässt. Aber auch zur Gasspeicherung sind poröse Materialien hervorragend geeignet. Mit diesem Bereich wird sich der folgende Abschnitt näher beschäftigen.

^[15] C. Stubenrauch, *Chem. Unserer Zeit*, **2005**, 39, 310 - 316.

^[16] Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Tucher Bräu GmbH & Co. KG, Fürth.

1.2 Gasspeicherung in nanoporösen Materialien

Die Speicherung von Gasen in porösen Materialien stellt eine nicht mehr wegzudenkende Alternative zur klassischen Druckgas- und Flüssiggasspeicherung dar. Die Forschung an nanoporösen Materialien, die sich zur Gasspeicherung eignen, stößt dabei weltweit auf großes Interesse. Der wohl stärkste Forschungsbereich ist der Einsatz solcher Materialien im Energiesektor. Wasserstoff (H_2) ist ein vielversprechender Kandidat, wenn es darum geht, kohlenstoffbasierte Brennstoffe zu ersetzen, da er eine hohe Energiedichte besitzt und bei seiner Verbrennung kein Kohlenstoffdioxid (CO_2) entsteht. Besonders geeignet ist H_2 als Energieträger für den Einsatz bei Brennstoffzellen. Im mobilen Sektor kommen hier etablierte Speichersysteme wie Druckgas- und Flüssiggastanks bereits zum Einsatz.^[17] Da Wasserstoff bei Atmosphärendruck jedoch eine sehr niedrige Dichte besitzt, sind sehr hohe Drücke notwendig, um zufriedenstellende Speicherkapazitäten zu erzielen. Zur Verflüssigung sind aufgrund seines niedrigen Siedepunkts wiederum sehr tiefe Temperaturen von unter -253 °C erforderlich (Kryospeicherung). Daraus resultiert, dass beide Speichervorgänge mit einem großen Energieverlust verbunden sind. Die Verdichtung von Wasserstoff auf 700 bar verbraucht beispielsweise bereits 15 % des spezifischen Energieinhalts. Für die Kryospeicherung ist der Energieverlust, bedingt durch die Volumenverminderung bei der Verflüssigung des Gases, sogar noch größer. Hier können bis zu 30 % des spezifischen Energieinhalts verloren gehen. Problematisch ist bei der Kryospeicherung außerdem, dass hohe Anforderungen an den Tank gestellt werden, da dieser die niedrigen Temperaturen über einen langen Zeitraum halten muss. Trotz Isolierung lässt sich das Verdampfen von mehr als 1 % Wasserstoff pro Tag nicht verhindern. Obwohl durch die Verflüssigung von Wasserstoff deutlich höhere Speicherdichten erzielt werden können als durch die Komprimierung (37 g L^{-1} bei 700 bar gegenüber 71 g L^{-1} bei der Verflüssigung), haben der höhere Energieverlust und die enormen Leckraten bei der Flüssiggastanks dazu geführt, dass die Etablierung dieses Tanksystems von den Autoherstellern inzwischen nicht mehr weiter verfolgt wird. Effiziente und gut handhabbare Tanksysteme für Wasserstoff zu entwickeln stellt daher immer noch eine große Herausforderung dar.^[18,19]

Auch Methan (CH_4) gilt als attraktive Treibstoffalternative zu Öl und Kohle. Methan ist Hauptbestandteil von Erdgas und damit in großen Mengen verfügbar. Außerdem besitzt es einen höheren Wasserstoffanteil als alle anderen fossilen Brennstoffe. In Relation zur generierten Energie ergibt sich daraus eine geringe CO_2 -Emission.^[20] Auch hier kommen bereits Tanksysteme im mobilen Sektor zum Einsatz, bei denen Methan in verflüssigter oder kom-

^[17] U. Eberle, B. Müller, R. von Helmolt, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8780 - 8798.

^[18] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, **2001**, 414, 353-358.

^[19] R. von Helmolt, U. Eberle, *Journal of Power Sources* **2007**, 165, 833 - 843.

^[20] K. Konstas, T. Osl, Y. Yang, M. Batten, N. Burke, A. Hill, M. Hill, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 16698 - 16708.

primierter Form gespeichert wird. Doch die Nachteile sind vergleichbar mit denen im Bereich der Wasserstoffspeicherung.^[21]

Das *U.S. Department of Energy* (DOE) hat sich mit der Speicherproblematik aus wirtschaftlicher Sicht beschäftigt und entsprechende Ziele für die mobile Wasserstoff- und Methanspeicherung festgelegt. Diese Ziele wurden in den letzten Jahren immer wieder angepasst und neu definiert. Aktuell wird für Wasserstoff bis 2015 eine gravimetrische Speicherkapazität von 5.5 Gew.-% und eine volumetrische Speicherkapazität von 40 g L⁻¹ bei Temperaturen zwischen -40 und 85 °C und Drücken zwischen 5 und 12 bar angestrebt. Das Fernziel sieht Speicherkapazitäten von 7.5 Gew.-% bzw. 70 g L⁻¹ vor.^[22] Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich solche Angaben auf das komplette Speichersystem inklusive Tankbehälter beziehen. Für die Methanspeicherung beschreibt die DOE-Richtlinie aktuell eine Speicherkapazität von 263 cm³ (STP) cm⁻³ (auch beschrieben als 263 v(STP)/v; v/v: Volumen an adsorbiertem CH₄ pro Volumen an Adsorbens, STP: *standard temperature and pressure*, Standardtemperatur und -Druck) bei 25 °C und 35 bar als Ziel.^[23] Dies entspricht der Dichte von Methan bei 25 °C und 250 bar, Methan muss also in adsorbierter Form annähernd die Dichte wie im flüssigen Zustand erreichen. Auch hier muss darauf hingewiesen werden, dass sich die Angaben auf das komplette Tanksystem beziehen. Nimmt man einen Packungsverlust von 25 % an, würde sich die Anforderung an das Adsorptionsmaterial folglich auf 350 cm³ (STP) cm⁻³ erhöhen. In Tabelle 1 sind die Ziele des DOE für die Wasserstoff- und Methanspeicherung noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht über die von dem *U.S. Department of Energy* (DOE) vorgegebenen Ziele zur H₂- und CH₄-Speicherung für den mobilen Sektor.

Wasserstoff			
Parameter	2010	2015	Fernziel
grav. Speicherdichte	4.5 Gew.-%	5.5 Gew.-%	7.5 Gew.-%
vol. Speicherdichte	28 g L ⁻¹	40 g L ⁻¹	70 g L ⁻¹
min./max. Freisetzungstemperatur	-40/85 °C	-40/85 °C	-40/95 (-105) °C
min./max. Freisetzung-Druck	5/12 bar	5/12 bar	3/12 bar

^[21] M. Diesendorf, D. Lamb, J. Matthews, N. Burke, G. Pearman, in *Fuelling future passenger vehicle use in Australia*, Jamison Group, NRMA Motoring and Services, Sydney, **2010**.

^[22] siehe *DOE Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, zu finden unter: <http://energy.gov/eere/fuelcells/downloads/doe-targets-onboard-hydrogen-storage-systems-light-duty-vehicles>, letzter Zugang 19. April **2015**.

^[23] Siehe *DOE MOVE program* zu finden unter: <https://arpa-e-foa.energy.gov/>, letzter Zugang 19. April **2015**.

Methan			
	Volumetrische Speicherdichte	Druck	Temperatur
Bis 2012	180 cm ³ (STP) cm ⁻³	35 bar	25 °C
aktuell	263 cm ³ (STP) cm ⁻³	35 bar	25 °C

Auch unter umwelttechnischen Aspekten sind poröse Speichersysteme von großem Interesse. Der in der Atmosphäre stetig ansteigende Kohlenstoffdioxidgehalt stellt hier eine der größten Herausforderungen dar. 80 % der CO₂-Emission resultiert aus dem Nutzen von Kohlenwasserstoffen als Brennstoff. Auch wenn bereits an einer Umstellung von solchen Energiequellen auf sauberere Alternativen gearbeitet wird, sind die meisten Technologien noch nicht wirtschaftlich genug, um industriell eingesetzt zu werden. So ist, vor allem bedingt durch das wirtschaftliche Wachstum und die industrielle Entwicklung, in näherer Zukunft noch nicht mit einem starken Rückgang der CO₂-Emission zu rechnen. Eine Schlüsseltechnologie, um die Folgen dennoch abzumildern, stellt eine effektive Lagerung von CO₂ dar. Für eine erfolgreiche Einlagerung muss CO₂ allerdings zunächst aus den entsprechenden Prozessgasgemischen abgetrennt werden. Aus Rauchgasgemischen muss CO₂ beispielsweise überwiegend von Stickstoff abgetrennt werden. Und auch die Aufbereitung und Reinigung von Erdgas umfasst die Abtrennung von CO₂. Poröse Feststoffe können hier als entsprechende Separationsmaterialien eingesetzt werden.^[24,25]

Ein weiteres sehr wichtiges Einsatzgebiet zur Gasspeicherung in porösen Festkörpern stellen biologische und medizinische Anwendungen dar. Hier liegt das Augenmerk auf der Speicherung und gezielten Freigabe von biologisch essenziellen Gasen wie beispielsweise Stickstoffmonoxid (NO) oder Kohlenmonoxid (CO).

Es gibt mehrere Gründe, warum es von Vorteil ist, Gase in einem Festkörper statt in einem Tank oder einer Flasche zu speichern. Die Speicherdichte eines Gases in einem porösen Speicher in der Regel größer. Dies bedeutet, dass zur Speicherung eines vorgegebenen Volumens weniger hohe Drücke angewendet werden müssen, was sich erheblich auf die Sicherheit des Tanksystems auswirkt. Außerdem lassen sich Gase bei der Speicherung in Festkörpern leichter handhaben und dosieren, da es möglich ist auch sehr kleine Mengen zu speichern. Das ist beispielweise bei medizinischen Anwendungen von großer Bedeutung, da hier nur sehr kleine Mengen an Gas für die entsprechende Anwendung benötigt werden.^[26]

^[24] R. Quadrelli, S. Peterson, *Energy Policy* **2007**, *35*, 5938 - 5952.

^[25] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724 - 781.

^[26] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5044 - 5059.

Poröse Materialien werden nach der Internationalen Vereinigung für reine und angewandte Chemie (IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) in Abhängigkeit ihrer Porengrößen in drei Klassen eingeteilt. Makroporöse Materialien besitzen Poren, deren Durchmesser größer als 50 nm sind, mesoporöse Materialien weisen Porengrößen zwischen 2 und 50 nm auf und mikroporöse Materialien besitzen Porendurchmesser, die kleiner als 2 nm sind.^[27,28] Auf dem Gebiet der Gasspeicherung sind vor allem mikroporöse (teils auch mesoporöse) Festkörper von Bedeutung, da diese über Poren in der Größenordnung verfügen, in der sich auch die kinetischen Durchmesser von Gasmolekülen bewegen. Es gibt sehr unterschiedliche Materialklassen, die als poröse Speichersysteme für Gase in Frage kommen. Zu den bedeutendsten zählen Zeolithe, Polymere und metall-organische Netzwerkverbindungen. Zeolithe wurden in Abschnitt 1.1 bereits vorgestellt.

Poröse Polymere sind rein organische Verbindungen. Je nach struktureller Ordnung, Kristallinität und Synthesemechanismus lassen sich die unterschiedlichen Klassen der kovalenten organischen Netzwerke (COFs, *covalent organic frameworks*), der hoch vernetzten Polymere (HCPS, *hypercrosslinked polymers*), der Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs, *Polymers of intrinsic microporosity*) und der konjugierten mikroporösen Polymere (CMPs, *conjugated microporous polymers*) bilden. Gemeinsam haben all diese Materialien, dass sie ausschließlich aus den leichteren Elementen des Periodensystems aufgebaut sind und damit geringe Dichten aufweisen. Mikroporöse Polymere zeichnen sich durch große spezifische Oberflächen (bis zu über 6000 m² g⁻¹) und breite Funktionalisierungsmöglichkeiten aus.^[29]

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs – *metal-organic frameworks*) stellen eine noch junge Materialklasse der Festkörperchemie dar. Es handelt sich um anorganisch-organische Hybridverbindungen, die aus sog. organischen Linkermolekülen aufgebaut werden, die über anorganische Metall-Sauerstoff-Cluster oder Metallkationen mit einander zu einem Netzwerk verknüpft werden. Wie die beiden ersten Materialklassen zeichnen sich auch die MOFs in der Regel durch große innere Oberflächen aus. Eine ausführliche Beschreibung dieser Materialklasse wird im Abschnitt 1.3 vorgenommen. In Abbildung 3 ist jeweils ein Beispiel für einen Zeolith, ein poröses Polymer und einen MOF dargestellt.

^[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] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Progress in Polymer Science*, **2012**, *37*, 530 - 563.

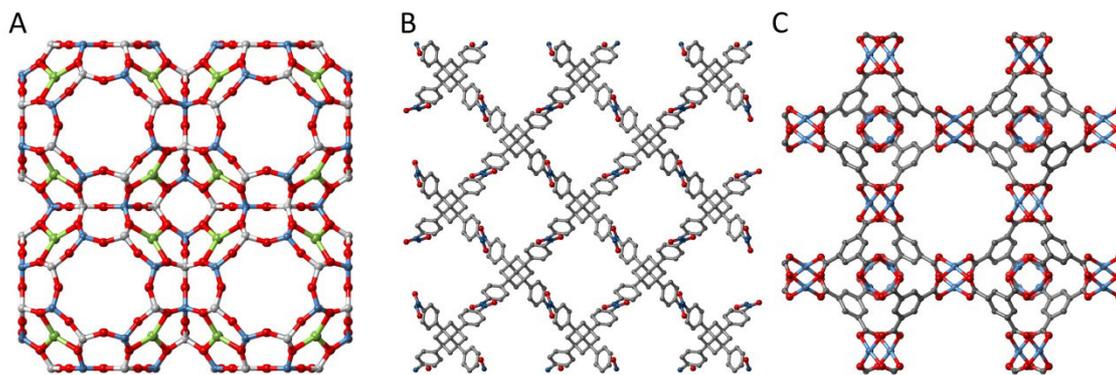


Abbildung 3: Struktureller Aufbau (A) eines Zeolithen mit dehydratisierter LTA-Struktur, Al (hellgrau), Si (blau), Na (grün), O (rot); (B) eines COFs (NPN-3, CCDC-Nummer: 932383), C (grau), N (blau), O (rot) und (C) eines metall-organischen Netzwerks mit dehydratisierter **HKUST-1**-Struktur (CCDC-Nummer: 112954), C (grau), O (rot), Cu (blau). (CCDC: *Cambridge Crystallographic Data Center*).

Die Gasspeicherung basiert in porösen Materialien auf Wechselwirkungen, die die Gasmoleküle mit der Oberfläche des Materials eingehen. Es kann sich dabei um rein physikalische Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Kräfte handeln oder zur Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen den Gasmolekülen und der Oberfläche kommen. Entsprechend wird entweder von Physisorption oder Chemisorption gesprochen. Bei der Physisorption liegen die Bindungsenergien in der Regel zwischen -20 und -40 kJ mol^{-1} , für die Chemisorption sind die Energien deutlich höher und liegen im Bereich der chemischen Bindung (typischerweise -200 bis -400 kJ mol^{-1}). Die Bindungsenergien (es wird auch von Adsorptionswärme oder Adsorptionseenthalpie gesprochen) sind zum einen ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Gas und porösem Material, drücken aber auch aus, welche Energie benötigt wird, um das entsprechende Gas wieder freizusetzen. Folglich ist eine reversible Speicherung im Falle der Chemisorption deutlich schwieriger umzusetzen. Die Art der Gasspeicherung und deren Kinetik ergeben sich ganz grundlegend zum einen aus der Porengröße, dem Porenvolumen und der spezifischen Oberfläche des Speichermaterials sowie aus dessen Oberflächenchemie, die maßgeblich die Art der Wechselwirkungen mit den zu speichernden Gasen bestimmt.

1.3 Metall-organische Gerüstverbindungen

MOFs sind in der Regel kristalline, anorganisch-organische Koordinationsverbindungen, denen eine potenziell poröse zwei- oder dreidimensionale Netzwerkstruktur zu Grunde liegt.^[30] Es wurde von Strukturen berichtet, die innere Oberflächen von bis zu $6400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ^[31] und Porenvolumina von bis zu $4.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ^[32] aufweisen. Aufgrund ihrer besonderen Struktureigenschaften und ihrer chemischen Vielseitigkeit haben MOFs seit ihrer Entdeckung in den 1990er Jahren immens an Popularität gewonnen und es wird in der Literatur von Verbindungen mit einzigartigen Eigenschaften berichtet, die Anwendungen wie Gasspeicherung,^[33] Separation von Gasen^[34] und Flüssigkeitsgemischen^[35], heterogene Katalyse^[36] oder auch in der Sensortechnik^[37] und zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen^[38] ermöglichen.

1.3.1 Struktureller Aufbau von MOFs

Grundlage für die Beschreibung von MOF-Strukturen ist deren Betrachtung als Netzwerke, die sich aus Knotenpunkten ergeben, welche durch Linker-Moleküle miteinander verknüpft sind. Die Knotenpunkte werden dabei klassischerweise durch Metallionen oder Metall-Sauerstoff-Cluster gebildet, während die Linker aus organischen Molekülen bestehen, die über mindestens zwei koordinierende Gruppen verfügen. Bei der Verwendung von polytopen Linkermolekülen können auch die Verzweigungspunkte des Linkers als Knoten betrachtet werden. Am weitesten verbreitet sind Linkermoleküle, die über eine Carboxylat-Funktion eine Koordination mit den Metallionen eingehen (siehe Abbildung 4), aber auch Linker, deren Koordination durch Sulfonsäure-^[39], Phosphorsäure-^[40] oder auf Stickstoff basierenden funktionellen Gruppen^[41] erfolgt, sind in der MOF-Chemie bekannt.

^[30] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715 - 1724.

^[31] I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7089 - 7098.

^[32] 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. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016 - 15021.

^[33] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657 - 5678.

^[34] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477 - 1504.

^[35] B. Van de Voorde, B. Bueken, J. Denayer, D. De Vos, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5766 - 5788.

^[36] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011 - 6061.

^[37] Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5815 - 5840.

^[38] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Res.* **2012**, *112*, 1232 - 1268.

^[39] A. Mietrach, T. W. T. Muesmann, C. Zilinski, J. Christoffers, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 195 - 200.

^[40] I. Boldog, K. V. Domasevitch, I. A. Baburin, H. Ott, B. Gil-Hernández, J. Sanchiz, C. Janiak, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1235 - 1243.

^[41] J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Commun.* **2006**, 1689 - 1699.

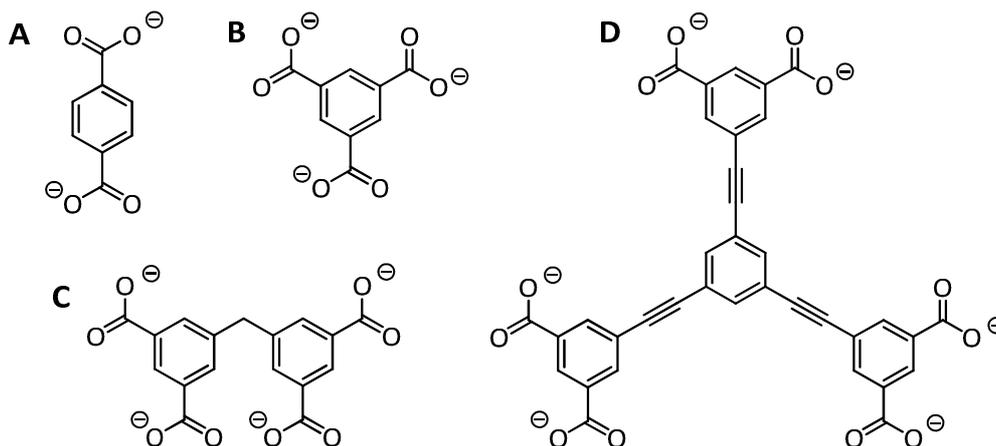


Abbildung 4: Darstellung einiger ausgewählter Beispiele für Carboxylat-Linker. Benzol-1,4-dicarboxylat (bdca, A), ein ditoper Linker, der folglich eine zweifache Verknüpfung eingehen kann. Unter anderem ist er in **MOF-5** eingebaut. 1,3,5- Benzoltricarboxylat (btc, B), ein tritoper Linker, unter anderem aus **HKUST-1** (HKUST: *Hong Kong University of Science and Technology*) bekannt. 5,5'-Methyl-diisophthalat (mdip, C), ein tetraoper Linker, bekannt aus **PCN-12** (PCN: *porous coordination network*). 5,5''-Benzol-1,3,5-triyltris(1-ethinyl-2-isophthalat) (btei, D), ein hexaoper Linker, der in **PCN-61** vorkommt.

Neben der Betrachtung des Gesamtsystems als Netz erfolgt bei der Beschreibung von MOF-Strukturen außerdem die Betrachtung einzelner Molekülblöcke als sog. *secondary building units* (SBUs). Das Prinzip von SBUs ist aus der Zeolith-Chemie bekannt und beschreibt in der MOF-Chemie molekulare Vielecke oder Polyeder. Diese geometrischen Einheiten repräsentieren die anorganischen Metall-Cluster oder Koordinationssphären, die miteinander verknüpft sind.^[42] Obwohl hier von der anorganischen SBU gesprochen wird, reicht es für die Beschreibung der jeweiligen SBU jedoch nicht, ausschließlich die anorganischen Komponenten zu betrachten. Entscheidend ist der Blick auf die räumlichen Extensionspunkte. Im Falle der Carboxylat-basierten MOFs sind dies die Kohlenstoffatome der Carboxylat-Funktionalitäten, welche sowohl der anorganischen SBU als Ligand als auch den organischen Linkern als koordinierende Einheit zuzuordnen sind. Die Geometrie der SBU ergibt sich durch die Verbindung der räumlichen Extensionspunkte untereinander. In Abbildung 5 ist dieses Prinzip für die anorganischen SBUs von den MOFs **HKUST-1**^[43] (A), **MOF-5**^[44] (B), **MIL-101**^[45] (C) (MIL: *Matériaux de l'Institut Lavoisier*) und **UiO-66**^[46] (D) (UiO: *Universitetet i Oslo*) veranschaulicht. Werden jeweils die Carboxylat-Kohlenstoffatome als Ecken der Koordinationspolyeder definiert, ergeben sich entsprechend quadratisch-planare, oktaedrische, trigonal-prismatische oder kuboktaedrische Bausteine (siehe dritte Reihe der Abbildung 5). Werden hingegen nur die rein anorganischen Bestandteile

^[42] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *73*, 3 - 14.

^[43] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148 - 1150.

^[44] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, *402*, 276 - 279.

^[45] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Sublé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040 - 2042.

^[46] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850 - 13851.

als Einheit betrachtet, in diesem Fall die Metall-Sauerstoff-Cluster, dann ergeben sich entsprechend andere Koordinationssphären: zwei quadratische Pyramiden für **HKUST-1**, vier Tetraeder, die über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind, für **MOF-5**, drei verzerrte Oktaeder, die ebenfalls über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind, für **MIL-101** und acht kantenverknüpfte quadratische Antiprismen für **UiO-66**. Es kann bei dieser Betrachtung von den sog. *inorganic building units* (IBUs) gesprochen werden (siehe zweite Reihe der Abbildung 5). Nachteilig ist bei dieser Betrachtung jedoch, dass ihr keine Informationen über die Verknüpfung der Einheiten im Netzwerk entnommen werden können, da hier die räumlichen Extensionspunkte nicht berücksichtigt werden.

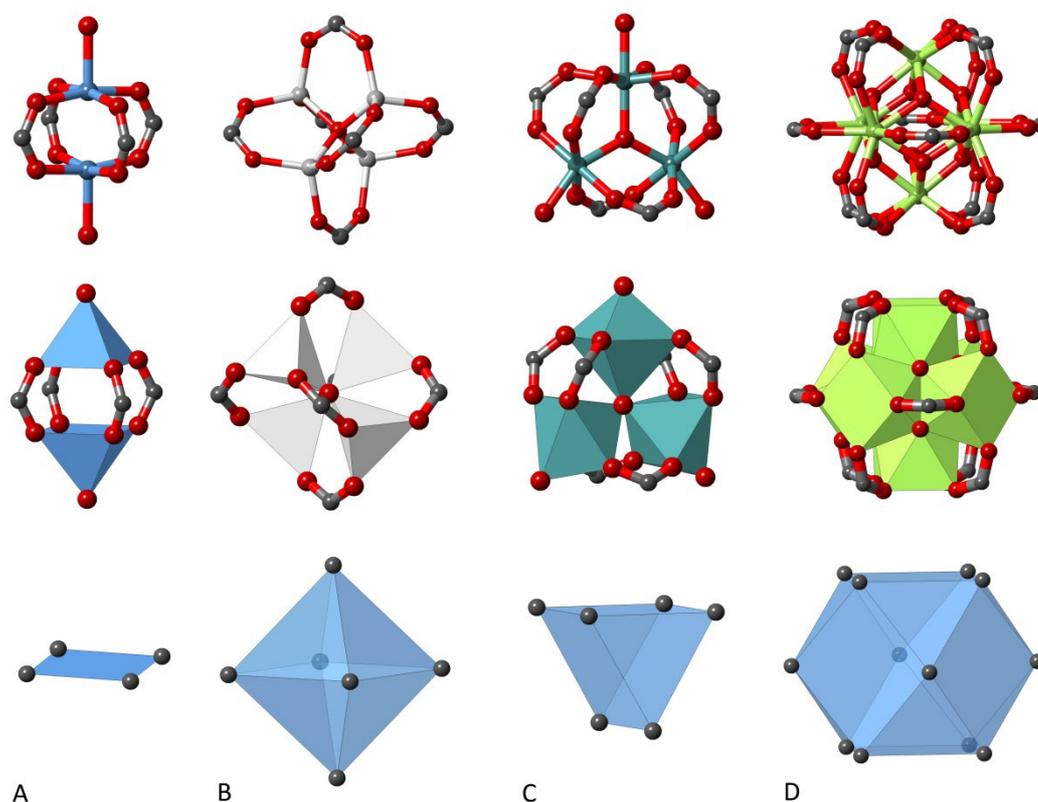


Abbildung 5: Darstellung verschiedener anorganischer SBUs. SBUs aus den MOFs **HKUST-1** (Cu, A), **MOF-5** (Zn, B), **MIL-101** (Cr, C) und **UiO-66** (Zr, D). Die erste Reihe zeigt die Verknüpfung der jeweiligen Metallionen miteinander über die Carboxylat-Gruppen der Linker. In der zweiten Reihe sind die resultierenden rein anorganischen Koordinationspolyeder dargestellt, die sich jeweils aus der Koordination der Sauerstoffionen an die Metallzentren ergeben (IBUs). Die dritte Reihe zeigt die sich ergebenden Koordinationspolyeder, wenn die Ecken durch die Carboxylat-Kohlenstoffatome als räumliche Extensionspunkte der anorganischen SBU belegt werden. Cu (blau), Zn (hellgrau), Cr (türkis), Zr (grün), C (dunkelgrau), O (rot).

Die Ausbildung der SBU muss nicht ausschließlich durch die Koordination der Linkermoleküle erfolgen. So erfolgt beispielsweise in **HKUST-1** und **MIL-101** eine zusätzliche Koordination von in der Synthese vorhandenen Lösungsmittelmolekülen. Durch geeignete Aktivierungsstrategien (z. B. thermische Behandlung im Vakuum) lassen sich solche Liganden häufig gut entfernen und es entstehen koordinativ ungesättigte Metallzentren, die auch als

UMCs (*unsaturated metal centers*) oder OMS (*open metal sites*) bezeichnet werden. Wie sich in den folgenden Kapiteln noch zeigen wird, spielen OMS eine wichtige Rolle für die Eigenschaften des entsprechenden MOFs. Die SBUs von **UiO-66** und **MIL-101** enthalten außerdem verbrückende Sauerstoffatome. Bei solchen zusätzlichen, verbrückenden Liganden handelt es sich häufig um Hydroxo-Liganden.

1.3.1.1 MOF-5 und HKUST-1 als Beispielstrukturen

Im Folgenden sei das beschriebene Bauprinzip am Beispiel von **MOF-5** und **HKUST-1** dargestellt, zwei MOFs, die als Prototypen betrachtet werden können. Beide wurden 1999 veröffentlicht und gehören zu den ersten MOFs, bei denen eine permanente Porosität zu verzeichnen war.

MOF-5, ein Zn(II)-Carboxylat-basiertes MOF, wurde von der Gruppe um Yaghi beschrieben.^[44] In Abbildung 6 ist das Strukturprinzip dieses MOFs dargestellt. Durch die Koordination von sechs Carboxylat-Gruppen des bdc-Linkers an ein $Zn_4(\mu_4-O)$ -Cluster ergibt sich die bereits beschriebene SBU als $Zn_4O(COO)_6$ -Oktaeder. Die SBUs sind in der Art miteinander verknüpft, dass sie die Ecken eines Würfels besetzen und die bdc-Linker die Würfelkanten bilden. Es ergibt sich eine dreidimensionale kubisch-primitive Kristallstruktur der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Die Netzwerkstruktur von **MOF-5** bleibt auch nach Entfernen der Lösungsmittelmoleküle, die sich nach der Synthese klassischerweise in den Poren befinden, erhalten und das Material zeigt eine beeindruckende Porosität mit einer N_2 -BET-Oberfläche von $S_{BET} = 3800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einem freien Porenvolumen von 61 %.^[47] Die Poren besitzen einen alternierenden Durchmesser von 10.9 Å bzw. 14.3 Å, abhängig davon, ob die Phenylringe des bdc-Linkers mit ihrer Kante oder Fläche in die jeweiligen Poren des Netzwerks zeigen.^[48] Die Fenster, die jeweils zwei Poren miteinander verbinden, besitzen einen Durchmesser von etwa 8 Å.

MOF-5 besitzt eine thermische Stabilität bis 300 °C und ist empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Letzteres hat seinen Ursprung in der vergleichsweise labilen Zn-O-Bindung, resultierend aus der für d^{10} -Metalle fehlenden Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Die Carboxylat-Liganden können entsprechend leicht durch Aqua-Liganden ausgetauscht werden.^[49,50]

^[47] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.

^[48] J. Kräger, D. M. Ruthven, D. N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**, S. 729-737.

^[49] H. Li, W. Shi, K. Zhao, H. Li, Y. Bing, P. Cheng, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9200-9207.

^[50] M. Bosch, M. Zhang, H.-C. Zhou, *Adv. Chem.* **2014**, 182327.

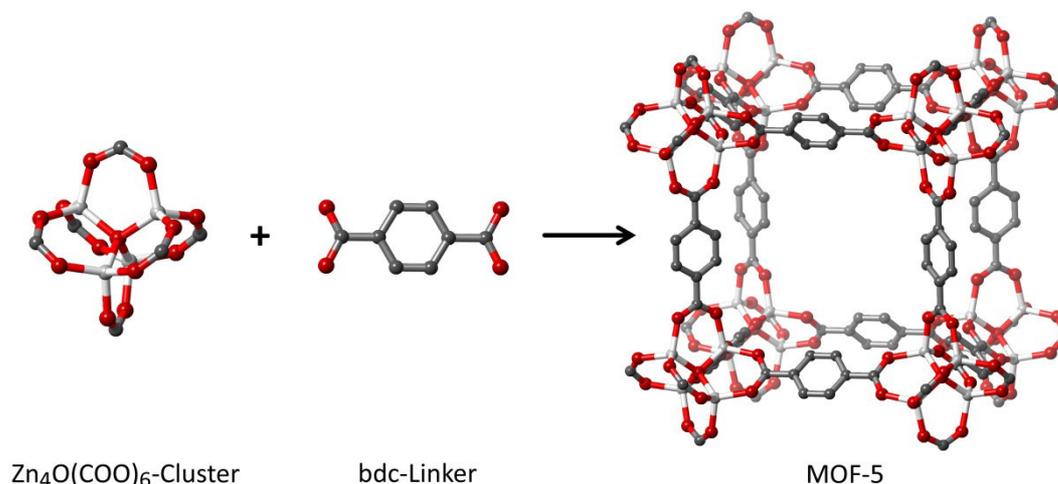


Abbildung 6: Darstellung des Konstruktionsprinzips von **MOF-5**. Die anorganischen SBUs werden in der Art durch die bdc-Linker miteinander verknüpft, dass sich eine kubisch-primitive Anordnung der Cluster ergibt. Zn (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. CCDC-Nummer: 256965.

HKUST-1 ist ein Cu(II)-Carboxylat-basiertes MOF. Seit seiner Veröffentlichung durch Chui *et al.*^[43] haben sich viele Arbeitsgruppen um die Optimierung von Synthese und Aktivierung dieser Verbindung bemüht.^[51,52,53,54] In Abbildung 7 ist das Konstruktionsprinzip von **HKUST-1** dargestellt. **HKUST-1** setzt sich aus Kupfer(II)-Zentren zusammen, die über btc-Linker zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Die zugrunde liegende quadratisch-planare SBU wird auch als *paddle-wheel* bezeichnet und bildet eine für Kupfer(II)-basierte MOFs sehr typische Baueinheit. An den axialen Positionen der *paddle-wheel*-Einheiten sind Wassermoleküle koordiniert.

Der Abstand der Kupfer(II)-zentren in den *paddle-wheel*-Einheiten beträgt 2.63 Å und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie bei Kupfer(II)-acetat Monohydrat. Genau wie diese molekulare Verbindung zeigt **HKUST-1** ein antiferromagnetisches Verhalten.^[55] **HKUST-1** kristallisiert im kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und weist drei unterschiedliche Porentypen auf. Die beiden größeren Poren haben einen Durchmesser von 13.2 Å und 11.1 Å und sind untereinander über quadratische Fester verbunden. Die kleinste Pore besitzt einen Durchmesser von 6 Å und ist über eine Dreiecksfläche mit der größten Pore verbunden. Der Durchmesser der Dreiecksfläche beträgt 3.5 Å. Die axial koordinierten Wasser-Liganden lassen sich aus dem Netzwerk durch thermische Behandlung im Vakuum entfernen, sodass in der Verbindung koordinativ ungesättigte Metallzentren entstehen, an die anschließend andere Liganden koordiniert werden können. Es hat sich

^[51] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, 81-88.

^[52] P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde, S. Kaskel, *Advanced Engineering Materials*, **2006**, 8, 293-296.

^[53] J. Liu, J. T. Culp, S. Natesakhawat, B. C. Bockrath, B. Zande, S. G. Sankar, G. Garberoglio, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 9305 - 9313.

^[54] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1304 - 13015.

^[55] X. X. Zhang, S. S.-Y. Chui, I. D. Williams, *J. App. Phys.*, **2000**, 87, 6007 - 6009.

außerdem herausgestellt, dass viele Gasmoleküle eine besondere Wechselwirkung mit diesen Metallzentren eingehen. Folglich zeichnet sich **HKUST-1** im Niederdruckbereich durch deutlich bessere Gasspeichereigenschaften als **MOF-5** aus.^[56] Die N₂-BET-Oberfläche von **HKUST-1** beträgt 1850 m² g⁻¹^[57] und es besitzt eine thermische Stabilität bis 240 °C.^[58] Obwohl Cu(II)-basierte MOFs aufgrund der d⁹-Konfiguration am Übergangsmetall eine höhere chemische Stabilität als die Zn(II)-basierten MOFs besitzen, ist auch **HKUST-1** nicht stabil gegenüber Feuchtigkeit.^[59]

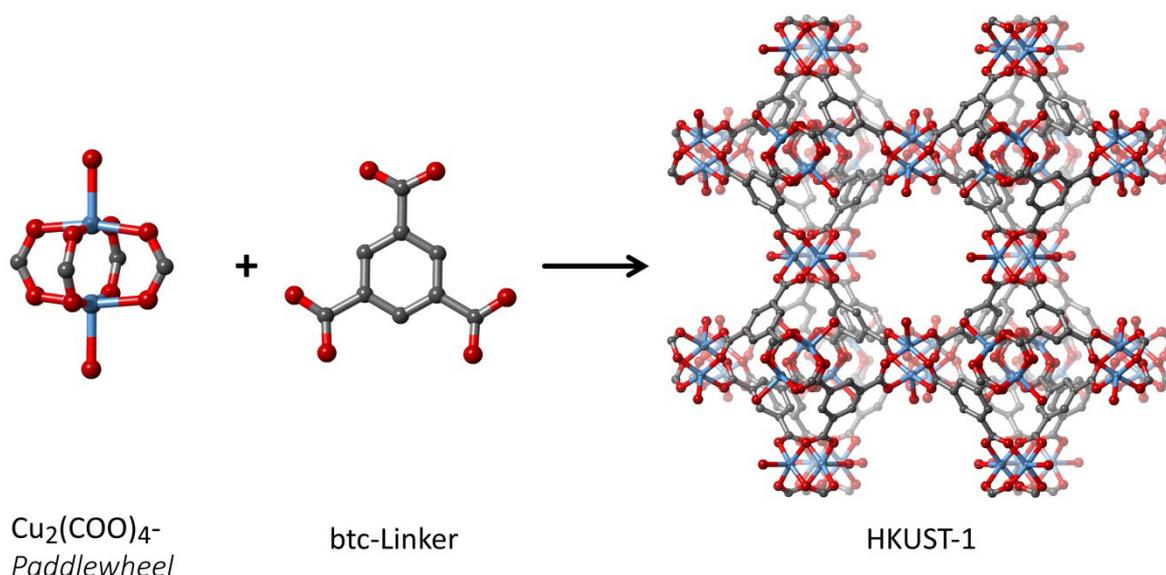


Abbildung 7: Darstellung des Konstruktionsprinzips von **HKUST-1**. Die Kupfer(II)-paddle-wheels werden über die btc-Linker miteinander zu einer kubischen Struktur verknüpft. Cu (blau), C (dunkelgrau), O (rot), Wasserstoffatome nicht dargestellt. CCDC-Nummer: 112954.

Durch eine besonders gute Stabilität gegenüber Wasser haben sich Zr(IV)-basierte MOFs hervor getan. **UiO-66**^[46] oder auch die Reihe der **PIZOFs** (PIZOF: *porous interpenetrated zirconium-organic frameworks*)^[60] erleiden selbst nach längerer Exposition mit Wasser keinen Strukturverlust. Die Darstellung der SBU in Abbildung 5D zeigt, dass durch die höhere Valenz der Zr-Ionen eine größere Zahl an anionisch-koordinierenden Einheiten zum Ladungsausgleich notwendig ist. Durch die stärkeren Carboxylat-Metall-Cluster-Wechselwirkungen ergibt sich für diese MOFs eine größere chemische Stabilität.

^[56] siehe dazu Kapitel 1.3.3.2.

^[57] J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser, R. Staudt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *138*, 140 - 148.

^[58] M. Rubeš, L. Grajciar, O. Bludský, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, P. Nachtigall, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 488 - 495.

^[59] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325 - 330.

^[60] A. Schaate, P. Roy, T. Preuß, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9320 - 9325.

1.3.1.2 MIL-53 - eine atmende Struktur

Neben den bisher beschriebenen SBUs, die in den Netzwerken alle eine Dimension von Null annehmen und somit als punktförmige Knoten betrachtet werden können, gibt es auch SBUs, die eindimensionalen Stränge bilden. Das bekannteste Beispiel ist **MIL-53**.^[61] Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, sind die Metallionen in dieser Verbindung oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben. Die einzelnen Oktaeder sind über Ecken durch μ_2 -OH-Liganden zu Ketten verknüpft. Es bildet sich ein Netzwerk mit rautenförmigen, eindimensionalen Kanälen. Aus diesem Konstruktionsprinzip ergeben sich für **MIL-53** einzigartige Eigenschaften. Es wird von einer atmenden Struktur gesprochen: Je nachdem, ob das Netzwerk in aktivierter Form oder mit Gastmolekülen (z.B. Lösungsmittel- oder Gasmoleküle) beladen vorliegt, ändert sich die Größe der rautenförmigen Kanäle. In der aktivierten Form messen die Poren in der kristallographischen *a*- und *b*-Richtung 16.72 Å bzw. 13.04 Å. In der hydratisierten Form sind Wassermoleküle in der Mitte der Poren platziert. Diese üben über Wasserstoffbrückenbindungen starke Wechselwirkungen zu den verbrückenden Hydroxygruppen aus. Es resultiert eine Struktur, die gegenüber der dehydratisierten Form entlang der *b*-Richtung gestaucht ist und deren Porenabmessungen nun 19.0 Å x 7.85 Å betragen.

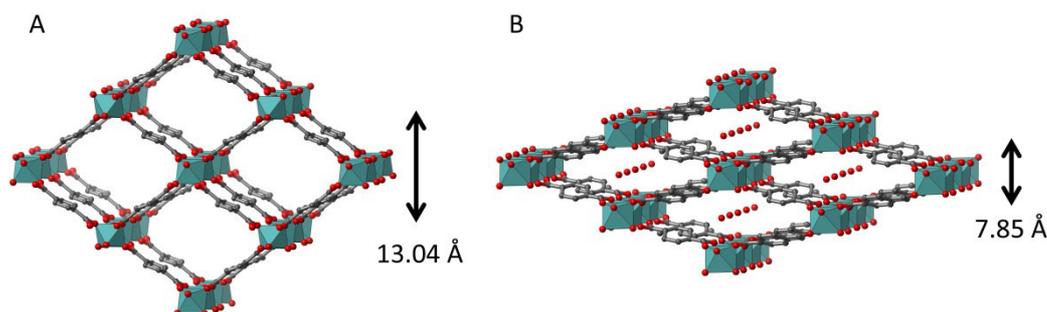


Abbildung 8: Darstellung von **MIL-53** entlang der *c*-Achse in seiner aktivierten Form (CCDC-Nummer: 797263, A) und der hydratisierten Form (CCDC-Nummer: 797261, B). Die Wassermoleküle nehmen Plätze in der Mitte der Poren ein. Die oktaedrische Koordinationsumgebung der Cr-Atome ist durch türkise Oktaeder dargestellt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. C (grau), O (rot).

1.3.1.3 Retikuläre Chemie

Auf Grund des beschriebenen modularen Aufbaus der MOFs kann eine Vielfalt unterschiedlicher Metallquellen mit einer großen Anzahl, sich in Topizität, Geometrie und ihren chemischen Eigenschaften unterscheidender Linker-Moleküle umgesetzt werden. Es ist dadurch prinzipiell möglich, über die Länge und Funktionalität der Linker-Moleküle die Porengröße und -geometrie gezielt einzustellen und funktionelle Gruppen in das Netzwerk zu integrieren. Dieser Ansatz wird als *retikuläre* (netzartigen) Chemie bezeichnet und wurde von

^[61] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519 - 13526.

Yaghi und O’Keeffe^[62] geprägt. Er baut auf Arbeiten von Wells auf, der den Netzwerkgedanken zur Beschreibungen von Festkörperstrukturen einführte.^[63]

Den ersten systematischen Ansatz auf Grundlage der retikulären Chemie verfolgte die Gruppe von Yaghi.^[64] Ausgehend von der **MOF-5**-Struktur hat die Gruppe den bdc-Linker in den MOF-Synthesen durch strukturell ähnliche, sich aber in Moleküllänge und/oder -funktionalität unterscheidende, organische Linker ersetzt. Das Ergebnis sind 16 MOFs, welche allesamt dieselbe kubisch-primitive **pcu**-Topologie (pcu: *primitive cubic*) besitzen. Strukturen, die wie diese MOFs auf demselben Netzwerk basieren, werden als *isoretikulär* bezeichnet. Vor diesem Hintergrund nennt Yaghi seine Reihe an isoretikulären MOFs auch IRMOFs (IRMOF: *isoreticular metal-organic framework*). Bei diesen MOFs variiert der Porendurchmesser zwischen 12.8 Å und 28.8 Å und es konnten funktionelle Gruppen wie -Br, -NH₂, -OC₃H₇ und -C₂H₄ in das Netzwerk eingebracht werden. Die Reihe der IRMOFs konnte später durch weitere Vertreter ergänzt werden.^[65,66,67,68] In Abbildung 9 sind drei Vertreter der IRMOFs dargestellt, die gelben Kugeln repräsentieren das jeweilige Porenvolumen. In **IRMOF-3** wurde ein mit einer primären Aminogruppe substituierter bdc-Linker eingesetzt, während **IRMOF-16** durch *p*-Terphenyl-Linker aufgebaut wird.

Der Umsatz strukturell ähnlicher Linker mit der gleichen Metallquelle führt allerdings nicht zwangsläufig zu isoretikulären Strukturen. Die unterschiedlichen organischen Linker besitzen trotz ähnlicher Struktur häufig unterschiedliche chemische Eigenschaften, sodass beispielsweise ihre Löslichkeit im Syntheselösungsmittel oder ihre Reaktivität stark variieren. Auch können komplexere Linker unterschiedliche Konformationen einnehmen, die wiederum von unterschiedlichen Faktoren wie Art des Lösungsmittels und Reaktionstemperatur abhängen können und eine Vorhersage der entstehenden Struktur erschweren. Bei zunehmender Linkerlänge wird außerdem verstärkt die Bildung von interpenetrierenden Strukturen beobachtet. Dabei handelt es sich um Strukturen, die aus mehreren isostrukturellen sich durchdringenden Netzen aufgebaut sind. Allgemein wird hier von dem Begriff *catenation* (Verkettung) gesprochen; es wird zwischen Strukturen unterschieden, bei denen die einzelnen Netze maximal voneinander entfernt sind (*interpenetration*) und solchen, bei denen sich die einzelnen Netze aufgrund von Wechselwirkungen sehr nahe sind (*interweaving*). **IRMOF-16** konnte nur aus verdünnten Reaktionslösungen in seiner nicht-interpenetrierten Form erhalten werden. Die entsprechende interpenetrierte Verbindung ist **IRMOF-15**.

^[62] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705 - 714.

^[63] A. F. Wells, *Further Studies of Three-Dimensional Nets*, Am. Crystallogr. Assoc., Monograph 8, Mineralogical Society of America, Washington, **1979**.

^[64] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rodi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469 - 472.

^[65] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666 - 5667.

^[66] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1304 - 1315.

^[67] K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9262 - 9264.

^[68] S. T. Meek, J. J. Perry IV, S. L. Teich-McGoldrick, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 4309 - 4312.

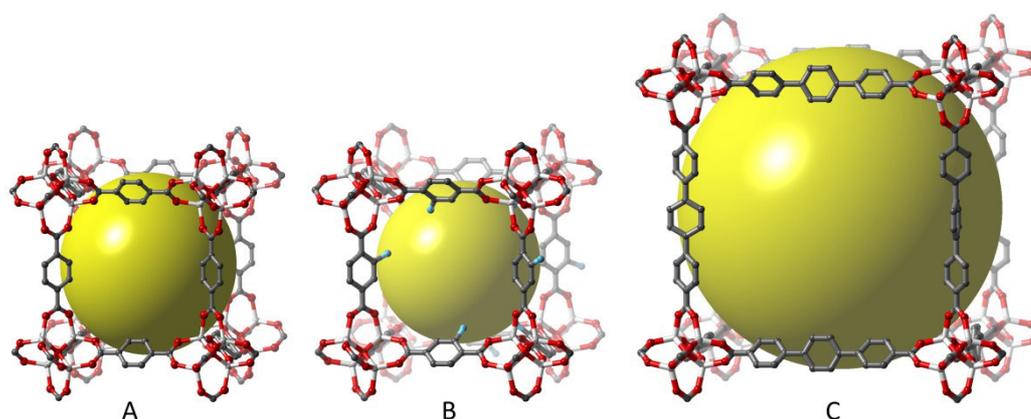


Abbildung 9: Darstellung von **IRMOF-1** (entspricht **MOF-5**) (CCDC-Nummer: 175572, A), **IRMOF-3** (CCDC-Nummer: 175574, B) und **IRMOF-16** (CCDC-Nummer: 175585, C). Das Porenvolumen wird jeweils durch eine gelbe Kugel beschrieben. Zn (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), N (hellblau), Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Die topologische Betrachtung von MOF-Strukturen bildet die mathematische Grundlage der retikulären Chemie. Auf Basis der Graphentheorie werden die Netzwerke durch abstrahierte Knoten und verbindende Kanten beschrieben. Knoten bilden hierbei ebenfalls die anorganischen SBUs sowie die Verzweigungspunkte polytooper Linkermoleküle. Einen guten Überblick über den heutigen Stand zur topologischen Beschreibung von MOF-Strukturen geben Yaghi und O’Keeffe.^[69,70] Als Benennung der unterschiedlichen Netzwerktopologien schlagen diese die Verwendung von Sequenzen aus drei Buchstaben vor. Es kann sich dabei um Bezeichnungen handeln, die eine Anlehnung an bekannte Kristallstrukturen dieser Topologie sind, beispielsweise **dia** für die kubische Diamantstruktur. Die Mehrzahl der drei-Buchstaben-Bezeichnungen ist allerdings willkürlich gewählt.

1.3.2 Funktionalisierung von MOFs

Es ist von großem Interesse, die physikalischen und chemischen Eigenschaften von MOFs z.B. durch eine Funktionalisierung ihrer Poren gezielt einzustellen. Auf diese Weise kann Einfluss auf die Wechselwirkungen des Netzwerks mit Gastmolekülen genommen werden, sodass gewünschte Anwendungen der MOFs, beispielsweise als Gasspeicher- und Separationsmaterial oder die Verwendung für katalytischen Prozesse, realisiert werden können.^[71]

Funktionalisierte MOFs können klassischer Weise, wie bereits am Beispiel der IRMOFs gezeigt, durch den Einsatz von organischen Linker-Molekülen mit entsprechenden funktionellen Gruppen erhalten werden. In Abbildung 10 ist eine Übersicht der substituierten bdc-

^[69] M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675 - 702.

^[70] M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1343 - 1370.

^[71] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498 - 519.

Liganden dargestellt, die bisher erfolgreich in der IRMOF-Synthese zum Einsatz kamen. Funktionalitäten, die auf diese Weise häufig in MOFs eingebaut werden, sind primäre Amine, Halogenide, Nitrogruppen, Alkylgruppen, Ester, Alkene und Aryle.

Auch für andere MOFs wurden erfolgreich isoretikuläre Strukturen mit funktionalisierten Linkern erhalten. Dazu gehören **UiO-66**,^[72,73] **UMCM-1** (UMCM: *University of Michigan Crystalline Material*)^[74] **MIL-53**^[75], **MIL-101**^[76] und **HKUST-1**.^[77,78,79] Für **HKUST-1**, dessen Funktionalisierung wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist, führte jedoch die Verwendung von CH₃-btc, C₂H₅-btc und CH₃O-btc zu einer Netzwerkverbindung, die nicht isoretikulär zu **HKUST-1** ist.^[80] Mit den funktionalisierten Linkern NH₂-btc,^[77] F-btc,^[78] Br-btc und CH₃CONH-btc^[79] wurden dagegen jeweils **HKUST-1** analoge Strukturen erhalten.

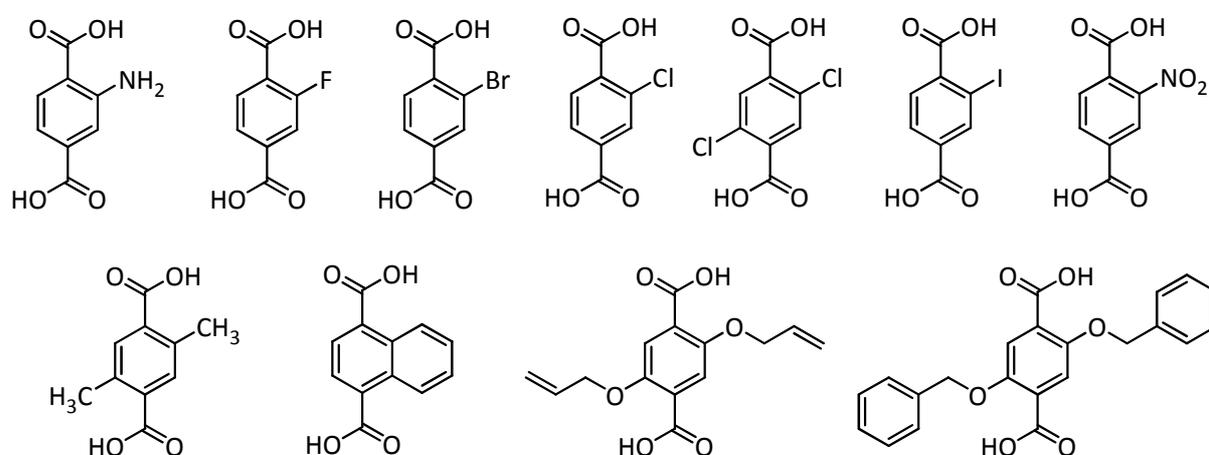


Abbildung 10: Auf dem bdc-Linker basierte, funktionalisierte Linker, die erfolgreich zu IRMOFs umgesetzt wurden.

Diese Art der Funktionalisierung ist nicht auf das Einbringen einer einzigen chemischen Funktion beschränkt. Es ist möglich, MOFs mit unterschiedlichen organischen Einheiten zu synthetisieren. Solche Verbindungen werden auch als sog. *mixed*-Linker-MOFs bezeichnet.^[76,81,82,83] Dieser Ansatz wurde ebenfalls auf das **MOF-5**-System angewandt. Yaghi *et al.* sprechen hier von multivariaten MOFs (MTVMOFs) und es gelang ihnen, bis zu acht unter-

^[72] S. Biswas, P. Van Der Voort, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2154 - 2160.

^[73] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632 - 6640.

^[74] S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7700 - 7702.

^[75] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518 - 9526.

^[76] M. Lammert, S. Bernt, F. Vermoortele, D. E. De Vos, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8521 - 8528.

^[77] K. Peikert, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11196 - 11198.

^[78] K. Peikert, F. Hoffmann, M. Fröba, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 353 - 360.

^[79] Y. Cai, A. R. Kulkarni, Y. Huang, D. S. Sholl, K. S. Walton, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 6122 - 6128.

^[80] Y. Cai, Y. Zhang, Y. Huang, S. R. Marder, K. S. Walton, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*(7), 3709-3713.

^[81] A. D. Burrows, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3623 - 3642.

^[82] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184 - 4185.

^[83] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Chem. Commun.* **2009**, 6162 - 6164.

schiedliche bdc-basierte Linker in ein gemeinsames Netzwerk einzubauen.^[84] In Abbildung 11 ist das Bauprinzip von **MTV-MOF-5** dargestellt.

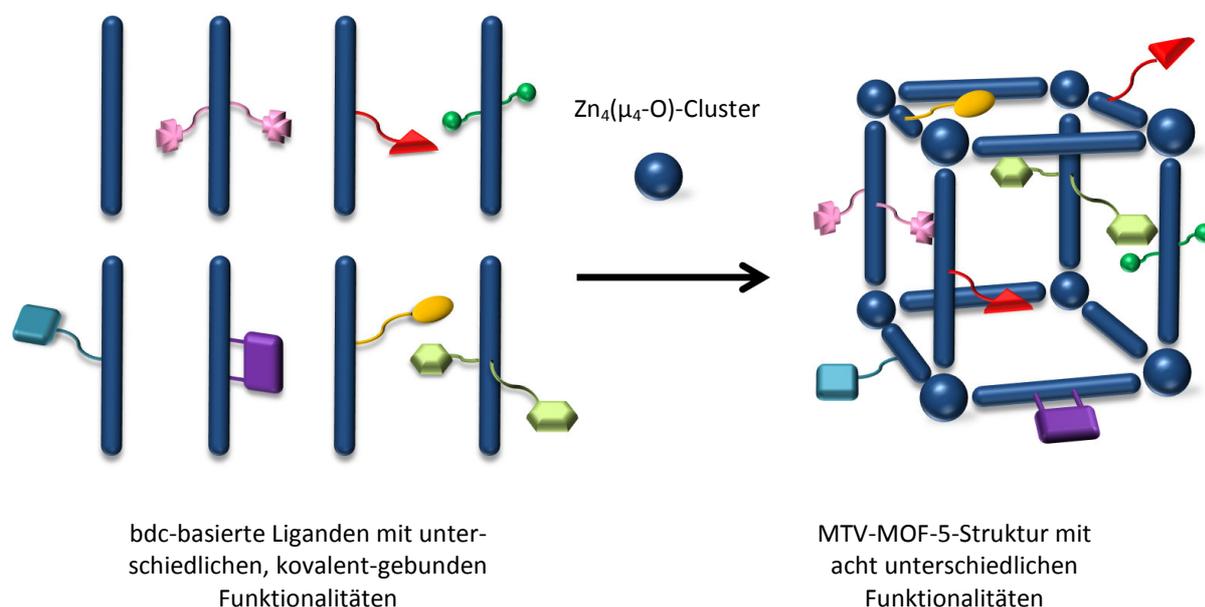


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Konstruktion eines **MTV-MOF-5**, in das acht verschiedene, funktionalisierte bdc-Linker eingebaut wurden. Darstellung nach Deng *et al.*^[84]

Zwar wurde bereits eine große Anzahl von funktionalisierten MOFs auf diesem klassischen Weg realisiert, doch erfährt diese Synthesestrategie eine große Einschränkung durch die solvothermale Reaktionsbedingungen, die für die meisten MOF-Synthesen verwendet werden. Thermisch labile Gruppen würden diesen Bedingungen nicht standhalten, auch ergeben sich oft Löslichkeitsprobleme durch veränderte Polaritäten der Linker, und Gruppen, die wie das Carboxylat an Metalle koordinieren, können ebenfalls nicht in unkoordinierter Form die Netzwerkstrukturen eingebracht werden. Demzufolge können funktionelle Gruppen wie Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren, Nitrile, Azide, und viele weitere auf diesem klassischen Weg nicht bzw. nur schwer in MOFs eingebaut werden. Eine alternative Syntheseroute zum Einbringen von Funktionalitäten stellt die postsynthetische Modifizierung dar.

1.3.2.1 Postsynthetische Modifizierung

Die postsynthetische Modifizierung (PSM) geht ursprünglich auf Arbeiten von Hoskins und Robson aus dem Jahr 1990 zurück.^[85] Im Bereich der MOFs wurde sie von Wang und Cohen^[86] geprägt und man versteht darunter die chemische Modifizierung des Netzwerks

^[84] H. Deng, C. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, 327, 846 - 850.

^[85] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546 - 1554.

^[86] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12368 - 12369.

nach seiner Synthese. Diese kann auf unterschiedliche Art und Weise geschehen. Es wird zwischen kovalenter und koordinativ-kovalenter PSM unterschieden. Bei der kovalenten PSM wird der im Netzwerk eingebaute organische Linker chemisch modifiziert. Dies geschieht in der Regel durch eine Reaktion an im Linker enthaltenen funktionellen Gruppen. Eines der ersten Beispiele stellt die Reaktion der primären Aminogruppen in **IRMOF-3** mit Essigsäureanhydrid dar.^[86] Es wurde ein MOF mit Methylamid-Funktionen erhalten, der als **IRMOF-3-AM1** (AM: Amid) bezeichnet wird.

Im Gegensatz zur kovalenten PSM beinhaltet die koordinativ-kovalente PSM eine Veränderung der Koordinationssphäre der SBU, allerdings ohne die Topologie des Netzwerks zu verändern. Liganden mit koordinierenden Gruppen, wie Alkylamine oder Pyridine können in das Netzwerk eingebaut werden, indem sie an ungesättigte Metallzentren der SBU koordinativ gebunden werden.^[87,88,89] Alternativ kann die koordinativ-kovalente PSM auch durch die Koordination von Metallionen oder Metallverbindungen (z.B. $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ oder $\text{Fe}(\text{acac})_3$) an freie Funktionen der Linker erfolgen. Ein Beispiel dafür präsentierten Hupp und Mitarbeiter, indem sie ein Zink-basiertes MOF über die enthaltenen Diol-Einheiten mit Lithium- bzw. Magnesiumalkoxiden umsetzten.^[90] Auf diesem Wege können auch MOFs, die ursprünglich keine offenen Metallzentren besitzen, mit aktiven Metallzentren ausgestattet werden.

Es ist darüber hinaus möglich, die beiden PSM-Strategien zu verbinden. Das erste Beispiel für diese Strategie geht auf Rosseinsky und Mitarbeiter zurück. Diese haben die primäre Aminogruppe von **IRMOF-3** mit Salicylaldehyd zu einer Schiff'schen Base umgesetzt, welche in einem nächsten Schritt mit $\text{VO}(\text{acac})_3$ komplexiert wurde. Die erhaltene Verbindung zeichnete sich als Katalysator für heterogene Oxidationen aus.^[91] Eine Kombination der beiden PSM Strategien liegt auch dann vor, wenn im ersten Schritt ein Ligand an offene Metallzentren gebunden wird, an dem in einem zweiten Schritt eine chemische Reaktion durchgeführt wird. So haben ebenfalls Rosseinsky *et al.* 4-(Methylamino)-pyridin (4-map) an den axialen Positionen der *Cu(II)-paddle-wheels* in **HKUST-1** koordinativ gebunden, um in einem nächsten Schritt die Aminfunktion dieses Liganden mit NO zu einem *N*-Diazeniumdiolat reagieren zu lassen.^[92] Im Rahmen dieser Arbeit spielen aminfunktionalisierte MOFs, die mit NO zu *N*-Diazeniumdiolaten umgesetzt werden, die zentrale Rolle. Vor diesem Hintergrund widmet sich der folgende Abschnitt dieser Gruppe von MOFs. Es wird außerdem näher auf Fluor-funktionalisierte MOFs eingegangen, da sich diese Arbeit in ei-

^[87] O. K. Farha, K. L. Mulfort and J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10223-10225.

^[88] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144 - 4148.

^[89] A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784 - 8786.

^[90] K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3866 - 3868.

^[91] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J.-B. Guilhaud, Y. Z. Khimiyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 2680 - 2682.

^[92] M. J. Ingleson, R. Heck, J. A. Gould, M. J. Rosseinsky, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9986 - 9988.

nem Nebenprojekt auch mit Fluor-MOFs beschäftigt. In Abbildung 12 sind die drei vorgestellten PSM Strategien schematisch dargestellt.

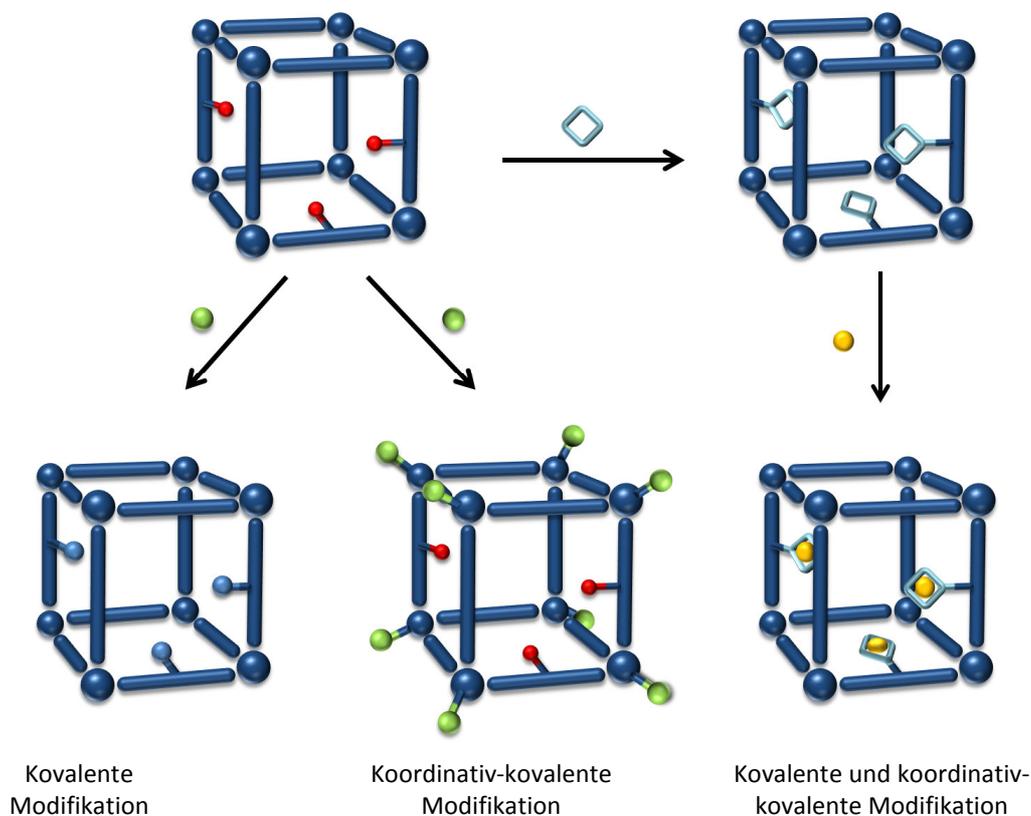


Abbildung 12: Schematische Darstellung von kovalenter Modifikation (links), koordinativ-kovalenter Modifikation (mitte) und der Kombination dieser beiden PSM Strategien (rechts). Darstellung nach Tanabe *et al.*[71]

1.3.2.2 Aminfunktionalisierte MOFs

Es gibt eine Vielzahl an MOFs, die eine primäre Aminofunktion tragen. Zu den klassischen Vertretern gehören das bereits vorgestellte **IRMOF-3** sowie **UiO-66-NH₂**,^[73] **MIL-53-NH₂**,^[93] **MIL-101-NH₂**^[94] und **UMCM-1-NH₂**.^[95] Bei all diesen MOFs wurde die Aminofunktion über den NH₂-bdc-Linker in der klassischen Weise eingebracht. MOFs, die auf diesem Wege mit freien sekundären Aminfunktionen versehen wurden, sind dagegen nach aktuellem Kenntnisstand in der Literatur nicht vertreten. Dies ist vermutlich darin begründet, dass sekundäre Amine eine stärkere Nukleophilie als die primären Gruppen aufweisen und es dadurch leichter auch zu einer Koordination dieser Gruppen an die Metallzentren

^[93] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057 - 3064.

^[94] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2565 - 2572.

^[95] Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 296 - 306.

des MOFs kommen kann. Allerdings gibt es einige Beispiele, bei denen sekundäre Amingruppen per PSM in MOFs eingebracht wurden.^[92,96,97,98]

Da Aminfunktionen eine ganz Reihe an chemischen Reaktionen eingehen können, sind aminfunktionalisierte MOFs beliebte Kandidaten zur PSM. Es sind Reaktionen bekannt, bei denen die Amine mit Carbonsäureanhydriden,^[99] Aldehyden,^[100] Phosgenen,^[101] Aziden^[102] oder Cyanaten^[101] umgesetzt wurden. Eine besondere PSM von Amingruppen stellt die Reaktion mit NO zu *N*-Diazeniumdiolaten dar. Die erhaltenen Verbindungen können unter Einfluss von Feuchtigkeit, UV-Strahlung oder Wärme reversibel wieder NO freisetzen. Folglich wird an solchen Verbindungen als NO-Speichermaterial geforscht, wie in Kapitel 1.4.3 noch ausführlicher beschrieben.

1.3.2.3 Fluorfunktionalisierte MOFs

Im Vergleich zu anderen funktionellen Gruppen, wie beispielsweise -NH₂, sind Halogene und insbesondere Fluor als Funktionalitäten in MOFs deutlich seltener vertreten. Organische Fluorverbindungen zeigen im Vergleich zu analogen nicht-fluorierten Verbindungen oft einzigartige Eigenschaften.^[103] Diese sind hauptsächlich auf die im Vergleich zur C-H-Bindung stärkere C-F-Bindung und die hohe Anzahl an nicht-bindenden Elektronen-Paaren des Fluors, welche eine abschirmende Wirkung auf das Kohlenstoffgerüst der Verbindung ausüben, zurückzuführen. Infolgedessen besitzen organische Fluorverbindungen im Vergleich zu ihren nicht-fluorierten Analoga eine erhöhte thermische Stabilität und sind resistenter gegenüber Oxidation.^[104] Abgesehen davon ist Fluor auch für seine mineralisierende Wirkung und die Ausbildung von wohldefinierten kristallinen Phasen bekannt.^[105,106,107] Die Gruppe von Férey hat sich diese Eigenschaften beispielsweise für die hydrothermale Synthese von **MIL-100**^[108] und **MIL-101**^[45] zu Nutze gemacht. Eines der ersten fluorierten MOFs wurde von Pan *et al.*^[109] 2004 veröffentlicht. 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-

^[96] A. D. Burrows, L. L. Keenan, *CrystEng, Comm* **2012**, *14*, 4112 - 4114.

^[97] C. Montoro, E. García, S. Calero, M. A. Pérez-Fernández, A. L. López, E. Barea, J. R. Navarro, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10155 - 10158.

^[98] J. Chen, R. Liu, H. Gao, L. Chen, D. Ye, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7205 - 7213.

^[99] S. J. Garibay, Z. Wang, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8086 - 8091.

^[100] C. J. Doonan, W. Morris, H. Furukawa and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9492 - 9493.

^[101] C. Volkringer, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4644 - 4648.

^[102] M. Savonnet, E. Kockrick, A. Camarata, D. Bazer-Bachi, N. Bats, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1892 - 1897.

^[103] K. Uneyama, *Organofluorine chemistry*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, **2006**.

^[104] R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, **2004**.

^[105] J. L. Guth, H. Kessler, J. H. Higel, J. M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J. M. Chezeau, R. Wey, *ACS Symp. Ser.* **1989**, *398*, 176 - 195.

^[106] J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 121 - 128.

^[107] T. Loiseau, G. Férey, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 413 - 422.

^[108] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296 - 6301.

^[109] L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1308 - 1309.

bis(benzoesäure) (H_2hfpbb) wurde mit $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ zu einem dreidimensionalen, interpenetrierten Netzwerk mit mikroporösen, eindimensionalen Kanälen umgesetzt. Es wurde bei diesem MOF jedoch über keinen besonderen Einfluss des Fluors berichtet. Pionierarbeit bei der Untersuchung des Einflusses, den eine Fluorfunktionalisierung auf die MOF-Eigenschaften hat, hat die Gruppe von Omary geleistet.^[110] **FMOF-1** wurde durch die Reaktion von 3,5-Bis-(trifluoromethyl)-1,2,4-triazolat (Tz) mit einem Silber(I)-Salz erhalten. Die Autoren proklamierten, dass FMOFs sich im Vergleich zu ihren nicht-fluorierten Analoga durch eine erhöhte thermische Stabilität und katalytische Aktivität, höhere Gasaffinität und -selektivität sowie erhöhte Stabilität gegenüber Oxidation und Licht auszeichnen würden.^[110] **FMOF-1** weist eine gute volumetrische H_2 -Speicherkapazität mit einer einzigartigen Hysterese in der Sorption auf. Auch die Gruppe von Cheetham^[111,112] sowie weitere Gruppen^[113,114,115] haben den Einfluss von Fluor in MOFs auf deren Speichereigenschaften bezüglich H_2 und CO_2 untersucht. Allerdings waren Pachfule und Mitarbeiter die ersten, die zwei Paare an isoretikulären fluorierten und nicht-fluorierten MOFs darstellten und bezüglich ihrer H_2 - und CO_2 -Speichereigenschaften miteinander verglichen. Isonicotinsäure (INA) und dessen fluoriertes Derivat 3-Fluoroisonicotinsäure (FINA) wurden jeweils mit $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ umgesetzt und führten in Abhängigkeit des Lösungsmittels zu zwei Paaren von isoretikulären MOFs (siehe Abbildung 13). Ein Vergleich der H_2 - und CO_2 -Adsorptionseigenschaften dieser MOFs zeigte nur geringe Unterschiede zwischen den fluorierten und nicht-fluorierten MOFs. Folglich ist eine hohe H_2 -Aufnahme in F-MOFs kein universelles Phänomen. Die Autoren schreiben, dass Faktoren wie Porengröße und -krümmung, sowie das Vorhandensein von offenen Metallzentren ebenso eine entscheidende Rolle für hohe Gasspeicherkapazitäten in F-MOFs spielen.^[116]

^[110] C. Yang, X. Wang, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15454 - 15455.

^[111] Z. Hulvey, E. H. L. Falcao, J. Eckert, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4307 - 4309.

^[112] Z. Hulvey, D. A. Sava, J. Eckert, A. K. Cheetham, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 403 - 405.

^[113] C. A. Fernandez, P.-K. Thallapally, R. K. Motkuri, S. K. Nune, J. C. Sumrak, J. Tian, J. Liu, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1037 - 1039.

^[114] W. Yang, X. Lin, A. J. Blake, C. Wilson, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11067 - 11078.

^[115] L. Hou, W.-J. Si, Y.-Y. Wang, Y. Guo, C. Jin, Q.-Z. Shi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5464 - 5466.

^[116] P. Pachfule, Y. Chen, J. Jiang, R. Banerjee, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 688 - 694.

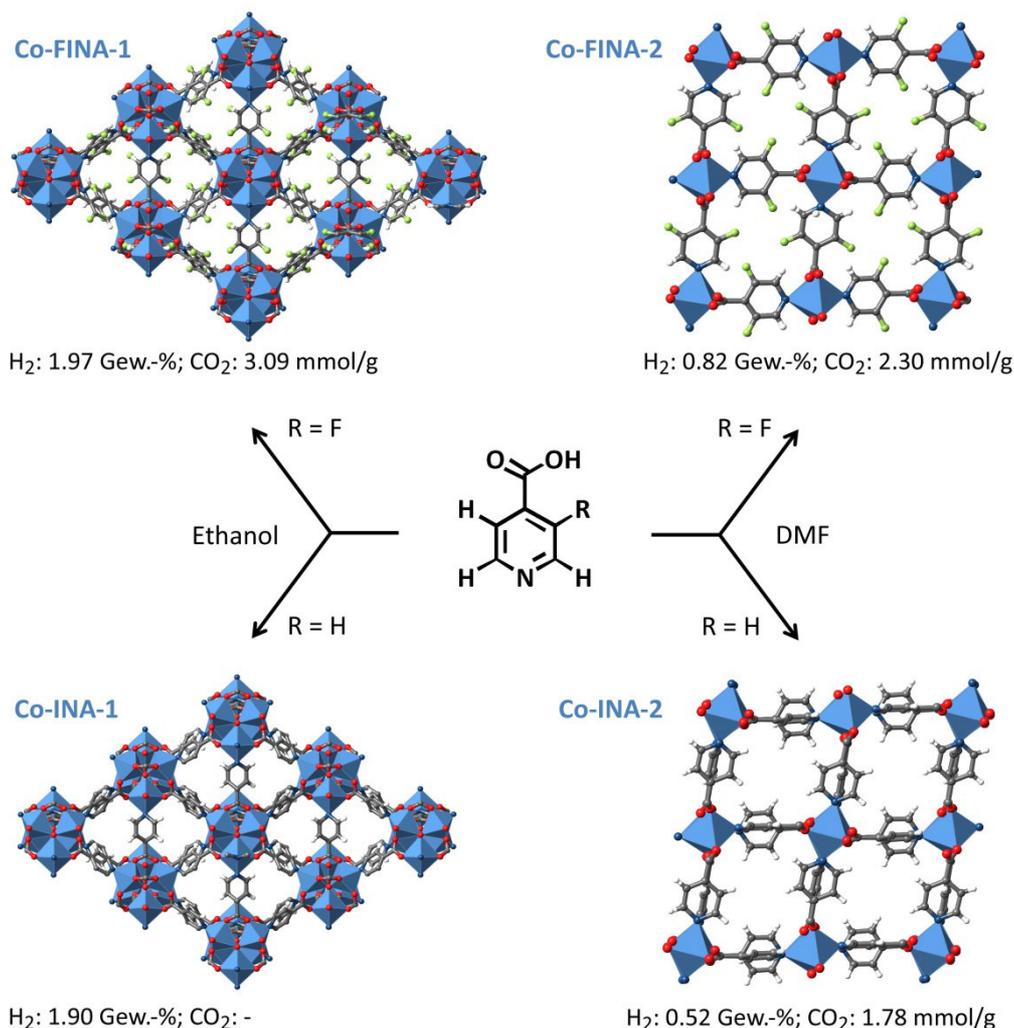


Abbildung 13: Darstellung der beiden isoretikulären MOF-Paare, die sich aus den Linkern INA und FINA darstellen lassen, sowie die H₂- und CO₂-Speicherkapazitäten dieser MOFs; Co (blaue Oktaeder), C (grau), N (dunkelblau), O (rot), F (grün), H (weiß). Darstellung nach Pachfule *et al.*^[116]

1.3.3 Anwendung von MOFs als Gasspeichermaterialien für H₂, CH₄, CO₂ und O₂

Gasspeicherung und -separation gehören immer noch zu den am stärksten erforschten Anwendungsgebieten von MOFs. Aus zahlreichen experimentellen sowie theoretischen Untersuchungen geht hervor, dass es mehrere Faktoren gibt, die einen entscheidenden Einfluss auf die Speicherkapazitäten unterschiedlicher Gase in MOFs haben. Im Folgenden soll daher zunächst genauer auf mögliche Strategien zur Erhöhung der Speicherdichten eingegangen werden. Im Anschluss werden einige führende Referenzmaterialien vorgestellt und es wird eine Übersicht des aktuellen Stands zur Speicherung von H₂, CH₄, CO₂ und O₂ in metall-organischen Gerüstverbindungen gegeben.

1.3.3.1 Strategien zur Erhöhung der Speicherkapazitäten

Für den Niederdruckbereich beschäftigen sich die Strategien zur Erhöhung der Speicherkapazitäten in erster Linie damit, die Adsorptionseenthalpien der Gase zu erhöhen. Diese können als Maß für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Gas und porösem Speichermedium betrachtet werden, wobei die Stärke sowohl von den Eigenschaften des Adsorptivs (Dipolmoment, Quadrupolmoment, Polarisierbarkeit) als auch von der Beschaffenheit des Adsorbens abhängt. Die Wechselwirkungen zwischen physisorbiertem Wasserstoff und MOF-Oberflächen sind grundsätzlich sehr schwach. Aus diesem Grund wird H_2 überwiegend erst bei sehr niedrigen Temperaturen adsorbiert und die meisten Sorptionsmessungen erfolgen bei -196 °C .^[117] Für Methan, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff sind die Wechselwirkungen mit dem Adsorbens größer, was zur Folge hat, dass diese Gase schon bei Raumtemperatur adsorbiert werden können. Die Adsorptionseenthalpien für die Physisorption von H_2 in MOFs betragen in der Regel -4 bis -12 kJ mol^{-1} ,^[118] CH_4 und CO_2 besitzen dagegen deutlich höhere Werte (-10 bis -30 kJ mol^{-1} für CH_4 und -12 bis -96 kJ mol^{-1} für CO_2).^[25,33] Da Sauerstoff ein Radikal ist, können bei dessen Adsorption in MOFs mit OMS besonders starke Wechselwirkungen zwischen Gas und Metallionen auftreten. Long *et al.* berichten beispielsweise von einer O_2 -Adsorption, bei der ein Charge-Transfer zwischen Metall und Sauerstoff auftritt.^[119,120] In Tabelle 2 ist eine Zusammenfassung der Eigenschaften der betrachteten Gase aufgeführt.

Tabelle 2: Zusammenstellung einiger physikalischer Eigenschaften von H_2 , CH_4 , CO_2 und O_2 .^[25,34,121]

	H_2	CH_4	CO_2	O_2
Kinetischer Durchmesser (Å)	2.89	3.76	3.30	3.46
Dipolmoment ($10^{-19}\text{ esu}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)	0	0	0	0
Quadrupolmoment ($10^{-27}\text{ esu}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)	6.62	0	43.0	3.9
Polarisierbarkeit (Å³)	0.80	2.59	2.91	1.60
Adsorptionseenthalpie in MOFs	-4 bis -12	-10 bis -30	-12 bis -96	-12 bis -228 ^[122]

^[117] H. W. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe, D. Bessarabov, *Electrochimica Acta* **2014**, *128*, 368 - 392.

^[118] P. Suh Myunghyun, J. Park Hye, K. Prasad Thazhe, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782 - 835.

^[119] L. J. Murry, M. Dinca, J. Yano, S. Chavan, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7865 - 7857.

^[120] E. D. Bloch, L. J. Murry, W. L. Queen, S. Chavan, S. N. Maximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V. K. Peterson, F. Grandjean, G. J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14814 - 14822.

^[121] S. Shimomura, M. Higuchi, R. Matsuda, K. Yoneda, Y. Hijikata, Y. Kubota, Y. Mita, J. Kim, M. Takata, S. Kitagawa, *Nature Chemistry*, **2010**, *2*, 633 - 637.

^[122] Bei diesen Werten handelt es sich um theoretisch berechnete Adsorptionseenthalpien für die MOFs $M_3(\text{btc})_2$ und $M_2(\text{dhtp})$. Die angegebenen Werte sind diejenigen, die für tatsächlich existierende MOFs be-

Eine Erhöhung der Adsorptionenthalpien kann vor allem durch eine Optimierung der Poren (sowohl in der Größe als auch der Oberflächenchemie) und das Einbringen von koordinativ ungesättigten Metallzentren erreicht werden.

Porengrößenoptimierung

Im niedrigen Druckbereich (bis 1 bar) wird für die Gasspeicherung in MOFs keine Sättigung erreicht, wenn zu große Poren und damit viel ungenutzter Raum vorliegen. Werden die Porengrößen so eingestellt, dass sie nahe am kinetischen Durchmesser des zu adsorbierenden Gases liegen, können maximale Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen erreicht werden, was zu einer erhöhten volumetrischen Speicherkapazität führt.^[123,124] Metall-organische Gerüststrukturen mit kleinen Poren erhält man auf dem einfachsten Weg, indem kleine bzw. kurze Linker eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Porengröße eines Systems zu verkleinern, besteht darin, eine Gastspezies in die Poren einzuführen. Chae *et al.*^[125] waren die ersten, die diese Strategie verfolgten und haben gezeigt, dass C₆₀-Moleküle in die zentralen Poren von **MOF-177** eingebracht werden können und damit zu zusätzlichen Adsorptionsplätzen führen. Bei diesem Ansatz muss jedoch darauf geachtet werden, dass die zusätzlich eingebrachte Masse durch die zusätzlich adsorbierte Gasmenge kompensiert wird und nicht insgesamt zu schlechteren gravimetrischen Speicherkapazitäten des Materials führt. Auch darf der Dotierungsgrad nicht so hoch sein, dass die C₆₀-Moleküle mehr Volumen einnehmen würden, als ohne Dotierung ungenutzt wäre. Durch *Catenation* können ebenfalls Netze mit kleinen Poren bewirkt werden. Der entsprechende Effekt lässt sich an dem Beispiel von **PCN-6** und **PCN-6'** (beide Cu₃(TATB)₂, TATB: 4,4',4''-s-Triazin-2,4,6-triyltribenzoat, **PCN-6**: *catenated*, **PCN-6'**: *non-catenated*) veranschaulichen.^[126] **PCN-6** weist im Vergleich zu **PCN-6'** eine um 41 % größere Oberfläche und um 133 % vergrößerte volumetrische bzw. um 29 % vergrößerte gravimetrische Wasserstoffaufnahme auf.

Optimierung der Oberflächenchemie

Die Wechselwirkungsstärke von Gasen mit der Materialoberfläche kann gezielt über eine Funktionalisierung der organischen Linker beeinflusst werden und somit zu höheren Speicherkapazitäten führen. Theoretische und experimentelle Studien haben gezeigt, dass eine erhöhte Aromatizität im Linker einen effektiven Weg zur Verbesserung der Wasser-

rechnet wurden. Für hypothetische Verbindungen mit anderen Metallen wurden Enthalpien bis -421 kJ mol⁻¹ erhalten.

M. V. Parkes, D. F. Sava Gallis, J. A. Greathouse, T. M. Nenoff, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6556 - 6567.

^[123] 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

^[124] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521 - 3529.

^[125] 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.

^[126] 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.

stoffspeicherkapazitäten darstellt.^[127,128,129] Moleküle mit beispielsweise Phenyl-, Naphthalen- oder Biphenyleinheiten sind beliebte und viel verwendete Linker. Im Hinblick auf die hydrophobe Natur von Methan hat sich gezeigt, dass die Verwendung von Linkern mit hydrophoben Eigenschaften zu stärkeren Wechselwirkungen dieses Gases mit den Porenwänden führt. So konnte gezeigt werden, dass Funktionalisierungen mit hydrophoben Gruppen wie Methyl- oder Arylgruppen zu verbesserten CH₄-Speichereigenschaften führen.^[20] Im Vergleich zu den anderen hier aufgeführten Gasen zeichnet sich CO₂ durch eine große Polarisierbarkeit und ein starkes Quadrupolmoment aus. Folglich geht CO₂ *per se* stärkere Wechselwirkungen mit den unterschiedlichsten Bindungsstellen ein. Doch lässt sich die Wechselwirkung mit der Netzwerkstruktur durch polarisierende Gruppen (wie Aminfunktionalitäten) noch weiter erhöhen.^[130] Eine Verbesserung der Kohlenstoffdioxid-aufnahmekapazität konnte durch das Einbringen von Aminofunktionen in MOFs erzielt werden. So zeigt ein Vergleich von **IRMOF-1** und **IRMOF-3** für die CO₂-Adsorption bei 25 °C und 1.1 bar eine gravimetrische Speicherkapazität von 4.6 Gew.-% für **IRMOF-1** und 5.0 Gew.-% für **IRMOF-3**, obwohl letzterer durch die Aminofunktionalisierung eine von 2833 auf 2160 m² g⁻¹ verringerte BET-Oberfläche besitzt.^[131] Neben der klassischen Linkerfunktionalisierung gibt es im Hinblick auf eine verbesserte CO₂-Speicherung auch einige interessante Ansätze der koordinativ-kovalenten PSM. Long und Mitarbeiter haben beispielsweise *N,N'*-Dimethylethylendiamin^[132] an die Kupferzentren von **CuBTTri** koordiniert. Das funktionalisierte Netzwerk besitzt gegenüber dem nichtfunktionalisierten **CuBTTri** eine 3.5-fach größere gravimetrische CO₂-Speicherkapazität und zeichnet sich durch eine große Selektivität von CO₂ in Bezug auf N₂ aus. Diese ist in den starken Wechselwirkungen von CO₂ mit den Aminofunktionen und einer resultierenden sehr großen Adsorptionenthalpie von -96 kJ mol⁻¹ begründet.

Koordinativ ungesättigte Metallzentren

Ein weiterer Faktor, der sich entscheidend auf die Adsorptionenthalpie von Gasen in einem MOF auswirkt, ist das Vorhandensein von koordinativ ungesättigten Metallzentren. Diese Zentren interagieren auf Grund von Coulomb-Wechselwirkungen besonders stark mit vielen Gasen.^[133,134] Der Einfluss offener Metallzentren auf die Speicherkapazität des Materials wurde besonders stark für die Wasserstoff- und Methanspeicherung untersucht.

^[127] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666 - 5667.

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

^[129] S. S. Han, W.-Q. Deng, W. A. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6289 - 6292.

^[130] Z. Zhang, Y. Zhao, Q. Gong, Z. Li, J. Li, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 653 - 661.

^[131] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998 - 17999.

^[132] T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2022 - 2028.

^[133] 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.

^[134] Z. Guo, H. Wu, G. Srinivas, Y. Zhou, S. Xiang, Z. Chen, Y. Yang, W. Zhou, M. O'Keeffe, B. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3178 - 3181.

Mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten konnte beispielsweise gezeigt werden, dass sich Wasserstoff in **NOTT-112** (NOTT: *University of Nottingham*)^[135] und **HKUST-1**^[128] zuerst an die OMS anlagert und dass die Bindungsenergien an dieser Stelle größer sind als an anderen Positionen im Netzwerk. Ebenso konnte eine besondere Wechselwirkung zwischen Methan und den OMS in **PCN-14**^[133] und **CPO-27** (CPO: *coordination polymer of Oslo*, auch **MOF-74** genannt)^[136] gezeigt werden. **CPO-27** ($M_2(\text{dhtp})$; M: Mg, Mn, Co, Ni, Zn; dhtp: 2,5-Dihydroxyterephthalat) zeichnet sich durch eine besonders hohe Dichte an koordinativ ungesättigten Metallzentren aus. Zudem bietet dieses MOF eine hervorragende Möglichkeit, um den Einfluss der Metallspezies auf die Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen zu testen, da sich diese Verbindung mit einer ganzen Reihe an unterschiedlichen Metallen synthetisieren lässt. So variieren die Adsorptionseenthalpien für Wasserstoff in diesem System zwischen -8.5 und -12.9 kJ mol⁻¹ in folgender Reihenfolge $\text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$.^[137]

Die Adsorptionseenthalpien können auch durch das Einbringen zusätzlicher Metallionen erhöht werden. Es gibt beispielsweise Untersuchungen, bei denen Netzwerkstrukturen mit Alkaliionen gedopt werden und eine signifikante Erhöhung der H₂-Speicherkapazität gegenüber dem unbehandelten Netzwerk festzustellen ist.^[138,139] Auch über die Linker können zusätzliche Metallionen in die Struktur eingebracht werden. Dieser Ansatz wurde bereits in Kapitel 1.3.2.1 bei der PSM vorgestellt.

Ab einen gewissen Druck verlieren die bisher beschriebenen Strategien zur Erhöhung der Speicherkapazitäten ihre Bedeutung, da die Aufnahmekapazitäten dann nicht mehr in erster Linie von der isosteren Adsorptionseenthalpie der Gase abhängen. Frost *et al.* haben an einer Reihe von 10 IRMOFS theoretische Untersuchungen dazu durchgeführt, von welchen Parametern die Gasaufnahme in unterschiedlichen Druckbereichen abhängt.^[140] Als Ergebnis zeigte sich eine Korrelation der jeweiligen Gasaufnahme mit der Adsorptionseenthalpie bei einem niedrigen Beladungsgrad (also bei niedrigen Drücken), eine Korrelation mit der spezifischen Oberfläche der MOFs für mittlere Beladungsgrade und eine Korrelation mit dem freien Porenvolumen bei einem hohen Beladungsgrad (siehe Abbildung 14).

^[135] Y. Yan, I. Telepeni, S. Yang, X. Lin, W. Kockelmann, A. Dailly, A. J. Blake, W. Lewis, G. S. Walker, D. R. Allan, S. A. Barnett, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4092 - 4094.

^[136] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4995 - 5000.

^[137] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268 - 15269.

^[138] C.-L. Chu, J.-R. Chen, T.-Y. Lee, *Int J Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6721 - 6726.

^[139] K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7936 - 7938.

^[140] H. Forst, T. Düren, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9565 - 9570.

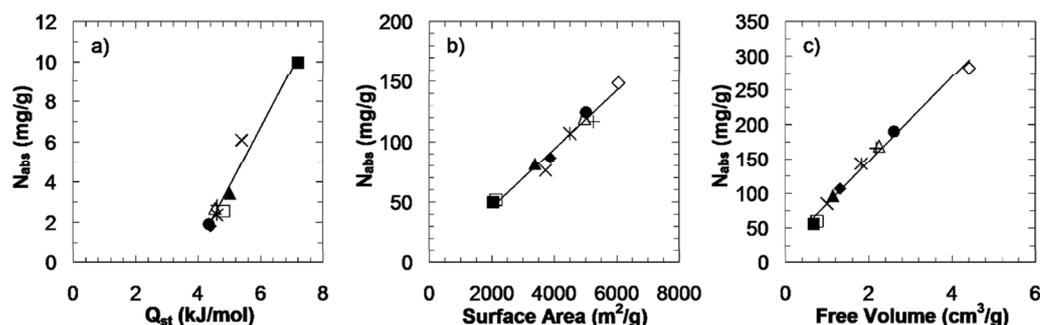


Abbildung 14: Darstellung der Ergebnisse aus den theoretischen Untersuchungen der Wasserstoffadsorptionsisothermen (bei -196 °C) bei einer Reihe von 10 IRMOFs. Rechts: Adsorbierte Gasmenge bei 0.1 bar aufgetragen gegen die Adsorptionenthalpie, Mitte: adsorbierte Menge bei 30 bar aufgetragen gegen die spezifische Oberfläche und links: adsorbierte Menge aufgetragen gegen das freie Porenvolumen. Mit Erlaubnis reproduziert von [140]. Copyright 2006 American Chemical Society.

Um Materialien mit möglichst hohen Speichereigenschaften in Hochdruckbereich zu erhalten, gilt es folglich MOFs mit einem großen und für Gasmoleküle gut zugänglichen Porenvolumen darzustellen. Diese Strategie kann durch die Verwendung von ausgedehnten Linkersystemen realisiert werden. Allerdings ist hierbei darauf zu achten, dass es nicht zur *Catenation* kommt, was wieder die Verkleinerung des Porenvolumens zur Folge hätte.

1.3.3.2 Aktueller Stand

Wasserstoff

Im Tieftemperaturbereich wurden für die Speicherung von Wasserstoff in MOFs sowohl im Nieder- als auch im Hochdruckbereich bereits immense Erfolge erzielt. Doch während bei Temperaturen von -196 °C die nach dem DOE gewünschten gravimetrischen Speicherkapazitäten erfüllt werden können, sind für die Speicherung bei Raumtemperatur auf Grund der schwachen Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und MOF nur sehr geringe Speicherdichten möglich (typischerweise weniger als 1 Gew.-%).^[117] Bei der Wasserstoffspeicherung im Niederdruckbereich (1 bar) gehören **PCN-12**^[141] und **Cu(Me-4py-trz-ia)**^[142] (Me-4py-trz-ia: 5-(3-Methyl-5-(pyridin-4-yl)-4H-1,2,4-triazol-4-yl)isophthalat) mit Speicherkapazitäten von 3.05 Gew.-% und 3.07 Gew.-% zu den besten Materialien. In Abbildung 15 ist eine Übersicht mit weiteren führenden MOFs zur Wasserstoffspeicherung bei -196 °C und 1 bar dargestellt.

^[141] 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., Int. Ed.* **2008**, *120*, 7373 - 7376.

^[142] D. Lässig, J. Lincke, J. Moeller, C. Reichenbach, A. Moeller, R. Glaeser, G. Kalies, K. A. Cychosz, M. Thommes, R. Staudt, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10528 - 10532.

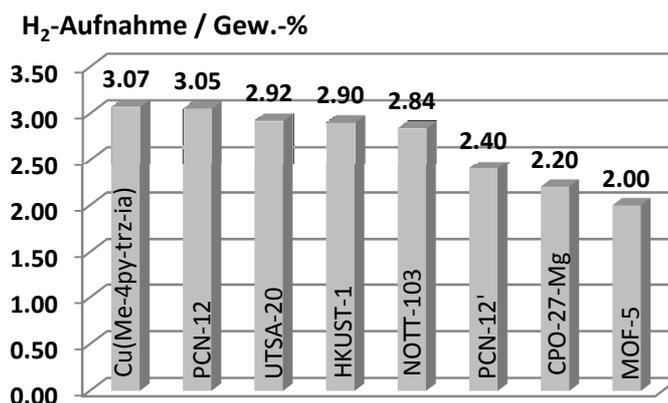


Abbildung 15: Vergleich der Exzess-H₂-Niederdruckspeicherkapazitäten ausgewählter MOFs bei -196 °C und 1 bar. **Cu(Me-4py-trz-ia)**,^[142] **PCN-12**,^[141] **UTSA-20** (UTSA: *University of Texas at San Antonio*),^[134] **HKUST-1**,^[53] **NOTT-103**,^[143] **PCN-12'**,^[141] **CPO-27-Mg**^[144] und **MOF-5**.^[145]

Im Hochdruckbereich sind unter tiefen Temperaturen gravimetrische Speicherdichten von über 9 Gew.-% berichtet worden. Der offizielle Weltrekordhalter ist hier **NU-100** (NU: *Northwestern University*),^[146] der bei -196 °C und 56 bar 9.1 Gew.-% Wasserstoff speichern kann. Auch für den Hochdruckbereich ist einer Übersicht über die besten Exzess-H₂-Speicherkapazitäten gegeben (siehe Abbildung 16).

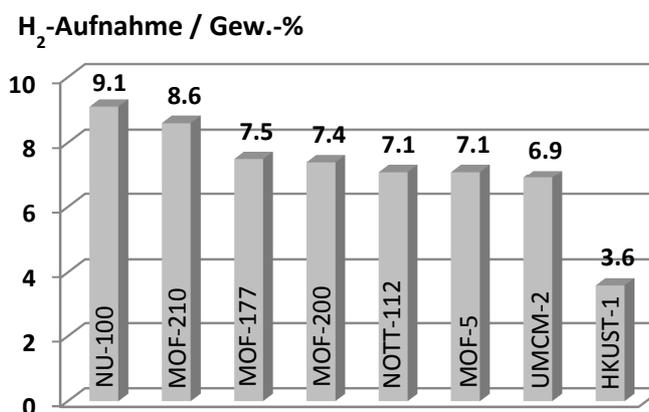


Abbildung 16: Vergleich der Exzess-H₂-Hochdruckspeicherkapazitäten ausgewählter MOFs bei -196 °C. **NU-100** (56 bar),^[146] **MOF-210** (80 bar),^[148] **MOF-177** (70 bar),^[147] **MOF-200** (80 bar),^[148] **NOTT-112** (35 - 40 bar),^[149] **MOF-5** (40 bar),^[150] **UMCM-2** (46 bar)^[82] und **HKUST-1** (50 bar).^[151]

^[143] 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. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2159 - 2171.

^[144] P. D. C. Dietzel, P. A. Georgiev, J. Eckert, R. Blom, T. Strässle, T. Unruh, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4962 - 4964.

^[145] H. Kim, S. Das, M. G. Kim, D. N. Dybtsev, Y. Kim, K. Kim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3691 - 3696.

^[146] O. K. Farha, A. Oezguer Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S.-B. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 944 - 948.

^[147] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494 - 3495.

^[148] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424 - 428.

^[149] Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, A. Dailly, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schroeder, *Chem. Commun.* **2009**, 1025 - 1027.

Methan

Der Bereich der Methanspeicherung in MOFs hat sich weniger rasant entwickelt als der der Wasserstoffspeicherung. Dies liegt möglicherweise darin begründet, dass sich Methan erfolgreicher als Wasserstoff unter hohem Druck in speziellen Tanks speichern lässt und auch auf diese Weise bereits Einsatz als Treibstoff in der Automobilbranche findet.^[152] Doch wie schon in Kapitel 1.2 erwähnt, handelt es sich dabei um eine unattraktive Speichermethode und die Erforschung von MOFs als Methanspeicher hat sich zu einem breiten Forschungsbereich etabliert. **PCN-14**^[153] hat als erstes MOF die (damals gültigen) Vorgaben des DOE ($180 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$) übertroffen und zählt auch heute noch zu den Spitzenreitern unter den methanspeichernden MOFs. Bei 17 °C und 35 bar besitzt **PCN-14** eine absolute volumetrische Speicherkapazität von $230 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$. Ähnliche Werte sind für **CPO-27-Ni**^[154] und **HKUST-1**^[155] bei 25 °C und 35 bar zu verzeichnen ($230 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ und $227 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). Für einen besseren Vergleich sind in Abbildung 17 die Exzess-Methanhochdruckspeicherkapazitäten ausgewählter MOFs dargestellt.

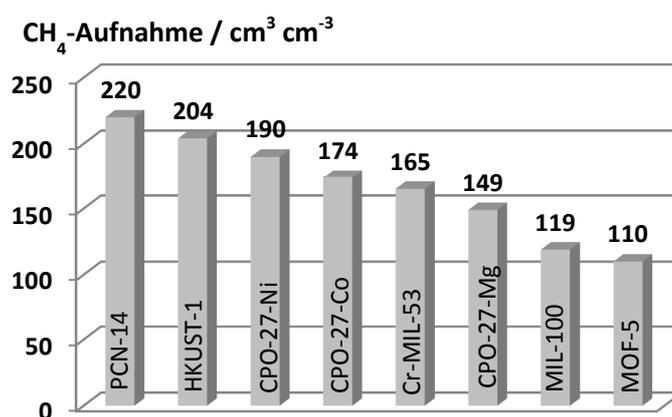


Abbildung 17: Vergleich der Exzess-CH₄-Hochdruckspeicherkapazitäten ausgewählter MOFs bei 25 °C und 35 bar. **PCN-14**,^[146] **HKUST-1**,^[155] **CPO-27-Ni**,^[136] **CPO-27-Co**,^[136] **MIL-53**,^[156] **CPO-27-Mg**,^[136] **MIL-100**^[157] und **MOF-5**.^[158]

^[150] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176 - 14177.

^[151] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter and U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520 - 524.

^[152] D. J. Collins, S. Ma, H.-C. Zhou in *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*, (Hrsg: L. R. MacGillivray), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2010**, S. 261 - 262.

^[153] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1012 - 1016.

^[154] J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 32 - 51.

^[155] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11887 - 11894.

^[156] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519 - 13521.

^[157] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jhung, G. Férey, *Langmuir* **2008**, *24*, 7245 - 7250.

^[158] W. Zhou, H. Wu, M. R. Hartman, T. Yildirim, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16131 - 16137.

Kohlenstoffdioxid

Im Hinblick auf die Kohlenstoffdioxidspeicherung in MOFs ist besonders der Aspekt der Abtrennung von CO₂ aus Gasgemischen von großer Bedeutung. Für eine erfolgreiche Abtrennung muss das Material eine gute Selektivität aufweisen. Und das MOF muss folglich eine höhere Affinität für CO₂ als für die anderen Gase besitzen. Im vorherigen Kapitel wurde bereits beschrieben, wie diese durch Porengröße, offene Metallzentren und polare funktionelle Gruppen gezielt gesteuert werden kann. Im Niederdruckbereich stechen vor allem die **CPO-27**-MOFs heraus. In Abhängigkeit des Metallzentrums können diese zwischen 19.8 und 27.5 Gew.-% CO₂ bei 1 bar und 25 °C speichern.^[159,160] Die dazu gehörigen Adsorptionenthalpien sind mit 37 - 47 kJ mol⁻¹ ebenfalls ziemlich hoch.^[161,162] Um einen Faktor für die Selektivität des Materials gegenüber zweier Gase zu definieren, wird folgende Gleichung angewendet, wobei q_i die aufgenommene Gasmenge und p_i der Partialdruck der Komponente i im Gasgemisch ist.

$$S_{\text{ads}} = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (\text{Gl. 1})$$

Untersuchungen zur Selektion von CO₂ und N₂ bei Partialdrücken, wie sie zur Abtrennung von CO₂ aus Rauchgas von Bedeutung sind (0.15 bar für CO₂ und 0.75 bar für N₂) ergeben für **CPO-27-Mg** eine Selektivität von 44.^[163] **HKUST-1** besitzt einen Selektivitätsfaktor von 101,^[164] Spitzenreiter ist hier **mmen-Cu-BTTri** (mmen: *N,N'*-Dimethylethylendiamin, H₃BTTri: 1,3,5-Tri(1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzol) mit einem Faktor von 165.^[165] Eine Übersicht ausgewählter MOFs und deren CO₂-Speicherkapazitäten bei 25 °C und 1 bar ist in Abbildung 18 dargestellt.

^[159] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, S. J. Deng, *Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 549 - 556.

^[160] A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, T.-H. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. LeVan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. L. Low, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18198 - 18199.

^[161] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870 - 10871.

^[162] P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellvag, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, *Chem. Commun.* **2008**, 5125 - 5127.

^[163] J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna, J. R.; Long, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3030 - 3040.

^[164] P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 406 - 413.

^[165] T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2022 - 2028.

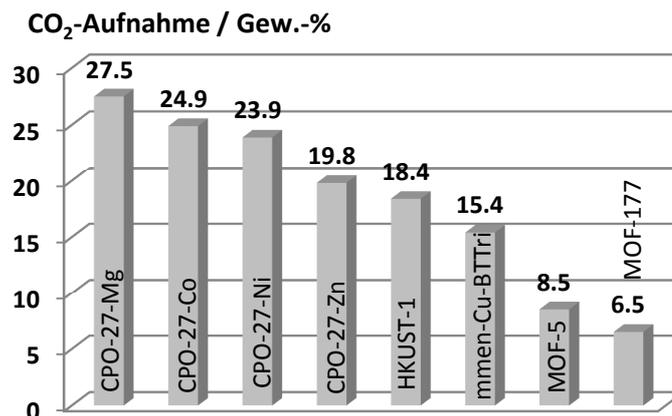


Abbildung 18: Vergleich der gravimetrischen CO₂-Speicherkapazitäten ausgewählter MOFs bei 1 bar und 25 °C. CPO-27-Mg,^[159] CPO-27-Co/Ni/Zn,^[160] HKUST-1,^[166] mmen-Cu-BTTRI^[165] MOF-5^[167] und MOF-177.^[168] Bei MOF-5 erfolgte die Adsorption bei 23 °C.

Wie bei den anderen Gasen spielen auch bei der Hochdruckspeicherung von CO₂ vor allem das freie Porenvolumen und die spezifische Oberfläche eine entscheidende Rolle. Die hochporöse Verbindung **MOF-177** sticht in diesem Bereich mit einer volumetrischen Speicherkapazität von 320 cm³ cm⁻³ heraus und besitzt damit eine neunmal größere Kapazität gegenüber einem leeren Tank.^[169] Bezüglich der gravimetrischen Speicherung ist **MOF-210** mit einer absoluten Speicherkapazität von 74.2 Gew.-% und einer Exzess-Speicherkapazität von 70.6 Gew.-% bei jeweils 25 °C und 50 bar der aktuelle Rekordhalter.^[25,145] CO₂-Hochdrucksorptionen erfolgen stadarmäßig bei 25 °C und damit anders als für H₂ und CH₄ unterhalb der kritischen Temperatur des Gases (CO₂: $T_c = 30.95$ °C, $p_c = 73.8$; H₂: $T_c = -239.97$ °C, $p_c = 13.0$ bar; CH₄: $T_c = -82.59$ °C, $p_c = 45.7$). Daraus resultiert bei Raumtemperatur ein maximaler Speicherdruck von 50 bar, da CO₂ bei höheren Drücken gasförmig vorliegt. Eine Übersicht ausgewählter MOFs und deren CO₂-Hochdruckspeicherkapazitäten bei 25 °C ist in Abbildung 19 dargestellt.

^[166] A. Ö. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. L. Low, R. R. Willis, R. Q. Snurr, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1425 - 1430.

^[167] Z. Zhao, Z. Li, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10015 - 10020.

^[168] D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1820 - 1826.

^[169] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998 - 17999.

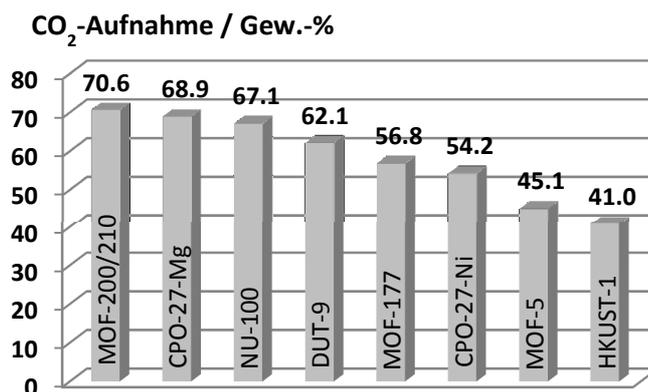


Abbildung 19: Vergleich der Exzess-CO₂-Hochdruckspeicherkapazitäten ausgewählter MOFs bei 25 °C. **MOF-200/210** (50 bar),^[148] **CPO-27-Mg** (36 bar),^[170] **NU-100** (40 bar),^[146] **DUT-9** (47 bar),^[171] **MOF-177** (30 bar),^[172] **CPO-27-Ni** (22 bar),^[170] **MOF-5** (50 bar)^[173] und **HKUST-1** (22 bar).^[174] Bei **CPO-27-Mg/Ni** erfolgte die Adsorption bei 5 °C.

Sauerstoff

Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Gasen, stellt Sauerstoff (O₂) als Adsorptiv in MOFs noch eine Seltenheit dar. Doch wie für CO₂ gibt es auch hier einen Anreiz, geeignete Separationsmaterialien zu finden. Molekularer Sauerstoff spielt in einer ganzen Reihe von industriellen Prozessen eine wichtige Rolle. Besonders für medizinische Anwendungen wird sauberer Sauerstoff benötigt,^[175] aber auch in großtechnischen Verbrennungsprozessen spielt die Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft („oxyfuel“) eine bedeutsame Rolle.^[176,177,178] Die oxyfuel-Verbrennung weist im Vergleich zur herkömmlichen Luft-Verbrennung einige Vorteile auf. So laufen Verbrennungsprozesse bei höheren Flammtemperaturen ab, was sich in einer höheren thermischen Effizienz auswirkt. Da in oxyfuel kaum noch Stickstoff enthalten ist, kann außerdem die NO_x-Emission nahezu ausgeschlossen werden.^[179] Industriell wird Sauerstoff durch kryogene Destillation aus der Luft gewonnen. Diese Prozesse sind allerdings mit hohen Kosten und hohem Energieaufwand verbunden.^[180] Eine in Bezug auf Stickstoff selektive Adsorption von Sauerstoff konnte bereits in

^[170] P. D. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362 - 7370.

^[171] K. Gedrich, I. Senkowska, N. Klein, U. Stoeck, A. Henschel, M. R. Lohe, I. A. Baburin, U. Mueller, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8489 - 8492.

^[172] D.-W. Jung, D.-A. Yang, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2883 - 2887.

^[173] J.-S. Choi, W.-J. Son, J. Kim, W.-S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 727 - 731.

^[174] J. R. Karra, K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15735 - 15740.

^[175] S. W. Chai, M. V. Kothare, S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 8703-8710.

^[176] E. D. Bloch, L. J. Murray, W. L. Queen, S. Chavan, S. N. Maximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V. K. Peterson, F. Grandjean, G. J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14814-14822.

^[177] A. Rodewald, A. Kather, S. Frie, *Int. J. Green Energy* **2005**, *2*, 181 - 192.

^[178] M. V. Parkes, D. F. Sava Gallis, J. A. Greathouse, T. M. Nenoff, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6556 - 6567.

^[179] Y. Hu, CO₂ Capture from Oxy-Fuel Combustion Power Plants. *Licentiate Thesis*, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, **2011**.

^[180] W. F. Castle, *Int. J. Refrig.* **2002**, *25*, 158 - 172.

einigen MOFs beobachtet werden.^[176,181,182,183,184,185] Dabei spielen vor allem Wechselwirkungen zwischen O₂ und offenen, redox-aktiven Metallzentren eine wichtige Rolle. Für eine selektive Adsorption von Sauerstoff wird ausgenutzt, dass dieser eine deutlich höhere Elektronenaffinität als Stickstoff besitzt und zudem Elektronentransfer-Reaktionen eingehen kann. Es können also von redox-aktiven Metallzentren Elektronen auf das Sauerstoffmolekül übertragen werden (Charge-Transfer). In diesem Zusammenhang sind **Cr₃(btc)₂**^[182] (Struktur ist analog zu **HKUST-1**) und **Fe₂(dobdc)**^[176] (dobdc: 2,5-dioxido-1,4-benzoldicarboxylat, Struktur ist analog zu **CPO-27-M**) sehr interessant. Beide besitzen koordinativ ungesättigte, redox-aktive Metallzentren und zeichnen sich durch eine gute Selektivität von O₂ gegenüber N₂ aus. Für diese Selektivität sind die Partialdrücke der beiden Gase im Gasgemisch (in den meisten Fällen Luft: O₂: 0.21 und N₂: 0.79) die entscheidenden Größen. Bei 25 °C und 0.21 bar besitzt **Cr₃(btc)₂** eine O₂-Speicherkapazität von 2.28 Gew.-% und einen Selektivitätsfaktor von 22. **Fe₂(dobdc)** speichert bei 25 °C bereits bei einem Druck von 0.01 bar 9.3 Gew.-%. Dieser Wert steigt bis zu einem Druck von 1 bar aber nur noch gering auf insgesamt 10.4 Gew.-% an. Die Selektivität ist für die entsprechenden Partialdrücke mit 7.5 niedriger als bei **Cr₃(btc)₂**. Durch die starken Wechselwirkungen zwischen Metall und Sauerstoff ist die Reversibilität bei den beiden beschriebenen Materialien ein großes Problem. Für **Fe₂(dobdc)** konnte jedoch gezeigt werden, dass bei niedrigeren Temperaturen zum einen größere Mengen an Sauerstoff adsorbiert werden (bis zu 18 Gew.-% bei 0.21 bar und -62 °C), und die Speicherung vollständig reversibel verläuft. Der Grund für das temperaturabhängig unterschiedliche Speicherverhalten liegt in unterschiedlichen Bindungsverhältnissen zwischen Sauerstoff und Metall. Während bei RT ein vollständiger Charge-Transfer erfolgt und Fe²⁺ folglich zu Fe³⁺ oxidiert und O₂ zum Peroxidation (O₂²⁻) reduziert wird, erfolgt bei tiefen Temperaturen lediglich ein partieller Transfer von Elektronendichte. Laut Mössbauerspektroskopie liegt Eisen in diesem Fall in einem Zustand zwischen Fe²⁺ und Fe³⁺ und Sauerstoff zwischen dem neutralen Molekül und dem Hyperoxidation (O₂⁻) vor. Der Spitzenreiter im Hinblick auf die Selektivität von O₂ gegenüber N₂ ist **[(Co₂(bpbp))₂(bdc)](PF₆)₄**^[181] mit einem Faktor von 38.

^[181] P. D. Southon, D. J. Price, P. K. Nielsen, C. J. McKenzie, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10885 - 10891.

^[182] L. J. Murray, M. Dinca, J. Yano, S. Chavan, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7856 - 7857

^[183] Y.-S. Bae, A. M. Spokoyny, O. K. Farha, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3478 - 3480.

^[184] Y. Li, R. T. Yang, *Langmuir* **2007**, *23*, 12937 - 12944.

^[185] B. Mu, P. M. Schoenecker, K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6464 - 6471.

1.3.4 PCN-12 und CPO-27

PCN-12 und **CPO-27** zeichnen sich beide durch eine hohe Dichte an koordinativ ungesättigten Metallzentren aus, und daraus resultierend verfügen sie über hervorragende Gasspeicherkapazitäten. Da beide Materialien eine besondere Bedeutung für diese Arbeit haben, werden sie im Folgenden näher beschrieben.

PCN-12^[141] war einige Jahre der Rekordhalter zur Wasserstoffspeicherung im Niederdruckbereich. Mit einer Speicherkapazität 3.05 Gew.-% (bei 77 K und 1 bar) zählt er immer noch zu den Spitzenreitern. **PCN-12** kristallisiert in einer tetragonalen Struktur mit der Raumgruppe $P4/mmm$ und besitzt eine BET-Oberfläche von $1943 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $0.94 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Ein Teil der Cu(II)-*paddle-wheel*-Einheiten ordnet sich analog zu einer kubisch dichtesten Packung an. Dabei besetzen sie die zwölf Ecken eines Kuboktaeders und werden über 24 Isophthalat-Einheiten des Tetracarboxylat-Linkers 5,5'-Methyl-diisophthalat (mdip) miteinander verknüpft. Die quadratischen Flächen der Kuboktaeder sind entlang der c -Achse jeweils mit einer quadratischen Fläche des benachbarten Kuboktaeders über vier mdip-Linker verknüpft. Außerdem findet eine Verknüpfung benachbarter Kuboktaeder entlang der Flächendiagonale der a/b -Ebene statt, so dass sich ein dreidimensionales Netz mit **zhc**-Topologie ausbildet. Eine Besonderheit des nicht-linearen mdip-Linkers ist es, dass er in zwei Konformationen eingebaut wird. Bedingt durch die freie Drehbarkeit der C-C-Bindung, welche vom zentralen sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom ausgeht, kann mdip in C_s - oder C_{2v} -Symmetrie vorliegen. Eine Darstellung der beiden Konformere findet sich in Abbildung 20.

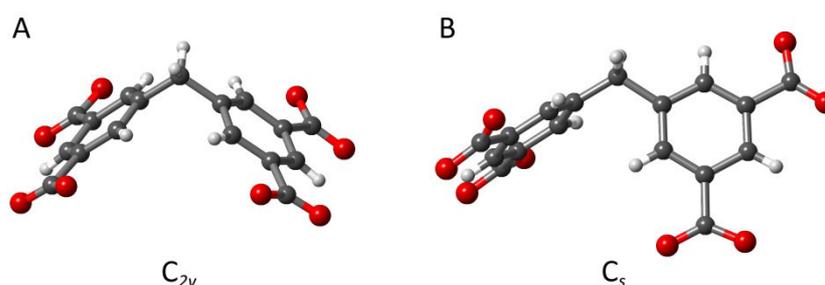


Abbildung 20: Darstellung von 5,5'-Methyl-diisophthalat in den beiden Konformationen mit A: C_{2v} - und B: C_s -Symmetrie. C (grau), O (rot), H (weiß).

In dem dreidimensionalen Netzwerk von **PCN-12** liegt der Linker entlang der a - und b -Achse in C_s - und entlang der c -Achse in C_{2v} -Symmetrie vor. Die strukturelle Flexibilität des mdip-Linkers ist entscheidend dafür, dass die *paddle-wheel*-Einheiten in dieser Struktur eine quasi kubisch-dichteste Packung einnehmen. Auf diese Weise wird eine maximale Anzahl an offenen Metallzentren erreicht, die in die kuboktaedrischen Poren hineinragen. Bedingt durch die hohe Wasserstoffaffinität der Metallkomponenten ist dies einer der ausschlaggebenden Faktoren für die hohen Speicherkapazitäten. Eine weitere entscheidende

Rolle spielt außerdem die Vielzahl an kleineren Poren und Taschen, die hohe Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen gewährleisten.

PCN-12' ist eine zu **PCN-12** polymorphe Verbindung. Im Unterschied zu **PCN-12** bildet sich diese Struktur bei höheren Synthesetemperaturen. **PCN-12'** kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ und der mdip-Linker liegt ausschließlich in C_{2v} -Symmetrie vor. Es bildet sich ein sog. Kagome-Netz, welches über eindimensionale hexagonale sowie trigonale Kanäle entlang der c -Achse verfügt. Die offenen Metallzentren ragen in dieser Struktur in die kleineren trigonalen Kanäle und sind schlechter zugänglich als in **PCN-12**, was sich auch in der geringeren Wasserstoffspeicherkapazität von 2.4 Gew.-% widerspiegelt. Ein Struktur-ausschnitt beider Verbindungen ist in Abbildung 21 dargestellt.

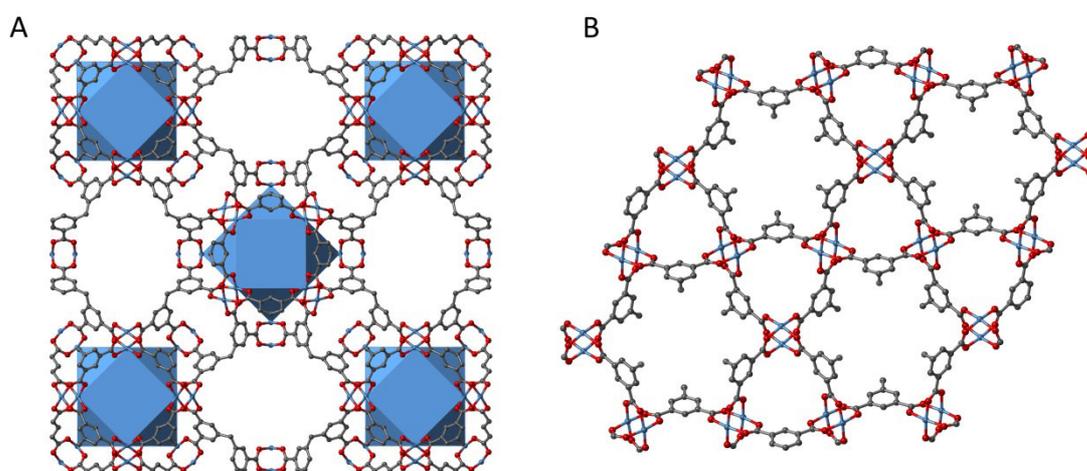


Abbildung 21: Darstellung eines Struktur-ausschnitts von **PCN-12** (CCDC-Nummer: 662918, A) und **PCN-12'** (CCDC-Nummer: 662919, B). Beide Strukturen sind jeweils entlang der c -Achse und in ihrer aktivierten Form dargestellt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Cu (hellblau), C (grau), O (rot).

CPO-27-M ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$)^[186,137,187,188,189] ist das MOF mit der bisher höchsten Dichte an offenen Metallzentren. Es konnte eine ganze Reihe an isostrukturellen MOFs mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Metallzentren von **CPO-27** dargestellt werden. Folglich eignet sich die **CPO-27**-Reihe hervorragend, um den Einfluss der unterschiedlichen Metalle auf die Materialeigenschaften zu erforschen. **CPO-27** besitzt eine Honigwaben-Struktur mit hexagonalen Kanälen entlang der c -Achse (Durchmesser ca. 12 Å). Die Metalle sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Diese Oktaeder sind wiederum miteinander über gemeinsame Kanten zu spiralförmigen Strängen verknüpft, welche die Ecken der Honigwaben bilden. Jeweils ein Sauerstoffatom der Metall-Sauerstoff-Cluster stammt aus einem Wassermolekül. Es ist möglich, die Struktur vollständig zu aktivieren und alle Wassermole-

^[186] P. D. C. Dietzel, R. Blom, H. Fjellvåg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3624 - 3632.

^[187] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvåg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354 - 6358.

^[188] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom and H. Fjellvåg, *Chem. Commun.* **2006**, 959 - 961.

^[189] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504 - 1518.

küle zu entfernen. Folglich sind die Metallzentren der aktivierten **CPO-27**-Struktur quadratisch-pyramidal von fünf Sauerstoffatomen umgeben. Die freigewordene sechste Koordinationsstelle ragt in die Kanäle hinein und ist daher gut zugänglich. Ein Strukturausschnitt von **CPO-27-Co** *as synthesised* (in seiner synthetisierten Form, *a.s.*) wie auch in aktivierter Form ist in Abbildung 22 dargestellt.

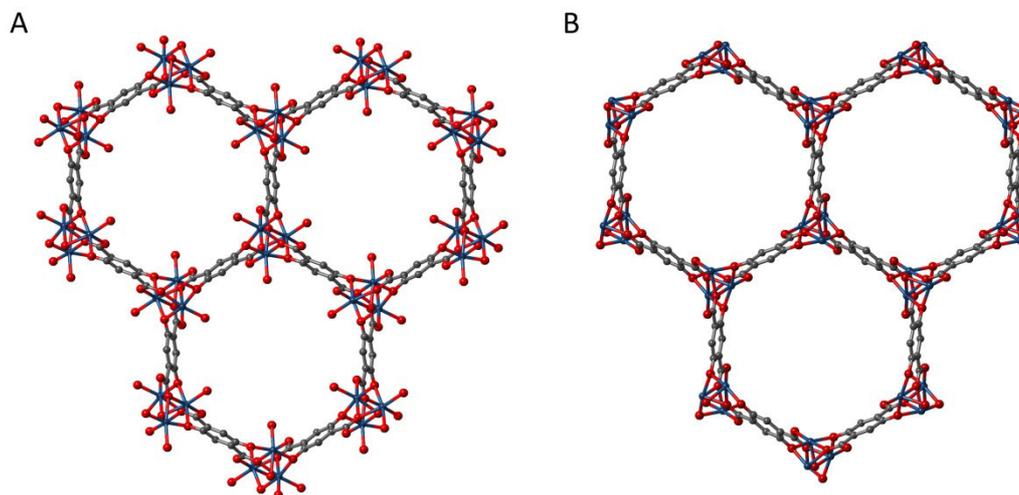


Abbildung 22: Darstellung eines Strukturausschnitts von **CPO-27-Co** entlang der *c*-Achse in seiner *as synthesised* Form (CCDC-Nummer: 270292, A) und nach Entfernung der Wassermoleküle (CCDC-Nummer: 270293, B). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Co (dunkelblau), C (grau), O (rot).

1.4 Stickstoffmonoxid

1.4.1 Die Bedeutung von NO im menschlichen Organismus

Stickstoffmonoxid (NO) ist ein farbloses, zweiatomiges Gas und Radikal mit einem ungepaarten Elektron. Für lange Zeit war NO hauptsächlich dafür bekannt, als giftiges Gas mit verantwortlich für sauren Regen und Bestandteil von Smog und Tabakrauch zu sein.^[190] Doch spätestens seit den Arbeiten von Furchgott, Ignarro, Murad und Moncada in den späten 1980ern, die einen Nachweis dieser Verbindung im menschlichen Stoffwechsel erbrachten, hat sich der Ruf dieses Gases verändert. ^[191,192,193,194] Das Interesse an diesem kleinen Molekül und daran, welche Aufgaben es im menschlichen Körper besitzt, ist darauf hin immens gewachsen. Heute weiß man: NO ist ein sehr wichtiges biologisches Schutz-, Regulierungs- und Signalmolekül, welches eine wesentliche Rolle in vielen physiologischen Prozessen spielt.

NO steuert in unserem Körper die Muskelentspannung. Es wird, ausgehend von der Aminosäure L-Arginin, in den Endothelzellen an der Innenwand der Blutgefäße produziert und von dort freigesetzt. Dadurch löst es die Entspannung der naheliegenden Muskelzellen aus, was ein Senken des Blutdrucks zur Folge hat.^[195] Dieser Wirkmechanismus wurde erst 1987 von Moncada und Mitarbeitern entdeckt.^[192,193] Damit konnte nun die Wirkungsweise einer ganzen Familie von Herzmedikamenten erklärt werden. Verbindungen wie Amylnitril und Nitroglycerin sind schon lange dafür bekannt, den Blutdruck zu senken. So hat man beispielsweise im ersten Weltkrieg einen besonders niedrigen Blutdruck bei Arbeitern einer Sprengstofffabrik beobachtet, die mit dem Sprengstoff Nitroglycerin arbeiteten. Diese Verbindungen setzen im Körper NO frei, daraufhin wird eine Erweiterung verengter Blutgefäße bewirkt und Sauerstoff und Blut können wieder ungehindert zum Herzen gelangen. Eine schmerzhaft Anginaattacke kann folglich durch solche Medikamente abgewehrt werden.^[195] Neben dieser gefäßerweiternden Wirkung, übernimmt NO auch eine wichtige Rolle in unserem Immunsystem.^[196] Es wird von Mikrophagen als Gift zur Zerstörung von Fremdpartikeln wie Bakterien oder mutierten Zellen verwendet. In diesem Zusammenhang ist NO auch Hauptverursacher eines septischen Schocks. Sind die Mikrophagen zu aktiv, um eine schwere Infektion abzuwehren, kann es zu einer überhöhten NO-Konzentration im Körper kommen, was den Blutdruck gefährlich weit absinken lassen kann. In diesem Fall

^[190] J. E. Saavedra, L. K. Keefer, *J. Chem. Educ.* **2002**, 79(12), 1427 - 1434.

^[191] L. J. Ignarro, G. M. Buga, K. S. Wood, R. E. Byrns, G. Chaudhuri, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, 84, 9265 - 9269.

^[192] R. M. J. Palmer, A. G. Ferrige, S. Moncada, *Nature* **1987**, 327, 524 - 526.

^[193] R. M. J. Palmer, D.S. Ashton, S. Moncada, *Nature* **1988**, 333, 664 - 666.

^[194] A. W. Carpenter, M. H. Schoenfisch, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3742 - 3752.

^[195] J. Emsley, *Sonne, Sex und Schokolade*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2003**, S. 74 - 77.

^[196] M. Antosova, J. Plevkova, A. Strapkova, T. Buday, *Open Journal of Molecular and Integrative Physiology*, **2012**, 2, 98 - 106.

werden Medikamente eingesetzt, die als Inhibitor der NO-bildenden Enzyme (NO-Synthase, NOS) wirken, und den Blutdruck innerhalb weniger Minuten wieder regulieren. Stickstoffmonoxid ist im Körper außerdem ein wichtiger Botenstoff. Aufgrund seiner geringen Größe und seiner Hydrophobizität kann NO ungehindert durch Membranen gelangen und man vermutet, dass es in geradezu jedem Organsystem Eigenschaften als Signalmolekül übernimmt.^[197] Im Gehirn übernimmt es beispielsweise als Neurotransmitter wichtige Aufgaben,^[196] die unter anderen in Zusammenhang mit der Gedächtnisausbildung stehen.^[198] Dafür wird es ebenfalls durch das Enzym NOS direkt im Gehirn produziert.^[195] Für den Nachweis der Bedeutung, die NO im menschlichen Organismus besitzt, wurde 1998 der Nobelpreis für Physiologie und Medizin an die Amerikaner Robert Furchgott, Ferid Murad und Louis J. Ignarro verliehen.^[199] Die Arbeiten von Murad zeigten bereits Mitte der 1970er Jahre, dass die gefäßerweiternde Wirkung von Verbindungen wie Nitroglycerin durch die Freisetzung von NO bewirkt wird.^[200] Während die Arbeiten von der Gruppe um Furchgott den entscheidenden Nachweis dafür erbrachten, dass NO im Herz-Kreislauf-System als Botenstoff wirkt.^[201] Ignarro wiederum legte mit seinen Arbeiten den Grundstein für die Anwendung NO-freisetzender Medikamente, die auf dem Wirkstoff Sildenafil basieren,^[202] bekanntester Vertreter ist Viagra von der Firma Pfizer. Dieses Medikament wird zur Behandlung von Erektionsstörungen bei Männern eingesetzt. Auch im Penis bewirkt die Ausschüttung von NO eine Muskelerlaffung, sodass genügend Blut in das Gewebe fließen kann und dieses anschwellen lässt.^[203,204] NO besitzt außerdem eine Anti-Tumor-Aktivität und spielt eine wichtige Rolle bei der Regulation der Blutgerinnung und des Lungen-drucks.^[205,206] Darüber hinaus besitzt es entzündungshemmende und wundheilfördernde Eigenschaften.^[207] Eine Übersicht über einige Aufgaben, die NO im menschlichen Körper übernimmt ist in Abbildung 23 dargestellt.

^[197] P. Pacher, J. S. Beckmann, L. Liaudet, *Physiol. Rev.* **2007**, *87*, 315 - 424.

^[198] D. E. Koshland, *Science* **1992**, *258*, 1861 - 1865.

^[199] "The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1998", *Nobelprize.org*, Nobel Media AB 2014, letzter Zugriff: 09. Oktober **2015**, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1998/.

^[200] F. Murad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1856 - 1868.

^[201] R. F. Furchgott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1870 - 1880.

^[202] L. J. Ignarro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1882-1892.

^[203] K.-E. Andersson, G. Wagner, *Physiological Reviews* **1995**, *75*(1), 191 - 236.

^[204] M. R. Melis, A. Argiolas, *European Journal of Pharmacology* **1995**, *264*, 1-9.

^[205] K. D. Bloch, F. Ichinose, Jr., J. D. Roberts, W. M. Zapol, *Cardiovascular Res.* **2007**, *75*, 339 - 348.

^[206] A. Weigert, B. Brüne, *Nitric Oxide* **2008**, *19*, 95 - 102.

^[207] A. Lowe, W. Deng, D. W. Smith, Jr., K. J. Balkus, Jr., *Macromolecules* **2012**, *45*, 5894 - 5900.

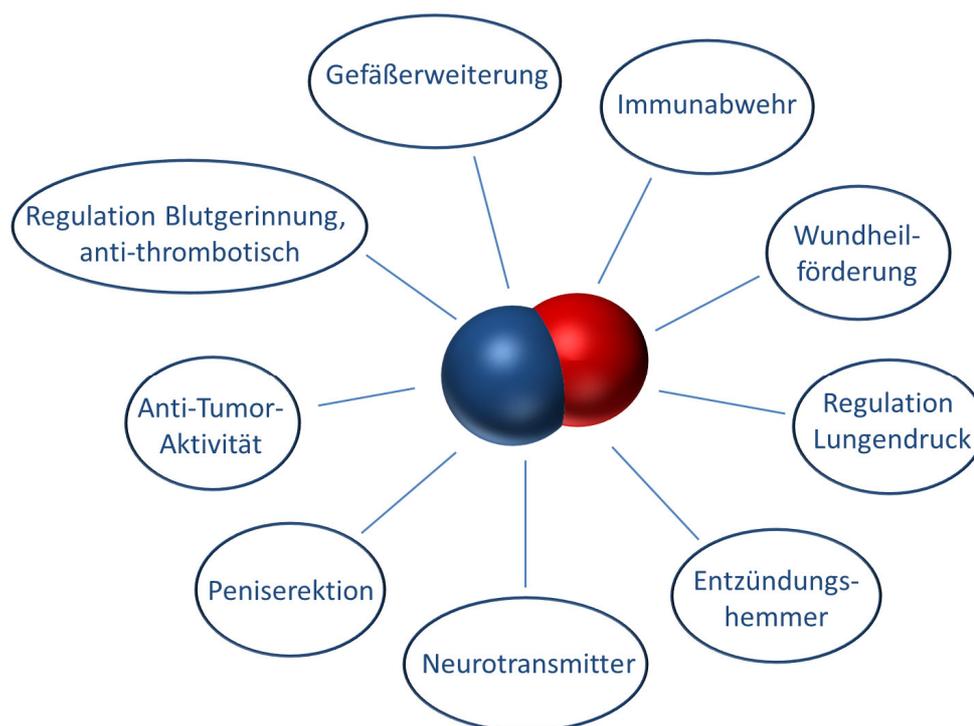


Abbildung 23: Übersicht einiger wichtiger Funktionen, die NO im menschlichen Organismus übernimmt.

Die Konzentrationen an NO, die für physiologische Prozesse benötigt werden, schätzt man je nach Einsatzgebiet auf 100 pM bis 5 nM.^[208] Im Normalfall wird die benötigte Menge im Körper über das Endothelenzym NO-Synthase genau reguliert. Kommt es durch zu hohe NO-Konzentrationen jedoch zu überschüssigem NO, hat dies gefährliche Folgen. Zum einen kann dies (wie schon erwähnt) einen zu niedrigen Blutdruck bewirken, auf der anderen Seite können Reaktionen des NOs mit Übergangsmetallen, Hämproteinen und Thiolgruppen zur Oxidation und damit Beschädigung der DNA-Proteine führen. Zu niedrige NO-Konzentrationen wirken sich ebenfalls sehr negativ auf den Organismus aus. Es kann zu ungewollter Blutgerinnung, Impotenz oder Atemnot kommen.^[190,209,210]

1.4.2 Chemische und physikalische Eigenschaften von NO

Stickstoffmonoxid ist bereits seit dem 13. Jahrhundert bekannt, wo es aus Salpetersäure gewonnen wurde. Die ersten dokumentierten Syntheserouten gehen aber auf Johann Glauber (1604 - 1679) zurück, der die Entstehung von NO durch Zugabe von Schwefelsäure zu Kaliumnitrit beschrieb. Joseph Priestley (1799 -1804) war der erste Chemiker, der NO eindeutig als chemische Verbindung charakterisierte. Er beschrieb dessen Disproportionierung zu Distickstoffmonoxid (N₂O) und Stickstoffdioxid (NO₂), wenn es in Anwesenheit von

^[208] C. N. Hall, J. Garthwaite, *Nitric Oxide* **2009**, 21, 92 - 103.

^[209] A. B. Seabra, N. Duran, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1624 - 1637.

^[210] L. K. Folkes, P. O'Neill, *Nitric Oxide* **2013**, 34, 47 - 55.

Eisenpulver erhitzt wurde. Außerdem geht auf ihn die erste Beschreibung eines Eisen-NO-Komplexes zurück. Er beschrieb die Reaktion von NO mit Eisensulfatlösung, die in der Schwarzfärbung der Lösung resultierte. Dies ist die Grundlage der bekannten Ringprobe, die als qualitativer Nachweis für Nitrationen dient. Henry Cavendish (1731 - 1810) und Sir Humphrey Davy (1778 - 1829) stellten schließlich die chemische Formel für NO auf, indem sie nachwiesen, dass dieses zu gleichen Teilen aus Stickstoff und Sauerstoff besteht.^[190]

Stickstoffmonoxid ist ein freies Radikal mit einem ungepaarten Elektron und das kleinste bekannte paramagnetische Molekül, welches thermisch stabil ist. Der Siedepunkt von NO beträgt -151.8 °C , der Schmelzpunkt -163.6 °C . Im gasförmigen Zustand ist NO farblos, während es in flüssiger und fester Form eine blaue Farbe annimmt. Das freie Radikal besitzt 11 Valenzelektronen und weist eine Bindungslänge von 1.15 Å auf, die damit zwischen einer Doppelbindung (1.18 Å) und einer Dreifachbindung (1.06 Å) liegt. In Abbildung 24 ist das Molekül-Orbital-Diagramm von NO dargestellt. Aus diesem ergibt sich im Einklang mit der Bindungslänge eine Bindungsordnung von 2.5.^[211]

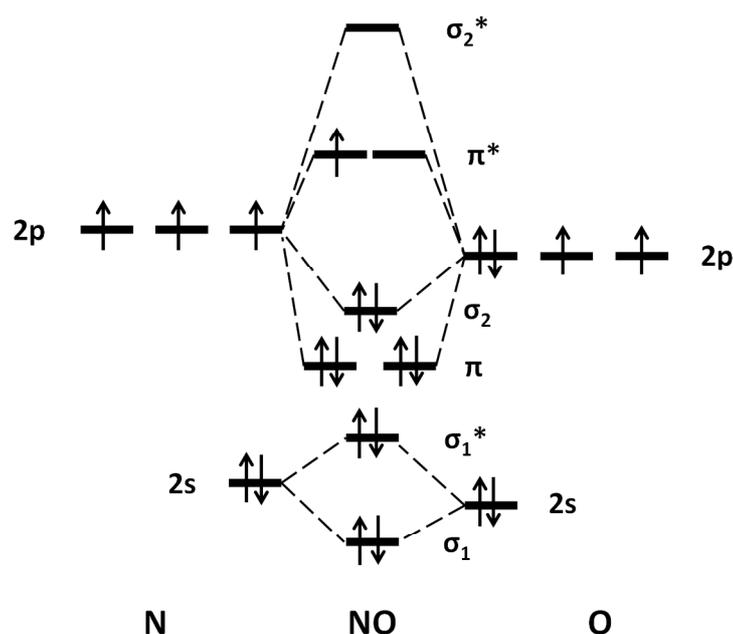


Abbildung 24: Molekül-Orbital-Schema von NO.

Das ungepaarte Elektron besetzt das π^* -Orbital und ist für die hohe Reaktivität und die vielseitige Chemie von NO verantwortlich.^[212] NO wird leicht zu dem Nitrosyl-Kation NO^+ oxidiert, aber auch eine Reduktion zum Nitrosyl-Anion NO^- ist möglich. Die Oxidation zu NO^+ bewirkt eine Verkürzung der Bindungslänge zu 1.06 Å und entspricht damit der entstandenen Dreifachbindung. Die Reduktion zu NO^- hingegen geht mit einer Bindungsver-

^[211] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403 - 418.

^[212] D. M. P. Mingos in *Nitrosyl Complexes in Inorganic Chemistry, Biochemistry and Medicine I*, 1. Aufl., (Hrsg.: D. M. P. Mingos) Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg **2014**, S. 3 - 11.

längerung auf 1.26 Å einher, da das π^* -Orbital stärker besetzt wird.^[213,214] Die Ionisierungsenergie von NO beträgt 9.26 eV und die Elektronenaffinität 0.024 eV.^[212] Das Nitrosyl-Kation konnte in einer Reihe von Salzen isoliert werden und ist ein gutes Oxidationsmittel. NO ist isoelektronisch mit dem Dioxygenyl-Kation O_2^+ , während NO^+ isoelektronisch zu N_2 , CO und CN^- ist und NO^- zu O_2 . In Lösungen ist NO redox-aktiv, wobei das Redoxpotential für die reversible Reaktion von NO zu NO^+ (siehe (Gl. 2)) stark vom Lösungsmittel und in Wasser zusätzlich vom pH-Wert abhängt.^[215,216]



Die beschriebenen Veränderungen der Bindungslängen spiegeln sich auch in den IR-Streckschwingungen der drei NO-Spezies wider. Mit abnehmender Bindungsordnung nimmt ν_{NO} von 2377 (NO^+) über 1875 (NO) hin zu 1470 cm^{-1} (NO^-) ab.^[217] Durch Elektronenspinresonanzexperimente wurde herausgefunden, dass 60 % der Spindichte auf dem Stickstoffatom von NO konzentriert sind.^[211] Aufgrund des ungepaarten Elektrons wäre zu erwarten, dass NO leicht zu ON-NO dimerisiert. Dies ist jedoch aufgrund eines großen Entropieverlusts und einer sehr schwachen NN-Bindung im N_2O_2 nicht der Fall. So ist das Dimerisierungsgleichgewicht bei Raumtemperatur mit $\Delta H^\circ_{298} = -8.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark auf der linken Seite (siehe (Gl. 3)). Im flüssigen und vor allem in festen Zustand liegt NO jedoch vollständig dimerisiert vor, woraus sich auch die blaue Farbe in diesen Aggregatzuständen erklären lässt.^[218]



Mit Sauerstoff reagiert Stickstoffmonoxid leicht zu NO_2 , dies bedeutet, dass in der Atmosphäre immer, wenn NO entsteht (überwiegend bei Verbrennungsprozessen, aber auch durch Blitze) eine Mischung aus NO und NO_2 vorliegt, welche auch als NO_x bezeichnet wird. NO_x ist als Umweltgift für die Bildung von Smog und saurem Regen verantwortlich. Mit Halogenen (X) reagiert NO zu den gewinkelten Verbindungen XNO .^[211]

Komplexverbindungen, die NO mit Übergangsmetallen eingeht, werden Nitrosylkomplexe genannt. Unter normalen Bedingungen wird NO dabei, resultierend aus der Spindichtenverteilung, über das Stickstoffatom an das Metall koordiniert. Es wird hier im Wesentlichen

^[213] M. W. Siegel, R. J. Celotta, J. L. Hall, J. Levine, R. A. Bennett, *Phys. Rev. A* **1972**, 6, 607 - 630.

^[214] D. Teillet-Billy, F. Fiquet-Fayard, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3450 - 3454.

^[215] K. Y. Lee, D. L. Kuchnya, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4962 - 4974.

^[216] D. M. Stanbury, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, 33, 69 - 138.

^[217] D. Teillet-Billy, F. Fiquet-Fayard, *J. Phys.* **1977**, 10B, L111.

^[218] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, 4. Aufl., Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2014**, S. 363 - 366.

zwischen zwei Bindungs-Modi unterschieden. NO kann entweder als Einelektronendonator oder als Dreielektronendonator fungieren. In Abbildung 25 findet sich eine schematische Darstellung der beiden Bindungs-Mechanismen.

Zur Betrachtung der Bindungsverhältnisse ist es angebracht, von einer sp -Hybridisierung für NO auszugehen. Im Fall des 3e-Donator-Liganden wird vom NO zunächst formal das ungepaarte Elektron aus dem π^* -Orbital auf das Metall übertragen, wodurch das Metallzentrum reduziert und NO zu NO^+ oxidiert wird. Stickstoffmonoxid fungiert nun als σ -Donator, ausgehend vom freien Elektronenpaar aus dem sp -Orbital. Auf diese Weise stellt NO drei Elektronen zur Verfügung. Gleichzeitig fungiert NO^+ als π -Akzeptor, indem eine Rückbindung von gefüllten d -Orbitalen des Metalls zu den leeren anti-bindenden π^* -Orbitalen des NOs erfolgt. Für NO ergibt sich in diesem Nitrosylkomplex eine Bindungsordnung von 3, und in Abhängigkeit einer korrekten Orbitalüberlappung ergibt sich eine lineare M-N-O-Bindung.

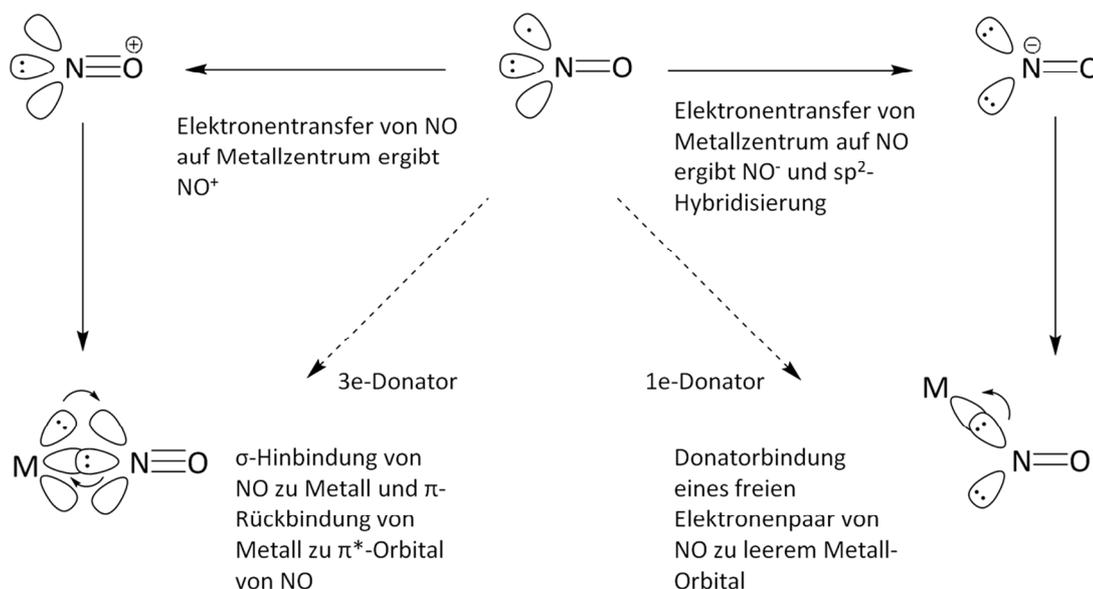


Abbildung 25: Vereinfachte Darstellung der elektronischen Struktur von NO bei der Bindung an ein Metall und resultierende Bindungssituation des entsprechenden Nitrosylkomplexes.

Im Falle des 1e-Donators wird formal ein Elektron vom Metallzentrum in das π^* -Orbital von NO übertragen. Stickstoffmonoxid wird zu NO^- reduziert, so dass es nun zwei freie Elektronenpaare besitzt. Dabei erfolgt eine sp^2 -Hybridisierung. Eins der freien Elektronenpaare koordiniert zu dem Metallzentrum, wobei nur ein Elektron von Stickstoff selbst kommt. Das andere freie Elektronenpaar ist inert und zeigt vom Metallzentrum weg. Die Bindungsordnung für NO ist in diesem Fall 2 und die M-N-O-Bindung nimmt Winkel zwischen 120 und 140° an.^[219] Die NO-Streckschwingung in Koordinationsverbindungen hängt

^[219] R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, S. 96 - 99.

sehr stark von der Natur der Co-Liganden sowie von der Elektronenkonfiguration und der Ladung des Komplexes ab. So kann sie im Vergleich zum unkoordinierten NO sowohl ab- als auch zunehmen. In der Regel variieren die Streckschwingungen für Komplexe mit linearen M-N-O Einheiten zwischen 1950 und 1450 cm^{-1} . Für Komplexe mit gewinkelten M-N-O Einheiten liegen die Banden zwischen 1720 und 1400 cm^{-1} . Da diese Bereiche stark überlappen ist eine zuverlässige Korrelation zwischen der Position der NO-Schwingungsbande und dem Bindungswinkel von M-N-O nicht möglich.^[211]

Es sind auch Isonitrosyl- und *side-on* Nitrosyl-Komplexe von NO bekannt. Dabei handelt es sich in der Regel allerdings um metastabile Verbindungen. Solche Verbindungen sind beispielsweise aus photolytischen Studien zu Linkerisomeren bekannt.^[220]

1.4.3 NO-Speicherung und –Freisetzung

In den letzten Jahrzehnten wurde viel Forschungsarbeit für die Entwicklung geeigneter NO-Speicher- und Freisetzungssysteme aufgewandt. NO kann z.B. aus organischen Nitraten, Nitriten, Nitrosylkomplexen, Nitrosaminen, *N*-Diazeniumdiolaten (NONOate) und *S*-Nitrosothiolen (RSNOs) freigesetzt werden. Bei den Freisetzungssystemen, die auf diesen Funktionalitäten beruhen, kann es sich unter anderen um aminfunktionalisierte Polymere^[221,222,223,224,225] und Silicapartikel^[223,226,227,228] handeln, in denen NO über die Bildung von NONOaten gespeichert wird. *N*-Diazeniumdiolate stellen die am stärksten untersuchte und am weitesten verbreitete Gruppe an NO-Donatorsystemen dar. Stabile NONOate lassen sich durch die Reaktion eines primären oder sekundärenamins mit NO erhalten (siehe Abbildung 26).

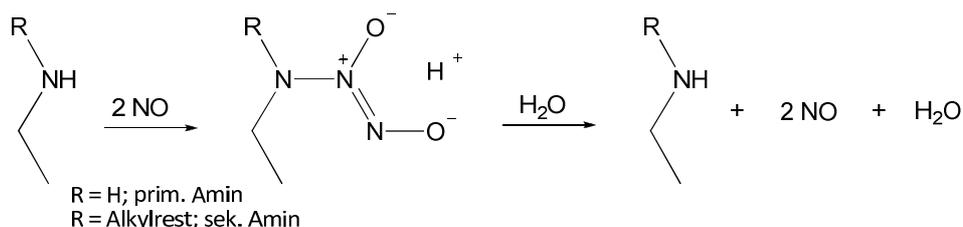


Abbildung 26: Reaktion eines primären bzw. sekundärenamins mit 2 Molen NO zum *N*-Diazeniumdiolat und die Freisetzung des NOs aus dieser Verbindung durch den Einfluss von Wasser.

^[220] B. Cormary, S. Ladeira, K. Jacob, P. G. Lacroix, T. Woike, D. Schaniel, I. Malfant, *Inorg. Chem.* **2012**, 7492 - 7501.

^[221] P. G. Parzuchowski, M. C. Frost, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12182 - 12191.

^[222] M. M. Reynolds, J. A. Hrabie, B. K. Oh, J. K. Politis, M. L. Citro, L. K. Keefer, M. E. Meyerhoff, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 987 - 994.

^[223] N. A. Stasko, M. H. Schoenfisch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8265 - 8271.

^[224] J. F. Quinn, R. M. Whittaker, T. P. Davis, *Journal of Controlled Release*, **2015**, 205, 190 - 205.

^[225] T. Liu, D. Zhang, X. Yang, C. Li, *Polymer Chemistry* **2015**, 6, 1512 - 1520.

^[226] H. Zhang, G. M. Annich, J. Miskulin, K. Stankiewicz, K. Osterholzer, S. I. Merz, R. H. Bartlett, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5015 - 5024.

^[227] J. H. Shin, S. K. Metzger, M. H. Schoenfisch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4612 - 4619.

^[228] J. H. Shin, M. H. Schoenfisch, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 239 - 249.

In der Regel wird für diese Reaktion ein erhöhter Druck benötigt. Es ist außerdem erforderlich, dass eine zweite basische Gruppe anwesend ist. Dabei kann es sich um eine nicht umgesetzte Amingruppe oder um eine der Reaktion beigefügte Komponente, wie z.B. ein Metallalkoxid handeln. Die Base wird zur Deprotonierung des reagierendenamins und damit für dessen Aktivierung bezüglich eines nukleophilen Angriffs an das NO benötigt. Außerdem gleicht das entstehende Kation ($-\text{NRH}_2^+$ bzw. Me^+) die Ladung des anionischen NONOats aus. Es ist allerdings auch möglich, dass das *N*-Diazoniumdiolat in seiner protonierten Form vorliegt. In diesem Fall ist kein Gegenion zum Ladungsausgleich notwendig. In Abbildung 27 sind die möglichen Resonanzstrukturen eines NONOats abgebildet. *N*-Diazoniumdiolate sind vor allem deshalb attraktive NO-Donatoren, weil sie unter physiologischen Bedingungen (37 °C , $\text{pH} = 7.4$) und unter Einwirken von Wasser wieder in das Amin und gasförmiges NO zerfallen.^[229]

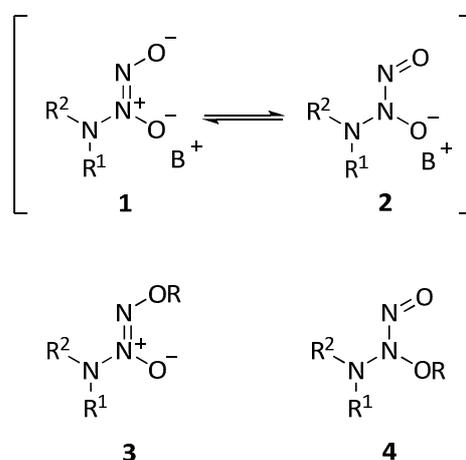


Abbildung 27: Mögliche Resonanzstrukturen, Tautomere oder Derivate der *N*-Diazoniumdiolat-Gruppe. Zur Vereinfachung ist jeweils nur die *cis*-Sauerstoff-Orientierung dargestellt. Bei Verbindung (1) und (2) handelt es sich um Resonanzstrukturen des anionischen NONOats, zum Ladungsausgleich ist hier ein Gegenion (B^+) notwendig. Dabei kann es sich beispielsweise um Metallionen oder $-\text{NRH}_2^+$ -Gruppen handeln. Bei den Verbindungen (3) und (4) liegt eine Substitution an einem der Sauerstoffatome vor. Dies führt zu einem Ladungsausgleich. Der Rest (R) ist hierbei im einfachsten Fall ein Proton.

Die Struktur der Amin-Vorläuferverbindungen hat einen direkten Einfluss auf die Kinetik der NO-Freigabe. Einige Polyamin-Verbindungen weisen lange NO-Freisetzungsdauern auf, bedingt dadurch, dass zusätzliche Amin-Gruppen das NONOat durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren. So beträgt die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) der NO-Freisetzung von Diethylentriamin (DETA/NO, siehe Abbildung 28, links) 20 h. In dieser Verbindung wird die Ladung durch die Protonierung einer zweiten Aminfunktion in der Seitenkette des Moleküls ausgeglichen und es sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H-Atomen der Amin- bzw. Ammoniumfunktionen und den Sauerstoff- oder Stickstoff-Atomen des NONOats möglich. Im Gegensatz dazu weist das NONOat der Aminosäure Prolin

^[229] D. A. Riccio, M. H. Schoenfisch, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3731 - 3741.

(PROLI/NO, siehe Abbildung 28, rechts) eine sehr schnelle Freigabe mit $t_{1/2} = 1.8$ s auf.^[230] In dieser Verbindung kann keine Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen. Der Ladungsausgleich erfolgt hier über Metallionen.

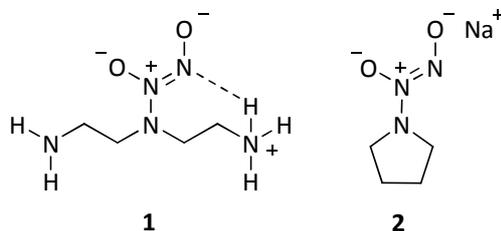


Abbildung 28: Darstellung von DETA/NO (**1**) und PROLI/NO (**2**). Der Ladungsausgleich erfolgt in (**1**) durch Protonierung einer Amingruppe an der Seitenkette. Mit einer gestrichelten Linie ist eine mögliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem H-Atom der Ammonium-Gruppe und einem N-Atom des NONOats gekennzeichnet. In (**2**) erfolgt der Ladungsausgleich durch ein Natrium-Kation als Gegenion.

Sehr erfolgreich lässt sich NO auch in Metall-ausgetauschten Zeolithen speichern. In Zeolithen erfolgt die Speicherung von NO durch Koordination an freie Metallionen. Die entstandenen Nitrosylkomplexe können durch einen Ligandenaustausch beispielsweise mit Wasser das koordinierte NO wieder freisetzen (siehe Abbildung 29).

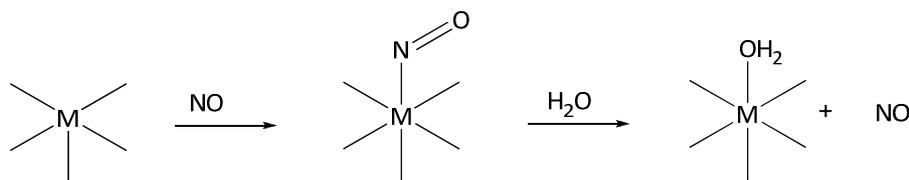


Abbildung 29: Koordination von NO an einen Metallkomplex und NO-Freisetzung durch Ligandenaustausch mit Wasser.

Die ersten Studien fanden in diesem Gebiet durch die Gruppe von Russell E. Morris an Cobalt-ausgetauschtem Zeolith-A statt.^[231] In Co-Zeolith-A lassen sich 1.2 - 1.3 mmol NO pro Gramm Zeolith speichern. Das Freisetzungsverhalten dieser Verbindung wurde bestimmt, in dem die NO-beladene Verbindung einem feuchten Stickstoffstrom ausgesetzt wurde. Unter diesen Bedingungen konnten 1.02 mmol pro Gramm Zeolith wieder freigesetzt werden. Die Freisetzungskinetik ist dabei stark abhängig von der relativen Luftfeuchte (RH, *relative humidity*). Bei 11 % RH setzt das Material über einen Zeitraum von 2500 s NO frei mit $t_{1/2} \sim 340$ s. Höhere relative Luftfeuchtigkeit führt zu kürzeren Halbwertszeiten (bei 22 % RH $t_{1/2} \sim 208$ s), während ein trockenerer Gasstrom zu längeren Freisetzungzeiten führt (bei 1.5 % RH $t_{1/2} > 3000$ s). Außerdem ließ sich in dieser Materialklasse aufgrund von unterschiedlich starken Wechselwirkungen eine Abhängigkeit der Freisetzungseigenschaften von der Metallspezies (z.B. Co, Ni, Cu, Mn, Na) sowie der Metallmenge in den Kanä-

^[230] J. A. Hrabie, L. K. Keefer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1135 - 1154.

^[231] P. S. Wheatley, A. R. Butler, M. S. Crane, S. Fox, B. Xiao, A. G. Rossi, I. L. Megson, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 502 - 509.

len des Zeolithen feststellen. Die besten Ergebnisse konnten für den Cobalt-ausgetauschten Zeolithen erzielt werden. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über das NO-Freisetzungsverhalten einiger ausgewählter Polymer-, Silica- und Zeolithverbindungen.

Tabelle 3: NO-Freisetzungseigenschaften einiger ausgewählter Verbindungen.

Verbindung	NO-Donator Modifikation	Kategorie	Freisetzungsmenge	Lit.
Oberflächenfunktionalisierte Silicapartikel	NONOat	Silica	0.6 mmol g ⁻¹	226
Sol-Gel-Silicapartikel (PSM)	NONOat	Silica	1.78 mmol g ⁻¹	227
Sol-Gel-Silicapartikel (vor Synthese modifiziert)	NONOat	Silica	11.3 mmol g ⁻¹	228
SiO ₂ /P(AmEMA-co-EGDMA)	NONOat	Silica-Polymer-core-shell	3.60 mmol g ⁻¹	225
Polymethacrylat (microbead)	NONOat	Polymer	1.05 mmol g ⁻¹	221
Generation 5 Polypropylenimin Dendrimer	NONOat	Polymer	5.6 mmol g ⁻¹	223
P(AmEMA-co-EGDMA)	NONOat	Polymer-Hohlkugeln	5.50 mmol g ⁻¹	225
Co-Zeolith-A	koordiniertes NO	Zeolith	1.3 mmol g ⁻¹	231

Die Entwicklung NO-freisetzender Materialien ist ein wachsendes Feld mit großem therapeutischem Potential. Wichtig ist vor diesem Hintergrund, Freisetzungsparmeter wie Freisetzungsdauer und -menge genau einstellen zu können, da sich diese Größen für unterschiedliche Anwendungen stark unterscheiden. Darüber hinaus stellt es eine große Herausforderung dar, den Ort der Freisetzung präzise zu kontrollieren.^[229] Eine Veranschaulichung des Zusammenspiels der beschriebenen Parameter mit ausgewählten therapeutischen Anwendungen zeigt die nachfolgende Abbildung. So ist für die Anwendung von NO zur Wundheilung beispielsweise eine relativ hohe Dosis an NO notwendig, während die Freisetzungsdauer hier kurz gehalten werden kann. Umgekehrt ist es für antithrombotische oder gefäßerweiternde Anwendungen. Hier reichen sehr kleine Mengen NO, aber es ist eine möglichst lange Freisetzungsdauer gewünscht.

MOFs sind vor diesem Hintergrund sehr attraktive Kandidaten als NO-Donator-Systeme. Wie in den vorangegangenen Kapiteln deutlich wurde, lässt sich durch den Ansatz der retikulären Chemie sowie durch postsynthetische Modifikationen eine ganze Fülle an unterschiedlichen Eigenschaften in ein Netzwerk integrieren. Es sollte folglich möglich sein, mit dieser Materialklasse Speichersysteme zu entwickeln, die die entsprechenden Parameter für die gewünschte therapeutische Anwendung erfüllen. Das folgende Kapitel stellt den aktuellen Forschungsstand zur NO-Speicherung und -Freisetzung im Zusammenhang mit metall-organischen Gerüstverbindungen dar.

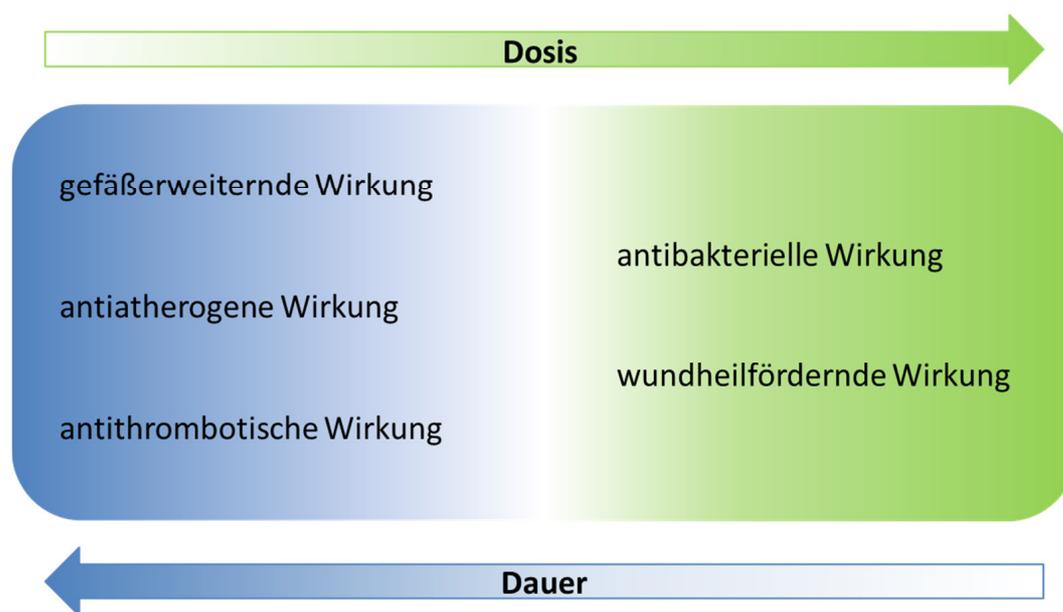


Abbildung 30: Veranschaulichung über den Zusammenhang zwischen NO-Freisetzungsdauer und -menge, die für unterschiedliche therapeutische Anwendungen benötigt werden.^[232]

1.4.3.1 NO-Speicherung in MOFs

Die Speicherung von Stickstoffmonoxid in MOFs wird in erster Linie durch die Koordination von NO an offene Metallzentren und/oder durch NONOat-Bildung an in die Struktur eingebaute Aminfunktionen realisiert.

Die Gruppe von Russell E. Morris war die erste, die über die Speicherung von NO in einem MOF berichtete.^[233] Sie untersuchte die NO-Speicherkapazitäten und das entsprechende Freisetzungsverhalten von **HKUST-1**, und ging dabei davon aus, dass NO koordinativ an die Kupferzentren gebunden wird. Das MOF adsorbiert bei 1 bar und -104 °C ca. 9 mmol NO pro Gramm MOF, bei 1 bar und 25 °C sind es ca. 3 mmol g⁻¹. In beiden Fällen bleiben nach der Desorption 2.21 mmol g⁻¹ in dem MOF gespeichert. Allerdings setzt das NO-beladene MOF in einem feuchten Stickstoffstrom (11 % RH) von dem gespeicherten NO nur etwa 2 µmol g⁻¹ wieder frei. **CPO-27-M** (M: Co, Ni) zeigt im Vergleich zu **HKUST-1** vergleichbare Speicher- aber deutlich verbesserte Freisetzungseigenschaften. Bei 25 °C und 1 bar können in diesen Verbindungen ca. 7 mmol NO pro Gramm MOF gespeichert werden, und unter feuchten Bedingungen (11 % RH) wird annähernd der gesamte Betrag wieder freigesetzt.^[234,235] Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass sich die Wechselwirkungen zwischen NO und verschiedenen Metallzentren stark unterscheiden. Während ein

^[232] Diese Abbildung beruht auf einer persönlichen Mitteilung von D. Cattaneo, University of St. Andrews, **2014**.

^[233] B. Xiao, P. S. Wheatley, X. Zhao, A. J. Fletcher, S. Fox, A. G. Rossi, I. L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K. M. Thomas, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203 - 1209.

^[234] A. C. McKinlay, B. Xiao, D. S. Wragg, P. S. Wheatley, I. L. Megson, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10440 - 10444.

^[235] F. Bonino, S. Chavan, J. G. Vitillo, E. Groppo, G. Agostini, C. Lamberti, P. D. C. Dietzel, C. Prestipino, S. Bordiga, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4957 - 4968.

Ligandenaustausch mit Wasser für **CPO-27-Co/Ni** bei 11 % RH vollständig abläuft und die NO-Koordination somit komplett reversibel ist, verläuft die NO-Freisetzung aus **HKUST-1** unter diesen Bedingungen nicht vollständig.

Neuere Studien haben sich damit beschäftigt, in **HKUST-1** und **CPO-27-M** parallel zu NO auch medizinische Wirkstoffe wie Antibiotika oder Antikrebs-Substanzen einzulagern.^[236,237] Die Verabreichung mehrerer Wirkstoffe zur Behandlung einer Krankheit stellt einen wachsenden Bereich in der Medizin dar; es wird auch von Kombinationstherapie gesprochen. Solche Anwendungen sind dann vorteilhaft, wenn mehrere Therapeutika zusammen arbeiten oder wenn Phänomene wie Wirkstoffresistenz überwunden werden müssen.^[237]

Die Bedeutung koordinativ ungesättigter Metallzentren zur NO-Speicherung konnte an einer Studie mit fünf MOFs gezeigt werden, von denen zwei Verbindungen keine OMS aufweisen. Die bereits beschriebenen MOFs **CPO-27-Ni**, **CPO-27-Co** und **HKUST-1** wurden mit **Al-MIL-53** und **Cr-MIL-53** verglichen.^[238] In Abbildung 31 sind die Sorptionsisothermen der fünf Materialien und deren NO-Freisetzungsverlauf dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die MILs nur sehr geringe Mengen an NO aufnehmen ($< 1 \text{ mmol g}^{-1}$). Die MOFs mit offenen Metallzentren weisen außerdem starke Hysteresen auf, was die starke Wechselwirkung der Metallzentren mit dem NO zum Ausdruck bringt. Die Adsorptionenthalpien können hier bis zu 90 kJ mol^{-1} betragen.^[26] Folglich sind auch die in einem feuchten Stickstoffstrom freigesetzten Mengen NO, mit Ausnahme von **HKUST-1**, für die auf OMS basierenden MOFs deutlich größer und die Freisetzungsdauer ist deutlich länger.

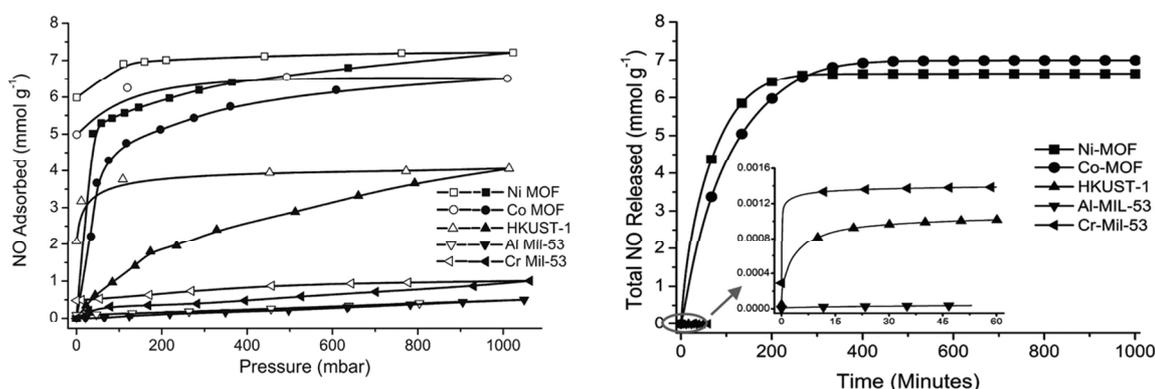


Abbildung 31: NO-Sorptionsisothermen bei 1 bar und Raumtemperatur für **CPO-27-Ni** (Ni-MOF), **CPO-27-Co** (Co-MOF), **HKUST-1**, **Al-MIL-53** und **Cr-MIL-53** (links) und NO-Freisetzungsverhalten derselben MOFs (rechts). Mit Erlaubnis reproduziert von [38]. Copyright 2011 American Chemical Society.

^[236] S. Rojas, P. S. Wheatley, E. Quartapelle-Procopio, B. Gil, B. Marszalek, R. E. Morris, E. Barea, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9364 - 9367.

^[237] A. C. McKinlay, P. K. Allan, C. L. Renouf, M. J. Duncan, P. S. Wheatley, S. J. Warrender, D. Dawson, S. E. Ashbrook, B. Gil, B. Marszalek, T. Düren, J. J. Williams, C. Charrier, D. K. Mercer, S. J. Teat, R. E. Morris, *APL Materials* **2014**, *2*, 124108-1 - 124108-8

^[238] N. Hinks, A. McKinlay, B. Xiao, P. Wheatley, R. E. Morris, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 330 - 334.

Ein großer Nachteil vieler MOFs im Hinblick auf medizinische Anwendungen ist die Toxizität vieler, häufig für MOFs verwendeter Metallionen (z.B. Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺). Dieses Problems hat sich die Gruppe von Christian Serre angenommen. **BioMIL-3**^[239] basiert auf 3,3',5,5'-Azobenzoltetracarboxylat (eine laut der Autoren biokompatible Verbindungsklasse mit antimikrobieller Wirkung) als Linker und Calcium als Metallquelle. Nach thermischer Aktivierung bei 150 °C für 18 h im Vakuum wurde das MOF bei RT für 30 min mit NO (2 bar) beladen. Sorptionsuntersuchungen zeigen, dass diese Verbindung bei RT insgesamt 0.8 mmol NO pro Gramm speichert. Die Freisetzungsexperimente erfolgen analog zu den bisher beschriebenen bei RT und 11 % RH. **BioMIL-3** setzt über einen Zeitraum von 10 Stunden ca. 5 µmol NO pro Gramm MOF frei. Wie bei **HKUST-1** wird nur eine vergleichsweise sehr geringe Menge NO wieder freigesetzt. Grund dafür sind vermutlich auch hier starke Wechselwirkungen zwischen Metall und NO, sodass die gewählten Bedingungen nicht ausreichen, um das gespeicherte NO reversibel wieder frei zu geben.

Ein weiterer Ansatz, um biokompatible MOFs als NO-Donator-Materialien zu erhalten, besteht darin, Eisen als Metallquelle in den MOFs zu verwenden. Die Gruppen von Morris und Serre haben das NO-Speicher- und -Freisetzungsverhalten von einer Reihe an eisenbasierten **MIL-88-MOFs**^[240] sowie an den MOFs **MIL-100**(Fe oder Cr) und **MIL-127**(Fe)^[241] getestet. In allen Verbindungen erfolgt die NO-Speicherung durch Koordination an ungesättigte Metallzentren und die MOFs geben unter 11 % RH in einem Zeitraum von 7 bis 50 Stunden zwischen 120 und 650 µmol NO pro Gramm MOF frei.

Andere Gruppen haben sich auf die Speicherung über die Bildung von NONOat-Gruppen konzentriert. Rosseinsky und Mitarbeiter haben, wie bereits im Kapitel zur postsynthetischen Modifizierung besprochen, sekundäre Amingruppen in die Struktur von **HKUST-1** integriert und damit die Bildung von NONOat-Gruppen durch die Reaktion mit NO ermöglicht.^[92] Die Charakterisierung der NONOate erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Wie bereits beschrieben, ist für die erfolgreiche Bildung der NONOate ein Protonenakzeptor notwendig. In **HKUST-1-(4-map)** sollte das gleiche Amin einmal als Reaktant zur NONOat-Bildung und einmal als Protonenakzeptor dienen. Es hat sich gezeigt, dass vor diesem Hintergrund eine niedrige Beladung des MOFs mit 4-map zu keiner Umsetzung mit NO führte, vermutlich dadurch bedingt, dass die Aminfunktion zu weit voneinander entfernt waren. Eine Beladung von 1.8 Äquivalenten 4-map pro Formeleinheit **HKUST-1** ist jedoch ausreichend um die gewünschte NONOat-Bildung zu erzielen. Abbildung 32 zeigt den zu Grunde liegenden Mechanismus der Ausbildung von **HKUST-1-(4-map)_{1.8}+NO**.

^[239] S. R. Miller, E. Alvarez, L. Fradcourt, T. Devic, S. Wuttke, P. S. Wheatley, N. Steunou, C. Bonhomme, C. Gervais, D. Laurencin, R. E. Morris, A. Vimont, M. Daturi, P. Horcajada, C. Serre, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7773 - 7775.

^[240] A. C. McKinlay, J. F. Eubank, S. Wuttke, B. Xiao, P. S. Wheatley, P. Bazin, J.-C. Lavalley, M. Daturi, A. Vimont, G. De Weireld, P. Horcajada, C. Serre, R. E. Morris, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1592 - 1599.

^[241] J. F. Eubank, P. S. Wheatley, G. Lebars, A. C. McKinlay, H. Leclerc, P. Horcajada, M. Daturi, A. Vimont, R. E. Morris, C. Serre, *APL Materials* **2014**, 2, 124112.

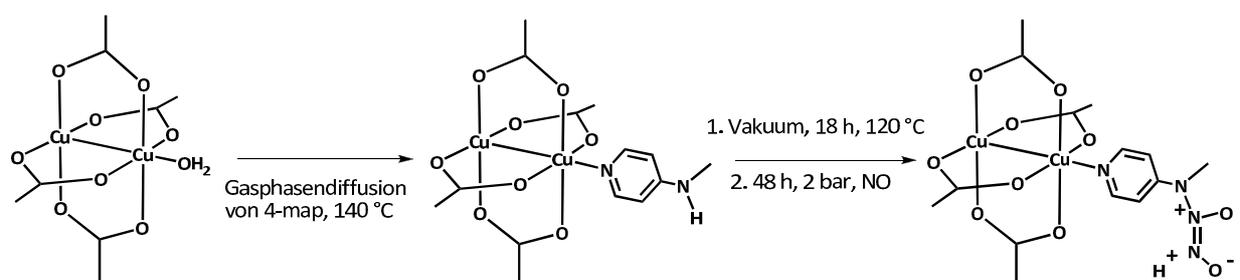


Abbildung 32: Postsynthetische Modifikation von **HKUST-1** mit 4-map und anschließende Umsetzung mit NO, welche zur NONOat-Bildung führt. Abbildung basiert auf Literaturstelle [92].

Nguyen *et al.*^[242] demonstrierten die Speicherung von NO in **IRMOF-3** und **UMCM-1-NH₂**, beides MOFs ohne offene Metallzentren, aber mit primären Aminofunktionen an den Linkereinheiten. Diese MOFs wurden in CHCl₃ bei Raumtemperatur und 8 bar für 24 h mit NO beladen. Die Bildung von NONOate-Gruppen konnte mit Hilfe von IR-Spektroskopie bestätigt werden. In einer Phosphatpufferlösung setzten **IRMOF-3-NONO** und **UMCM-1-NONO** 0.51 und 0.10 mmol NO pro Gramm MOF frei. Im Vergleich dazu haben identische Experimente mit den analogen unfunktionalisierten MOFs **IRMOF-1** und **UMCM-1** keine nennenswerte Freisetzung von NO gezeigt. Untersuchungen der NO-Freisetzung aus **IRMOF-3-NONO** und **UMCM-1-NONO** nach Lagerung der beladenen MOFs für 10 Tage zeigten eine um 20 % niedrigere Freisetzungsrates als bei den frisch beladenen MOFs. Die Autoren machen die Annahme, dass die *N*-Diazoniumdiolatgruppen in diesen MOFs in protonierter Form vorliegen (siehe Abbildung 27, Verbindung (3) und (4) mit R = H). Eine Instabilität der Gerüstverbindungen und der Rückgang der NO-Freisetzungsrates werden damit erklärt, dass die protonierte Form der NONOat-Funktion hygroskopischer und damit weniger stabil ist.

Lowe *et al.*^[243] verwendeten **Cu-TDPAT** (H₆TDPAT: 2,4,6-tris(3,5-dicarboxyl-phenyl-amino)-1,3,5-triazine) als NO-Speicher- und -Freisetzungssystem. Dabei handelt es sich um ein MOF, welches sowohl offene Metallzentren als auch sekundäre Aminfunktionen an den organischen Linkern aufweist. Die Verbindung wurde bei Raumtemperatur und 4 bar für 60 min mit NO beladen. Im Anschluss wurde das Freisetzungsverhalten bei 37 °C/0 % RH sowie bei RT/85 % RH getestet. Die besten Ergebnisse konnten unter den letztgenannten Bedingungen erzielt werden, **Cu-TDPAT** setzt hier 175 µmol NO pro Gramm MOF frei.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Materialien lassen sich im Hinblick auf ihr NO-Freisetzungsverhalten qualitativ nicht alle miteinander vergleichen, da sich sowohl die Bedingungen der Beladung als auch der Freisetzung stark voneinander unterscheiden. Für einen umfassenden Überblick sind in Tabelle 4 jedoch trotzdem alle Werte und die Bedingungen der NO-Beladung und -Freisetzung zusammengefasst.

^[242] J. G. Nguyen, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 2335 - 2338.

^[243] A. Lowe, P. Chittajallu, Q. Gong, J. Li, K. J. Balkus Jr., *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *181*, 17 - 22.

Tabelle 4: Übersicht der NO-Freisetzungseigenschaften aller aufgeführten MOFs.

MOF	Beladungsbedingungen	Freisetzungsbedingungen	Freisetzungsmenge	Freisetzungsdauer	Lit.
HKUST-1	RT, 1 bar, 1h	RT, 11 % RH	0.002 mmol g ⁻¹	1 Stunde	233
CPO-27-Ni	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	~ 7 mmol g ⁻¹	14 Stunden	237
CPO-27-Co	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	~ 7 mmol g ⁻¹	14 Stunden	237
BioMIL-3	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	~ 0.005 mmol g ⁻¹	10 Stunden	239
MIL-88-A	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	0.12 mmol g ⁻¹	~15	240
MIL-88-B-NO₂	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	0.14 mmol g ⁻¹	~24	240
MIL-88-B-2OH	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	0.12 mmol g ⁻¹	~16	240
MIL-100(Cr)	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	0.65 mmol g ⁻¹	~40	241
MIL-100(Fe^{III})	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	0.35 mmol g ⁻¹	~7	241
MIL-100(Fe^{II}/Fe^{III})	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	0.55 mmol g ⁻¹	~20	241
MIL-127(Fe^{III})	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	0.20 mmol g ⁻¹	~25	241
MIL-127(Fe^{II}/Fe^{III})	RT, 2 bar, 30 min	RT, 11 % RH	0.50 mmol g ⁻¹	~50	241
IRMOF-3-NONO	RT, ~ 8 bar, 24 h	Phosphatpuffer	0.51 mmol g ⁻¹	n.a.	242
UMCM-1-NONO	RT, ~ 8 bar, 24 h	Phosphatpuffer	0.10 mmol g ⁻¹	n.a.	242
Cu-TDPAT	RT, 4 bar, 1 h	37 °C/0 % RH	0.053 mmol g ⁻¹	7 Tage	243
Cu-TDPAT	RT, 4 bar, 1 h	RT/85 % RH	0.175 mmol g ⁻¹	7 Tage	243

2 MOTIVATION

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, besitzen metall-organische Gerüstverbindungen ein großes Potential, um als NO-Donatorsysteme zu fungieren. Dabei weisen vor allem MOFs mit offenen Metallzentren gute NO-Speicher- und -Freisetzungseigenschaften auf. Darüber hinaus wurde die Speicherung von NO durch die Reaktion mit in den MOFs substituierten Aminfunktionen zu NONOaten berichtet. Zu Beginn dieser Arbeit war noch kein Beispiel bekannt, bei dem beide Speichermechanismen innerhalb eines MOFs vereint wurden.

Das Ziel dieser Dissertation bestand darin, neue mikroporöse metall-organische Gerüstverbindungen als NO-Donator-Materialien zu synthetisieren, die sowohl über Amine als auch koordinativ ungesättigte Metallzentren in ihrer Struktur verfügen. Es ist anzunehmen, dass sich die Adsorptionsmechanismen und die damit verbundenen Energien bezüglich der Anbindung von NO an diese beiden Funktionen prinzipiell unterscheiden (Ausbildung von Metall-Nitrosyl-Komplexen einerseits und Chemisorption an die Aminfunktionen durch Bildung von Diazeniumdiolaten andererseits). Damit sollte auch die Desorption bzw. NO-Freisetzung dieser unterschiedlichen gebundenen NO-Spezies verschiedenen Zeitgesetzen folgen, wenngleich berücksichtigt werden muss, dass die NO-Desorption auf einem anderen Weg ausgelöst wird als die Adsorption (siehe Einleitung S. 46 ff.). Über die Variation der Dichte an Metallzentren, der Anzahl der Aminfunktionen im Linker und der resultierenden MOF-Topologie sollte es daher prinzipiell möglich sein, nicht nur die Gesamtmenge an speicherbarem NO zu variieren, sondern bedingt durch die Tatsache, dass die beiden Desorptionsprozesse unterschiedlich schnell bzw. langsam erfolgen, kontrolliert auf den zeitlichen Gesamtverlauf der NO-Freigabe, der die Überlagerung beider Prozesse darstellt, einzuwirken. Das Ziel besteht also darin, Materialien zu entwickeln, die für einen gegebenen therapeutischen Zweck zu jedem Zeitpunkt der Therapie über die gesamte Therapiedauer hinweg stets eine ideale Menge an NO bereitstellen können. Abbildung 33 fasst das beschriebene Konzept zusammen.

Auf der Grundlage des isoretikulären Konzepts sollte von den literaturbekannten Strukturen der MOFs **HKUST-1**^[43] und **PCN-12**^[141] ausgegangen werden, die beide koordinativ ungesättigte Metallzentren besitzen. **PCN-12** ist nach **Cu(Me-4py-trz-ia)** der Spitzenreiter in Bezug auf Wasserstoffspeicherung bei 1 bar und -196 °C. **HKUST-1** zählt zu den Prototypen unter den MOFs und ist seit seiner Publikation im Jahr 1999 durch Chui *et al.* Gegenstand vielzähliger Untersuchungen im Hinblick auf eine ganze Fülle von Eigenschaften. Da die Reaktion von NO mit Aminen zu NONOaten grundsätzlich mit primären und sekundären Aminen erfolgen kann, sekundäre Amine in dieser Reaktion allerdings die deutlich bessere Reaktivität besitzen, war es das Ziel, sowohl primäre als auch sekundäre Aminfunktionen in die MOF-Strukturen zu integrieren. Um dies zu verwirklichen sollten in einem ersten

Schritt mit einer primären oder sekundären Amingruppe funktionalisierte Derivate der **HKUST-1** und **PCN-12** zugrunde liegenden organischen Linker H₃btc und mdip dargestellt werden. Die sekundären Amine sollten dabei unterschiedliche Alkylreste am Amin aufweisen. Da der Syntheseweg der Amin-btc-Linker als Zwischenprodukt die fluoridierte Tricarbonsäure des Linkers aufweist, sollte neben allen neuen aminhaltigen Linkern auch H₃Fbtc mit Kupfer(II)-nitrat zu neuen Gerüststrukturen umgesetzt werden.

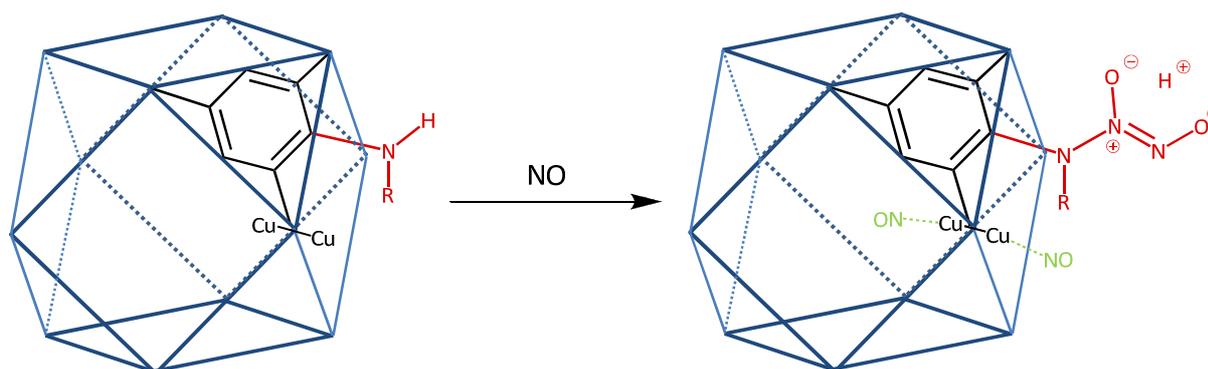


Abbildung 33: Vereinfachte schematische Darstellung der beiden NO-Speichermechanismen - koordiniert an Kupferzentren (grün) und als NONOat (rot) - innerhalb eines Kuboktaeders, wie es den Strukturen von **HKUST-1** und **PCN-12** zugrunde liegt.

Die neu synthetisierten MOFs sollten zunächst im Hinblick auf ihre Struktur, Porosität und thermischen Eigenschaften charakterisiert werden. **HKUST-1** ist eins der bekanntesten und am besten untersuchten MOFs. Doch trotz des großen Forschungsinteresses an dieser Verbindung gibt es vergleichsweise wenige Untersuchungen zur Funktionalisierung dieses Netzwerks. Vor diesem Hintergrund sollte das Gasspeicherverhalten des NH₂- und F-funktionalisierten **HKUST-1** im Vergleich zum unfunktionalisierten MOF für die Gase Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid untersucht werden, um Aussagen darüber treffen zu können, welchen Einfluss diese Funktionalitäten auf die Gasspeichereigenschaften des MOFs haben.

Den Schwerpunkt der Arbeit sollte jedoch die Untersuchung der NO-Freisetzeigenschaften der neuen Gerüstverbindungen bilden. Es galt, die optimalen NO-Beladungsbedingungen zu finden, unter denen sowohl eine Koordination des NOs an die Kupferzentren, als auch die Bildung von NONOat-Gruppen erfolgt. Dazu sollte die Charakterisierung der beladenen MOFs mittels IR-Spektroskopie die notwendige Erkenntnis bringen. Neben der Ermittlung der NO-Freisetzungskapazität der einzelnen MOFs anhand der Chemilumineszenz-Analyse sollte ein Vergleich der MOFs untereinander erfolgen. Es sollten Aussagen über den Einfluss der Anwesenheit und Art der Aminfunktion auf die NO-Freisetzungsmenge, -Freisetzungsdauer und -Freisetzungskinetik getroffen werden. Dazu

sollten alle Untersuchungen zum Vergleich auch an den unfunktionalisierten MOFs **HKUST-1** und **UHM-2**^[244] (UHM: *University of Hamburg Material*) durchgeführt werden. **UHM-2** ist eine bereits literaturbekannte Modifikation von **PCN-12**; diesem MOF liegt der Linker 5,5'-(Propan-2,2-diyl)diisophthalsäure zugrunde, der im Unterschied zu mdip zwei Methylgruppen an der zentralen Methyleinheit trägt. Darüber hinaus sollten Aussagen darüber getroffen werden, welchen Einfluss die unterschiedlichen Alkylreste an den sekundären Amine auf die NO-Freisetzungseigenschaften der MOFs haben.

^[244] S. E. Wenzel, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10294 - 10302.

3 METHODENTEIL

3.1 Aktivierungsstrategien

Nach der Synthese sind die Poren von MOFs mit Lösungsmittelmolekülen belegt. Das Lösungsmittel befindet sich dabei im Poreninneren, kann aber auch an offene Metallzentren koordiniert sein oder aufgrund von Wechselwirkungen an den Porenwänden adsorbiert sein. Um ein Material mit permanenter Porosität zu erhalten, ist es erforderlich, die Netzwerkverbindungen zu aktivieren. Darunter versteht man das möglichst vollständige Entfernen der Lösungsmittelmoleküle aus einem MOF unter gleichzeitigem Erhalt der porösen Struktur. Es gibt unterschiedliche Strategien, über die eine solche Aktivierung verwirklicht werden kann. In Abbildung 34 sind einige für diese Arbeit relevante Aktivierungsmethoden bzw. die dazugehörigen Teilschritte in einem Diagramm zusammengefasst.

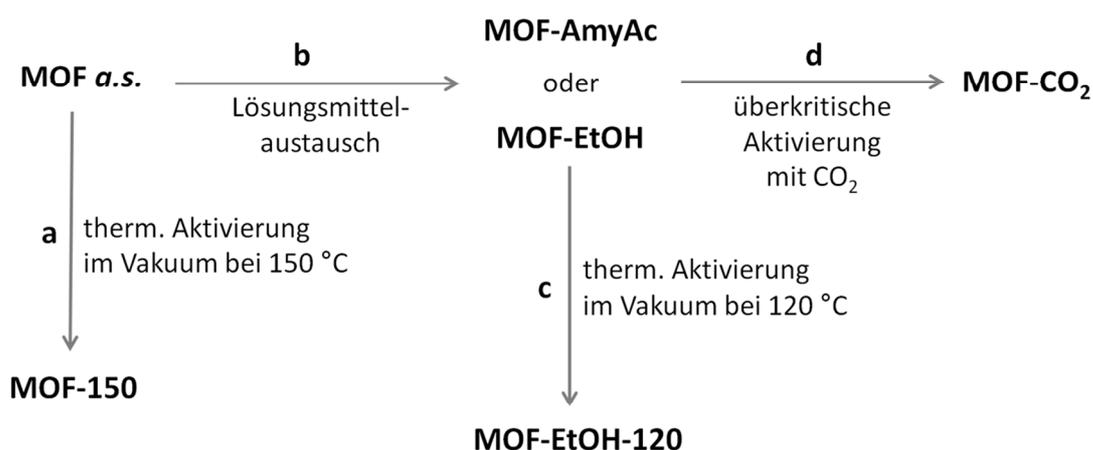


Abbildung 34: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Aktivierungsmethoden, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Für die unterschiedlichen Zustände der Materialien wurden Abkürzungen gewählt, die auch im Ergebnisteil dieser Arbeit Einsatz finden. MOF *a.s.* bezeichnet das MOF in seinem Ausgangszustand nach der Synthese. a: Weg der direkten thermischen Aktivierung, b: Lösungsmittelaustausch, c: thermische Behandlung an Lösungsmittel-ausgetauschtem MOF bei niedrigerer Temperatur, d: überkritische Aktivierung mit CO₂ nach Lösungsmittelaustausch.

Die einfachste Art, das Lösungsmittel aus der MOF-Struktur zu entfernen, stellt die thermische Aktivierung dar (siehe Abbildung 34a). Durch die Behandlung des MOFs unter erhöhter Temperatur verdampft das Lösungsmittel aus den Poren. Häufig findet diese Behandlung im Vakuum statt, um die Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels herabzusetzen. Da bei vielen MOF-Synthesen relativ hochsiedende Lösungsmittel wie z.B. DMA, DMF oder DMSO zum Einsatz kommen, ist es allerdings nicht immer möglich, das Lösungsmittel thermisch zu entfernen, ohne dass bereits die Zersetzung der Netzwerkstruktur einsetzt.

Besonders bei MOFs, die OMS aufweisen, ist das häufig zu beobachten, da zur Entfernung der koordinierten Lösungsmittelmoleküle eine noch höhere Energie erforderlich ist. Vor diesem Hintergrund eignet sich die direkte thermische Entfernung des Lösungsmittels nur für MOFs mit ausreichend hoher thermischer Stabilität. Eine gängige Methode, um niedrigere Aktivierungstemperaturen zu ermöglichen, ist z.B., das hochsiedende Syntheselösungsmittel gegen ein niedriger siedendes Lösungsmittel auszutauschen (siehe Abbildung 34b). Je nach Stabilität des MOFs kann ein solcher Lösungsmittelaustausch beispielsweise durch Soxhlet-Extraktion oder durch Suspendieren des MOFs im Lösungsmittel und wiederholten Austausch von diesem bei Raumtemperatur erfolgen. Neben einer niedrigeren Verdampfungstemperatur besitzen niedriger siedende Lösungsmittel schwächere intermolekulare Wechselwirkungen, was geringere Oberflächenspannungen und Kapillarkräfte zur Folge hat.^[245] Da für das Verdampfen des Lösungsmittels aus der MOF-Struktur ein Phasenübergang von flüssig zu gasförmig erfolgen muss, sind solche Kräfte nicht zu vernachlässigen und insbesondere bei hochporösen MOFs mit großem freien Porenvolumen kann es vorkommen, dass diese Kräfte eine Aktivierung des Netzwerks unter Erhalt der Porosität verhindern. In alternativen Aktivierungsstrategien wird daher der direkte Übergang von der flüssigen zur Gasphase verhindert. Eine Möglichkeit dazu bietet die überkritische Trocknung.^[246] Für die überkritische Aktivierung von porösen Materialien hat sich Kohlenstoffdioxid durch seine verhältnismäßig niedrigen kritischen Parameter ($T_c = 30.95\text{ °C}$ und $p_c = 73.8\text{ bar}$) als sehr geeignet herausgestellt. Abbildung 35 zeigt das vereinfacht dargestellte Phasendiagramm von CO_2 .

Um MOFs mit CO_2 überkritisch zu aktivieren (siehe Abbildung 34d), ist es in der Regel zunächst erforderlich, das Syntheselösungsmittel gegen ein geeignetes, mit flüssigem CO_2 mischbares Lösungsmittel auszutauschen. Als sehr gut geeignet haben sich dafür z.B. Ethanol und Amylacetat herausgestellt. Es erfolgt dann der Austausch des Lösungsmittels gegen flüssiges CO_2 , dies erfolgt mithilfe eines Steigrohrs direkt aus einer Druckflasche (57 bar), im Autoklav wird eine Temperatur von 10 °C eingestellt um zu gewährleisten, dass das CO_2 im flüssigen Zustand bleibt. In einem nächsten Schritt wird Kohlenstoffdioxid dann durch Erhöhen der Temperatur und des Drucks in seinen überkritischen Zustand gebracht. Indem der Druck dann wieder erniedrigt wird, geht CO_2 in den gasförmigen Zustand über. Entscheidend für die überkritische Aktivierung ist, dass beim Phasenübergang von flüssig zu überkritisch wie auch von überkritisch zu gasförmig keine Kapillarkräfte wirken. Folglich wird das Lösungsmittel sehr schonend aus der Struktur entfernt. Mit dieser Aktivierungsmethode konnten bereits MOFs mit bemerkenswert großen Oberflächen erhalten werden. Dazu zählt **DUT-32**, der mit einer N_2 -BET-Oberfläche von $6411\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ als aktueller Rekordhalter gilt.^[31]

^[245] J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 9258 - 9264.

^[246] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Amer. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 458 - 460.

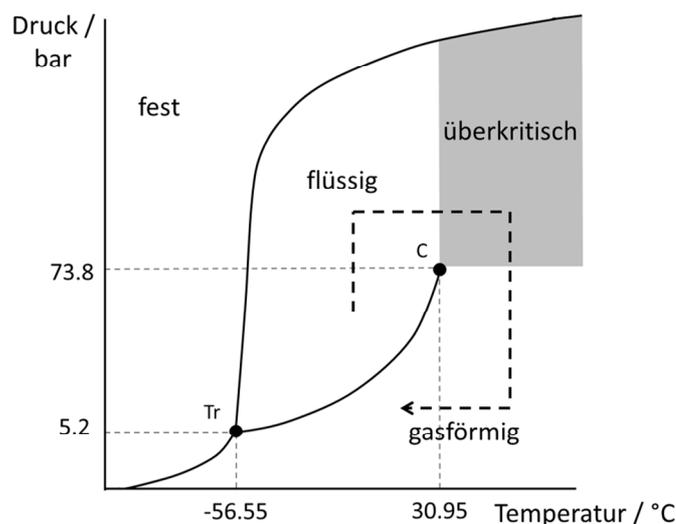


Abbildung 35: Vereinfachte Darstellung des Phasendiagramms von CO_2 zur Veranschaulichung der überkritischen Aktivierung. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Übergang bei der überkritischen Trocknung.

3.2 Physisorptionsmethoden

Physisorptionsmessungen sind eine wichtige Charakterisierungsmethode für poröse Feststoffe. Über die gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen lassen sich entscheidende Größen wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porengrößenverteilung bestimmen. Ganz allgemein beschreibt die Adsorption die Anreicherung eines Fluids (Adsorptiv) an einer festen Oberfläche, beispielsweise die eines MOFs (Adsorbens). Im adsorbierten Zustand wird die fluide Phase Adsorbat genannt. In Abhängigkeit der Wechselwirkungen kann die Bindung des Adsorptivs an die Oberfläche chemischer oder physikalischer Natur sein. Man spricht entsprechend von Chemisorption oder Physisorption (siehe auch Kapitel 1.2). Die Wechselwirkungen, die der Physisorption zugrunde liegen, beruhen typischerweise auf Van-der-Waals- oder London-Dispersions-Kräften. Daraus ergeben sich Adsorptionseenthalpien im Bereich von -4 bis deutlich unter -100 kJ mol^{-1} . Bei der Chemisorption findet eine chemische Bindung des Adsorptivs an der Oberfläche statt, was mit deutlich höheren Adsorptionseenthalpien im Bereich von -200 kJ mol^{-1} einhergeht.^[247]

In Form einer Isotherme lässt sich das adsorbierte Volumen in Abhängigkeit vom Relativdruck p/p_0 bei konstanter Temperatur darstellen. Wobei p der Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs und p_0 der Sättigungsdampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs ist. Das Sorptionsverhalten eines Adsorptivs hängt stark von dem Verhältnis zwischen Fluid-Fluid- und Fluid-Adsorbens-Wechselwirkungen ab und drückt sich in der Form der Sorptionsisother-

^[247] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1059 - 1073.

men aus. Durch die IUPAC werden Sorptionsisothermen in sechs Typen unterteilt, die in Abbildung 36 dargestellt sind.^[27] Es sei an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen, dass bald eine neue IUPAC-Nomenklatur zur Physisorption von Gasen erscheinen wird.

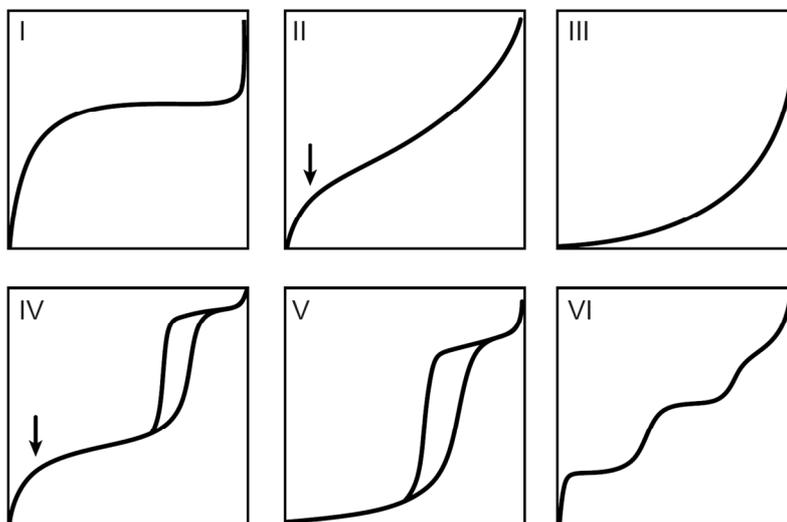


Abbildung 36: Charakteristische Sorptionsisothermen I bis VI nach IUPAC. Durch Pfeile werden die Relativdruckpunkte gekennzeichnet, an denen die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht beendet ist.^[248]

Die beiden häufigsten Sorptionsisothermen sind die Typ-I- und die Typ-IV-Isotherme; diese besitzen auch in Bezug auf MOFs die größte Relevanz. Die Typ-I-Isotherme ist charakteristisch für mikroporöse Festkörper. Das Sorptionsverhalten solcher Materialien wird aufgrund der kleinen Porenradien hauptsächlich durch Wechselwirkungen zwischen Fluid-Molekülen und Porenwänden beeinflusst. Die Adsorptionspotentiale der gegenüberliegenden Porenwände überlappen und verstärken sich, was zu hohen Adsorptionseenthalpien bei niedrigen Relativdrücken führt. Dadurch erklärt sich, dass Mikroporen bereits bei einem kleinen Relativdruck des Gases schnell und kontinuierlich gefüllt werden, was sich in einem steilen Anstieg der Isotherme ausdrückt. Da die Mehrzahl der MOFs relativ kleine Poren mit Durchmessern unter 2 nm haben, weisen viele MOFs Typ-I-Isothermen auf.

Materialien, die über Mesoporen (Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 und 50 nm) verfügen, zeigen Typ-IV-Isothermen. Bei MOFs ist dies z.B. für Netzwerke mit besonders großen Oberflächen und Porenvolumina wie bei **DUT-32**^[31] oder **MOF-210**^[32] der Fall. Typ-IV-Isothermen können eine Hysterese zeigen, die sich auf unterschiedlich ablaufende Adsorptions- und Desorptionsprozesse zurückführen lassen. Begründet ist dieser Verlauf in den zusätzlich wirkenden Fluid-Fluid-Wechselwirkungen, die nach der Ausbildung einer Mehrschichtenlage zur Kapillarkondensation in den Poren führen. Der zugrunde liegende Gas-Flüssig-Phasenübergang verläuft in Abhängigkeit der Porendurchmesser verzögert (mit größer werdendem Porendurchmesser erfolgt die Kondensation bei höheren Relativ-

^[248] Die Abbildungen wurden von Timo Stein nach Sing *et al.*^[27] zur Verfügung gestellt.

drücken). Im Desorptionsprozess ist die Phasengrenze flüssig-gasförmig bereits ausgebildet, sodass dieser aus dem Gleichgewicht heraus stattfindet. Gleichzeitig hängt auch der Druck, der zur Desorption notwendig ist, von den Porendurchmessern ab, da zunächst die wirkenden Kapillarkräfte (Meniskus) überwunden werden müssen. Folglich ist die Adsorption gegenüber der Desorption zu höheren Drücken verschoben.^[247]

Typ-II-Isothermen spiegeln das Sorptionsverhalten von unporösen und makroporösen Materialien wider. In der Isotherme ist die beginnende Ausbildung von Mehrfachlagen wie auch bei der Typ-IV-Isotherme durch eine Schulter im Kurvenverlauf zu erkennen. Typ-III-Isothermen sind selten und können als ein Sonderfall der Typ-II-Isotherme betrachtet werden, bei dem verstärkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auftreten. Typ-V-Isothermen sind ein Spezialfall der Typ-IV-Isothermen und treten dann auf, wenn nur schwache Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen vorliegen. Sorptionsisothermen vom Typ VI sind selten. Sie treten bei stufenweiser Adsorption von Schichten auf einer homogenen Oberfläche auf.^[27]

Die Form von Hystereseschleifen wie sie bei Typ-IV- und -V-Isothermen auftreten, hängt stark von den Porengeometrien der porösen Materialien ab. Nach IUPAC wird zwischen vier Hystereseformen unterschieden, welche in Abbildung 37 dargestellt sind. H1-Hysteresen werden für offene zylindrische Poren mit enger Porengrößenverteilung erhalten. Bei komplexeren Porenstrukturen, in denen Netzwerkeffekte wie *pore blocking* oder Perkolations eine Rolle spielen, werden typischerweise H2-Hysteresen beobachtet. H3-Hysteresen zeichnen sich durch das Fehlen einer begrenzten Adsorption bei höheren Relativdrücken aus und treten bei schlitzförmigen Poren und Agglomeraten plattenförmiger Teilchen auf. Hysteresen mit H4-Form deuten auf schmale, schlitzförmige Poren hin.

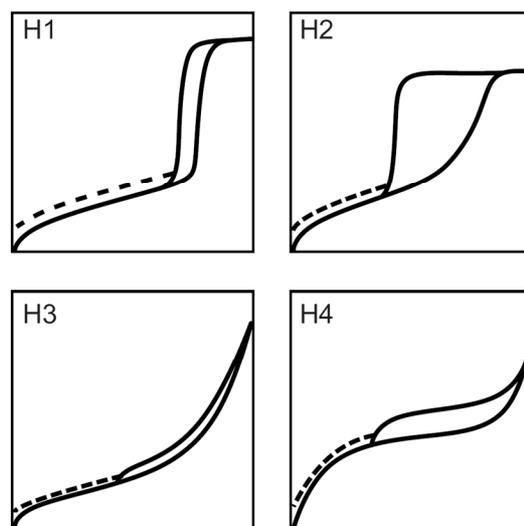


Abbildung 37: Unterschiedliche Hystereseformen nach IUPAC, die gestrichelten Linien deuten mögliche Hysteresen bei niedrigen Drücken an.^[248]

In der Literatur hat sich die Verwendung von Stickstoff als Adsorptiv für die Bestimmung der spezifischen Oberflächen poröser Materials etabliert. Allerdings weist das besonders bei der Charakterisierung mikroporöser Materialien einige Schwächen auf. Bedingt durch sein Quadrupolmoment geht N₂ vergleichsweise starke Wechselwirkungen mit den Porenwänden ein, was eine Mikroporenfüllung bei sehr niedrigen Relativdrücken von 10⁻⁷ bis 10⁻⁵ zur Folge hat und eine gute Auflösung der Isothermen im Niederdruckbereich erschwert. Des Weiteren handelt es sich bei Stickstoff um ein zweiatomiges Gas, welches in Abhängigkeit der Wechselwirkungen mit den Porenwänden in den beiden Grenzformen *side-on* und *end-on* sowie allen dazwischen liegenden Formen (d.h. der Winkel kann Werte zwischen 0 und 90° annehmen) gebunden werden kann. Folglich ergibt sich für N₂ keine einheitliche Querschnittsfläche, Emmet *et al.* schlagen einen Durchschnittswert von 0.162 nm² vor.^[249] Als geeigneteres Adsorptiv zur Oberflächenbestimmung hat sich Argon erwiesen. Durch schwächere Fluid-Wand-Wechselwirkungen erfolgt hier die Mikroporenfüllung bei höheren Relativdrücken (10⁻⁵ bis 10⁻³), und es können leicht hochaufgelöste Isothermen erhalten werden. Außerdem besitzt Argon als sphärisches Atom eine definierte Querschnittsfläche (0.142 nm²) und kann nur in einer Form an die Oberfläche gebunden werden.

3.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen von porösen Materialien hat sich das empirische Modell nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Modell) durchgesetzt.^[250] Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sie, im Gegensatz zu anderen Modellen, von Mehrschichtenadsorption ausgeht. Es wird angenommen, dass sich zunächst eine vollständige Monolage ausbildet und, dass alle adsorbierten Moleküle in dieser Schicht den gleichen Platzbedarf (molekulare Querschnittsfläche) haben. Die entsprechende BET-Gleichung lautet:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n \left(1 - \frac{p}{p_0} \right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{Gl. 4})$$

mit n : adsorbiertes Stoffmenge beim Relativdruck p/p_0 ; n_m : adsorbierte Stoffmenge, die zur Ausbildung einer Monoschicht erforderlich ist; C : systemabhängige, empirische Stoffkonstante.^[247]

^[249] P. H. Emmet, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1553 - 1564.

^[250] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309 - 319.

Für die Bestimmung der Oberfläche muss die erforderliche Menge an Adsorbens ermittelt werden, die für die Ausbildung einer Monolage benötigt wird. Dazu wird zunächst die Adsorptionsisotherme in die BET-Auftragung $(p/p_0) [n (1-p/p_0)]^{-1}$ gegen p/p_0 überführt und aus Gleichung (Gl. 5) kann n_m erhalten werden, wobei $n_m = (s+i)^{-1}$ gilt. Aus der Steigung $s = (C-1)(n_m C)^{-1}$ und dem y-Achsenabschnitt $i = (n_m C)^{-1}$ kann daraufhin die Konstante C erhalten werden. Durch Multiplikation der so ermittelten Stoffmenge n_m mit der (molekularen) Querschnittsfläche des entsprechenden Adsorbats lässt sich über folgende Gleichung die spezifische Oberfläche berechnen:

$$S_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{Gl. 5})$$

mit S_{BET} : spezifische Oberfläche; N_A : Avogadrokonstante; n_m : adsorbierte Stoffmenge einer Monoschicht; σ : molekulare Querschnittsfläche (durchschnittlich beanspruchte Fläche eines Adsorbateilchens innerhalb einer Monolage).

Die BET-Gleichung enthält eine lineare Beziehung zwischen dem linken Term der Gleichung und p/p_0 , wobei die Linearität nicht für den gesamten Bereich der Isotherme gilt. Für N_2 -Adsorptionsisothermen von unporösen und mesoporösen Materialien liegt der lineare Bereich klassischerweise im Relativdruckbereich von 0.05 bis 0.30.^[247] Streng genommen besitzt das BET-Modell für mikroporöse Materialien keine Gültigkeit.^[251,252] Die Ermittlung der BET-Oberfläche von solchen Materialien hat sich in der Literatur dennoch etabliert. Es müssen jedoch folgende Gütekriterien eingehalten werden:^[253,254]

- (a) Die empirische Konstante C muss positiv sein
- (b) Der Term $n \cdot (1 - p/p_0)$ muss im ausgewählten Bereich von p/p_0 monoton steigen
- (c) Der Druck $(p/p_0)_{n(m)} = 1 \cdot [\sqrt{C}+1]^{-1}$, an dem die Ausbildung einer Monoschicht beendet ist, muss im ausgewählten Relativdruckbereich liegen.

Für mikroporöse Materialien wie MOFs verschiebt sich der BET-Bereich in Richtung kleinerer Relativdrücke. Außerdem können die Isothermen mehrere Bereiche mit einem linearen Verlauf aufweisen. Durch das Anwenden der aufgeführten Gütekriterien lassen sich

^[251] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes in "Characterization of Porous Solids and Powders; Surface area, pore size and density, particle technology Series", Springer, London, **2004**, S. 58 - 81.

^[252] J. Moellmer, E. B. Celer, R. Luebke, A. J. Cairns, R. Staudt, M. Eddaoudi, M. Thommes, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 129, 345 - 353.

^[253] ISO 9277:2010, "Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method. International Organization for Standardization", Geneva, **2010**.

^[254] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing in "Adsorption by Powders and Porous Solids", (Eds.: F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing), Academic Press, London, **1999**, S. 99 - 135.

jedoch physikalisch nicht sinnvolle Bereiche in diesem Zusammenhang häufig ausschließen.

Für die Auswertung der spezifischen Oberflächen in dieser Arbeit wurde das Programm Quantachrome ASiQwin verwendet, welches einen integrierten Mikroporen-Assistenten enthält. Dieser ermittelt auf der Grundlage der angeführten Kriterien automatisch den optimalen Druckbereich für die BET-Auftragung.

3.2.2 Wasserstoff-, Methan- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption

In der Literatur werden die Speicherkapazitäten für Wasserstoff überwiegend in Gewichtsprozent (Gew.-%) angegeben. Folglich wurden die in dieser Arbeit erhaltenen volumetrischen Messdaten in diese Einheit umgerechnet. Dazu wurde mit Hilfe der Dichte für Wasserstoff ($\rho_{(\text{STP})}=0.8988 \text{ mg mL}^{-1}$, STP wurde gewählt, weil die volumetrischen Messwerte bezogen auf STP angegeben werden) zunächst das adsorbierte Volumen in die Masse des adsorbierten Gases umgerechnet und im Anschluss nach (Gl. 6) als prozentualer Anteil der Gesamtmasse berechnet.

$$C = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{\text{Probe}}} \quad (\text{Gl. 6})$$

Die literaturüblichen Angaben zur Speicherkapazität von CO_2 und CH_4 in MOFs werden für den Niederdruckbereich in mmol g^{-1} angegeben. Vor diesem Hintergrund wurden die auf STP bezogenen volumetrischen Messwerte mit Hilfe des molaren Gasvolumen bei STP ($V_m = 22414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) entsprechend umgerechnet.

Im Hochdruckbereich wird die Methanspeicherkapazität häufig auch volumetrisch in $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ angegeben. Dazu wurde ausgehend von der kristallographischen Dichte der MOFs das gemessene Gasvolumen auf das Volumen des MOFs bezogen.

Die Berechnung der aufgenommenen CO_2 -Menge in Gew.-% erfolgte analog zur Berechnung der gravimetrischen Wasserstoff-Speicherkapazitäten, indem die volumetrischen Messdaten mit Hilfe der Dichte von CO_2 bei STP ($\rho_{(\text{STP})}=1.9508 \text{ mg mL}^{-1}$) in die Masse umgerechnet wurden und dann entsprechend (Gl. 6) auf die Gesamtmasse bezogen wurden.

3.2.3 Hochdruckadsorption

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Hochdruckadsorptionen durch eine volumetrische Messmethode bestimmt. Die Gasaufnahmekapazität des Materials wird dabei durch Messen der Druckänderung in einer Messzelle mit definiertem Volumen bei einer bekannten Temperatur nach der folgenden Realgasgleichung ermittelt.

$$p \cdot V = n \cdot Z \cdot R \cdot T \quad (\text{Gl. 7})$$

mit p : Druck; V : Volumen; n : Stoffmenge; Z : Kompressibilitätsfaktor des Adsorptivs bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur; R : universelle Gaskonstante; T : Temperatur.

Für die Messung ist es notwendig, die sog. Heliumdichte des Materials zu bestimmen. Dazu wird zunächst die leere und im Anschluss die mit aktiviertem MOF gefüllte Messzelle jeweils bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck einer Heliumatmosphäre ausgesetzt. Auf diese Weise lässt sich das für das Gas zugängliche Volumen des Systems ermitteln, wobei die Annahme getroffen wird, dass Helium unter den gegebenen Bedingungen nicht adsorbiert wird. Da auch die eingesetzte Masse des Adsorbens bekannt ist, lässt sich durch diese Messung die Heliumdichte des MOFs berechnen.^[255,256]

Experimentell kann durch Adsorptionsexperimente nicht die tatsächlich adsorbierte Gasmenge sondern lediglich die sog. Exzess-Adsorption bestimmt werden. Diese ist definiert als die Differenz zwischen der Menge an adsorbiertem Gas im zugänglichen Volumen des Adsorbens und der Menge, die im gleichen Volumen vorliegen würde, wenn keine Wechselwirkungen zwischen Gas und Feststoff vorlägen (jeweils bei gleichem Druck und gleicher Temperatur).^[257] Im Gegensatz dazu wird in der absoluten Adsorption die gesamte Gasmenge, die bei definiertem Druck und definierter Temperatur ins Porenvolumen eingebracht werden kann, betrachtet. Die Exzess-Adsorption kann über die folgende Gleichung beschrieben werden.

$$N_{\text{ex}} = N_{\text{abs}} - \rho \cdot V_{\text{P}} \quad (\text{Gl. 8})$$

mit N_{ex} : Exzess-Adsorptionsmenge; N_{abs} : absolut adsorbierte Gasmenge; ρ : Dichte des Gases in der Volumenphase; V_{P} : Porenvolumen.

In Abbildung 38 findet sich eine Veranschaulichung von Exzess- und absoluter Adsorption. Es wird häufig beobachtet, dass die Exzess-Adsorptionsisothermen mit steigendem Druck zunehmen, ein Maximum durchlaufen und im Anschluss wieder abfallen. Dieses Verhalten lässt sich durch die unterschiedlichen Dichten des Gases im adsorbierten bzw. nicht-adsorbierten Zustand (Volumenphase) erklären. Wie aus (Gl. 8) ersichtlich wird, spiegelt sich in der Exzess-Adsorption die Differenz dieser beiden Dichten wider. Bei niedrigen Drücken erfolgt die Adsorption zunächst ausschließlich an den Porenwänden, die Dichte an adsorbiertem Gas nimmt schneller zu als die des nicht-adsorbierten Gases und die Isotherme steigt an. Ab einem bestimmten Druck sind die Porenwände komplett mit adsor-

^[255] E. Robens, J. U. Keller, C. H. Massen, R. Staudt, *J. Therm. Anal. Cal.* **1999**, 55, 383 - 387.

^[256] R. Staudt, S. Bohn, F. Dreisbach, J. U. Keller, *Special Publication - Royal Society of Chemistry* **1997**, 213, 261 - 266.

^[257] F. O. Mertens, *Surface Science* **2009**, 603, 1979 - 1984.

biertem Gas belegt, was mit einem Maximum der Dichte des adsorbierten Gases einhergeht. Die Dichte des nicht-adsorbierten Gases im Poreninneren kann allerdings bei weiterer Druckerhöhung weiter zunehmen. Die Isotherme nimmt folglich ab dem Punkt wieder ab, an dem die Dichte der Volumenphase im Poreninneren stärker zunimmt als die Dichte des adsorbierten Gases.

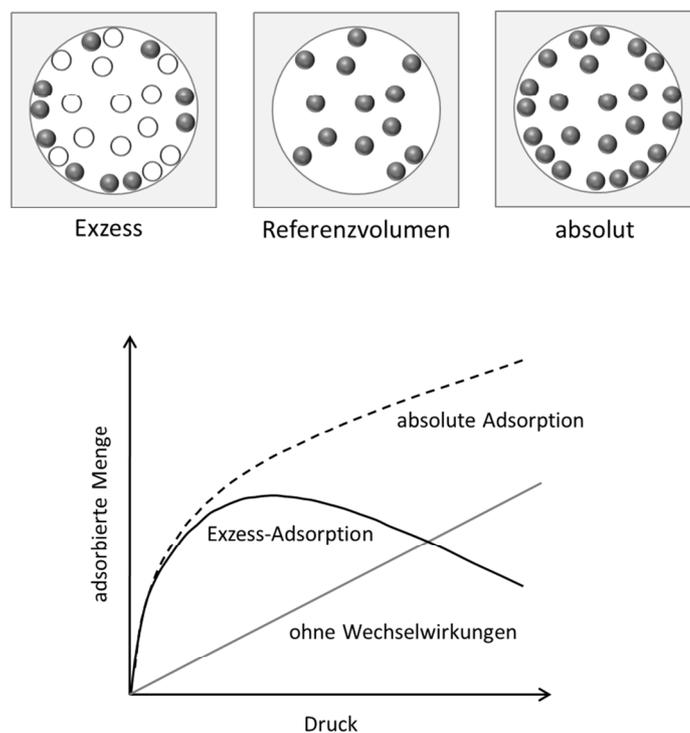


Abbildung 38: Veranschaulichung der Exzess-Adsorption im Vergleich zur absoluten Adsorption innerhalb einer Pore (oben). Schematische Darstellung einer Exzess-Adsorptionsisotherme im Vergleich zur Isotherme der absoluten Adsorption und einer Gasaufnahme ohne Wechselwirkungen (unten).

3.3 Thermische Analyse

Thermische Analysemethoden ermöglichen es im Allgemeinen, physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit zu messen.^[258] Die wichtigsten Methoden sind die Thermogravimetrie (TG), die Differenzthermoanalyse (DTA) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK oder DSC von *differential scanning calorimetry*).

Bei der Thermogravimetrie wird die Abhängigkeit der Probenmasse von der Temperatur verfolgt. Dazu wird die Probe in einer definierten Gasatmosphäre oder im Vakuum in einem Tiegel aus temperaturstabilem und chemisch inertem Material mit einer bestimmten

^[258] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, 1989.

Aufheiz- oder Abkühlrate auf die gewünschte Temperatur gebracht. Über eine an das Gerät gekoppelte Waage wird während des Heizvorgangs die Massenänderung verfolgt. Massenänderungen können durch Verdampfen oder Zersetzungsreaktionen der Probe oder auch durch Reaktion mit Komponenten aus der Umgebung (Oxidation/Reduktion) hervorgerufen werden.

In Ergänzung zur Thermogravimetrie können durch die Differenzthermoanalyse oder die dynamische Differenzkalorimetrie Informationen über temperaturabhängige endo- oder exotherme Prozesse der Probe erhalten werden. Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer thermisch sowie chemisch inerten Referenzprobe gemessen. Beide Proben werden dazu in derselben Probenkammer mit einer definierten Heizrate behandelt. Da die Referenzprobe auch gegenüber der Umgebung inert ist, ergibt sich zwischen Probe und Referenzprobe dann eine Temperaturdifferenz, wenn in der Probe wärmeabhängige Effekte wie beispielsweise Schmelzvorgänge auftreten. Im Unterschied dazu sind bei der DSC sowohl Probe als auch Referenzprobe mit einem eigenen Thermoelement ausgestattet. Beim Auftreten von wärmeabhängigen Effekten ändert sich auch hier die Temperatur der Probe im Vergleich zur Referenz. Allerdings sind die Thermoelemente bei der DSC so gesteuert, dass sie an beiden Tiegel stets dieselbe Temperatur einstellen. Bei einem endothermen Prozess wird somit der Probe mehr Energie zugeführt als der Referenz, sodass sich keine Temperaturdifferenz einstellt. Über die Differenz der Leistung von Probe und Referenzprobe lassen sich hier direkte Rückschlüsse auf die Energetik der ablaufenden temperaturabhängigen Prozesse ziehen. Die DSC stellt damit eine genauere Methode als die DTA dar.

Werden TG und DTA bzw. DSC simultan miteinander gekoppelt, spricht man von simultaner Thermoanalyse (STA). Darüber hinaus können die thermischen Analyseverfahren mit einem Massenspektrometer oder IR-Gerät gekoppelt werden. Auf diese Weise ist es möglich, das austretende Gas und somit die flüchtigen Zersetzungsprodukte zu charakterisieren. Im Hinblick auf die thermische Analyse von MOFs können in diesem Zusammenhang beispielsweise Hinweise darauf gewonnen werden, ob Lösungsmittel aus den Poren verdampfen. In Abbildung 39 ist ein schematischer Aufbau eines gekoppelten TG-Systems dargestellt.

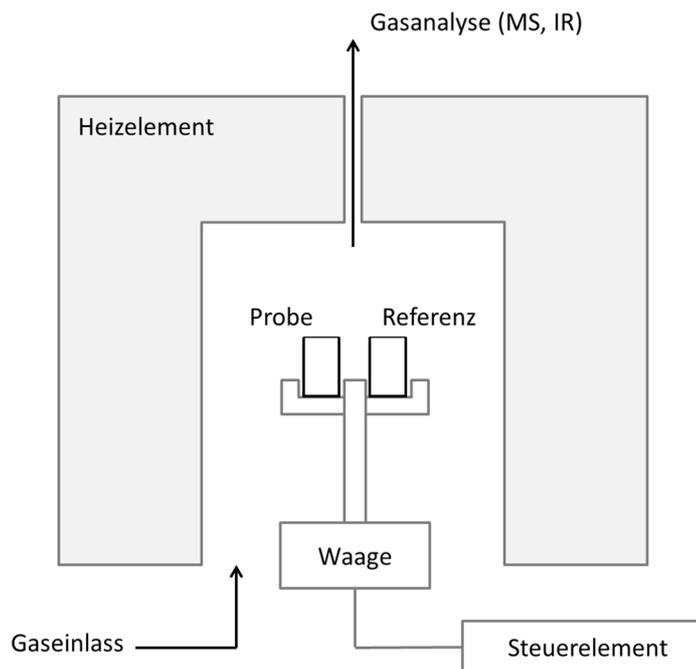


Abbildung 39: Schematische Darstellung des Aufbaues eines TG-Systems mit gekoppelter Gasanalyse.

3.4 NO-Analyse mittels Chemilumineszenz

Die Bestimmung der Stickstoffmonoxid-Konzentration kann mittels Chemilumineszenz-Analyse erfolgen. Diese beruht auf der Chemilumineszenz-Reaktion von NO mit Ozon, welches im Überschuss vorliegen muss (siehe (Gl. 9) und (Gl. 10)).



Durch die Reaktion von NO mit O₃ entstehen elektronisch angeregte NO₂-Moleküle (NO₂^{*}), die Licht im infraroten Spektralbereich emittieren und dadurch in den Grundzustand übergehen. Bei konstantem Druck ist die emittierte Lichtintensität proportional zur Konzentration von NO im Gasgemisch. Für die Konzentrationsbestimmung wird die Probenluft mit Ozon angereichert. Dazu wird im NO-Analysator aus Sauerstoff Ozon erzeugt. Das Proben-gas wird durch eine Licht-Reaktionskammer geleitet und das emittierte Licht mit einem sensitiven Photomultiplier detektiert.^[259] Abbildung 40 stellt den schematischen Aufbau eines Chemilumineszenz-Analysators dar, wie er im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

^[259] P. N. Coneski, M. H. Schoenfisch, *Chem. Soc. Rev* **2012**, 41, 3753 - 3758.

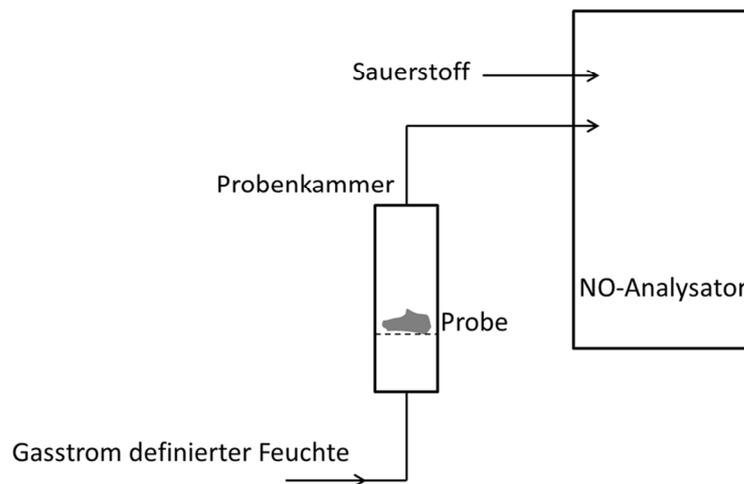


Abbildung 40: Schematischer Aufbau eines NO-Analysators zur Konzentrationsbestimmung von NO mittels Chemilumineszenz.

3.5 Kinetikmodelle zur Arzneistoffabgabe

Die Freisetzung von Arzneistoffen aus pharmazeutischen Darreichungsformen kann durch kinetische Modelle beschrieben werden, bei denen die freigesetzte Wirkstoffmenge (M) als Funktion der Zeit (t) betrachtet wird.^[260,261] Im folgenden werden einige dieser mathematischen Modelle kurz vorgestellt.

Modell nullter Ordnung

$$M = M_0 + k_0 t \quad (\text{Gl. 11})$$

mit M : freigesetzte Menge an Wirkstoff als Funktion der Zeit t ; M_0 : Anfangsmenge an Wirkstoff ausgelöst durch einen anfänglichen *burst*-Effekt. In den meisten Fällen ist $M_0 = 0$; k_0 : Geschwindigkeitskonstante nullter Ordnung. Bei diesem Modell erfolgt die Freisetzung mit konstanter Geschwindigkeit.

Modell erster Ordnung

$$\ln M = \ln M_0 + k_1 t \quad (\text{Gl. 12})$$

^[260] S. Dash, P. N. Murthy, L. Nath, P. Chowdhury, *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research* **2010**, 67, 217-223.

^[261] P. Costa, J. M. Sousa Lobo, *European Journal of Pharmaceutical Science* **2001**, 13, 123-133.

mit k_1 : Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung. In diesem Fall ist die Wirkstofffreisetzung zu jeder Zeit proportional zur Menge an Wirkstoff, die im Darreichungsmedium verbleibt.

Higuchi Modell

$$M = M_0 + k_H t^{1/2} \quad (\text{Gl. 13})$$

mit k_H : Higuchi-Geschwindigkeitskonstante. Bei diesem Modell handelt es sich um das am weitesten verbreitete Modell zur Beschreibung von der Wirkstofffreigabe aus pharmazeutischen Darreichungsformen.

Weibull Modell

$$M = M_0 \left[1 - e^{-k(t-T)^\beta} \right] \quad (\text{Gl. 14})$$

mit: M die freigesetzte Menge an Wirkstoff als Funktion der Zeit t . M_0 ist die Gesamtmenge, die freigegeben wird und T beschreibt die Zeitverzögerung bis die Freisetzung beginnt. k ist die Geschwindigkeitskonstante und β als Exponent stellt einen Formfaktor dar. Wenn $\beta = 1$ ist, resultiert eine Exponential-Funktion, wie sie der Kinetik erster Ordnung entspricht. Für $\beta > 1$ nimmt die Kurve eine sigmoidale Form mit einem Wendepunkt an, während Werte für $\beta < 1$ Kurven mit einer parabolischen Form ergeben, die eine steilere Anfangssteigung als für $\beta = 1$ aufweisen. Es handelt sich bei dieser Gleichung um eine gestreckte Exponentialfunktion.

Korsmeyer-Peppas Modell

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{M_0}{M_\infty} + k_{KP} t^n \quad (\text{Gl. 15})$$

mit M_t/M_∞ : Wirkstofffraktion, die zur Zeit t freigesetzt wird; k_{KP} : Geschwindigkeitskonstante; n : Freisetzungsexponent, der Hinweis auf den Freisetzungsmechanismus gibt. Im Fall von einem Freisetzungsmaterial mit zylindrisch geformten Poren ist für $n \leq 0.45$ von einem Fick'schen Diffusionsprozess auszugehen. Für $0.45 < n < 0.89$ erfolgt eine nicht-Fick'sche Diffusion. Wenn $n = 0.89$ ist, kann eine nicht-Fick'sche Diffusion, eine Case II Transport oder eine Freisetzung nach nullter Ordnung vorliegen. Zur Ermittlung von n sollte lediglich der Teil $M_t/M_\infty < 0.6$ von der Freisetzungskurve betrachtet werden. Außerdem ist es erforderlich, dass die Freisetzung in eindimensionaler Richtung erfolgt, und dass das Verhältnis von Weite/Dicke bzw. Länge/Dicke im Darreichungssystem mindestens 10 ist.

Hixson-Crowell Modell

$$W_0^{1/3} - W_t^{1/3} = K_S t \quad (\text{Gl. 16})$$

mit W_0 : Anfangsmenge an Wirkstoff in der Darreichungsform; W_t : in der Darreichungsform verbleibende Menge an Wirkstoff zur Zeit t ; K_S : Konstante, in der das Oberfläche/Volumen-Verhältnis enthalten ist. Dieses Modell wird für die Beschreibung der Freisetzung aus Systemen verwendet, bei denen sich die Oberfläche und der Durchmesser der Partikel oder Tabletten ändern.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der vorliegenden Arbeit konnten insgesamt zwölf neue Polycarbonsäure-Linker erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Das Ziel bestand darin, aminfunktionalisierte Derivate des Tricarbonsäure-Linkers btc (bekannt aus **HKUST-1**) und des gewinkelten Tetracarbonsäure-Linkers mdip (bekannt aus **PCN-12** und **PCN-12'**) darzustellen. Ausgehend vom btc-Linker wurden die sechs Linker 2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäure (H_3Fbtc , **1**), 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure (H_3NH_2btc , **2**), *N*-Methyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure ($H_3MeNHbtc$, **3**), *N*-Ethyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure ($H_3EtNHbtc$, **4**), *N*-Propyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure ($H_3^iPrNHbtc$, **5**) und *N*-Isopropyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure ($H_3^iPrNHbtc$, **6**) dargestellt; das fluorierete Derivat H_3Fbtc wurde dabei als Zwischenprodukt der Synthese der Amin-Derivate erhalten. Als Tetracarbonsäure-Linker wurden die Verbindungen Bis(3,5-dicarboxyphenyl)-aminomethan (dipam, **7**), *N*-Methyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)-aminometan (mdipam, **8**), *N*-Ethyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)-aminometan (edipam, **9**), *N*-Propyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminometan (npdipam, **10**), *N*-Isopropyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminometan (ipdipam, **11**) und *N*-*tert*-Butyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminometan (tbdipam, **12**) synthetisiert. In Abbildung 41 sind die zwölf neuen Linkermoleküle dargestellt.

Im Anschluss wurden alle Linkermoleküle mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat als Metallquelle und *N*-Dimethylacetamid (DMA) oder *N*-Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel zu insgesamt 18 neuen Netzwerkverbindungen umgesetzt. Unter Einsatz von H_3Fbtc konnten durch Variation der molaren Verhältnisse zwischen Kupfersalz und Linker sowie der Synthesetemperatur die drei Netzwerkstrukturen **UHM-31**, **UHM-32** und **UHM-33** erhalten werden. H_3NH_2btc ließ sich zu dem MOF **UHM-30** umsetzen. Aus den beiden Linkern $H_3MeNHbtc$ und $H_3EtNHbtc$ resultierten jeweils zwei verschiedene Strukturen (**UHM-34** und **UHM-36** bzw. **UHM-35** und **UHM-37**), wobei der Unterschied hierbei darin lag, dass die Verbindungen einmal als alleiniger Linker und einmal als Bestandteil einer *mixed*-Linker-MOF-Synthese zusammen mit dem H_3btc -Linker eingesetzt wurden. In einer solchen *mixed*-Linker-MOF-Synthese wurden außerdem die beiden Linker $H_3^iPrNHbtc$ und $H_3^iPrNHbtc$ erfolgreich zu den Netzwerken **UHM-38** und **UHM-39** umgesetzt. Mit dem dipam-Linker konnten die beiden MOFs **UHM-40** und **UHM-41** erhalten werden. Die unterschiedlichen Strukturen wurden dabei bedingt durch unterschiedliche Synthesetemperaturen gebildet. Aus den Tetracarbonsäure-Linkern **8** bis **12**, die eine sekundäre Aminfunktion tragen, wurden die Verbindungen **UHM-44** bis **UHM-49** erhalten.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten organischen Linkermoleküle und die daraus resultierenden MOFs werden in diesem Kapitel ausführlich vorgestellt und diskutiert. Ein

besonderer Schwerpunkt der Charakterisierung aller Amin-MOFs lag im Bereich des NO-Freisetzungsverhaltens dieser Verbindungen. Die fluorhaltigen MOFs **UHM-31**, **-32** und **-33** wurden hingegen besonders im Hinblick auf ihr Phasenverhalten untersucht.

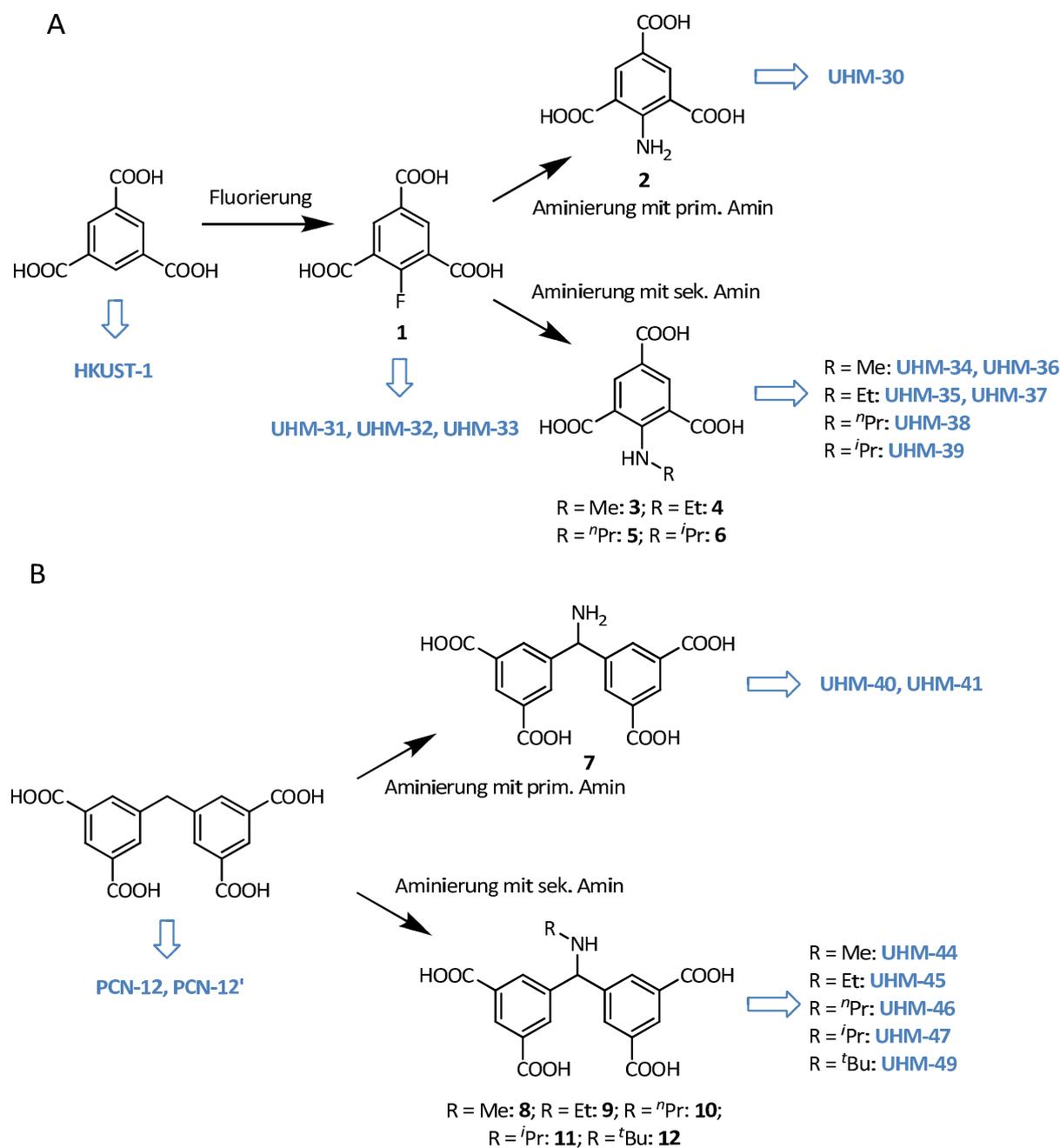


Abbildung 41: Übersicht über die neuen Tricarbonsäure-Linker **1** bis **6**, die auf der Substitution von H₃tbc beruhen (A) und die neuen Tetracarbonsäure-Linker **7** bis **12**, die auf der Substitution der zentralen Methyleneinheit von mdip gegen eine entsprechende Aminfunktion beruhen (B) sowie die daraus resultierenden MOFs.

4.1 UHM-30

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Synthese des Linkers 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure eingegangen. Im Anschluss werden die Synthese und Struktur von **UHM-30** sowie dessen Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Thermogravimetrie und Gasadsorptionsmessungen vorgestellt.

4.1.1 Synthese des Linkers 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure ($\text{H}_3\text{NH}_2\text{btc}$, **2**)

Die Synthese des Linkers $\text{H}_3\text{NH}_2\text{btc}$ erfolgte in einem fünfstufigen Reaktionsverlauf, der in Abbildung 42 dargestellt ist. Zunächst wurden die Methylgruppen des 2-Fluoro-1,3,5-trimethylbenzols mit Kaliumpermanganat in wässrigem Reaktionsmedium zu Carboxylgruppen oxidiert, H_3Fbtc konnte daraufhin mit einer Ausbeute von 42 % gewonnen werden. Die relativ geringe Ausbeute ist vermutlich auf die geringe Löslichkeit der Ausgangsverbindung in Wasser zurückzuführen. In einem nächsten Schritt wurde H_3Fbtc mit einer Ausbeute von 52 % in Methanol und Schwefelsäure (95%) zu 2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (**2a**) umgesetzt, welches im Anschluss in sehr guter Ausbeute (96%) mit Benzylamin zu 2-[(Phenylmethyl)amino]-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (**2b**) aminiert werden konnte.

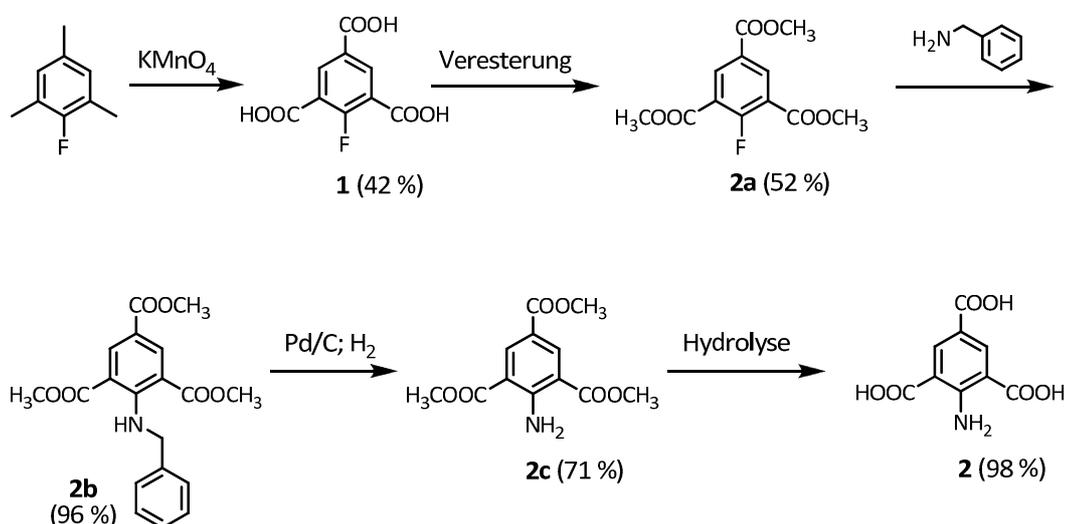


Abbildung 42: Syntheseweg für die Darstellung von $\text{H}_3\text{NH}_2\text{btc}$.

Der vierte Schritt stellt die Reduktion von **2b** in einer Wasserstoffatmosphäre mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator dar. 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (**2c**) konnte mit einer Ausbeute von 71 % gewonnen werden und wurde in einem letzten Schritt nahezu vollständig (98 %-ige Ausbeute) zu dem gewünschten Produkt $\text{H}_3\text{NH}_2\text{btc}$ hydrolysiert.

Die Charakterisierung der organischen Produkte erfolgte jeweils mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Von allen Linkern wurde zusätzlich eine Elementaranalyse durchgeführt.

4.1.2 Synthese und Charakterisierung von UHM-30

Die Synthese von **UHM-30** wurde im Rahmen dieser Arbeit klassischerweise in einem 100 mL Schraubdeckelglas durchgeführt. $\text{H}_3\text{NH}_2\text{btc}$ wurde in DMA gelöst, mit einer wässrigen Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung versetzt und bei 85 °C für 46 Stunden in einem Ofen erhitzt. Nach der Synthese wurden die grünen Kristalle mit frischem DMA behandelt. Dafür wurde innerhalb von 24 Stunden zweimal frisches DMA auf das MOF gegeben. Dieser Reinigungsschritt ist zum einen dafür wichtig, dass nicht umgesetzte Edukte entfernt werden, auf der anderen Seite wird durch den DMA-Austausch der pH-Wert der Lösung, die über dem MOF steht, von 4.7 auf 6.8 erhöht, was sicherstellen soll, dass die Aminogruppen im MOF unprotoniert vorliegen.

4.1.2.1 Struktur von UHM-30

Die Struktur von **UHM-30** konnte mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Es handelt sich bei diesem MOF um eine zu **HKUST-1** isostrukturelle Verbindung, die im kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kristallisiert. Die Gitterkonstanten betragen $a = b = c = 26.3336(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und das Zellvolumen entspricht $V = 18261.3(2) \text{ \AA}^3$. Im Netzwerk kann $\text{NH}_2\text{btc}^{3-}$ in drei unterschiedlichen Orientierungen eingebaut werden. Daraus ergibt sich in der Kristallstruktur eine statistische Verteilung der Aminogruppe über drei Positionen mit einem Besetzungsfaktor von jeweils 0.16667. Aus topologischer Sicht handelt es sich bei **UHM-30** um eine Struktur, der das binodale (3,4)-verknüpfte **tbo**-Netz zugrunde liegt.

Die Kupfer(II)-zentren liegen in **UHM-30** in Form des bereits beschriebenen und für kupferhaltige MOFs sehr typischen Kupfer-*paddle-wheel*-Motivs vor. Die *paddle-wheels* werden über jeweils vier $\text{NH}_2\text{btc}^{3-}$ -Linker untereinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. An den axialen Positionen der *paddle-wheel*-Einheiten sind Wassermoleküle koordiniert. Mittels Lösungsmittelaustausch können diese durch andere polare Moleküle ersetzt werden oder auch thermisch ganz entfernt werden, sodass freie Koordinationsplätze im Netzwerk entstehen. **UHM-30** weist drei verschiedene Porentypen auf, die in Abbildung 43 dargestellt sind. Die größte Pore (Pore A, Abbildung 43A) wird durch zwölf Kupfer-*paddle-wheel*-SBUs gebildet, die die Ecken eines Kuboktaeders besetzen. Die Dreiecksflächen dieses Kuboktaeders werden dabei von den Linkermolekülen besetzt. In der Elementarzelle nehmen die Poren A den Platz in der Mitte der Zelle sowie auf den Kantenmitten ein. Der Durchmesser dieser Pore beträgt ungefähr 16 Å. Über ihre quadratischen Flä-

chen sind diese Poren mit dem zweiten Porentyp (Pore B, Abbildung 43B) verbunden, welcher ebenfalls aus zwölf *paddle-wheel*-SBUs aufgespannt wird und in Form eines Kuboktaeders vorliegt. Im Unterschied zu Pore A sitzen die Linkermoleküle in dieser Pore allerdings auf den Kanten des Kuboktaeders. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die *paddle-wheels* nicht wie bei der ersten Pore mit ihrer Achse tangential zu der Pore stehen, sondern jeweils mit einer der beiden axiale Positionen in die Pore hineinragen. Dadurch ist die zweite Pore etwas kleiner und besitzt einen Durchmesser von ungefähr 13 Å. Die Poren des Typs B sitzen in der Elementarzelle auf den Würfecken und Flächenmitten. Der dritte Porentyp (Pore C, Abbildung 43C) ist deutlich kleiner als die ersten beiden. Die Pore kann als Oktaeder betrachtet werden, dessen Ecken ebenfalls von den Kupfer-*paddle-wheel*-SBUs gebildet werden. Jede zweite Fläche wird von einem Linkermolekül belegt. Diese Pore ist über alle ihre Flächen mit den kuboktaedrischen Poren verknüpft. Dabei sind die mit Linkermolekülen belegten Flächen mit der Pore A und die freien Flächen mit der Pore B flächenverknüpft. Die Pore C ist daher über die Poren B zugänglich. Für die drei Kupferzentren, die jeweils die Dreiecksflächen aufspannen, besitzt der Abstand jeweils zwei benachbarter Zentren (Seitenlänge des Dreiecks) 8 Å.

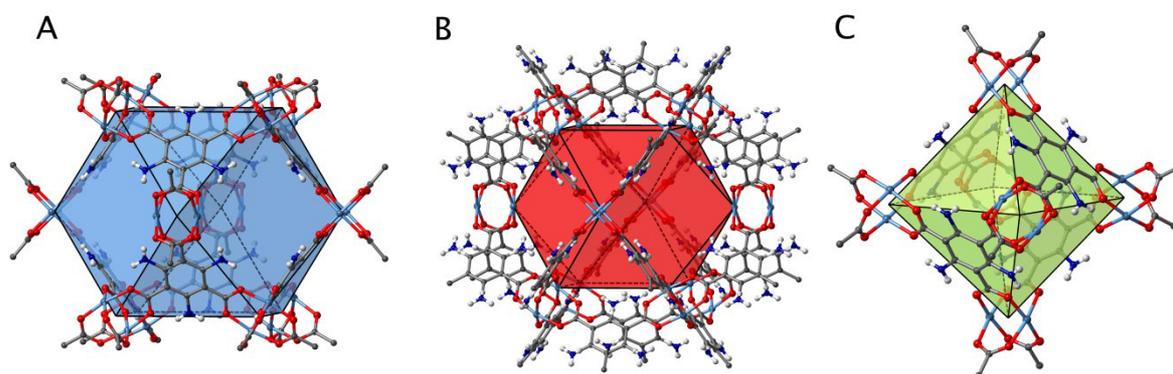


Abbildung 43: Darstellung der drei Porentypen, die in **UHM-30** enthalten sind. Die beiden größeren Poren (A und B) besitzen eine kuboktaedrische Geometrie, der kleinere dritte Porentyp (C) kann in Form eines Oktaeders beschrieben werden. C (grau), O (rot), N (dunkelblau), H (weiß), Cu (hellblau).

In Abbildung 44 ist die Elementarzelle von **UHM-30** abgebildet. Die Position der einzelnen Poren ist durch Kugeln in den entsprechenden Farben veranschaulicht. Es wird deutlich, dass sich durch die Flächenverknüpfung der kuboktaedrischen Poren miteinander eindimensionale quadratische Kanäle in alle Raumrichtungen ergeben. Der Abstand von jeweils zwei benachbarten Kupferatomen, die die Kanten der quadratischen Flächen dieser Kanäle bilden, beträgt 11 Å beträgt.

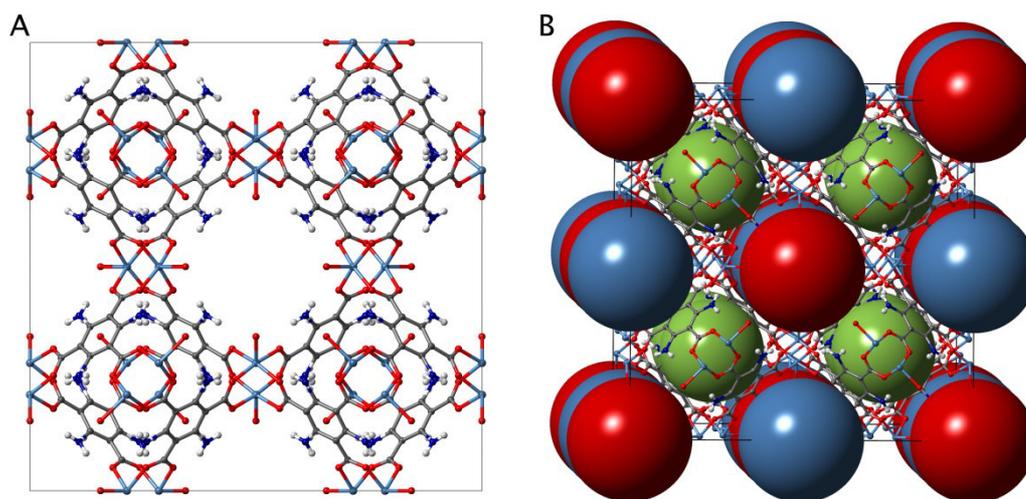


Abbildung 44: Darstellung der Elementarzelle von **UHM-30**. Auf der rechten Seite sind die drei unterschiedlichen Porentypen durch Kugeln in entsprechenden Farben dargestellt. C (grau), O (rot), N (dunkelblau), H (weiß), Cu (hellblau).

4.1.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Um zu überprüfen, ob die MOF-Ansätze, die lediglich als mikrokristalline Phasen erhalten wurden, bezüglich ihrer Struktur mit der aus der Einkristallstrukturanalyse übereinstimmen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme von allen erhaltenen Pulverproben aufgenommen und jeweils mit dem aus der Einkristallstruktur simulierten Diffraktogramm verglichen. Aus Abbildung 45 geht hervor, dass die experimentell bestimmten Reflexe sehr gut mit denen des simulierten Pulverdiffraktogramms von **UHM-30** übereinstimmen. Das Fehlen einiger kleiner Reflexe in den experimentellen Diffraktogrammen und Unterschiede in den Intensitäten sind darauf zurück zu führen, dass bei der Kristallstrukturbestimmung von einer perfekten Struktur mit freien Poren ausgegangen wird. In den synthetisierten MOFs sind die Poren jedoch in der Regel mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt und es kann auch nicht von einer perfekten Struktur ohne Defektstellen ausgegangen werden.

Es wurde außerdem untersucht, ob sich ein Lösungsmittelaustausch des Syntheselösungsmittels DMA durch Ethanol und die anschließende thermische Aktivierung des MOFs bei 120 °C im Vakuum auf die Struktur der Verbindung auswirken. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-30** nach entsprechender Behandlung sind ebenfalls in Abbildung 45 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass es weder durch einen Austausch mit Ethanol noch durch die thermische Behandlung des MOFs zu einer Strukturveränderung oder einem Kristallinitätsverlust kommt. Sowohl die Lage der Reflexe als auch die Reflexintensitäten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten des *as synthesised* MOFs, was auf eine sehr gute Stabilität des aktivierten Materials schließen lässt. Auf die Bedeutung des Lösungsmittelaustauschs wird im nächsten Kapitel eingegangen.

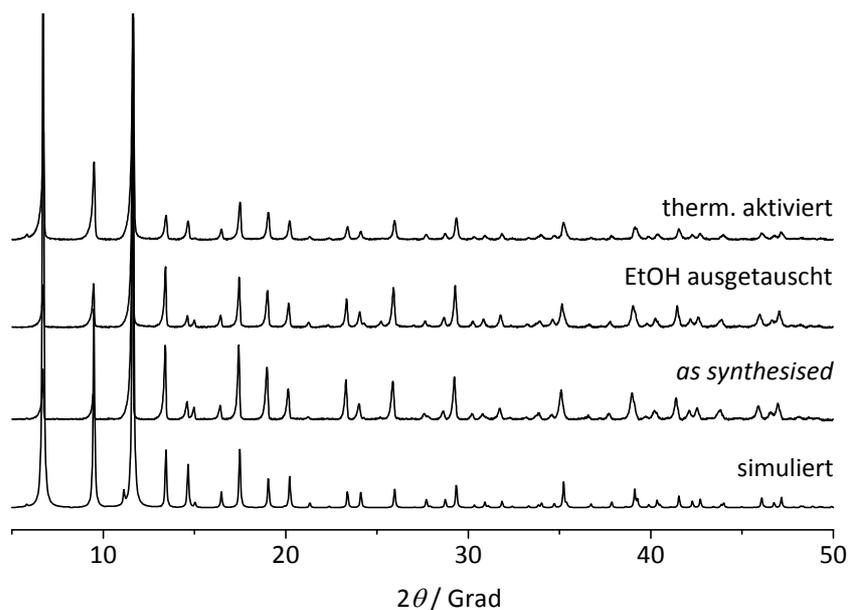


Abbildung 45: Vergleich des aus der Einkristallstruktur simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von **UHM-30** mit den experimentellen Diffraktogrammen des MOFs *a.s.*, nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 Stunden.

4.1.2.3 Thermische Analyse und Aktivierung des MOFs

Abbildung 46 zeigt die Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-30** *a.s.*, gemessen in Ar/O₂ (80/20; Heizrate 5 K min⁻¹) und unter Beobachtung der Massen von Wasser ($m/z = 18$) und CO₂ ($m/z = 44$) als Hauptzersetzungsprodukte des organischen Linkers sowie NO₂ ($m/z = 46$) als weiteres Zersetzungsprodukt, da im Linker Stickstoff enthalten ist. Außerdem wurde die Masse von DMA (C₄H₉NO⁺; $m/z = 87$) detektiert. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Syntheselösungsmittel (Wasser und DMA) in den Poren des MOFs enthalten sind. Wasser wird in einem Temperaturintervall von 50-150 °C freigesetzt, während die Freisetzung von DMA in einem nächsten Schritt zwischen 200 und 350 °C erfolgt. Bei der Freigabe von DMA werden neben der Molekülmasse von DMA außerdem die Massen von Wasser, CO₂ und NO₂ detektiert. Das kann daran liegen, dass diese Verbindungen auch die Hauptzersetzungsprodukte von DMA sind. Gleichzeitig kann die Detektion von Wasser, CO₂ und NO₂ an dieser Stelle aber auch schon auf die exotherme Zersetzung des MOFs hindeuten, die ebenfalls im Temperaturintervall von 200 bis 350 °C beginnt. Die starke Überlagerung der Freisetzung von DMA mit der Zersetzung des MOFs zeigt, dass es vermutlich nicht möglich sein wird eine Aktivierung des Netzwerks direkt nach der Synthese ohne gleichzeitigen Strukturverlust zu gewährleisten. Eine detaillierte Zusammenfassung der stufenweisen Zersetzung von **UHM-30** *a.s.* ist in Tabelle 5 zu finden.

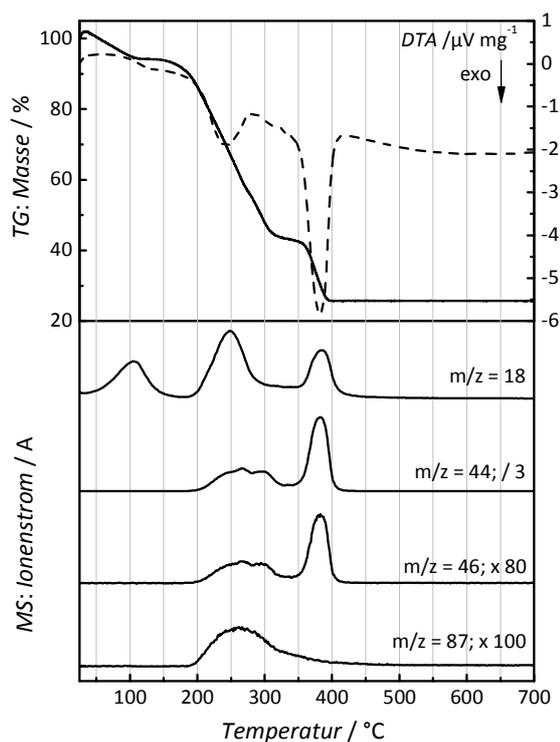


Abbildung 46: TG/DTA/MS-Ergebnisse von **UHM-30 a.s.**, gemessen in Ar/O₂ (80/20; Heizrate 5 K min⁻¹). Im oberen Abschnitt repräsentiert hier, wie auch in allen folgenden Abbildungen dieser Art, die durchgezogene Linie die TG mit der entsprechenden Achse auf der linken Seite und die gestrichelte Linie die DTA mit ihrer Achse auf der rechten Seite. Im unteren Abschnitt sind die Ionenströme unterschiedlicher Massensignale aufgetragen.

Nach der thermischen Zersetzung des MOFs verbleibt eine Restmasse von 25.6 %. Der Rückstand wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und als Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit charakterisiert. Bei einer reinen und lösungsmittelfreien Verbindung wäre eine Restmasse von 37.6 % zu erwarten gewesen. Aus der Differenz ergibt sich, dass ca. 30 % der Anfangsmasse Lösungsmittelmolekülen zuzuschreiben sind.

Tabelle 5: Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-30 a.s.**

Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung
1	25 - 150	6.16	Wasser
2	150 - 334	50.5	DMA/ Zersetzung
3	334 - 420	17.6	Zersetzung

Die am weitesten verbreitete Aktivierung von MOFs ist die thermische Behandlung des Materials im Vakuum. Um relativ hochsiedende Lösungsmittel wie DMA vollständig aus der Struktur zu entfernen, sind hier ausreichend hohe Temperaturen nötig. Wie aus den vorangegangenen Ergebnissen hervorgeht, ist es oftmals schwierig, das Lösungsmittel vollständig zu entfernen, ohne die Zersetzung des Netzwerks zu riskieren. Da es sich bei den Syntheselösungsmitteln oft um polare, koordinationsfähige Verbindungen handelt, ist es besonders bei MOFs mit koordinativ ungesättigten Metallzentren schwierig, die Lösungsmit-

tel vollständig zu entfernen. Vor diesem Hintergrund stellt der Austausch des Syntheselösungsmittels durch ein niedriger siedendes und/oder weniger stark koordinierendes Lösungsmittel eine effektive Methode dar, um die Strukturen im Anschluss durch eine thermische Behandlung bei schonenderen Temperaturen vollständig zu aktivieren.

Bei **UHM-30** wurde Ethanol als Lösungsmittel für einen Austausch gewählt. Für den Austausch wurde das *as synthesised*-Material für 18 Stunden per Soxhlet-Extraktion mit Ethanol behandelt und anschließend an der Luft getrocknet. Im Anschluss erfolgte die thermische Aktivierung des Materials bei 120 °C im Vakuum (10^{-5} bar) für ebenfalls 18 Stunden. Wie in Abbildung 45 bereits gezeigt wurde, verlaufen beide Behandlungsschritte erfolgreich ohne Struktur- oder Kristallinitätsverlust. Mittels TG/DTA/MS-Studien konnte auch untersucht werden, ob der Lösungsmittelaustausch mit Ethanol sowie die thermische Aktivierung erfolgreich waren.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-30-EtOH** (Abbildung 47, links) verdeutlichen, dass das MOF nach EtOH-Austausch ebenfalls drei Stufen in der Massekurve aufweist. Wie bei **UHM-30 a.s.** wird in der ersten Stufe (50 - 150 °C) Wasser freigesetzt. In dem Temperaturbereich von 150 - 250 °C kann die Abgabe von Ethanol beobachtet werden (C_2H_5^+ : $m/z = 29$), während eine Freisetzung von DMA nicht mehr detektierbar ist. Dies spricht für einen erfolgreichen Lösungsmittelaustausch. Die exotherme Zersetzung von **UHM-30-EtOH** beginnt bei 250 °C und verläuft in zwei Stufen. Folglich ist die Freisetzung von Ethanol abgeschlossen, bevor die Zersetzung des MOFs eintritt. Demnach sollte eine thermische Entfernung des Ethanols möglich sein.

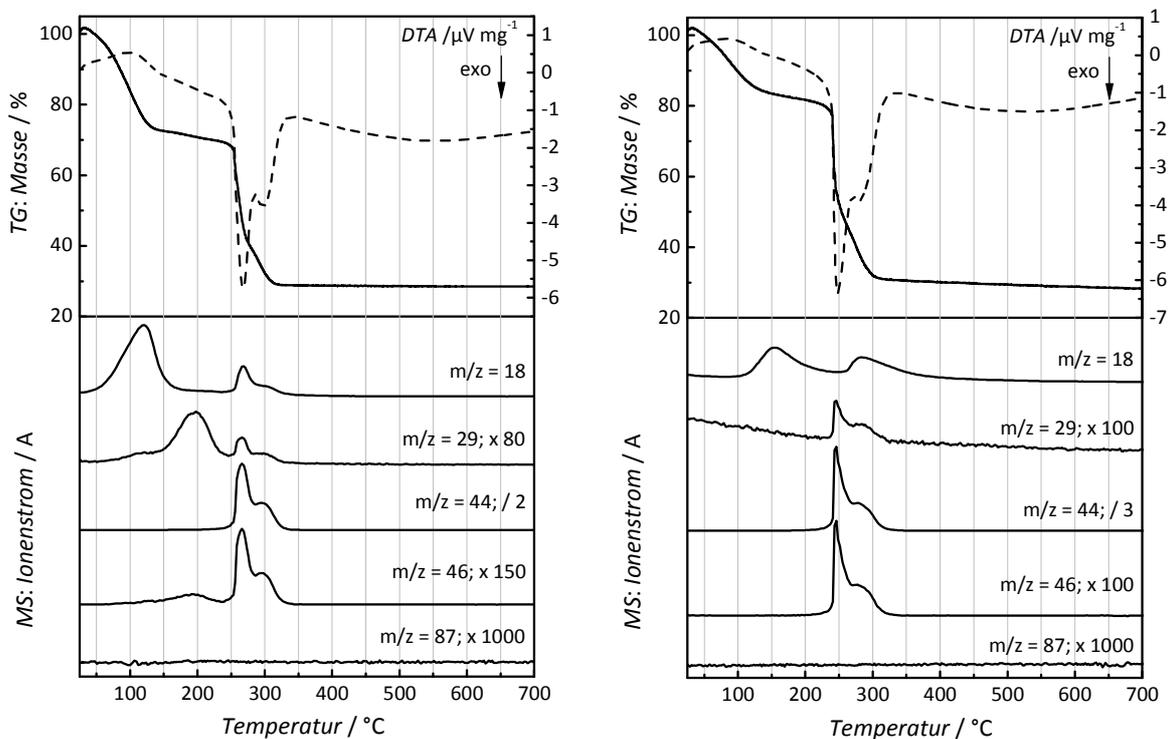


Abbildung 47: TG/DTA/MS-Ergebnisse von **UHM-30-EtOH** (links) und **UHM-30** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (rechts), gemessen in synthetischer Luft.

Eine thermogravimetrische Charakterisierung von **UHM-30** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (Abbildung 47, rechts) zeigt, dass durch diese Behandlung Ethanol vollständig entfernt werden kann. Das Signal der Masse 29 wird hier nur während der Zersetzung des MOFs ab ca. 230 °C detektiert und verläuft parallel zu den Signalen der Massen 44 und 46. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Masse 29 hier einem Zeretzungsfragment des MOFs zuzuordnen ist. Die Massekurve verläuft in diesem Fall in zwei Stufen, wobei die erste wieder die Dehydratisierung des Systems darstellt (50 - 190 °C) und die zweite Stufe die exotherme Zersetzung (ab 250 °C), welche wie bei **UHM-30-EtOH** in zwei Teilstufen verläuft. Die Tatsache, dass Wasser freigegeben wird, rührt daher, dass das MOF nach der thermischen Aktivierung nicht unter trockener Atmosphäre aufbewahrt und für das thermische Experiment präpariert wurde, sodass die Verbindung wieder Wasser aus der Luft aufgenommen hat.

Eine detaillierte Zusammenfassung der stufenweisen Zersetzung von **UHM-30-EtOH** und dem **UHM-30-EtOH-120** ist in Tabelle 6 zu finden.

Tabelle 6: Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-30** nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und nach anschließender Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 h.

UHM-30 nach Ethanolaustausch			
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung
1	25 - 150	27.4	Wasser
2	150 - 250	3.94	Ethanol
3	250 - 360	39.8	Zersetzung
UHM-30 therm. aktiviert			
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung
1	25 - 230	20.3	Wasser
2	230 - 340	49.1	Zersetzung

4.1.2.4 Gasadsorptionsstudien

Nach der beschriebenen Aktivierung wurde **UHM-30** unterschiedlichen Gasadsorptionsstudien unterzogen. Zum einen wurden Niederdrucksorptionsmessungen mit Stickstoff und Argon als Adsorptive durchgeführt, um **UHM-30** hinsichtlich seiner Porosität zu charakterisieren. Aus den Messungen konnten die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen bestimmt werden. Zum anderen wurden Sorptionsstudien mit Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid im Nieder- wie auch im Hochdruckbereich durchgeführt, um die Speicherkapazität von **UHM-30** im Hinblick auf diese Gase zu bestimmen. Hier galt es vor allem auch, die Ergebnisse mit denen von **HKUST-1** zu vergleichen und Aussagen darüber zu treffen, inwieweit die Aminofunktionalität einen Einfluss auf die Speicherkapazität für verschiedene Gase hat.

Stickstoff- und Argon-Physisorption

Abbildung 48 (links) zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisotherme der aktivierten Form von **UHM-30** gemessen bei -196 °C . Es handelt sich um eine für mikroporöse Strukturen typische Typ-I-Isotherme. **UHM-30** besitzt eine spezifische Oberfläche von $S_{\text{BET}}(\text{N}_2) = 1806\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (berechnet aus dem Adsorptionsast im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.008 - 0.027$) und ein spezifisches Mikroporenvolumen von $V_{\text{MP}}(\text{N}_2) = 0.69\text{ m}^3\text{ g}^{-1}$ ($d < 2\text{ nm}$, ermittelt bei $p/p_0 = 0.19$). Mit Hilfe des Tools *Atom Volumes & Surfaces* der Software *Materials Studio* von Accelrys wurde die theoretische Oberfläche von **UHM-30** als *solvent accessible surface area* (SAS) durch ein Sondenmolekül mit einem Durchmesser von 3.68 Å (dies entspricht dem kinetischen Durchmesser von Stickstoff) ermittelt. Das theoretische Porenvolumen wurde durch eine per Kraftfeld-basierter, großkanonischer Monte-Carlo-Simulation errechneten Helium-Isotherme bestimmt.^[262] Die berechnete Oberfläche ist mit $S_{(\text{theor.})} = 1770\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ um $36\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ kleiner als der experimentell bestimmte Wert, während das theoretische Mikroporenvolumen $V_{(\text{theor.})} = 0.63\text{ m}^3\text{ g}^{-1}$ beträgt. Normalerweise wäre zu erwarten gewesen, dass die theoretischen Werte größer als die experimentellen sind, da die Berechnungen von einem perfekten und vollständig aktivierten Einkristall ausgehen und in den Pulverproben mit Fehlstellen in der Struktur zu rechnen ist. Die Abweichungen zwischen den theoretischen und experimentellen Werten sind sehr gering und liegen im normalen Fehlerbereich der Physisorptions- wie auch der theoretischen Methoden. Die gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und praktischen Werten lässt auf ein maximal aktiviertes Material guter Qualität schließen.

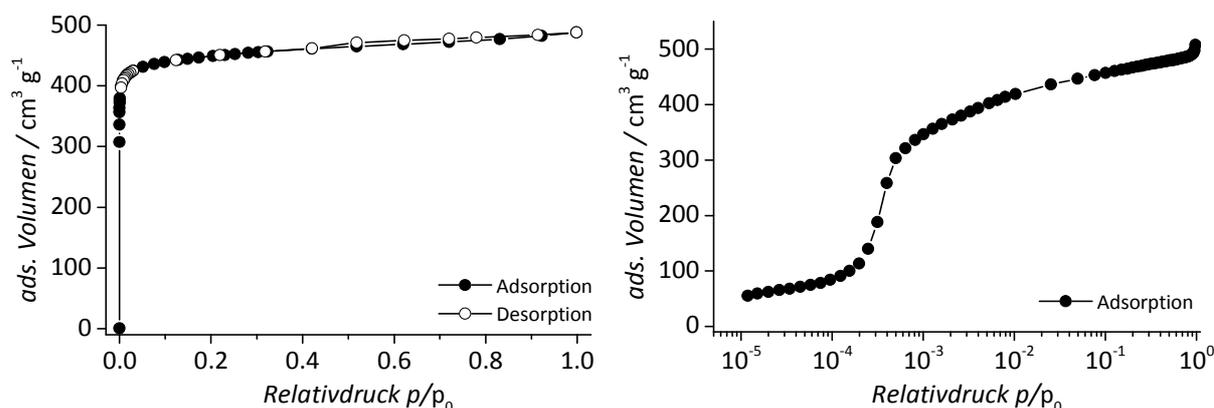


Abbildung 48: N_2 -Physisorptionsisotherme von **UHM-30** (links, gemessen bei -196 °C) und Ar-Adsorptionsisotherme (rechts, dargestellt in halblogarithmischer Form und gemessen bei -186 °C).

Die Argon-Physisorption von **UHM-30** wurde bei -186 °C gemessen; sie ist in Abbildung 48 (rechts) in halblogarithmischer Auftragung dargestellt. An der Kurvenform ist zu erkennen, dass Argon in mehreren Stufen adsorbiert wurde. Dies deutet auf ein multimodales Poren-

^[262] 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**.

system hin, bei dem eine konsekutive Vorzugsbelegung der unterschiedlich großen Poren erfolgt. Aus der Argon-Adsorption lassen sich eine spezifische Oberfläche von $S_{\text{BET}}(\text{Ar}) = 1648 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (berechnet im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.003 - 0.025$) und ein Mikroporenvolumen von $V_{\text{MP}}(\text{Ar}) = 0.59 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ ($d < 2 \text{ nm}$, ermittelt bei $p/p_0 = 0.17$) bestimmen. Die Werte sind damit deutlich niedriger als die theoretischen und aus der N_2 -Adsorption ermittelten Werte. Insbesondere bei mikroporösen Materialien ist davon auszugehen, dass die Ar-Physisorptionsmessungen die genaueren Ergebnisse liefern. Dies hängt zum einen damit zusammen, dass Argon kleiner als Stickstoff ist und damit noch kleinere Poren erreicht werden können. Des Weiteren besitzt Argon als atomares Gas kein Quadrupolmoment, und es ist möglich, den Platzbedarf auf der Oberfläche genau zu bestimmen. Bei Stickstoff wird dagegen mit einem Mittelwert gerechnet, der sich aus mehreren möglichen Orientierungen des Moleküls auf der Oberfläche ergibt.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass es sich bei den hier vorgestellten Ergebnissen um die größten Oberflächen handelt, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden. Einige Ansätze von **UHM-30** haben Materialien mit deutlich niedrigeren Oberflächen ergeben. Generell schwanken die N_2 -BET-Oberflächen für **UHM-30** zwischen 1300 und 1800 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Reproduzierbarkeit der spezifischen Oberflächen ist bei MOFs ein grundsätzliches Problem und hängt vor allem davon ab, wie fehlerfrei sich die Struktur während der Synthese bildet und wie vollständig sich das Gerüst aktivieren lässt. Für **HKUST-1** sind in der Literatur folglich auch sehr unterschiedliche Oberflächen (zwischen 690 und 1850 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)^[53] bestimmt worden.

Wasserstoff-, Methan- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption

In Abbildung 49 sind die Adsorptionsisothermen von **UHM-30** für die Gase Wasserstoff bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar sowie Methan und Kohlenstoffdioxid bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar dargestellt. Aus diesen Messungen ergeben sich für **UHM-30** folgende Speicherkapazitäten: Wasserstoff 2.28 Gew.-%, Methan 1.04 mmol g^{-1} und Kohlenstoffdioxid 5.26 mmol g^{-1} . Die Werte für die Speicherkapazitäten von Wasserstoff und Methan stimmen sehr gut mit den entsprechenden aus der Literatur bekannten Werten für die Speicherkapazitäten von **HKUST-1** überein. Dieser besitzt im Vergleich zu **UHM-30** unter vergleichbaren Adsorptionsbedingungen etwas bessere Eigenschaften zur Wasserstoffaufnahme (2.90 Gew.-%)^[53] und leicht schlechtere Eigenschaften für die Methanspeicherung (0.98 mmol g^{-1}).^[263] Die Speicherkapazität für Kohlenstoffdioxid ist für **UHM-30** um 0.57 mmol g^{-1} höher als für **HKUST-1** (4.69 mmol g^{-1}).^[263] Dieser Unterschied ist vermutlich auf das Quadrupolmoment von CO_2 zurückzuführen, welches zu entsprechenden attraktiven Wechselwirkungen mit den polaren Aminogruppen führt.

^[263] Q. M. Wang, D. M. Shen, M. Bulow, M. L. Lau, S. G. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semancin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 55, 217-230.

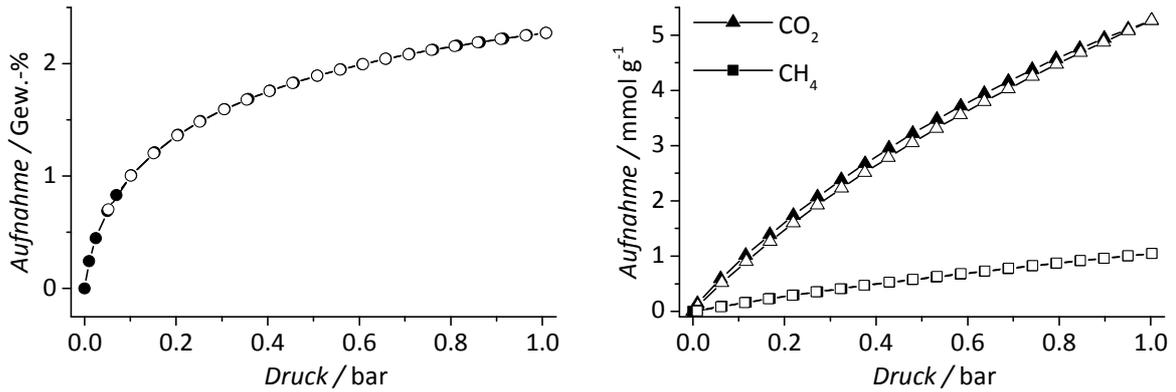


Abbildung 49: H₂-Physisorption an **UHM-30** (links) gemessen bei -196 °C und 1 bar. CH₄- und CO₂-Physisorption an **UHM-30** (rechts), gemessen bei 25 °C und 1 bar. Die geschlossenen Symbole stellen jeweils die Adsorption und die offenen die Desorption dar.

Abbildung 50 zeigt die Hochdruck-Adsorptionsisothermen von **UHM-30** für die Gase Wasserstoff bei -196 °C und Methan und Kohlenstoffdioxid bei 25 °C. Die maximalen Speicherkapazitäten, die sich aus diesen Messungen für **UHM-30** ergeben sind 3,35 Gew.-% Wasserstoff bei 21 bar, 8,66 mmol g⁻¹ Methan bei 43 bar und 11,7 mmol g⁻¹ Kohlenstoffdioxid bei 23 bar. Auch diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Literaturwerten für **HKUST-1**, wobei die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Speicherkapazitäten für H₂ und CO₂ etwas geringer und die für CH₄ etwas höher ausfallen als für **HKUST-1**.^[151,155,174] In Tabelle 7 ist eine detaillierte Zusammenfassung aller Werte dargestellt.

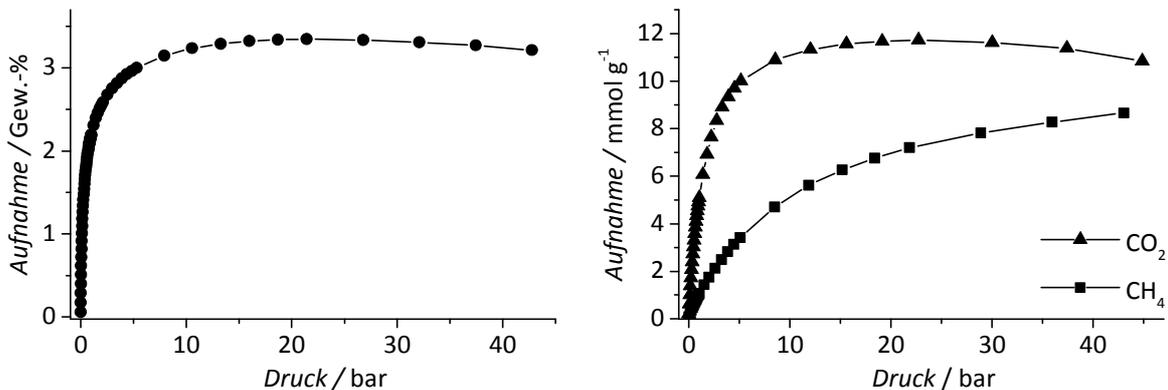


Abbildung 50: Hochdruck-H₂-Adsorption an **UHM-30** (links), gemessen bei -196 °C und Hochdruck-CH₄- und CO₂-Adsorption an **UHM-30** (rechts), gemessen bei 25 °C.

Tabelle 7: Übersicht der Gasspeichereigenschaften von **UHM-30** in Vergleich zu **HKUST-1**.

Gas	H ₂ [Gew.-%]	CH ₄ [mmol g ⁻¹ / cm ³ cm ⁻³]	CO ₂ [mmol g ⁻¹ / Gew.-%]
UHM-30 Aufnahme bei 1 bar	2.28	1.04 / 25.27	5.26 / 18.59
max. Aufnahme	3.35 (21 bar)	8.66 / 193 (43 bar)	11.7 / 33.80 (23 bar)
HKUST-1 Aufnahme bei 1 bar	2.90	0.98 / 21.32 (295 K)	4.69 / 17.11 (295 K)
max. Aufnahme	3.6 (50 bar)	10.29 / 204 (35 bar)	15.8 / 41.02 (22 bar)

Die volumetrischen Methan-Speicherkapazitäten wurden ausgehend von der kristallographischen Dichte der MOFs berechnet. $\rho(\text{HKUST-1})$: 0.958 g cm⁻³, $\rho(\text{UHM-30})$: 0.993 g cm⁻³.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich bei **UHM-30** um ein MOF handelt, das sowohl im Hinblick auf seine Porosität als auch auf seine Eigenschaften zur Speicherung unterschiedlicher Gase eine sehr gute Vergleichbarkeit mit **HKUST-1** zeigt. Im absoluten Vergleich liegen die Speicherkapazitäten dieses Materials für Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid jedoch eher im Mittelfeld der zurzeit mit MOFs maximal erreichbaren Kapazitäten (vergleiche Einleitung Kapitel 1.3.3.2). Ein eindeutiger Einfluss der Aminogruppe auf die Speichereigenschaften von **UHM-30** ist aus den vorgestellten Studien nicht abzuleiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden außerdem die NO-Speicher- bzw. -Freisetzungseigenschaften von **UHM-30** untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Abschnitt 4.6 vorgestellt und diskutiert.

4.2 MOFs basierend auf H₃btc-Linkern, die eine sekundäre Aminfunktion tragen

4.2.1 Synthese der Linker H₃MeNHbtc (3), H₃EtNHbtc (4), H₃ⁿPrNHbtc (5) und H₃ⁱPrNHbtc (6)

Die Synthese der vier Linker H₃RNHbtc mit R = Me, Et, ⁿPr und ⁱPr erfolgte jeweils analog zueinander in einem vierstufigen Syntheseverlauf. Die ersten beiden Stufen umfassen, wie auch schon für die Synthese von H₃NH₂btc, die Darstellung von H₃Fbtc und die anschließende Veresterung dieser Verbindung (siehe Abschnitt 4.1.1). **2a** konnte in sehr guten Ausbeuten von 90 - 94 % mit den jeweiligen primären Aminen (Methylamin, Ethylamin, Propylamin und Isopropylamin) zu *N*-Methyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (**3a**), *N*-Ethyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (**4a**), *N*-Propyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (**5a**) und *N*-Isopropyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (**6a**) umgesetzt werden. Der letzte Reaktionsschritt bestand aus der Hydrolyse

dieser Verbindungen in einer Mischung aus Tetrahydrofuran, Methanol und wässriger Kaliumhydroxidlösung. Die Produkte $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$, $\text{H}_3\text{EtNHbtc}$, $\text{H}_3^n\text{PrNHbtc}$ und $\text{H}_3^i\text{PrNHbtc}$ wurden in Ausbeuten von 86 - 100 % erhalten. Der Syntheseweg dieser Linker mit sekundärer Aminfunktion ist in Abbildung 51 dargestellt.

Die Charakterisierung der organischen Produkte erfolgte jeweils mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Von den Linkern wurde außerdem eine Elementaranalyse durchgeführt.

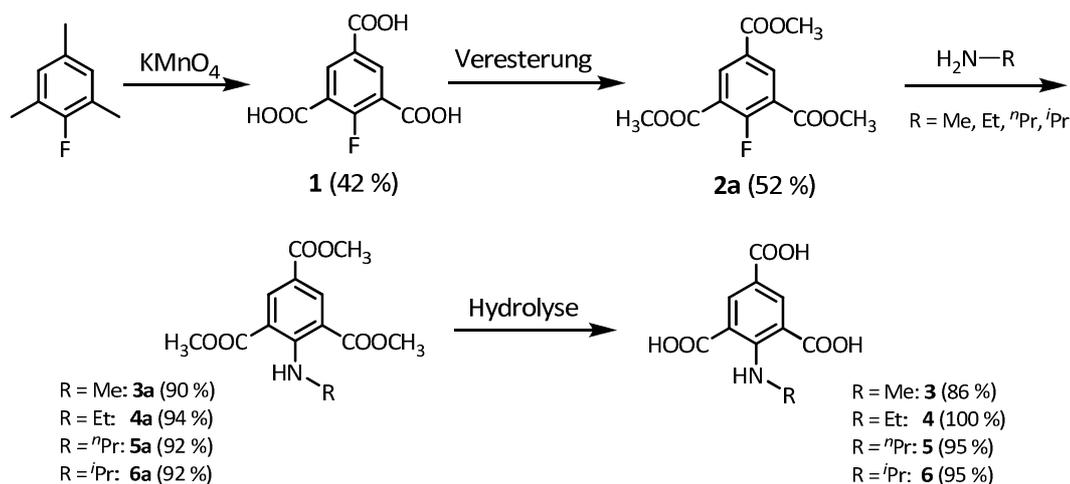


Abbildung 51: Syntheseweg für die Darstellung der vier 1,3,5-Benzoltricarbonsäuredrivate mit sekundären Aminfunktionen: $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$, $\text{H}_3\text{EtNHbtc}$, $\text{H}_3^n\text{PrNHbtc}$ und $\text{H}_3^i\text{PrNHbtc}$.

4.2.2 Synthese und Charakterisierung von UHM-34 und UHM-35

Die eine sekundäre Aminfunktion tragenden Linker wurden zunächst analog zu der Synthese von **UHM-30** mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung in DMA bei 85 °C für 48 Stunden umgesetzt. Mit allen vier Linkern wurden feine, kristalline Pulver erhalten. Wie in Abbildung 52 anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme zu erkennen ist, besitzt keine dieser Verbindungen eine Struktur, die isoretikulär zu **HKUST-1** oder **UHM-30** ist. Auch geht aus diesen Ergebnissen hervor, dass die Verbindungen untereinander keine identischen Strukturen besitzen. Die Diffraktogramme der Verbindungen, denen die Linker $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$ und $\text{H}_3\text{EtNHbtc}$ zugrunde liegen, zeigen jedoch deutliche Übereinstimmungen in einigen Reflexlagen und -intensitäten. Es ist anzunehmen, dass hier zumindest sehr ähnliche Strukturen vorliegen. Außerdem besitzen diese beiden Verbindungen ein deutlich höheres Maß an Kristallinität als die auf den Linkern $\text{H}_3^n\text{PrNHbtc}$ und $\text{H}_3^i\text{PrNHbtc}$ basierenden Materialien. Vor diesem Hintergrund wurden die beiden ersten Verbindungen **UHM-34** und **UHM-35** genannt, während mit den beiden anderen Verbindungen keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden und diese daher auch keinen Namen erhalten haben. Auch durch vielfältige Variation der Synthesebedingungen ist es nicht gelungen, Einkristalle aus der Umsetzung der jeweils vier H_3RNHbtc -Linker mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat zu erhalten.

Ebenso blieben Versuche erfolglos, die Struktur durch Methoden des Homologie-Modellings (Ableitung von Strukturen, die einer bereits bekannten Struktur ähnlich sind) oder durch Rietveld-Verfeinerung geeignet erscheinende Startmodelle zu bestimmen. Es war im Rahmen dieser Arbeit folglich nicht möglich, die Strukturen der vier Verbindungen aufzuklären.

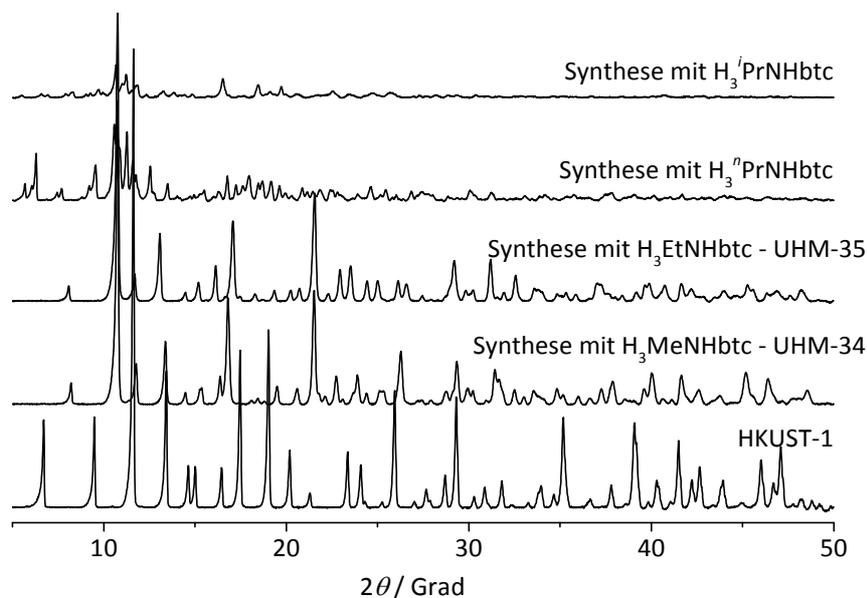


Abbildung 52: Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen, die sich aus der Synthese der $H_3RHNbtc$ -Linker mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat ergeben im Vergleich zu **HKUST-1**.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich **UHM-34** und **UHM-35** nach einem Lösungsmittelaustausch mit Ethanol thermisch aktivieren lassen (120 °C , 10^{-5} bar, 18 Stunden) und es sich um poröse Strukturen handelt. Allerdings führt die Behandlung mit Ethanol zu einer Strukturveränderung, einhergehend mit einer deutlichen Veränderung der Röntgenpulverdiffraktogramme. Durch thermische Aktivierung bei 120 °C im Vakuum treten weitere Veränderungen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen auf. Wird das Material daraufhin wieder mit dem Syntheselösungsmittel DMA behandelt, wird die ursprüngliche Phase des *as synthesised*-Materials zurückerhalten. Exemplarisch sind die Diffratogramme für **UHM-34** in Abbildung 53 gezeigt. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass es sich bei **UHM-34** und **UHM-35** um flexible Strukturen handelt, die sich in Abhängigkeit des Lösungsmittels ändern.

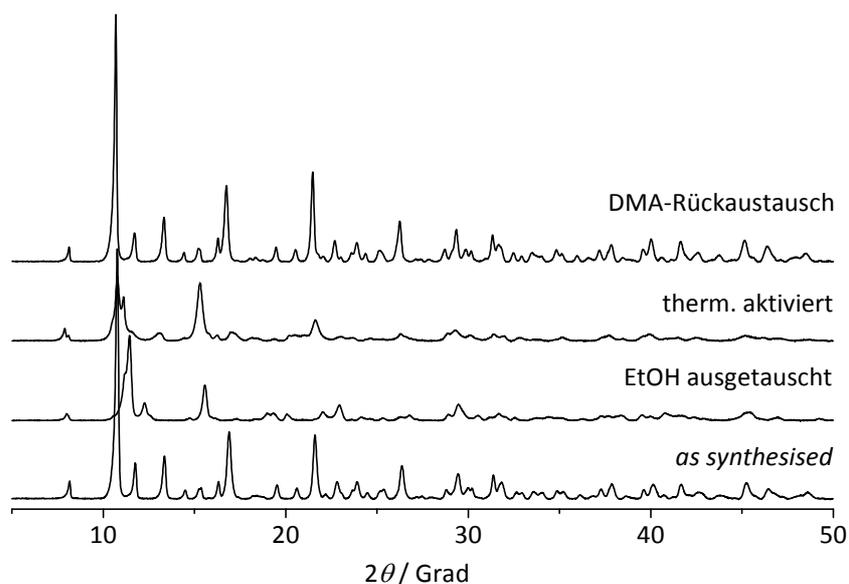


Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-34** direkt nach der Synthese, nach Ethanol-Austausch, thermischer Aktivierung und anschließendem Lösungsmittel-Rücktausch mit DMA.

Abbildung 54 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der beiden MOFs, gemessen bei -196 °C . Die Isothermen besitzen eine für MOFs sehr untypische Form mit einer breiten Hysterese, die sich nicht schließt. Folglich bleibt Stickstoff in der Struktur gespeichert, auch nachdem der Druck auf fast 0 bar erniedrigt wurde. Die Adsorption erfolgt bei vergleichsweise hohen Relativdrücken, bei **UHM-34** beginnt sie sogar erst ab einem Relativdruck von ca. 0.2. Dieses Verhalten ist von atmenden MOFs bekannt und geht bei diesem damit einher, dass die im aktivierten Zustand „geschlossene“ Struktur erst durch einen gewissen Druck geöffnet werden muss.^[264] Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der in den Röntgenpulverdiffraktogrammen beobachteten Strukturveränderung und lassen annehmen, dass es sich bei den beiden MOFs **UHM-34** und **UHM-35** eventuell um atmende Strukturen handelt.

UHM-34 besitzt eine spezifische Oberfläche von $S_{\text{BET}}(\text{N}_2) = 584\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (berechnet aus dem Desorptionsast im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.079 - 0.296$) und ein spezifisches Mikroporenvolumen von $V_{\text{MP}}(\text{N}_2) = 0.09\text{ m}^3\text{ g}^{-1}$ ($d < 2\text{ nm}$, ermittelt bei $p/p_0 = 0.18$ im Desorptionsast). Für **UHM-35** beträgt die spezifische Oberfläche $S_{\text{BET}}(\text{N}_2) = 460\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (berechnet aus dem Desorptionsast im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.072 - 0.299$) und das spezifische Mikroporenvolumen $V_{\text{MP}}(\text{N}_2) = 0.12\text{ m}^3\text{ g}^{-1}$ ($d < 2\text{ nm}$, ermittelt bei $p/p_0 = 0.18$ im Desorptionsast).

^[264] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380 - 1399.

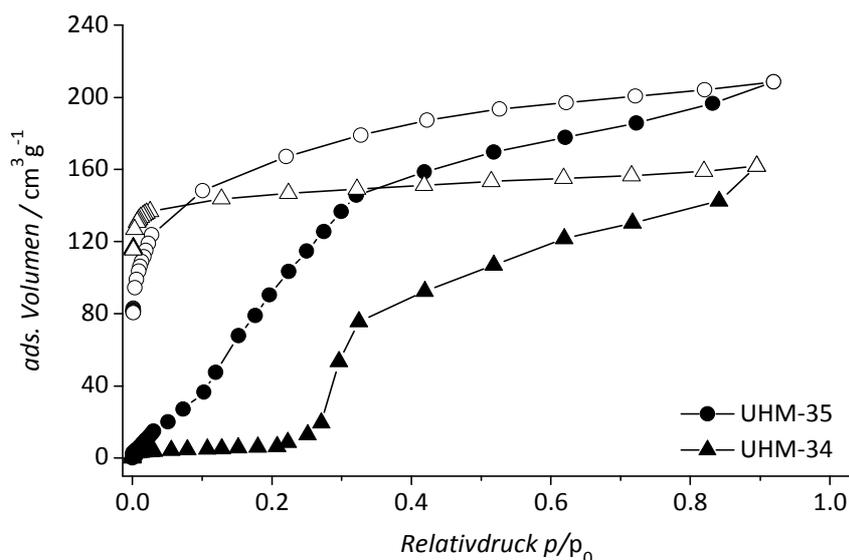


Abbildung 54: N_2 -Physisorptionsisotherme von **UHM-34** (Dreiecke) und **UHM-35** (Kreise) nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und thermischer Aktivierung bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum für 18 Stunden, gemessen bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Die Adsorption ist durch geschlossene, die Desorption durch offene Symbole dargestellt.

4.2.3 Synthese und Charakterisierung von UHM-36, UHM-37, UHM-38 und UHM-39

Um **HKUST-1**-basierte Strukturen mit sekundären Aminfunktionen zu erhalten, wurde eine sog. *mixed*-Linker-MOF-Synthese als alternativer Syntheseansatz gewählt. Durch Mischen der H_3RNHbtc -Linker ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^n\text{Pr}, {}^i\text{Pr}$) mit dem **HKUST-1** zugrunde liegenden Linker H_3btc war es möglich, *mixed*-Linker-MOFs darzustellen, die jeweils isoretikulär zu **HKUST-1** und damit auch zu **UHM-30** sind.

Für die *mixed*-Linker-MOFs wurde die eingesetzte Menge an Amin-Linker jeweils zwischen 30 und 70 mol% variiert. In einer typischen Synthese wurden H_3btc und H_3RNHbtc in DMA gelöst und teilweise mit Salpetersäure versetzt. Zur vollständigen Lösung wurden die Syntheseansätze für einige Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung hinzugefügt und die Reaktionslösungen für 46 Stunden bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die erhaltenen grünen, feinkristallinen Pulver wurden nach der Synthese zwei Mal innerhalb von 24 Stunden mit frischem DMA versehen, um nicht umgesetzte Edukte zu entfernen und den pH-Wert der über dem MOF stehenden Lösung soweit zu erhöhen (von 4.8 auf 6.3), dass die Amin-Linker unprotoniert vorliegen. Auf diese Weise wurde aus H_3btc und $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$ **UHM-36**, aus H_3btc und $\text{H}_3\text{EtNHbtc}$ **UHM-37**, aus H_3btc und $\text{H}_3{}^n\text{PrNHbtc}$ **UHM-38** und aus H_3btc und $\text{H}_3{}^i\text{PrNHbtc}$ **UHM-39** erhalten. Die Analyse der erhaltenen Verbindungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (siehe folgender Abschnitt) zeigte, dass bis zu einer eingesetzten Menge von $\text{H}_3\text{RNHbtc} = 60\text{ mol}\%$ phasenrei-

ne Verbindungen erhalten werden können. Aus diesem Grund wurden für alle weiteren Untersuchungen ausschließlich MOFs mit diesem Anteil an Amin-Linker in der Synthese verwendet. Auch die Namensgebung bezieht sich auf diese Synthesebedingungen. Die MOF-Synthesen wurden zunächst im 8 mL-Maßstab (bezogen auf DMA) durchgeführt. Bei dieser Ansatzgröße konnten mit dem Zusatz von Salpetersäure jeweils phasenreine Verbindungen erhalten werden. Ohne Salpetersäure wurde für **UHM-36** jedoch eine Mischphase erhalten, während **UHM-37** bis **UHM-39** auch ohne Säurezusatz phasenrein erhalten werden konnten. In größerem Synthesemaßstab (20 mL DMA) fiel hingegen auf, dass **UHM-39** beim Zusatz von Salpetersäure nicht mehr phasenrein erhalten werden konnte, woraufhin bei diesen größeren Ansätzen lediglich für **UHM-36** bis **UHM-38** Salpetersäure der Synthese zugesetzt wurde. Aus diesen Beobachtungen lässt sich die Hypothese aufstellen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der $H_3RNHbtc$ -Linker im Hinblick auf ihre Koordination an die Kupferionen mit größer werdendem Alkylrest sinkt. Generell bewirkt der Zusatz von Säure zur MOF-Synthese, dass die Carbonsäurefunktionen der Linkermoleküle protoniert vorliegen und dadurch langsamer mit den Kupferionen reagieren. Ohne Säurezusatz liegt $H_3MeNHbtc$ bedingt durch das basische Syntheselösungsmittel DMA vermutlich direkt deprotoniert vor und die Bildung von **UHM-34** als Konkurrenzreaktion läuft zu schnell ab (diese Vermutung lässt sich durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigen, siehe nächster Abschnitt Abbildung 55). Die Zugabe von HNO_3 setzt die Reaktionsgeschwindigkeit so weit herab, dass es zur phasenreinen Ausbildung von **UHM-36** kommen kann. Für die Reaktion von $H_3PrNHbtc$ verhält es sich umgekehrt. Dieser Linker besitzt vermutlich eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit als der reine H_3btc -Linker. Durch Zugabe von Säure wird diese noch weiter erniedrigt, sodass die Bildung von reinem **HKUST-1** als Konkurrenzreaktion auftreten könnte. Warum die unterschiedlichen Alkylrest am Amin zu unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten führen, lässt sich leider nicht einschätzen, auch lässt sich bei diesen Überlegungen nicht sagen, welchen Einfluss die Ansatzgröße hat. Es zeigt sich bei diesen Beobachtungen, dass die thermodynamischen und kinetischen Aspekte einer MOF-Synthese allgemein komplexe Faktoren darstellen, selbst wenn strukturell und chemisch ähnliche Linker verwendet werden.

4.2.3.1 Struktur von UHM-36, UHM-37, UHM-38 und UHM-39 und Röntgenpulverdiffraktometrie

Von **UHM-36**, **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** konnten Einkristalle erhalten werden. Bei der Einkristallstrukturanalyse gestaltete sich die vollständige Verfeinerung der Struktur jedoch als sehr schwierig. Es ist eindeutig erkennbar, dass es sich bei diesen Verbindungen um Strukturen handelt, die isostrukturell zu **HKUST-1** sind und folglich in einem kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kristallisieren. Allerdings war es nicht möglich, die Alkylreste an den Aminen in der Struktur zu lokalisieren. Das Vorhandensein der Amin-

funktionen wurde daher mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen (siehe folgendes Kapitel).

In Abbildung 55 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-36** unter Verwendung unterschiedlicher molarer Linkerverhältnisse ($\text{H}_3\text{MeNHbtc}$ = 30 - 70 mol%) dargestellt. Die Darstellung analoger Diffraktogramme von **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** findet sich im Anhang S. 342. Es ist deutlich erkennbar, dass sich bis zu einem molaren Anteil von 60 % Strukturen ergeben, die sowohl phasenrein als auch eindeutig isostrukturell zu **HKUST-1** sind. Die Verwendung von 70 mol% $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$ führt zu einer Mischphase aus **UHM-34** und der zu **HKUST-1** isostrukturellen Phase, während der Einsatz von 70 mol% $\text{H}_3\text{EtNHbtc}$, $\text{H}_3^n\text{PrNHbtc}$ und $\text{H}_3^i\text{PrNHbtc}$ jeweils zu Mischphasen der **HKUST-1**-analogen Struktur und unbekanntenen Phasen führt. In Abbildung 56 sind die Diffraktogramme aller vier MOFs unter Einsatz von 60 mol% H_3RNHbtc -Linker dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass unter diesen Bedingungen mit allen Linkern phasenreine Verbindungen erhalten werden, die isostrukturell zu **HKUST-1** sind.

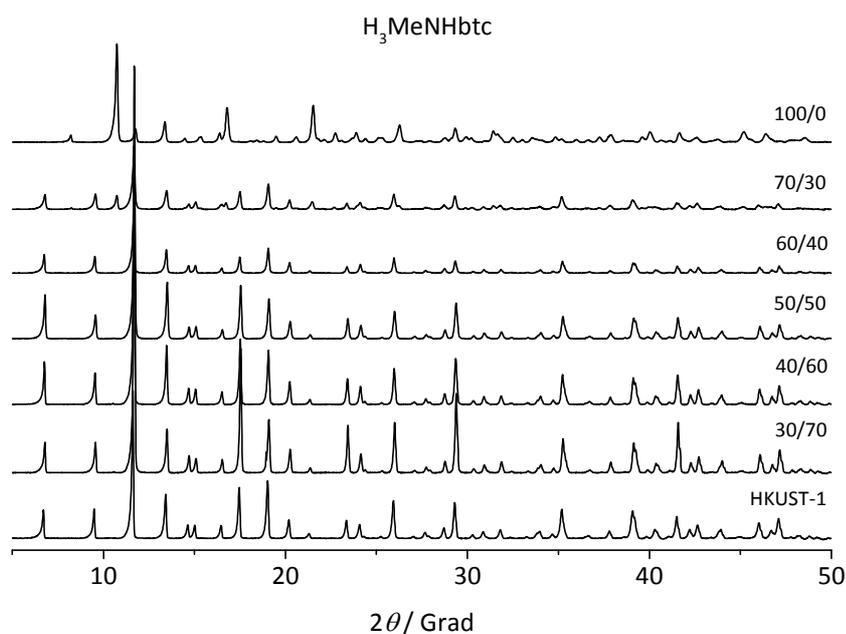


Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-36** unter Verwendung unterschiedlicher molarer Mengen an $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$ im Vergleich zu **HKUST-1**. Der Einsatz von 70 mol% $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$ führt zu einer Mischphase, die sowohl die **HKUST-1**- als auch die im vorherigen Kapitel beschriebene **UHM-34**-Struktur enthält. Das Diffraktogramm, welches mit 100/0 betitelt ist gehört zu der Synthese, bei der 100 mol% $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$ verwendet wurden und ist identisch mit dem Diffraktogramm von **UHM-34**.

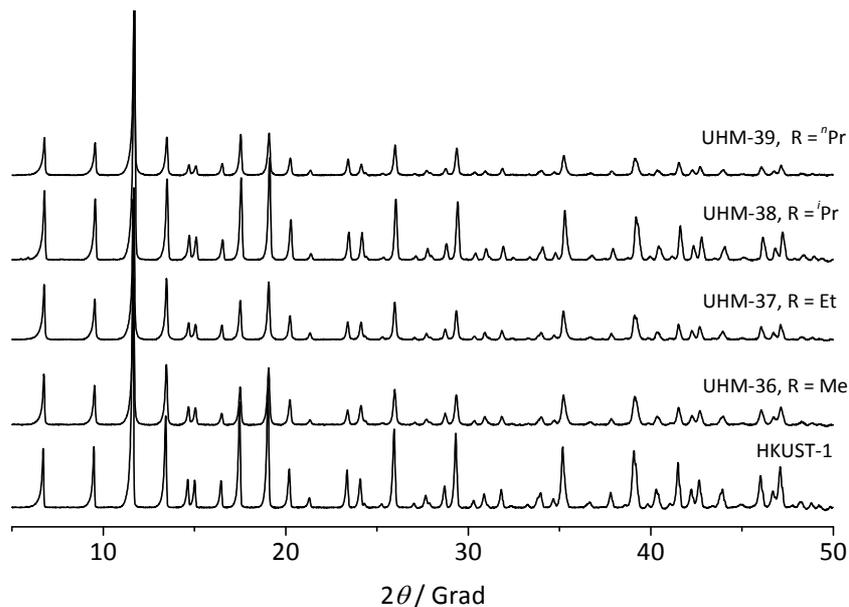


Abbildung 56: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-36**, **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** im Vergleich zu **HKUST-1**. Für alle Synthesen wurden 60 mol% des Amin-Linkers in der Synthese eingesetzt. Es ist deutlich erkennbar, dass unter diesen Synthesebedingungen phasenreine Verbindungen erhalten werden, deren Struktur analog zu der von **HKUST-1** ist.

4.2.3.2 NMR-Studien

Um zu überprüfen, in welchem tatsächlichen Verhältnis H_3btc und $H_3RNHbtc$ in den entsprechenden MOFs eingebaut sind, wurden die MOFs in $DMSO-d_6$ und DCl gelöst und es wurden 1H -NMR-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 dargestellt. Repräsentativ werden hier die gelösten MOF-Ansätze unter Verwendung verschiedener molarer Anteile von $H_3MeNHbtc$ gezeigt, während in Abbildung 58 die NMR Spektren aller MOFs unter Verwendung von 60 mol% $H_3RNHbtc$ dargestellt sind. Die ermittelten Linkeranteile im MOF stimmen gut mit den in der Synthese eingesetzten Linkermengen überein. Die tatsächlich eingebaute Menge an $RNHbtc^{3-}$ ist jedoch immer etwas niedriger als die eingesetzte. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Länge der Alkylkette und bekräftigt damit die Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären Amine in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge abnimmt. In allen Fällen können jedoch bei der Verwendung von 60 mol% $H_3RNHbtc$ MOFs mit ca. 50% funktionalisiertem Linkeranteil erhalten werden, ohne dass es zu einem Struktur- oder Kristallinitätsverlust kommt. In Tabelle 8 sind die aus den NMR-Messungen ermittelten Werte im Vergleich mit den in der Synthese eingesetzten Werten dargestellt.

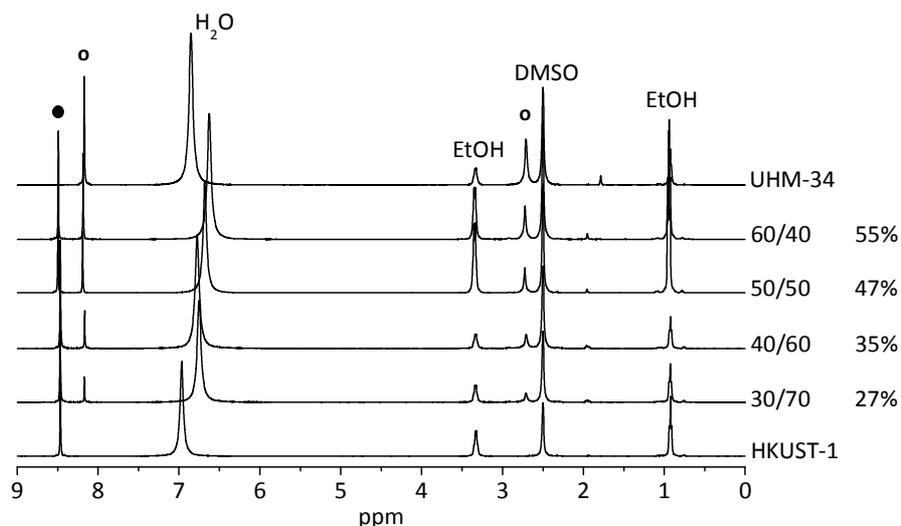


Abbildung 57: ^1H -NMR-Spektren der in $\text{DMSO-}d_6$ und DCl aufgelösten MOFs unter Verwendung unterschiedlicher molarer Anteile von $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$. Die Verschiebung des Wassersignals ist auf unterschiedliche pH-Werte zurückzuführen. Der schwarze Kreis markiert das zu H_3btc gehörige Signal, während die offenen Kreise die Signale markieren, die zu $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$ gehören. Alle Spektren wurden auf den Peak bei 8.5 ppm normiert. Die durch das NMR-Experiment ermittelten Molanteile an Amin-Linker sind rechts neben den Spektren angegeben.

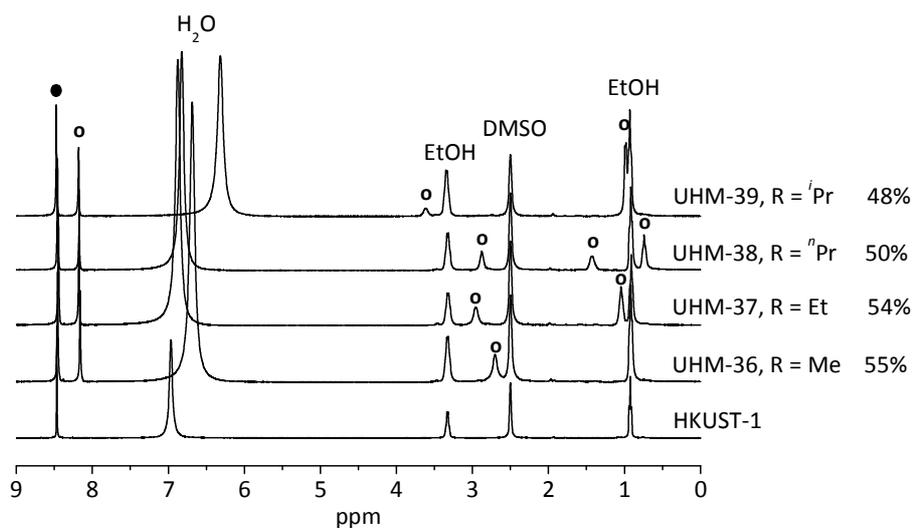


Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektren der in $\text{DMSO-}d_6$ und DCl aufgelösten MOFs **UHM-36**, **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** (unter Verwendung von 60 mol% H_3RNHbtc). Der schwarze Kreis markiert das zu H_3btc gehörige Signal, während die offenen Kreise die Signale markieren, die zu H_3RNHbtc gehören. Alle Spektren wurden auf den Peak bei 8.5 ppm normiert. Die durch das NMR-Experiment ermittelten Molanteile an Amin-Linker sind rechts neben den Spektren angegeben

Tabelle 8: Zusammenfassung der durch die NMR-Experimente ermittelten Anteile an H₃RNHbtc-Linker in den dargestellten *mixed*-Linker-MOFs.

Linker	Eingesetzt [%]	NMR-Ergebnis [%]
H ₃ MeNHbtc	30	27
H ₃ MeNHbtc	40	35
H ₃ MeNHbtc	50	47
H ₃ MeNHbtc	60	55
H ₃ EtNHbtc	60	54
H ₃ ⁿ PrNHbtc	60	50
H ₃ ⁱ PrNHbtc	60	48

4.2.3.3 Thermische Analyse und Aktivierung der MOFs

Wie für **UHM-30** war es für die MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** nicht möglich das Syntheselösungsmittel DMA rein thermisch aus der Struktur zu entfernen. Um eine vollständige Aktivierung der Materialien zu ermöglichen, wurde auch hier zunächst ein Lösungsmittelaustausch mit Ethanol vorgenommen. Im Anschluss konnten die MOFs ganz analog zu **UHM-30** im Vakuum bei 120 °C für 18 Stunden thermisch aktiviert werden.

Die thermische Analyse der *mixed*-Linker-MOFs erfolgte jeweils an den aktivierten Materialien. Parallel zur thermischen Analyse wurden die Massen von Wasser ($m/z = 18$) und CO₂ ($m/z = 44$) als Hauptzersetzungsprodukte der organischen Linker, sowie von NO₂ ($m/z = 46$) als weiteres Zersetzungsprodukt detektiert. Um zu sehen, ob der Lösungsmittelaustausch und die Aktivierung der MOFs erfolgreich waren, wurden außerdem Massen von DMA (C₄H₉NO⁺; $m/z = 87$) und von Ethanol (C₂H₅⁺; $m/z = 29$) detektiert. Abbildung 59 zeigt die TG/DSC/MS-Ergebnisse von **UHM-36**, die entsprechenden Abbildungen von **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** sind im Anhang zu finden (S. 363).

Die vier MOFs zeigen ein sehr ähnliches Zersetzungsverhalten zu **UHM-30** mit einer thermischen Stabilität bis ca. 250 °C. Die Zersetzung verläuft jeweils in mehreren Stufen unter Freisetzung von H₂O, CO₂, NO und NO₂. Vor der Zersetzung erfolgt zunächst die Abgabe von Wasser, welches vom aktivierten Netzwerk während der Probenpräparation aus der Luft aufgenommen wurde. Der Austausch von DMA war für alle MOFs erfolgreich. Die thermische Entfernung von Ethanol war für **UHM-36** und **UHM-39** ebenfalls erfolgreich. Für **UHM-37** und **UHM-38** war das Massensignal für $m/z = 29$ hingegen auch unterhalb von 250 °C zu beobachten, allerdings in geringer Intensität. Nach der Zersetzung wurde für die MOFs eine Restmasse zwischen 31 und 38 % erhalten. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei diesen Rückständen um Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit handelt. Die theoretisch berechneten Restmassen der reinen und vollständig aktivierten *mixed*-Linker-MOFs liegen zwischen 36.1 und 37.5 % und stimmen damit sehr gut mit den tatsächlichen Werten überein. Dies spricht für eine gute

Aktivierung der MOFs, die sich ergebenden Unterschiede sind größten Teils auf adsorbiertes Wasser und die teilweise noch zu beobachtenden Spuren an Ethanol zurückzuführen. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse für **UHM-36** bis **UHM-39** detailliert dargestellt.

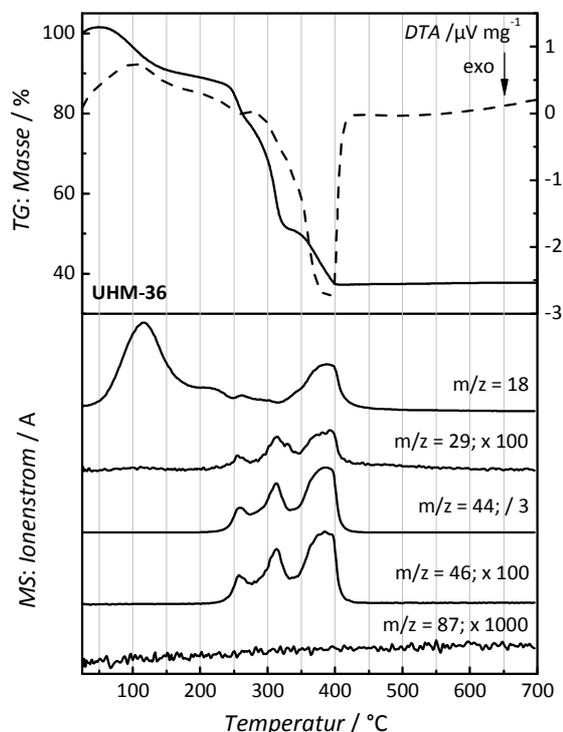


Abbildung 59: TG/DTA/MS-Ergebnisse von **UHM-36** nach Ethanol austausch und thermischer Aktivierung im Vakuum bei 120 °C, gemessen in Ar/O₂ (80/20, Heizrate 5 K min⁻¹).

Tabelle 9: Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-36**, **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und anschließender thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 Stunden.

UHM-36		Restmasse: 37.7 %		
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung	
1	25 - 250	15.5	Wasser	
2	250 - 410	47.4	Zersetzung	
UHM-37		Restmasse: 32.2 %		
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung	
1	25 - 254	19.7	Wasser/ Ethanol	
2	254 - 400	48.4	Zersetzung	
UHM-38		Restmasse: 31.0 %		
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung	
1	25 - 252	22.1	Wasser/ Ethanol	
2	252 - 396	47.3	Zersetzung	

UHM-39		Restmasse: 30.4 %	
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung
1	25 - 260	22.6	Wasser
2	260 - 396	46.9	Zersetzung

4.2.3.4 Adsorptionsstudien

Die Charakterisierung der Porosität von **UHM-36** bis **UHM-39** erfolgte an den lösungsmittelausgetauschten, bei 120 °C im Vakuum aktivierten Verbindungen mittels Stickstoff- und Argon-Physisorption bei 1 bar und -196 bzw. -186 °C. Die Isothermen sind in Abbildung 60 dargestellt. Die N₂-Physisorptionsisothermen zeigen wie auch bei **UHM-30** einen Typ-I Verlauf. Die MOFs besitzen spezifische Oberflächen zwischen 1213 und 1385 m² g⁻¹ (ermittelt aus dem Adsorptionsast im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.01-0.05$) und das Mikroporenvolumen liegt zwischen 0.48 und 0.54 m³ g⁻¹ ($d < 2$ nm, ermittelt bei $p/p_0 = 0.17$). In Tabelle 10 sind die genauen Ergebnisse der spezifischen Oberflächen und Porenvolumina zusammengefasst. Es ist erkennbar, dass sowohl die Oberflächen als auch die Mikroporenvolumina mit länger werdendem Alkylrest am Amin von **UHM-36** hin zu **UHM-39** abnehmen. Dieser Trend ist zu erwarten, da durch die längeren Reste am Linker weniger Platz in den Poren zur Verfügung steht. Insgesamt sind die erhaltenen Werte kleiner als für **UHM-30** ($S_{\text{BET}}(\text{N}_2) = 1806$ m² g⁻¹, $V_{\text{BET}}(\text{N}_2) = 0.69$ m³ g⁻¹). Auch hier handelt es sich um die jeweils besten Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden.

Eine Darstellung der Argon-Adsorption von **UHM-36** bis **UHM-39** ist in Abbildung 60 (rechts) in halblogarithmischer Auftragung dargestellt. Wie bei **UHM-30** ist hier deutlich erkennbar, dass die Adsorption in mehreren Stufen verläuft. Die aus diesen Messungen berechneten BET-Oberflächen sind erwartungsgemäß kleiner als die aus der N₂-Adsorption berechneten Werte und liegen zwischen 1019 und 1223 m² g⁻¹. Die Abweichung bewegt sich zwischen 5 und 16 % und liegt damit in einem ähnlichen Rahmen wie für **UHM-30** (9 %). Auch hier muss davon ausgegangen werden, dass die Argon-Physisorption die genaueren Ergebnisse liefert.

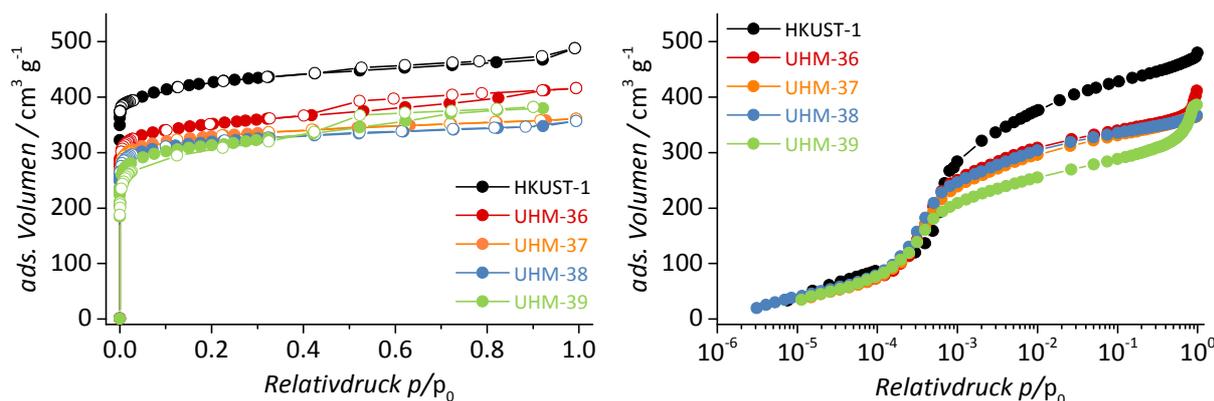


Abbildung 60: N₂-Physisorptionsisotherme von **UHM-36**, **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** im Vergleich zu **HKUST-1** (links, gemessen bei -196 °C) und Ar-Adsorptionsisotherme (rechts, dargestellt in halblogarithmischer Form und gemessen bei -186 °C). Die geschlossenen Symbole gehören zur Adsorption und die geöffneten zur Desorption.

Tabelle 10: Vergleich der BET-Oberflächen (S_{BET}) und Mikroporenvolumina (V_{MP}) von **UHM-36**, **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** ermittelt aus der N₂-Physisorption und aus der Ar-Physisorption.

MOF	$S_{\text{BET}} \text{ N}_2$	$V_{\text{MP}} \text{ N}_2$	$S_{\text{BET}} \text{ Ar}$	$V_{\text{MP}} \text{ Ar}$
UHM-36	1385	0.54	1223	0.44
UHM-37	1305	0.51	1178	0.43
UHM-38	1264	0.49	1198	0.43
UHM-39	1213	0.48	1019	0.38

4.3 UHM-40 und UHM-41

4.3.1 Synthese des Linkers Bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan (7)

Die Darstellung des Linkers dipam erfolgte in einem sechsstufigen Syntheseweg, der in Abbildung 61 dargestellt ist. Der erste Reaktionsschritt stellt eine Grignardreaktion dar, die unter Stickstoff-Atmosphäre nach einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt wurde.^[265] Ausgehend von Dimethylbrombenzol konnte auf diesem Weg durch die Reaktion mit Ethylformiat Bis(3,5-dimethylphenyl)methanol (**7a**) in guter Ausbeute (74 %) erhalten werden. Es schloss sich die Oxidation, sowohl der Methylgruppen als auch der Hydroxygruppe von **7a**, mit 20 %iger Salpetersäure an. Diese Reaktion wurde in einem Autoklaven durchgeführt und ergab Bis(3,5-dicarboxyphenyl)keton (**7b**) mit einer Ausbeute von 87 %. Der dritte Reaktionsschritt stellt die Veresterung der Carbonsäuregruppen von **7b** dar. Die Reaktion erfolgte in einem Methanol/Schwefelsäuregemisch unter Rückfluss, und Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)keton (**7c**) konnte in einer guten Ausbeute von 84 %

^[265] H. Yamamoto, A. Basak, W. Zhang, United States Patent Application, 20050159607, *Catalytic asymmetric epoxidation*, **2005**, zu finden unter: <http://appft1.uspto.gov>, letzter Zugriff am 27.05.2015.

erhalten werden. Es schloss sich die Oximierung von **7c** an, welche in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese von Zhang *et al.* durchgeführt wurde.^[266] Die Reaktion erfolgte mit sehr guter Ausbeute von 96 %. Das so dargestellte Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)ketoxim (**7d**) wurde im nächsten Schritt in Anlehnung an eine Vorschrift von Maduskuie^[267] zum primären Amin umgesetzt. Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan (**7e**) konnte durch diese Reaktion und nach säulenchromatographischer Reinigung nur mit einer Ausbeute von 50 % dargestellt werden, da sich bei der Reaktion immer auch Bis(3,5-dicarboxyphenyl)methan als Nebenprodukt bildete. Im letzten Schritt wurde **7e** in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran, Methanol und Kaliumhydroxid-Lösung zu dem gewünschten Produkt Bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan hydrolysiert. Dies erfolgte mit einer sehr guten Ausbeute von 96 %.

Die Charakterisierung der organischen Produkte erfolgte jeweils mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Vom Linker wurde außerdem eine Elementaranalyse durchgeführt.

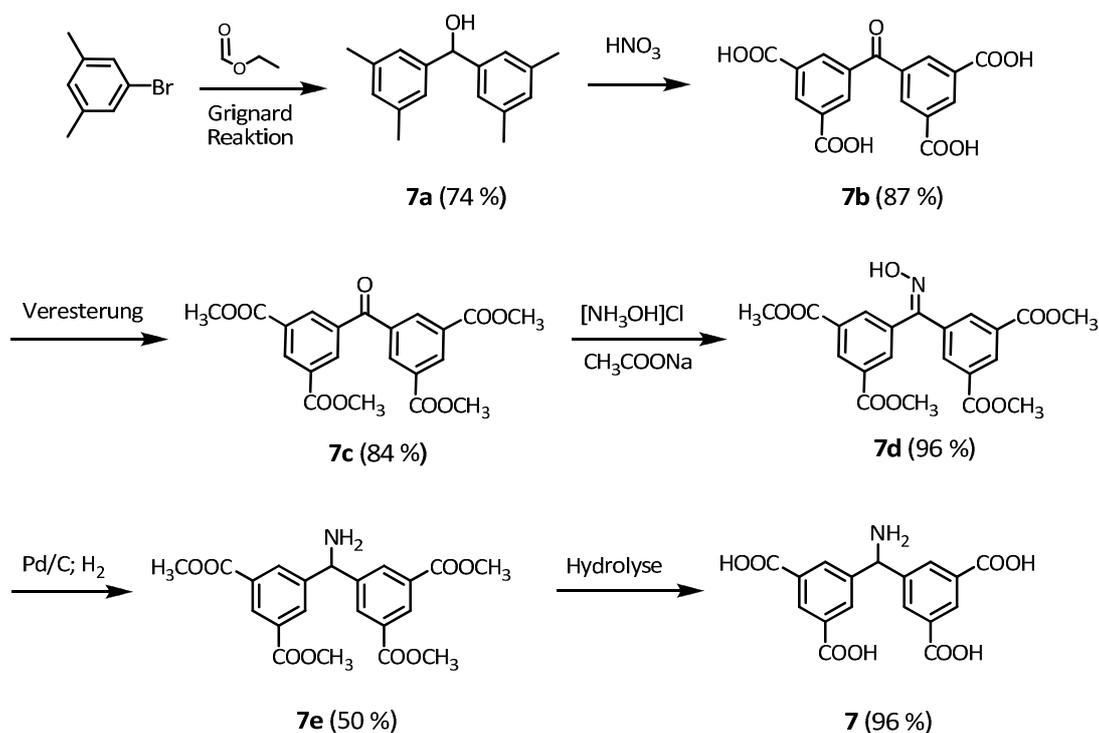


Abbildung 61: Syntheseweg für die Darstellung von dipam.

^[266] G. Zhang, X. Wen, Y. Wang, W. MO, C. Ding, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 4665 - 4668.

^[267] T. P. Maduskuie, WO94/26779(A1), *Processes and intermediate compounds useful for the preparation of platelet Glycoprotein IIb/IIIa Inhibitors*, **1994**, zu finden unter <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=9426779A1&KC=A1&FT=D>, letzter Zugriff am 27.05.2015.

4.3.2 Synthese und Charakterisierung von UHM-40

Der Linker dipam wurde zunächst analog zu den von Wang *et al.*^[141] beschriebenen Synthesebedingungen für **PCN-12** und **PCN-12'** in DMA bzw. DMSO bei 85 bzw. 120 °C mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat umgesetzt. Nur bei der Synthese in DMSO konnten feine, kristalline Pulver erhalten werden. Ein Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der so erhaltenen Proben mit den Diffraktogrammen von **PCN-12** und **PCN-12'** zeigte einige Parallelen zu dem Reflexmuster von **PCN-12'**, allerdings mit nur sehr geringer Kristallinität. Für eine eindeutige Strukturanalyse wurden daraufhin die Reaktionsbedingungen so weit variiert, bis schließlich Einkristalle erhalten wurden. **UHM-40** wurde durch die Reaktion von dipam mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat im molaren Verhältnis von 1 zu 4.2 erhalten. Die Reaktion verlief in DMF mit einem Zusatz von Salpetersäure bei 50 °C für 72 Stunden. Die türkisfarbenen Kristalle wurden filtriert, mit DMF gewaschen und an der Luft getrocknet.

4.3.2.1 Struktur von UHM-40

Durch Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur von **UHM-40** ermittelt werden. Es handelt sich bei diesem MOF um eine Netzwerkstruktur, die isoretikulär zu **PCN-12'** ist. **UHM-40** besitzt eine hexagonale Struktur mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Zellparameter betragen $a = b = 18.437 \text{ \AA}$, $c = 18.915 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$ mit einem Zellvolumen von $V = 5568.26 \text{ \AA}^3$. Topologisch betrachtet bildet **UHM-40** ein binodales (3,4)-verknüpftes Netz mit **sty**-Topologie. Der Linker dipam, der zur Synthese von **UHM-40** eingesetzt wurde, ist ein Derivat des für die Synthese von **PCN-12** und **PCN-12'** verwendeten Linkers mdip und kann folglich auch in mehreren Konformationen vorliegen. Durch die Aminogruppe am zentralen sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom gehört dipam allerdings einer anderen Punktgruppe als mdip an. Zur Unterscheidung der unterschiedlichen Konformere wird jeweils der Torsionswinkel der Isophthalat-Einheiten betrachtet. Dieser ist definiert als Diederwinkel zwischen zwei Bindungen. In Abbildung 62 sind die beiden Konformere von dipam dargestellt, die denen für **PCN-12** beschriebenen Konformeren entsprechen (siehe Einleitung S. 37). Die Bindungen, die zur Bestimmung des Torsionswinkels herangezogen wurden, sind jeweils farbig markiert. Konformer A weist für beide Phenylringe einen Torsionswinkel von 90° auf, während die Torsionswinkel in Konformer B 90° und 0° betragen. Wie bei **PCN-12'** wird der dipam-Linker in **UHM-40** nur in einer Konformation, nämlich Konformation A, eingebaut. Die tatsächlichen Torsionswinkel im MOF betragen 88.7° und weichen damit leicht von denen der idealen Konformation ab.

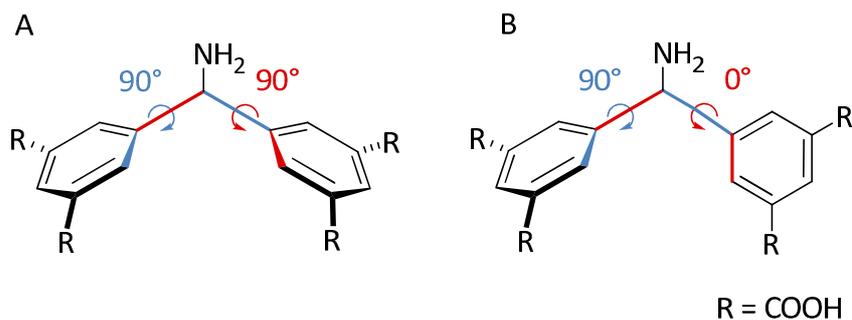


Abbildung 62: Zwei Konformere des dipam-Linkers, deren Unterscheidung über die Torsionswinkel der Isophthalat-Einheiten erfolgt. Die Bindungen, die zur Berechnung des Torsionswinkels herangezogen wurden, sind jeweils rot bzw. blau markiert.

In Abbildung 63 ist ein Ausschnitt aus der Struktur von **UHM-40** entlang der *a*- und *c*-Achse dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass das Netzwerk entlang der *a*- und *b*-Achse aus zickzackförmigen parallel liegenden Linkerketten aufgebaut ist. Entlang der *c*-Achse besteht es aus hexagonalen und trigonalen Kanälen. Dabei ragen die Aminogruppen des Linkers in die hexagonalen und die offenen Metallzentren der Kupfer-*paddle-wheel*-SBUs mit ihrer axialen Position in die trigonalen Kanäle. Der Abstand sich gegenüberliegender Kupferatome beträgt in den hexagonalen Kanälen 18,4 Å, in den trigonalen Kanälen nehmen jeweils Kupferatome zweier benachbarter *paddle-wheel*-SBUs einen Abstand von 7,9 Å zu einander an. In Abbildung 64 sind die Kanäle entlang der *c*-Achse durch rote bzw. blaue Kugeln veranschaulicht.

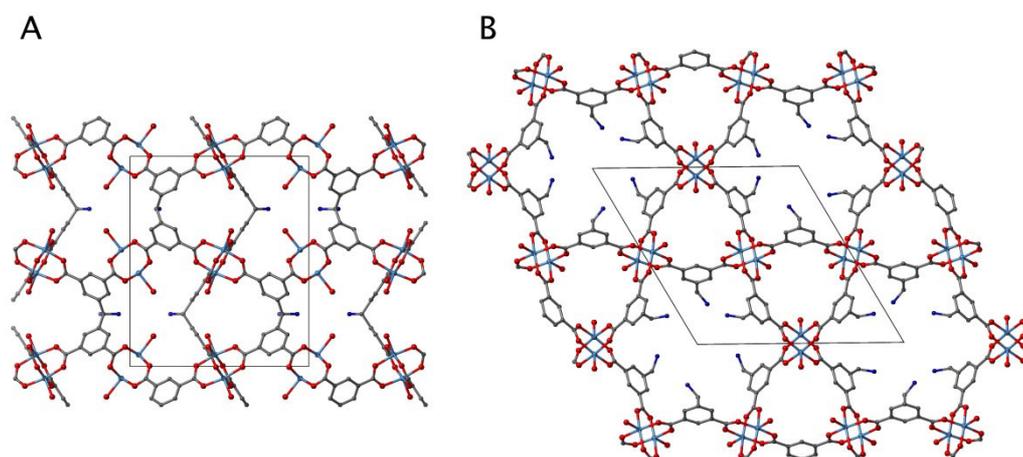


Abbildung 63: Darstellung eines Strukturausschnitts von **UHM-40**, entlang der *a*-Achse (A) und entlang der *c*-Achse (B). Die Elementarzelle ist jeweils in grau eingezeichnet. Cu (hellblau), C (grau), O (rot), N (dunkelblau). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

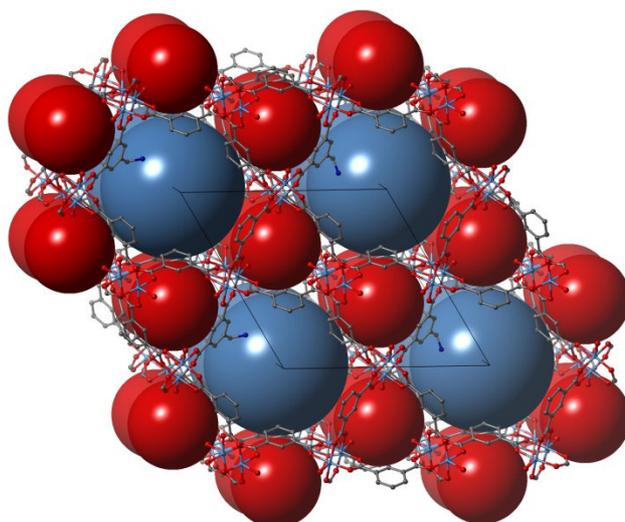


Abbildung 64: Darstellung eines Strukturausschnitts von **UHM-40** entlang der *c*-Achse. Die trigonal-prismatischen Kanäle sind durch rote, die hexagonalen Kanäle durch blaue Kugeln dargestellt.

In Abbildung 65 ist jeweils ein Ausschnitt der trigonal-prismatischen sowie der hexagonalen Kanäle dargestellt. Die Ecken der Sechsecke und Dreiecke werden jeweils durch Kupfer-*paddle-wheel*-Einheiten gebildet. Verallgemeinert kann das Aufbauprinzip der hier vorliegenden Netzwerkstruktur entlang der *c*-Achse mit sechseckigen und dreieckigen Maschen beschrieben werden. Dabei ist jedes Sechseck von sechs Dreiecken umgeben. Ein solches Netz wird auch als Kagome-Netz bezeichnet, was auf die Beschreibung intermetallischer Phasen zurückgeht.

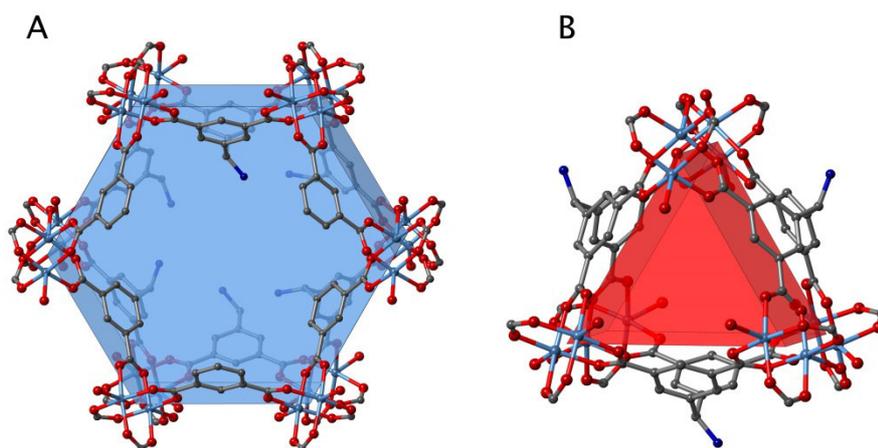


Abbildung 65: Darstellung der in **UHM-40** entlang der *c*-Achse vorliegenden Kanäle. Cu (hellblau), C (grau), O (rot), N (dunkelblau). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

4.3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie von UHM-40

In Abbildung 66 ist ein Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-40** mit einem aus den Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm gezeigt. Die beiden Diffraktogramme stimmen grundsätzlich gut miteinander überein und bestätigen damit, dass es sich bei den erhaltenen Pulvern um phasenreine Verbindungen mit derselben Struktur wie im Einkristall handelt. Teilweise bestehen jedoch Unterschiede in den Reflexintensitäten. Außerdem gibt es im simulierten Röntgenpulverdiffraktogramme einen Reflex bei $2\theta = 7^\circ$, der im experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramm nicht enthalten ist. Besonders auffällig sind die Reflexe bei 9.5° und 11° . Hier handelt es sich im simulierten Diffraktogramm um zwei Paare von jeweils sehr nah beieinanderliegenden Reflexen, während im experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme jeweils nur ein einzelner Reflex auftritt. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass die Einkristallphase in einer etwas niedrigeren Symmetrie vorliegt. Da dieses Reflex-Splitting allerdings in keinem weiteren Winkelbereich des Diffraktogramms zu beobachten ist, könnte es auch darin begründet sein, dass die experimentell erreichte Auflösung nicht ausreicht, um die beiden im simulierten Diffraktogramm zusätzlich auftretenden Reflexe getrennt zu detektieren. Des Weiteren muss auch hier bedacht werden, dass im simulierten Diffraktogramm von einer perfekten und vollständig aktivierten Struktur ausgegangen wird.

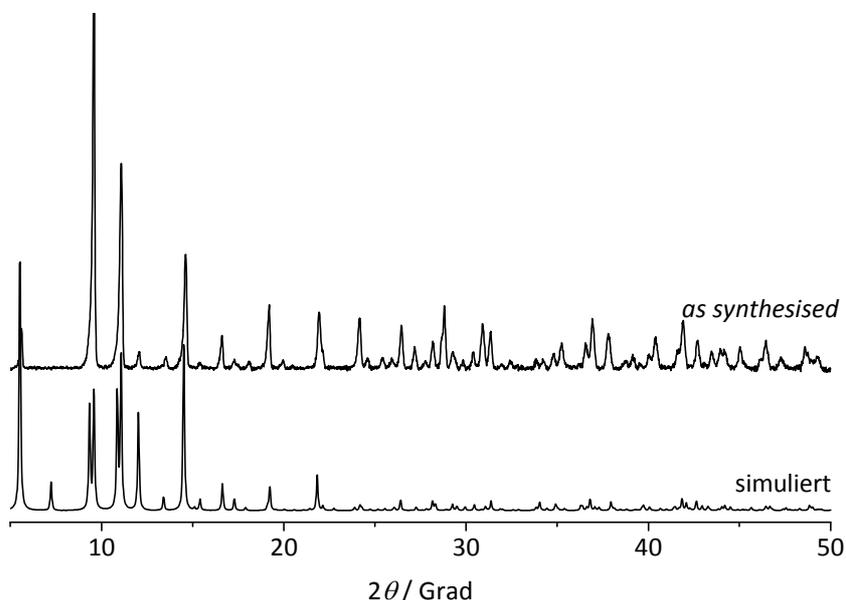


Abbildung 66: Vergleich des aus der Einkristallstruktur simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von **UHM-40** mit dem experimentellen Diffraktogramm des MOFs.

4.3.2.3 Thermische Analyse von UHM-40

In Abbildung 67 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-40** dargestellt. Aus diesen geht hervor, dass das Material an Luft eine thermische Stabilität bis 245 °C besitzt. Vor der Zersetzung wird in zwei Stufen Lösungsmittel freigesetzt. Bis zu einer Temperatur von 175 °C erfolgt zunächst die Freigabe von Wasser ($m/z = 18$), daran schließt sich die Abgabe von DMF ($C_3H_7NO^+$, $m/z = 73$) an. Es ist deutlich zu erkennen, dass die DMF-Freigabe stark mit der ab 250 °C beginnenden Zersetzung des Materials überlappt. Eine rein thermische Aktivierung von **UHM-40** ist folglich nicht möglich. Die Zersetzung verläuft in zwei Stufen und kann zusätzlich durch die Detektion der Hauptzersetzungsprodukte Wasser ($m/z = 18$), CO_2 ($m/z = 44$) und NO_2 ($m/z = 46$) beobachtet werden. Nach der Analyse verbleibt eine Restmasse von 21.6 %, die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie als Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit charakterisiert wurde. Die theoretische Restmasse für eine reine und vollständig aktivierte Verbindung würde 32.9 % betragen. Daraus ergibt sich, dass die eingesetzte Menge an **UHM-40** zu ca. 34 % aus Lösungsmittel bestand, was gut mit den Ergebnissen der thermischen Untersuchungen übereinstimmt (siehe Tabelle 12). Die Ergebnisse der TG/DTA/MS-Analyse von **UHM-40 a.s.** sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

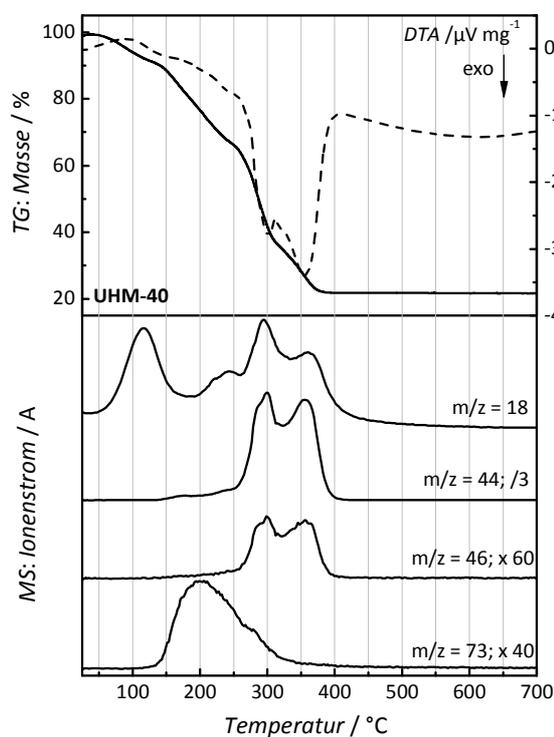


Abbildung 67: TG/DTA/MS-Ergebnisse von **UHM-40 a.s.**, gemessen in Ar/O₂ (80/20, Heizrate: 5 K min⁻¹).

Tabelle 11: Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-40** *a.s.*

Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung
1	25 - 175	17.35	Wasser
2	175 - 245	15.73	DMF
3	245 - 400	45.07	Zersetzung

Leider war es nicht möglich die Darstellung von **UHM-40** zu reproduzieren. Alle weiteren Versuche der Syntheseoptimierung lieferten immer Mischphasen mit dem im folgenden Kapitel beschriebenen MOF **UHM-41**. Vor diesem Hintergrund war auch keine weitere Charakterisierung von **UHM-40** möglich.

4.3.3 Synthese und Charakterisierung von UHM-41

Die Synthese von **UHM-41** erfolgte im Rahmen dieser Arbeit klassischerweise in 100 mL Schraubdeckelgläsern. Der Linker dipam wurde in DMF mit einem Zusatz von verdünnter Salpetersäure gelöst. Anschließend wurde der Reaktionslösung wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung hinzugefügt. Das molare Verhältnis zwischen Linker und Kupfer war dasselbe wie auch in der Synthese von **UHM-40**. Die Reaktion erfolgte für 48 Stunden bei 65 °C – also bei einer um 15 °C erhöhten Temperatur aber einer um 24 h verkürzten Zeit im Vergleich zu **UHM-40**. **UHM-41** wurde als kristallines, türkisfarbenes Pulver erhalten.

4.3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie und Strukturmodellierung von UHM-41

Da **UHM-41** nicht als Einkristall erhalten werden konnte, musste die Strukturaufklärung dieser Verbindung folglich auf einem alternativen Weg erfolgen. Durch ein sog. Homologie-Modelling war es möglich **UHM-41** als isostrukturelle Verbindung zu **PCN-12** zu charakterisieren. Bei diesem Verfahren wird davon ausgegangen, dass die gesuchte Struktur analog zu einer bereits bekannten Struktur ist. In diesem Fall lag auf Grundlage der ähnlichen Linkerstruktur und der bereits gelösten Struktur von **UHM-40** nahe, dass es sich um die Struktur von **PCN-12** handeln könnte. Nach Aufhebung der Symmetrie (Umwandlung in *P1*) eines Strukturmodells von **PCN-12**, um den Linker entsprechend der Struktur von dipam ohne Fehlordnung modifizieren zu können, wurde eine Geometrieoptimierung auf Kraftfeld-Basis durchgeführt, inklusive der Optimierung der Zellparameter. Diese führte nur zu einer unbedeutenden Abweichung von der tetragonalen Symmetrie des Originalsystems. Von der so erhaltenen Struktur wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm simuliert, welches mit den experimentellen Diffraktogrammen der erhaltenen Verbindungen verglichen werden konnte. In Abbildung 68 ist der Vergleich des simulierten Diffraktogramms mit den experimentellen Röntgenpulverdiffraktogrammen von **UHM-41** *a.s.* sowie nach Ethanol- und Amylacetataustausch dargestellt.

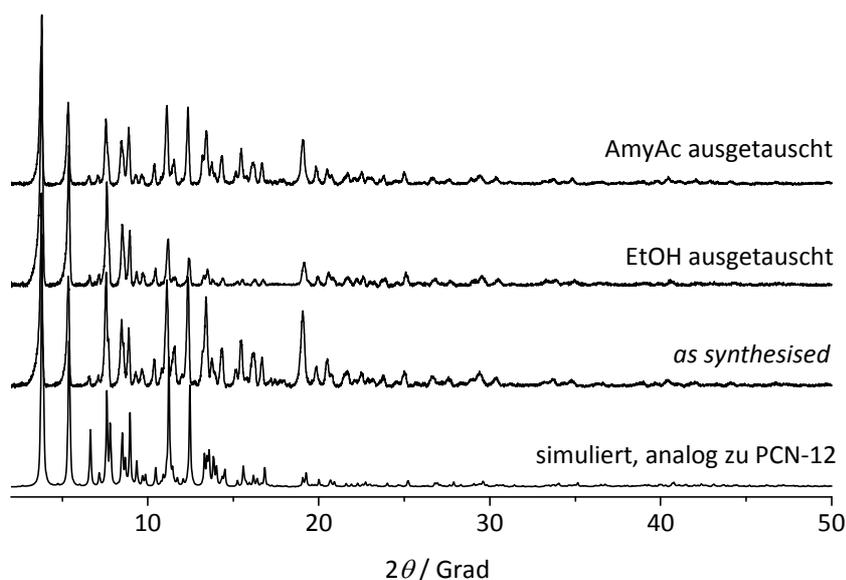


Abbildung 68: Vergleich des aus der Einkristallstruktur simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von **UHM-41** mit den experimentellen Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* sowie nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und Amylacetat.

Die Reflexlagen im Diffraktogramm von **UHM-41** *a.s.* stimmen gut mit denen des simulierten Röntgenpulverdiffraktogramme überein. Wie auch bei **UHM-40** unterscheiden sich die Reflexintensitäten, was auch hier daran liegt, dass in der simulierten Struktur von einer idealen Struktur ausgegangen wird.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-41** nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und Amylacetat stehen in guter Übereinstimmung mit dem des *as synthesised*-Materials und weisen außerdem keinen signifikanten Kristallinitätsverlust auf. Folglich lässt sich dieses MOF erfolgreich gegen diese beiden Lösungsmittel austauschen. Wie bereits für **UHM-30** beschrieben ist es auch für **UHM-41** erforderlich, das hochsiedende Syntheselösungsmittel, in diesem Fall DMF, gegen ein niedriger siedendes Lösungsmittel auszutauschen. Ausführliche Ergebnisse zu der Aktivierung dieser Verbindung sind in Abschnitt 4.3.3.4 dargestellt.

4.3.3.2 Struktur von UHM-41

UHM-41 ist isoretikulär zu **PCN-12**. Durch das Homologie-Modelling wurde für **UHM-41** jedoch abweichend von **PCN-12** nur eine pseudo-tetragonale Struktur erhalten, da eine anzunehmende Fehlordnung der Aminogruppe am zentralen sp^3 -Brückenkohlenstoffatom, die aus dem Umstand resultiert, dass der Linker in zwei verschiedenen Orientierungen in das Netzwerk inkorporiert werden kann, nicht modelliert werden kann. Die Abweichung von der tetragonalen Metrik, die sich nach der Energieminimierungsrechnung ergab, ist als nicht-signifikant anzusehen ($a = 32.729 \text{ \AA}$, $b = 32.734 \text{ \AA}$, $c = 22.387 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.98^\circ$, $\beta = 90.01^\circ$).

und $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 23982.2 \text{ \AA}^3$) **UHM-41** bildet ein 8-nodales (3,3,3,3,4,4,4,4)-verknüpftes Netz mit **zhc**-Topologie. Wie aus der Topologie hervorgeht, handelt es sich bei dieser Struktur um eine wesentlich komplexere als bei **UHM-40** bzw. **PCN-12'**. Dies ist vor allem darin begründet, dass der Linker in diesem Netzwerk in zwei unterschiedlichen Konformationen eingebaut ist. In Abbildung 69 ist die erweiterte Elementarzelle von **UHM-41** entlang der *a*- und der *c*-Achse dargestellt.

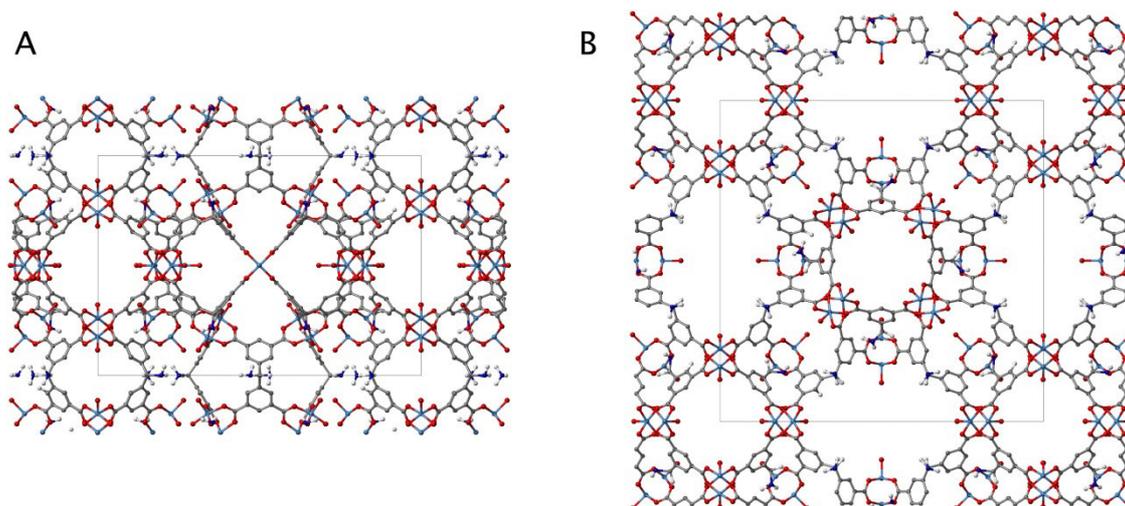


Abbildung 69: Erweiterte Elementarzelle von **UHM-41** entlang der *a*-Achse (A) und entlang der *c*-Achse (B). Die Elementarzelle ist jeweils in grau eingezeichnet. Cu (hellblau), C (grau), O (rot), N (dunkelblau), H (weiß). Wasserstoffatome sind nicht vollständig dargestellt.

In der Struktur besetzen die Kupfer-*paddle-wheel*-Einheiten die Ecken von Kuboktaedern, deren Kanten von 24 Isophthalat-Einheiten aufgespannt werden. Jeweils eins der beiden koordinativ ungesättigten Zentren *pro paddle-wheel* ragt in die Kuboktaeder hinein, während das zweite aus dem Zentrum der Kuboktaeder herausragt. Wie in Abbildung 70 gut zu erkennen ist, liegen die kuboktaedrischen Poren in der Mitte der Elementarzelle ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) sowie auf der Kantenmitte der *c*-Achse ($0 \ 0 \ \frac{1}{2}$). Dabei nehmen die Kuboktaeder der beiden unterschiedlichen Positionen gegensätzliche Orientierungen zueinander an.

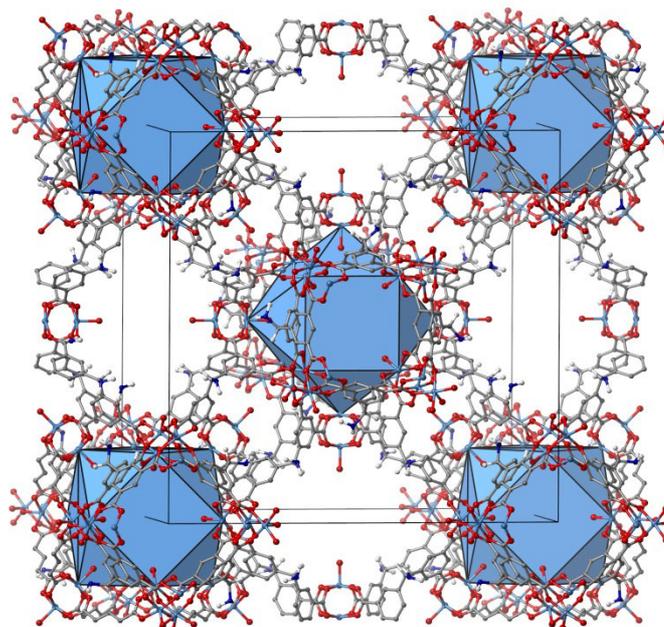


Abbildung 70: Elementarzelle von **UHM-41** mit Blick entlang der c -Achse. In blau sind die kuboktaedrischen Poren eingezeichnet, die in der Mitte der Elementarzelle sowie auf den Kantenmitten der c -Achse liegen. Cu (hellblau), C (grau), O (rot), N (dunkelblau), H (weiß). Wasserstoffatome sind nicht vollständig dargestellt.

In **UHM-40** liegen die dipam-Linker in den beiden in Abbildung 62 vorgestellten Konformationen vor. Die Kuboktaeder, die die Zellmitte besetzen, sind jeweils über vier Linkermoleküle der Konformation B (Torsionswinkel: 84.8° , 8.3°) ausgehend von einer quadratischen Fläche mit je einer Ecke zu allen vier benachbarten, auf den Kantenmitten liegenden Kuboktaedern verknüpft. Entlang der c -Achse erfolgt eine Verknüpfung benachbarter Kuboktaeder über je zwei quadratische Flächen. Die verknüpfenden Linkermoleküle liegen hier in Konformation A (Torsionswinkel: 83.4° , 84.2°) vor. In dieser Anordnung bildet ein Teil der *paddle-wheel*-Einheiten miteinander eine annähernd kubisch-dichteste Packung. Das Netzwerk setzt sich neben den kuboktaedrischen Poren aus drei weiteren Porentypen sowie kleineren Taschen zusammen. In Abbildung 72 sind die insgesamt vier Porentypen von **UHM-41** durch rote, blaue, grüne und orangefarbene Kugeln dargestellt. Abbildung 71 zeigt die Poren jeweils in isolierter Form. Die kuboktaedrischen Poren (Pore I, Abbildung 71A) sind in blau dargestellt und besitzen einen Durchmesser von ungefähr 13 \AA . Durch ihre bereits erwähnte Verknüpfung entlang der c -Achse ergibt sich ein zweiter Typ von Poren (Pore II, in rot dargestellt, Abbildung 71B), der die Ecken der Elementarzelle ($0\ 0\ 0$) von **UHM-41** besetzt. Die Geometrie dieser Poren kann als Quader beschrieben werden, wobei jeweils Kupfer-*paddle-wheels* die Ecken besetzen und dabei tangential zur Pore liegen. Die vier Linkermoleküle (Konformation A) liegen auf den rechteckigen Flächen des Quaders. Diese Pore ist mit Abmessungen von $5 \times 8 \text{ \AA}$ etwas kleiner als der erste Porentyp. Der dritte Porentyp (Pore III, dargestellt in orange, Abbildung 71C) besetzt die Zentren der b/c -Ebene ($0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$) und der a/c -Ebene ($\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$). Diese Pore wird durch insgesamt zehn

Kupfer-*paddle-wheel*-Einheiten und acht Linkermoleküle in Konformation B begrenzt und nimmt eine eher ovale Form mit einer Abmessung von ungefähr $15 \times 9 \text{ \AA}$ an. Zwei der Kupfer-*paddle-wheel*-Einheiten zeigen mit ihren OMS in die Pore, während die anderen acht tangential zur Pore stehen. Über diesen dritten Porentyp werden die Kuboktaeder jeweils entlang der *a*- und *b*-Achse miteinander verknüpft. Der vierte Porentyp ist in grün dargestellt (Pore IV, Abbildung 71D) und besetzt jeweils die Kantenmitte der *a*- ($\frac{1}{2} 0 0$) und *b*-Achse ($0 \frac{1}{2} 0$). Damit verbindet dieser Porentyp entlang der *a*- und *b*-Achse die Poren II und entlang der *c*-Achse die Poren III. Mit einem Durchmesser von ca. 15 \AA handelt es sich bei Pore IV um die größte Pore in **UHM-41**. Sie wird durch 24 Kupfer-*paddle-wheel*-Einheiten und 14 Linker-Einheiten (Konformation B) aufgespannt. Vier der *paddle-wheels* zeigen mit ihren offenen Metallzentren in diese Pore. Die primäre Aminogruppe des Linkers ragt in **UHM-41** ausschließlich in diesen vierten Porentyp hinein.

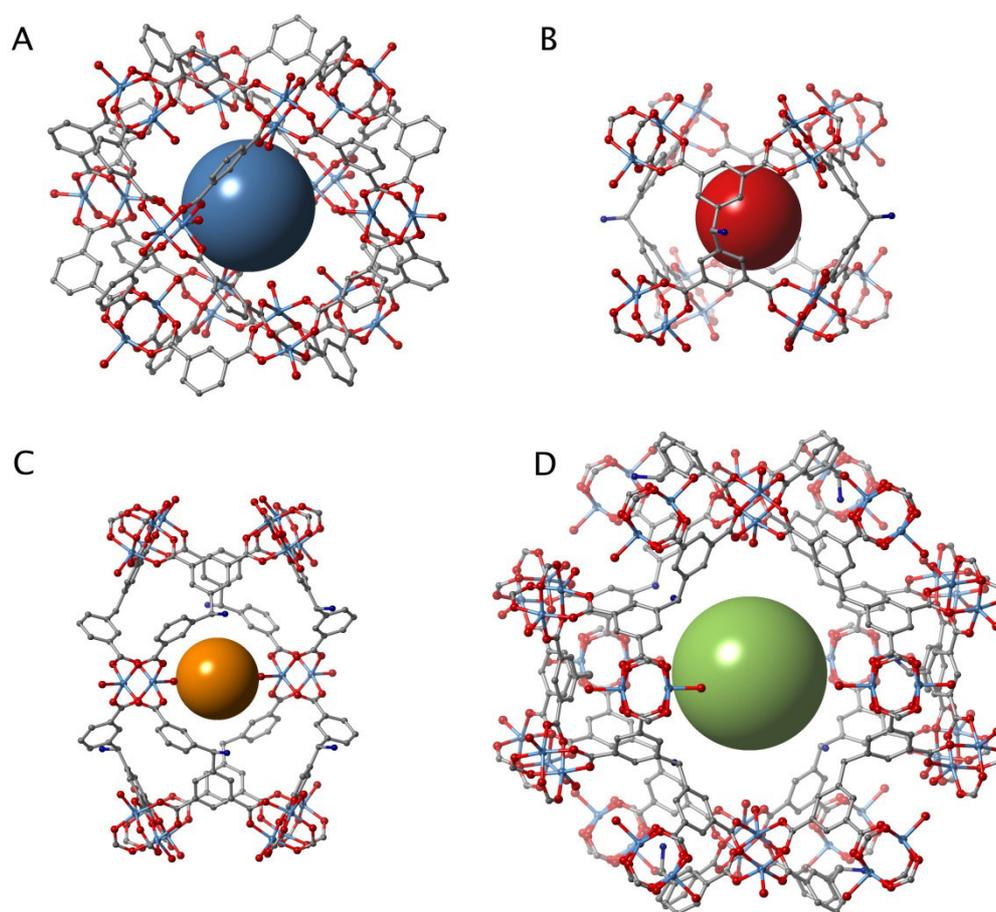


Abbildung 71: Darstellung der vier unterschiedlichen Porentypen, die in **UHM-41** vorliegen. A: Porentyp I in Form eines Kuboktaeders, B: Porentyp II als quaderförmige Pore, C: Porentyp III mit ovaler Form und D: Porentyp IV. Cu (hellblau), C (grau), O (rot), N (dunkelblau). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

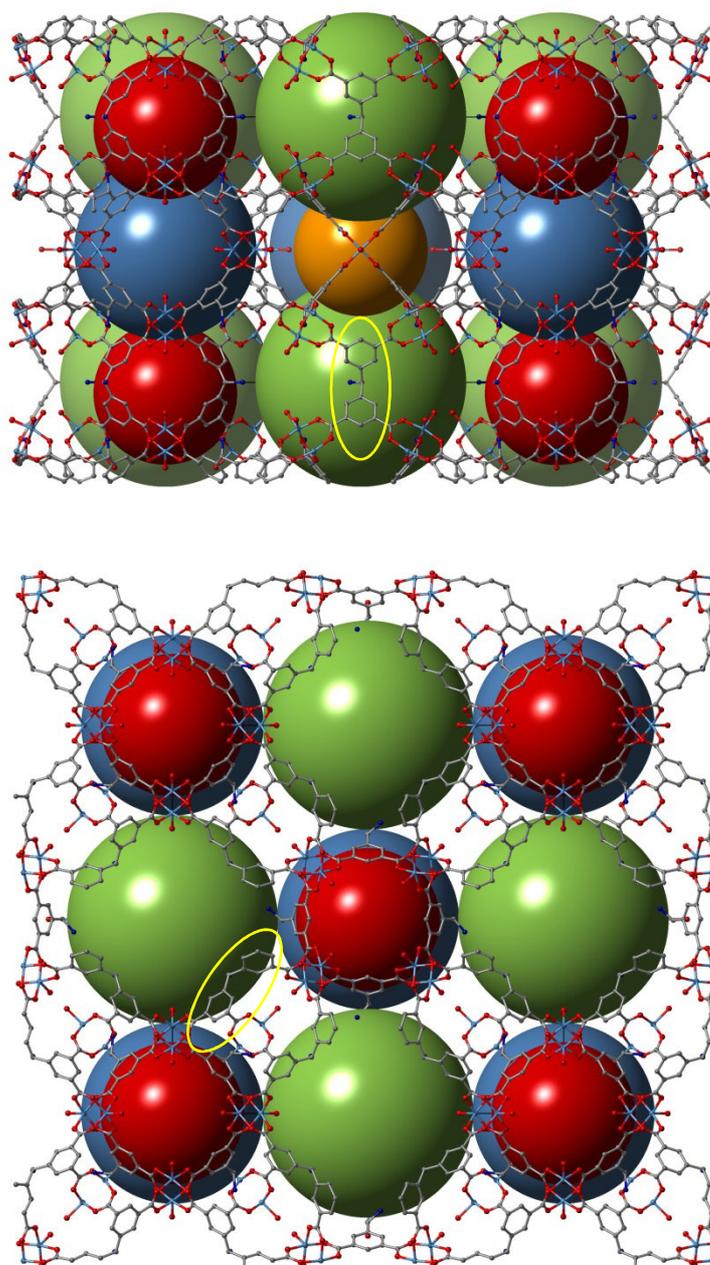


Abbildung 72: Darstellung der vier Porentypen von **UHM-41**. Oben: Blick entlang der *a*-Achse; unten: Blick entlang der *c*-Achse. Beispiele für die beiden unterschiedlichen Konformere des Linkers sind gelb markiert. Oben: Konformation A (Torsionswinkel: 90° , 90°); unten: Konformation B (Torsionswinkel: 90° , 0°). Cu (hellblau), C (grau), O (rot), N (dunkelblau). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

4.3.3.3 Thermische Analyse von UHM-41

Wie aus der thermogravimetrischen Charakterisierung von **UHM-41** hervorgeht (siehe Abbildung 73), besitzt dieses MOF an Luft eine ähnliche thermische Stabilität wie **UHM-40**. In dem Temperaturbereich von 25 - 160 °C erfolgt zunächst die Dehydratisierung des MOFs, was durch die Detektion der Masse von Wasser zu beobachten ist ($m/z = 18$). Daran schließt sich die Freisetzung von DMF an ($C_3H_7NO^+$, $m/z = 73$), welche auch in diesem Fall

direkt in die Zersetzung des Netzwerks übergeht. Auch hier wird eine rein thermische Aktivierung der Struktur folglich nicht möglich sein. Untersuchungen zu den für dieses MOF besten Aktivierungsbedingungen werden im nachfolgenden Kapitel behandelt. Die exotherme Zersetzung von **UHM-41** beginnt bei 260 °C und verläuft in zwei Stufen. Nach der Zersetzung wird eine Restmasse von 26.6 % erhalten, bei der es sich, wie bei allen bisher diskutierten MOFs, um Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit handelt. Die theoretische berechnete Restmasse beträgt für UHM-41 32.9 %. Darus ergibt sich für dieses MOF ein Lösungsmittelanteil von 19 Gew.-%. Die Ergebnisse der TG/DTA/MS-Analyse von **UHM-41 a.s.** sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

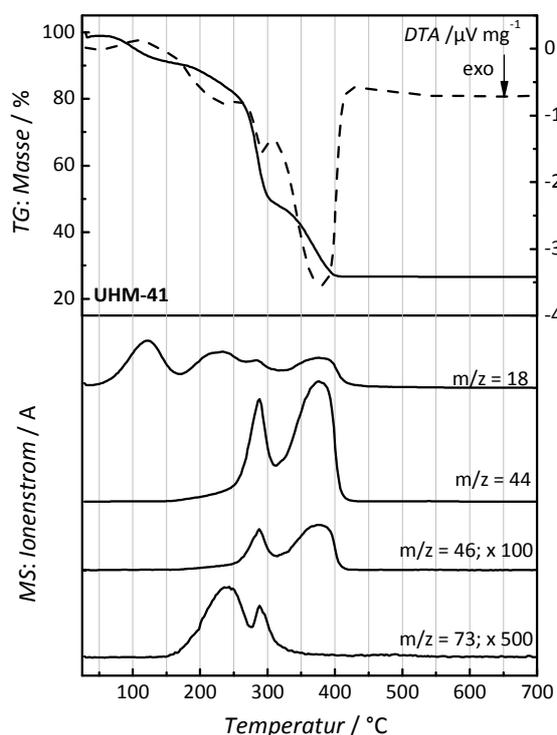


Abbildung 73: TG/DTA/MS-Ergebnisse von **UHM-41 a.s.**, gemessen in Ar/O₂ (80/20, Heizrate: 5 K min⁻¹).

Tabelle 12: Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-41 a.s.**

Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung
1	25 - 160	9.05	Wasser
2	160 - 260	10.8	DMF / Wasser
3	260 - 427	53.2	DMF / Zersetzung

4.3.3.4 Aktivierungsstudien und Physisorption an UHM-41

Um eine geeignete Aktivierungsstrategie für **UHM-41** zu finden, wurden auf der einen Seite unterschiedliche Lösungsmittel (Ethanol, Methanol, Tetrahydrofuran, Hexan) für einen Austausch des Syntheselösungsmittels DMF verwendet, zum anderen wurden die Temperaturen der thermischen Aktivierung variiert (zwischen 50 und 120 °C). Trotz der Vorhersage aus den Ergebnissen der thermischen Analyse, wurde auch ein Versuch der direkten thermischen Aktivierung des *as synthesised*-Materials unternommen. Diese wurde in Anlehnung an die Aktivierung von **PCN-12**^[141] bei 150 °C durchgeführt. Eine weitere Aktivierungsmethode, die für **UHM-41** ausprobiert wurde, stellt die überkritische Aktivierung mit CO₂ dar. Bei diesem Prozedere wird das Syntheselösungsmittel im MOF zunächst gegen ein Lösungsmittel getauscht, welches gut mit flüssigem CO₂ mischbar ist. Aus der Literatur sind hier vor allem Ethanol und Amylacetat bekannt.^[268, 269] Bei 10 °C und ca. 50 bar erfolgt dann eine Behandlung des MOFs mit flüssigem CO₂ bis das entsprechende Lösungsmittel entfernt ist. Im Anschluss wird das CO₂ in einen überkritischen Zustand versetzt und kann daraufhin aus der Netzwerkstruktur entfernt werden, ohne dass Kapillarkräfte wirken. Vor diesem Hintergrund stellt die überkritische Aktivierung eine sehr schonende Methode dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Ethanol als auch Amylacetat zur Vorbehandlung für die überkritische Aktivierung der MOFs ausprobiert. Die Behandlung mit flüssigem CO₂ erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten. Zum einen wurde das Material zunächst 10 min dynamisch und anschließend 10 min statisch mit flüssigem CO₂ behandelt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 12-mal wiederholt. Bei der zweiten Methode erfolgte die Behandlung mit flüssigem CO₂ für 5 Tage. In dieser Zeit wurde das CO₂ insgesamt 21-mal getauscht. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse aller Aktivierungsstudien, die an **UHM-41** durchgeführt wurden, dargestellt. Die Charakterisierung der aktivierten MOFs erfolgte jeweils mittels Stickstoff-Physisorption, thermischer Analyse und Röntgenpulverdiffraktometrie, wobei die Diffraktogramme in der Regel direkt nach der Physisorption gemessen wurden.

Tabelle 13: Übersicht der an **UHM-41** erprobten Aktivierungsmethoden

Vorbehandlung	therm. Behandlung bei 10 ⁻⁵ bar	Kristallinität	Oberfläche [m ² g ⁻¹]
<i>as synthesised</i>	150 °C, 18 h	amorph	410
EtOH-AT*: 18 h	50 °C, 70 °C, je 18 h 90 °C, 18 h**	nahezu amorph	532 557
EtOH-AT*: 18 h	120 °C, 18 h	nahezu amorph	bis zu 1385
THF-AT*: 18 h	100 °C, 18 h	nahezu amorph	unporös
THF-AT*: 18 h	120 °C, 18 h	nahezu amorph	unporös

^[268] N. Klein, I. Senkovska, I. A. Baburin, R. Grünker, U. Stoeck, M. Schlichtenmayer, B. Streppel, U. Mueller, S. Leoni, M. Hirscher, S. Kaskel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13007 - 13016.

^[269] R. Grünker, V. Bon, P. Müller, U. Stoeck, S. Krause, U. Mueller, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3450 - 3452.

Vorbehandlung	therm. Behandlung bei 10^{-5} bar	Kristallinität	Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
MeOH-AT: 3 x 24h	100 °C, 18 h	amorph	unporös
Hexan-AT: 3 x 24h	100 °C, 18 h	stark abgenommen	583
EtOH-AT*: 18 h, CO ₂ : 12 x 20 min.	80 °C, 18 h	nahezu amorph	1164
EtOH-AT*: 18 h, CO ₂ : 5 Tage	30 °C, 1 h	nahezu amorph	100
AmyAc-AT: 3 Tage, CO ₂ : 12 x 20 min	30 °C, 1 h	nahezu amorph	821
AmyAc-AT: 3 Tage, CO ₂ : 5 Tage	30 °C, 1 h	nahezu amorph	846

* Der Lösungsmittelaustausch erfolgte durch Soxhlet-Extraktion

** Diese Probe wurde nach einer ersten thermischen Aktivierung bei 50 und 70 °C und anschließender Sorptionsmessung noch einmal bei 90 °C aktiviert und ein zweites Mal mittels Physisorption analysiert.

Aus den Ergebnissen der vorangestellten Tabelle geht hervor, dass sich im Hinblick auf die Oberfläche der MOFs die besten Ergebnisse durch einen Austausch mit Ethanol und gefolgt von thermischer Aktivierung bei 120 °C erzielen lassen. **UHM-41** besitzt nach dieser Behandlung eine spezifische Oberfläche von $S_{\text{BET}}(\text{N}_2) = 1385 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ermittelt aus dem Adsorptionsast in einem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.013 - 0.049$). Das dazu gehörige Mikroporenvolumen beträgt $V_{\text{MP}}(\text{N}_2) = 0.54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ($d < 2 \text{ \AA}$, ermittelt aus dem Adsorptionsast bei $p/p_0 = 1.8$). Auch durch die überkritische Aktivierung lassen sich poröse Materialien mit Oberflächen von bis zu $1164 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten. Wie in Abbildung 68 bereits gezeigt wurde, lässt sich der Lösungsmittelaustausch sowohl mit Ethanol als auch Amylacetat an **UHM-41** ohne einen Struktur- oder Kristallinitätsverlust durchführen, was eine gute Grundlage für die Aktivierung des MOFs darstellt. Die Ergebnisse aus Tabelle 13 zeigen aber, dass die Kristallinität der MOFs nach den weiteren Behandlungen jeweils nahezu vollständig verloren ging. In Abbildung 74 ist exemplarisch das Diffraktogramm von **UHM-41-EtOH** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vergleich zu den Diffraktogrammen des *as synthesised* und Ethanol-ausgetauschten Materials dargestellt. Es sind nur noch leichte Ansätze der intensivsten Reflexe aus der Grundstruktur zu erkennen.

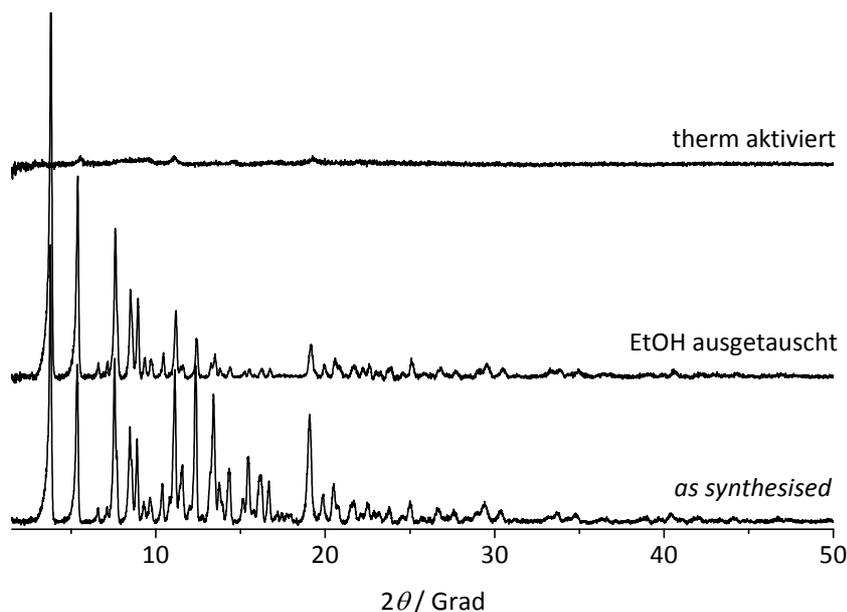


Abbildung 74: Röntgenpulverdiffraktogramm von **UHM-41-EtOH** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 h im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol.

In Abbildung 75 (links) sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von **UHM-41** nach Ethanol austausch und thermischer Aktivierung bei 120 °C, sowie nach Austausch mit Amylacetat bzw. Ethanol und überkritischer Aktivierung mit CO₂ abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich bei **UHM-41** um ein mikroporöses Material handelt. Die für dieses MOF erwartete spezifische Oberfläche sollte im Bereich des für das isostrukturelle MOF **PCN-12** berichteten Wertes liegen. **PCN-12** besitzt eine Oberfläche von $S_{\text{BET}}(\text{N}_2) = 1943 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,^[141] die damit um $558 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ größer als die beste für **UHM-41** erreichte Oberfläche ist. Die sehr starke Abweichung lässt darauf schließen, dass **UHM-41** bei den Physisorptionsmessungen nicht vollständig aktiviert vorlag. Diese Vermutung konnte durch TG/DTA/MS-Experimente bestätigt werden. Bei der thermischen Untersuchung der MOFs nach den Physisorptionsexperimenten, wurden jeweils noch Massen der Lösungsmittel Ethanol oder Amylacetat detektiert. Folglich war eine vollständige Entfernung dieser Lösungsmittel durch die entsprechenden Aktivierungsmethoden nicht möglich. In diesem Zusammenhang sollte darauf hingewiesen werden, dass es durchaus denkbar ist, dass neben einer Koordination der Lösungsmittelmoleküle an die ungesättigten Metallzentren auch Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Aminogruppen auftreten. Amine sind insbesondere für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bekannt. Dieses Phänomen könnte für eine sehr schwerfällige bis gar unmögliche vollständige Entfernung der Lösungsmittelmoleküle verantwortlich sein. Möglicherweise ist das auch der Grund für den starken Kristallinitätsverlust des MOFs durch die Aktivierung. Die bereits vorgestellten Amin-MOFs **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** ließen sich ver-

gleichsweise gut aktivieren. Der Unterschied zwischen diesen MOFs und **UHM-41** besteht darin, dass **UHM-41** seine Aminogruppe an einem sp^3 -hybridisierten C-Atom trägt, während die Aminogruppen der anderen MOFs alle an einem Aryl-C-Atom sitzen. Das wirkt sich erheblich auf die Eigenschaften der Amine aus. So besitzt beispielsweise Anilin einen pK_b Wert von 9.37 und Methylamin von 3.34. Des Weiteren bewirkt die Substitution der Aminogruppe am Aromaten eine Herabsetzung der Elektronendichte am Stickstoffatom, die aromatische Amine im Vergleich zu aliphatischen Aminen elektronisch in geringerem Maße nukleophil sein lässt. Damit sind aromatische Amine die allgemein schlechteren Wasserstoff-Brücken-Akzeptoren.

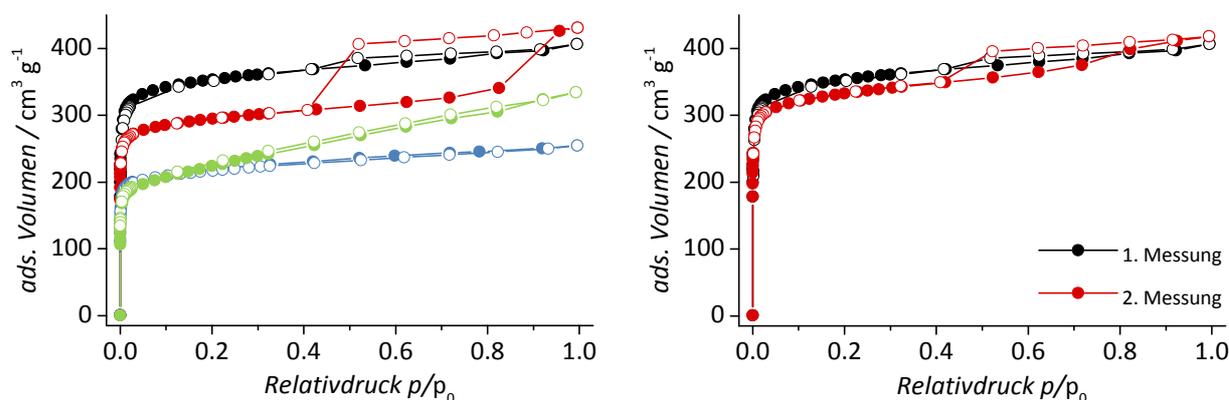


Abbildung 75: N₂-Physisorptionsisothermen von **UHM-41**, gemessen bei -196 °C. Links: nach Ethanol-austausch und thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 h (schwarz), nach Ethanol-austausch und überkritischer Aktivierung mit CO₂ für 12 x 20 min (rot), nach Amylacetataustausch und überkritischer Aktivierung mit CO₂ für 12 x 20 min (grün) und nach Amylacetataustausch und überkritischer Aktivierung mit CO₂ für 5 Tage (blau). Die starke Hysterese bei der Ethanol-ausgetauschten und überkritisch aktivierten Probe (rot) deutet darauf hin, dass die Poren teilweise blockiert vorlagen und es dadurch zu einer verzögerten Desorption kam. Rechts: **UHM-41** nach Ethanol-austausch und thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 h. 1. Messung (schwarz), 2. Messung nach erneutem Ausheizen im Vakuum (rot). Die leichte Hysterese deutet hier eher auf interpartikuläre Porosität hin. Die geschlossenen Kreise symbolisieren jeweils die Adsorption, die offenen die Desorption.

Eine Ethanol-ausgetauschte und bei 120 °C im Vakuum ausgeheizte Probe von **UHM-41** wurde nach der Physisorptionsmessung erneut einer thermischen Behandlung im Vakuum bei 120 °C für 18 Stunden und einer zweiten Physisorptionsmessung unterzogen. Diese Untersuchung sollte zeigen, ob es sich bei der gemessenen Porosität um einen beständigen Zustand handelt. Die Oberfläche des MOF war in der zweiten Messung lediglich um ca. 90 m² g⁻¹ von 1385 auf 1298 m² g⁻¹ gesunken (siehe Abbildung 75 (rechts)). Dies belegt, dass die Porosität nach der Sorptionsmessung erhalten bleibt und das durch die Aktivierung fast vollständig amorphisierte Material eine stabile Porosität aufweist. Um einen genauen Einblick zu bekommen, wie sich die Aktivierung auf die Struktur auswirkt, wäre es notwendig die Aktivierungsstudien an einem Einkristall durchzuführen. Alternativ könnte auch die zeitabhängige Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen durch eine Reaktionskammer, in der das Material aktiviert wird, Aufschluss geben. Beide Methoden lassen

sich leider nicht unter den verwendeten Aktivierungsbedingungen durchführen. Vor diesem Hintergrund lässt sich folglich keine Aussage darüber treffen, welche Natur von Strukturzusammenbruch mit dem starken Kristallinitätsverlust von **UHM-41** in Verbindung steht. Um jedoch einen Einblick darin zu erhalten, ob der beschriebene Kristallinitätsverlust auch mit einer Veränderung der Morphologie von **UHM-41** einhergeht, wurden Rasterelektronenmikroskop(REM)-Aufnahmen von **UHM-41 a.s.** und **UHM-41-EtOH-120** gemacht, die in Abbildung 76 und Abbildung 77 dargestellt sind. Aus den Aufnahmen geht hervor, dass **UHM-41** aus vielen relativ stark verwachsenen Kristallen besteht, was im Einklang mit den feinen kristallinen Pulvern steht, die nach der Synthese erhalten werden. Bei stärkerer Vergrößerung ist deutlich zu sehen, dass die einzelnen Domänen der Partikel glatte Kanten bilden und eine Neigung dazu haben, würfelförmige Kristalle zu bilden.

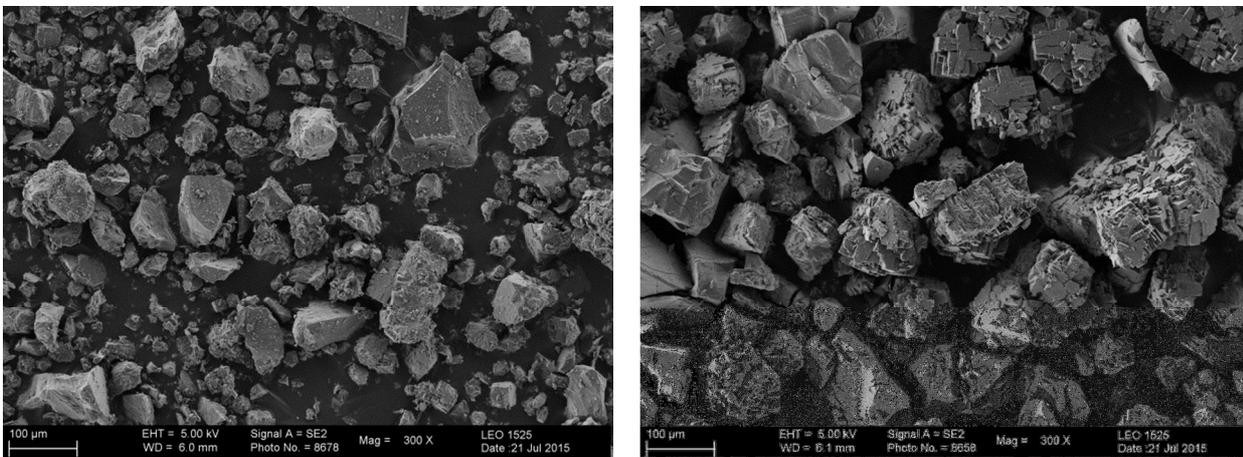


Abbildung 76: REM-Aufnahmen von **UHM-41 a.s.** (links) und **UHM-41-EtOH-120** (rechts) mit einer 300-fachen Vergrößerung.

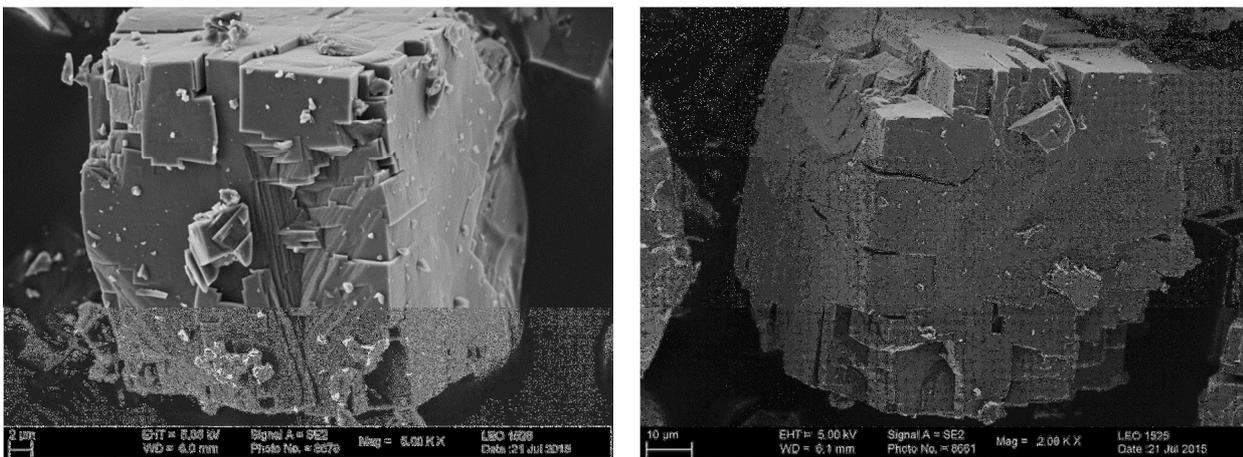


Abbildung 77: REM-Aufnahmen von **UHM-41 a.s.** (links) und **UHM-41-EtOH-120** (rechts) mit einer 5000- bzw. 2000-fachen Vergrößerung.

Teilweise waren in **UHM-41** einzelne nahezu kubische Partikel zu beobachten (siehe Abbildung 77). Ein Vergleich der REM-Aufnahmen des *as synthesised*-Materials mit dem nach Ethanol austausch und thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 h zeigt aller-

dings keine auffälligen Unterschiede. **UHM-41** scheint durch diese Behandlung seine Morphologie zu behalten. Im Hinblick auf den Erhalt der Morphologie wie auch der Porosität ist davon auszugehen, dass die Konnektivität in **UHM-41** durch die Aktivierungsmethoden erhalten bleibt. Es sind MOFs bekannt, die beispielsweise durch einen Lösungsmittelaustausch ihre Fernordnung verlieren und damit amorph vorliegen, bei denen allerdings ein erneuter Lösungsmittelaustausch mit dem ursprünglichen Syntheselösungsmittel wieder eine Verbesserung der Fernordnung bewirkt.^[270] **UHM-41** zeigt dieses Verhalten nicht und bleibt auch nach Lösungsmittel-Rückaustausch mit DMF amorph. Es gibt keinerlei Erklärungen für das beschriebene Phänomen und die Frage danach, welche Ursachen der Kristallinitätsverlust in **UHM-41** hat, bleibt weiterhin ein Rätsel.

4.4 UHM-44, UHM-45, UHM-46, UHM-47 und UHM-49

4.4.1 Synthese der Linker mdipam (8), edipam (9), npdipam (10), ipdipam (11) und tbdipam (12)

Die zu dipam analogen mit sekundären Aminen substituierten Linker mdipam, edipam, npdipam, ipdipam und tbdipam wurden alle durch eine reduktive Aminierung des Ketons **7c** dargestellt. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Rahman *et al.*^[271] und ist Abbildung 78 dargestellt.

Die Reaktion verläuft in zwei Schritten. Zunächst wurde die Ketofunktion mit dem entsprechenden primären Amin (Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin oder *tert*-Butylamin) zu einem Imin umgesetzt. Für die Iminbildung spielt das der Reaktion beigegefügte Titan(IV)tetrachlorid eine entscheidende Rolle. Die Reaktionen zwischen Ketonen und Aminen sind nicht zwangsläufig auf Hilfsreagenzien angewiesen. Da das Carbonyl-Kohlenstoffatom in der Verbindung **7c** jedoch sterisch sehr gehindert ist, läuft die Reaktion zum Imin in diesem Fall nur sehr schwer und durch den Zusatz von Titan(IV)tetrachlorid ab. Dieses bewirkt als Lewis-Säure eine Polarisierung des Ketons, sodass das Carbonyl-Kohlenstoffatom für einen nukleophilen Angriff durch das Amin aktiviert wird. Durch die hohe Oxophilie des Titans bilden sich Titandioxid und das Ammoniumchlorid Salz des Amins. Vor diesem Hintergrund müssen die Amine jeweils in großem Überschuss eingesetzt werden. Die Reduktion des Imins zum Amin erfolgte durch Natriumcyanoborhydrid. Die erhaltenen Rohprodukte mussten von entstandenen Nebenprodukten getrennt werden. Dies geschah entweder durch saure Extraktion oder durch Ausfällen des Hydrochlorids mit konzentrierter Salzsäure. Es stellte sich an dieser Stelle heraus, dass sich die erhal-

^[270] Dissertation von Michael Sartor, *Synthesis and Characterization of Chiral Metal-Organic Frameworks for Stereoselective Applications*, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, **2015**.

^[271] O. Rahman, T. Kihlberg, B. Långström, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1612 - 1616.

tenen Amine in Anhängigkeit der Alkylkette unterschiedlich verhalten. So konnten die Amine mit Methyl, Ethyl- und Propylrest als Hydrochloride gefällt werden. Dies war für die Amine mit Isopropyl- und *tert*-Butylrest nicht möglich, sodass hier die aufwendigere Aufarbeitung durch saure Extraktion notwendig war. Die Amine konnten auf diesem Weg mit Ausbeuten zwischen 14 und 54 % erhalten werden. Hier sticht *N-tert*-Butyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan (**12a**) mit der sehr geringen Ausbeute von 14 % heraus. Der recht sperrige *tert*-Butylrest macht die Reaktion desamins mit dem ebenfalls sterisch gehinderten Carbonyl-Kohlenstoffatom sehr schwer.

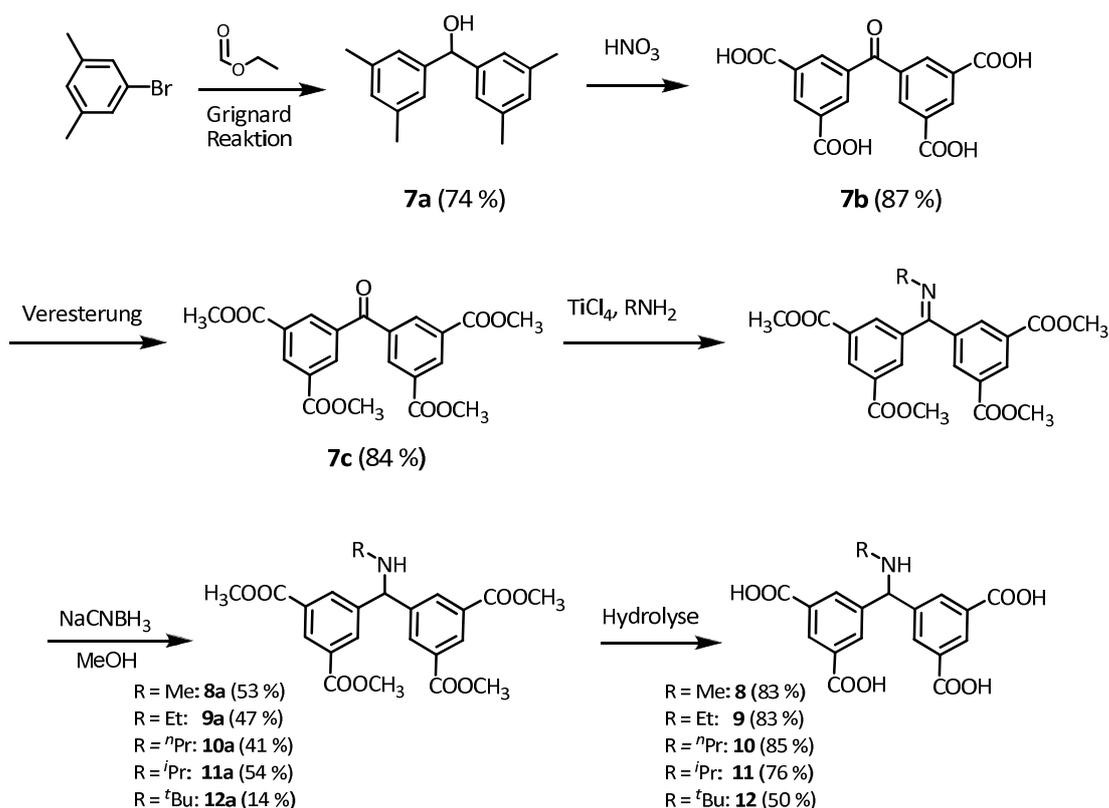


Abbildung 78: Syntheseweg für die Darstellung der Linker mdipam (**8**), edipam (**9**), npdipam (**10**), ipdipam (**11**) und tbdipam (**12**).

Als letzter Reaktionsschritt erfolgte auch hier die Hydrolyse der Verbindungen **8a** bis **12a** in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran, Methanol und Kaliumhydroxid-Lösung. Die gewünschten Produkte **8** bis **12** wurden schließlich in Ausbeuten zwischen 50 und 85 % erhalten.

Die Charakterisierung der organischen Produkte erfolgte jeweils mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Von den Linkern wurde zusätzlich eine Elementaranalyse durchgeführt.

4.4.2 Synthese und Charakterisierung von UHM-44, UHM-45, UHM-46, UHM-47 und UHM-49

Die Synthese von **UHM-44**, **UHM-45**, **UHM-46**, **UHM-47** und **UHM-49** erfolgte analog zu der Synthese von **UHM-41**. Die Linker **8** bis **12** wurden jeweils in DMF und Salpetersäure gelöst und mit wässriger Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 65 °C für 46 Stunden erhitzt. Nach der Synthese wurden die türkisfarbenen Kristalle innerhalb von 24 Stunden zweimal mit frischem DMF behandelt. Dabei erhöhte sich der pH-Wert der Lösung, die über dem MOF steht, von 4.4 auf 6.8, was sicherstellen soll, dass die Aminfunktionen im MOF unprotoniert vorliegen. Auf diese Weise wurde aus mdipam **UHM-44**, aus edipam **UHM-45**, aus npdipam **UHM-46**, aus ipdipam **UHM-47** und aus tbdipam **UHM-49** erhalten.

4.4.2.1 Struktur von UHM-44, UHM-45, UHM-46, UHM-47 und UHM-49

Von allen fünf MOFs, die aus den gewinkelten, eine sekundäre Aminfunktion tragenden Linkern dargestellt wurden, konnten Einkristalle erhalten werden. Aus der Einkristallstrukturanalyse geht hervor, dass **UHM-44** bis **UHM-49** alle die gleiche Struktur besitzen. Die genaue Lokalisierung der Alkylreste am Amin war allerdings sehr schwierig, weshalb eine vollständige Lösung der Struktur nur für die MOFs **UHM-44**, **UHM-45** und **UHM-47** erfolgte. Im Folgenden wird die Struktur der MOFs am Beispiel von **UHM-47** beschrieben. **UHM-47** kristallisiert im kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Die Gitterkonstanten betragen $a = b = c = 22.747 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und das Zellvolumen entspricht $V = 11769.9 \text{ \AA}^3$. Topologisch betrachtet handelt es sich bei **UHM-47** um ein binodales (3,4)-verknüpftes Netz mit **ucp**-Topologie. In Abbildung 79 ist Elementarzelle von **UHM-47** dargestellt.

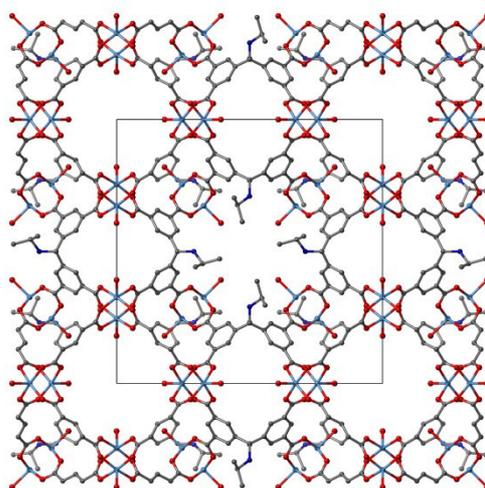


Abbildung 79: Darstellung der Elementarzelle von **UHM-47**. Cu (hellblau), C (grau), O (rot), N (dunkelblau). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Kupfer-*paddle-wheel*-Einheiten besetzen in **UHM-47** die 12 Ecken eines Kuboktaeders und werden über die Kanten des Kuboktaeders durch 24 Isophthalat-Einheiten miteinander verknüpft. Der Porendurchmesser dieser Pore beträgt ungefähr 13 Å. Im Netzwerk besetzen die Kuboktaeder jeweils die Ecken der Elementarzelle. Sie werden dabei über ihre quadratischen Flächen in alle drei kristallographischen Raumrichtungen über eine zweite, rechteckige Pore miteinander verbunden. Die Abmessung dieser quaderförmigen Pore beträgt 5 x 9 Å. Abbildung 80 zeigt, wie die Poren im Netzwerk angeordnet sind. Aus dieser Darstellung geht außerdem hervor, dass sich in der Struktur jeweils in der Mitte der Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen ein nahezu quadratischer Kanal ergibt, der auch als dritter Porentyp betrachtet werden könnte. Der Abstand benachbarter Kupferatome, die diesen Kanal begrenzen, beträgt 7.9 Å. Im Netzwerk zeigen die koordinativ ungesättigten Metallzentren in die kuboktaedrischen Poren und in die Kanäle, während sie tangential zu den quaderförmigen Poren stehen. Die Linker sind in dieser Struktur ausschließlich in Konformation A (Torsionswinkel: 91.5°, 91.5°) eingebaut und die sekundären Amingruppen zeigen in die quadratischen Kanäle hinein. In Abbildung 81 sind die beiden Porentypen noch einmal in isolierter Form dargestellt. Ein ausführlicher Vergleich der hier vorgestellten Struktur mit den Strukturen von **UHM-40** und **UHM-41** wird im Kapitel 4.5 vorgenommen.

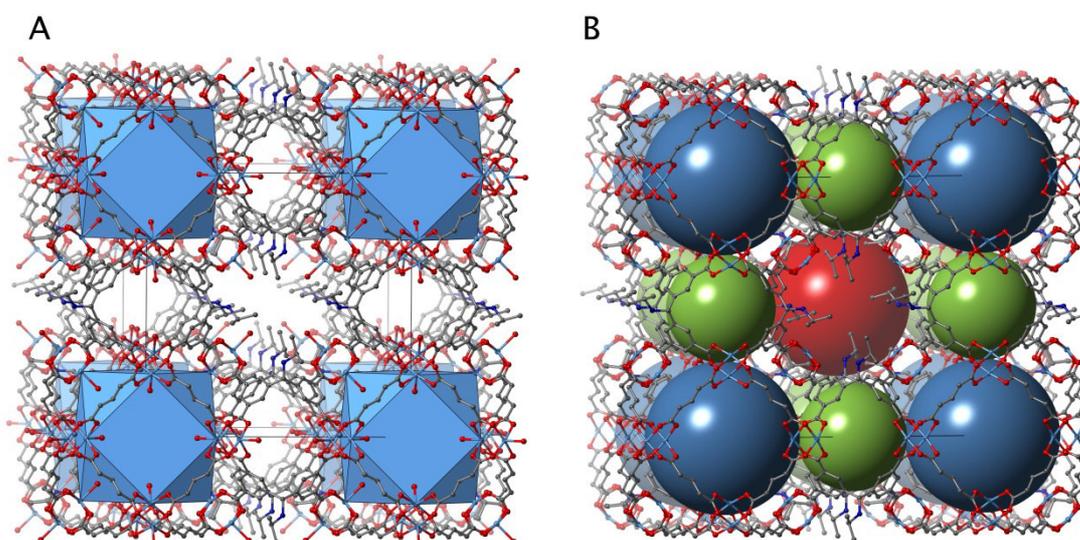


Abbildung 80: Darstellung der Poren in **UHM-47**. A: Darstellung der kuboktaedrischen Poren als Polyeder. B: Darstellung beider Porentypen durch grüne und blaue Kugeln und des Kanals durch eine rote Kugel, in diesem Fall werden die axialen Lösungsmittel-Liganden an den Kupfer-*paddle-wheels* nicht dargestellt. Cu (hellblau), C (grau), O (rot), N (dunkelblau). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

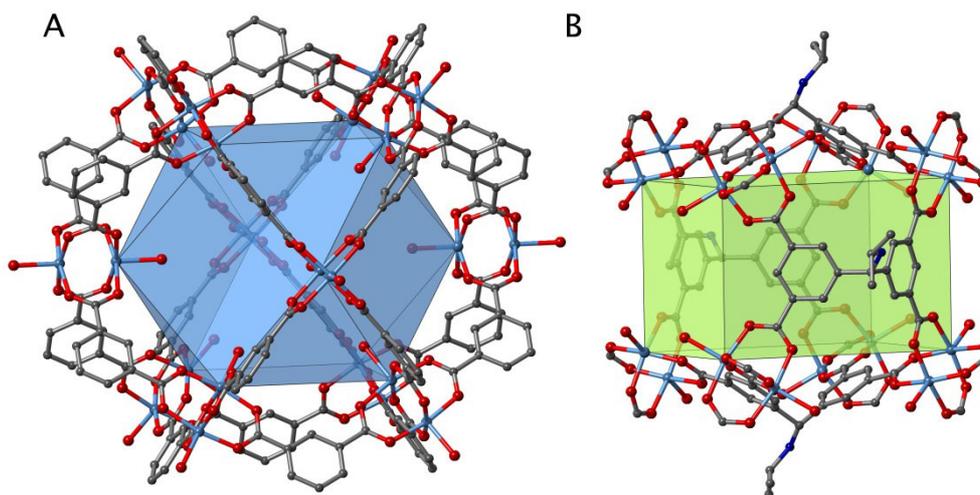


Abbildung 81: Darstellung der beiden Poren von **UHM-47**. A: Kuboktaedrische Pore; B: Quaderförmige Pore.

4.4.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Aus den Einkristalldaten von **UHM-44**, **UHM-45** und **UHM-47** wurden Röntgenpulverdiffraktogramme simuliert und jeweils mit den experimentellen Diffraktogrammen dieser MOFs verglichen. Da es für **UHM-46** und **UHM-49** nicht möglich war, die Daten der Einkristallstrukturanalyse vollständig zu lösen, erfolgte hier ein Vergleich der experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme mit dem aus der Einkristallstruktur simulierten Diffraktogramm von **UHM-44**. Exemplarisch ist in Abbildung 82 der Vergleich des simulierten Diffraktogramms von **UHM-44** mit den experimentellen Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und Amylacetat gezeigt. Analoge Darstellungen für **UHM-45** bis **UHM-49** sind im Anhang (S. 344) abgebildet.

Der Vergleich der experimentellen Diffraktogramme mit den simulierten zeigt für alle fünf MOFs sehr gute Übereinstimmungen. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass es sich bei allen Pulverproben um phasenreine Verbindungen handelt, die alle die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Struktur besitzen. Aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen der lösungsmittelausgetauschten MOFs geht hervor, dass ein Austausch mit Amylacetat sehr erfolgreich durchgeführt werden kann. Sowohl die Struktur als auch die Kristallinität des Materials bleiben erhalten. Wie in Abbildung 82 zu sehen ist, nimmt die Kristallinität von **UHM-44** durch einen Austausch mit Ethanol stark ab. Dieser Effekt tritt analog auch bei **UHM-45** auf. Für **UHM-46** bis **UHM-49** bleibt allerdings auch beim Austausch mit Ethanol die Kristallinität erhalten (siehe Anhang Abbildung 279 und Abbildung 280).

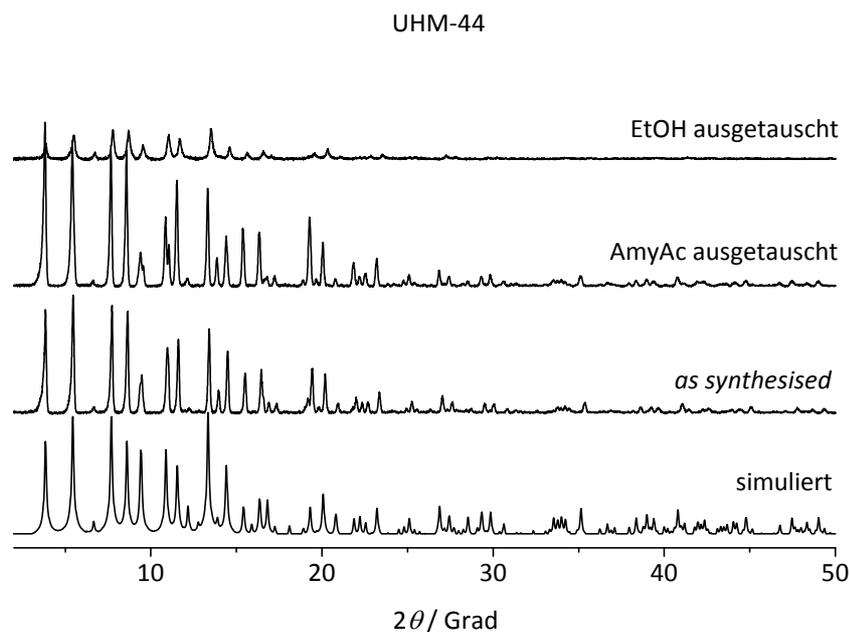


Abbildung 82: Vergleich des aus der Einkristallstruktur simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von **UHM-44** mit den experimentellen Diffraktogrammen des MOFs *a. s.* sowie nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und Amylacetat.

4.4.2.3 Thermische Analyse

Das thermische Verhalten in Ar/O₂ (80/20) ist für die MOFs **UHM-44** bis **UHM-49** jeweils sehr ähnlich. Exemplarisch ist an dieser Stelle in Abbildung 83 das Ergebnis der TG/DTA/MS-Analyse von **UHM-44** *a.s.* gezeigt. Die entsprechenden Ergebnisse der anderen Verbindungen sind im Anhang S. 363 dargestellt. Alle fünf MOFs besitzen an Luft eine thermische Stabilität bis ca. 250 °C. Vor der Zersetzung erfolgt die Freigabe von Wasser bis ca. 150 °C, gefolgt durch die Freigabe von DMF. Auch bei diesen mit sekundären Aminen funktionalisierten MOFs überlappt die Freigabe von DMF mit der Zersetzung der Strukturen. Folglich war es für die MOFs **UHM-44** bis **UHM-49** nötig, geeignete Aktivierungsbedingungen zu finden. Auf die Studien zur Aktivierung der MOFs wird in Kapitel 4.4.2.4 eingegangen.

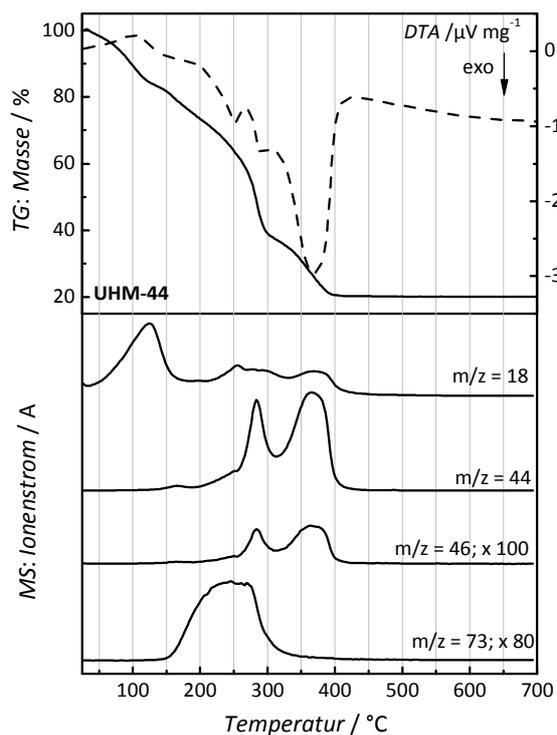


Abbildung 83: TG/DTA/MS-Ergebnisse von **UHM-44** a.s., gemessen in Ar/O₂ (80/20, Heizrate: 5 K min⁻¹).

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der TG/DTA/MS-Analysen aller fünf MOFs zusammengefasst. Für alle MOFs wurde jeweils eine Restmasse von ca. 20 % erhalten und auch in diesem Fall handelte es sich dabei um Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit. Die für eine vollständige Verbindung zu erwartende Restmasse beträgt 32 %. Daraus ergibt sich für **UHM-44** ein Lösungsmittelanteil von ca. 37 Gew.-%, was sehr gut mit den Ergebnissen der thermischen Analyse übereinstimmt.

Tabelle 14: Ergebnisse der thermischen Analyse von den *as synthesised* MOFs **UHM-44**, **UHM-45**, **UHM-46**, **UHM-47** und **UHM-49**.

UHM-44		Restmasse: 20.1 %		
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung	
1	25 - 135	16.7	Wasser	
2	135 - 256	20.8	DMF	
3	256 - 420	42.4	DMF / Zersetzung	
UHM-45		Restmasse: 19.2 %		
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung	
1	25 - 164	18.9	Wasser	
2	164 - 256	18.1	DMF	
3	256 - 412	43.8	DMF / Zersetzung	
UHM-46		Restmasse: 19.6 %		
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung	
1	25 - 142	8.98	Wasser / DMF	
2	142 - 246	20.0	DMF / Zersetzung	
3	246 - 414	51.3	DMF / Zersetzung	
UHM-47		Restmasse: 20.1 %		
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung	
1	25 - 133	11.2	Wasser	
2	133 - 268	25.3	DMF	
3	268 - 414	43.4	DMF / Zersetzung	
UHM-49		Restmasse: 20.9 %		
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung	
1	25 - 133	14.4	Wasser	
2	133 - 260	19.9	DMF	
3	260 - 416	44.5	DMF / Zersetzung	

4.4.2.4 Aktivierungsstudien und Sorption

Die Aktivierungsstudien für die eine sekundäre Aminfunktion tragenden MOFs **UHM-44** bis **UHM-49** wurden auf die Erkenntnisse aus den Aktivierungsstudien für **UHM-41** aufgebaut. Ausgehend von den für **UHM-41** erfolgreichsten Methoden, wurde **UHM-44** bis **UHM-49** mit Ethanol oder Amylacetat ausgetauscht und es erfolgte eine thermische Aktivierung der Ethanol-ausgetauschten MOFs im Vakuum bei 120 °C für 18 Stunden sowie eine überkritische Aktivierung mit CO₂. Analog zu **UHM-41** wurde die überkritische Aktivierung sowohl an den Ethanol- als auch an den Amylacetat-ausgetauschten MOFs durchgeführt. Auch wurden beide Behandlungsmethoden, die bei **UHM-41** ausprobiert wurden, auch hier angewandt: Die Behandlung mit flüssigem CO₂ für einen Zeitraum von 5 Tagen,

während dieser Zeit wurde 21-mal mit CO₂ ausgetauscht. Und die Behandlung für 12 x 20 min, wobei jeweils 10 min dynamisch und 10 min statisch mit flüssigem CO₂ behandelt wurde. Die Charakterisierung der MOFs erfolgte mittels Stickstoff-Physisorption, Röntgenpulverdiffraktometrie und thermischer Analyse. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse aus den Aktivierungsstudien für **UHM-44** bis **UHM-49** dargestellt.

Tabelle 15: Übersicht der an **UHM-44** bis **UHM-49** erprobten Aktivierungsmethoden.

Vorbehandlung	therm. Behandlung bei 10 ⁻⁵ bar	Kristallinität	Oberfläche [m ² g ⁻¹]
EtOH-AT*: 18 h	120 °C: 18 h		
UHM-44		nahezu amorph	bis zu 425
UHM-45		nahezu amorph	bis zu 886
UHM-46		nahezu amorph	bis zu 820
UHM-47		nahezu amorph	bis zu 1541
UHM-49		nahezu amorph	bis zu 1662
EtOH-AT*: 18 h, CO₂: 12 x 20 min.	80 °C: 18 h		
UHM-44		nahezu amorph	518
UHM-45		nahezu amorph	228
UHM-47		nahezu amorph	bis zu 1355
UHM-49		nahezu amorph	1148
EtOH-AT*: 18 h, CO₂: 5 Tage	30 °C: 1 h		
UHM-44		nahezu amorph	100
UHM-45		nahezu amorph	426
UHM-46		nahezu amorph	unporös
UHM-47		nahezu amorph	200
AmyAc-AT: 3 Tage, CO₂: 12 x 20 min	30 °C: 1 h		
UHM-44		nahezu amorph	105
UHM-45		nahezu amorph	402
UHM-46		nahezu amorph	unporös
UHM-47		nahezu amorph	796
AmyAc-AT: 3 Tage, CO₂: 5 Tage	30 °C: 1 h		
UHM-44		nahezu amorph	140
UHM-45		nahezu amorph	170
UHM-46		nahezu amorph	unporös
UHM-47		nahezu amorph	825

* Der Lösungsmittelaustausch erfolgte durch Soxhlet-Extraktion

Wie bei **UHM-41** stellt auch bei diesen fünf MOFs die Behandlung mit Ethanol im Soxhlet und die darauf folgende thermische Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 Stunden die Aktivierungsmethode dar, mit der die größten Oberflächen erhalten werden. Mittels Stick-

stoff-Physisorption wurden für die fünf MOFs BET-Oberflächen zwischen 425 und 1662 m² g⁻¹ ermittelt. In Abbildung 84 sind die dazu gehörenden Isothermen von **UHM-44** bis **UHM-49** gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich für alle MOFs um klassische Typ-I-Isothermen handelt und diese damit mikroporös sind. Die zu diesen Verbindungen gehörigen Mikroporenvolumina liegen zwischen $V_{MP}(N_2) = 0.17$ und 0.65 cm³ g⁻¹.

Tabelle 16 fasst die Ergebnisse der N₂-Physisorption von **UHM-44** bis **UHM-49** nach Ethanolaustausch und therm. Aktivierung bei 120 °C im Vakuum zusammen.

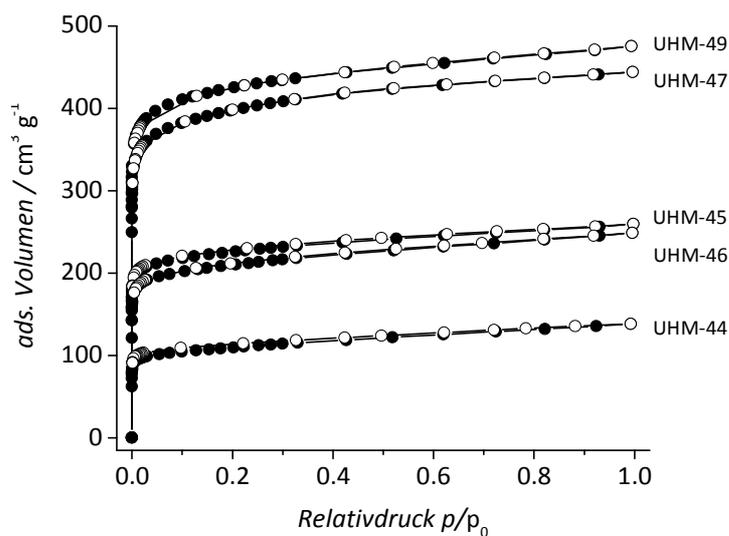


Abbildung 84: N₂-Physisorptionsisotherme von **UHM-44**, **UHM-45**, **UHM-46**, **UHM-47** und **UHM-49** nach Ethanolaustausch und thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 h, gemessen bei -196 °C. Die geschlossenen Kreise symbolisieren jeweils die Adsorption, die offenen die Desorption.

Bei der Betrachtung der Physisorptionsergebnisse fällt auf, dass die BET-Oberfläche mit größer werdendem Alkylrest am Amin zunimmt. Die einzigen Ausnahmen bilden **UHM-45** und **UHM-46**, deren Oberflächen jedoch nahezu identisch sind. Dieser Zusammenhang zwischen Oberfläche und Größe des Aminrestes wäre in umgekehrter Reihenfolge zu erwarten gewesen, da größere Reste mehr Platz belegen und gleichzeitig die Dichte des MOFs etwas erhöhen. Ausgehend von den Einkristalldaten konnten für **UHM-44**, **UHM-45** und **UHM-47** theoretische Oberflächen und Mikroporenvolumina berechnet werden. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 16 dargestellt. Ein Vergleich der praktisch und theoretisch ermittelten Werte zeigt sehr deutlich, dass die mittels Stickstoff-Physisorption erhaltenen BET-Oberflächen deutlich unter den theoretischen liegen. Für **UHM-44** werden gerade einmal knapp 20 % der möglichen Oberfläche erreicht, für **UHM-47** sind es immerhin knapp 60 %. Es ist anzunehmen, dass auch hier keine vollständige Aktivierung der MOFs erreicht wurde. Diese Annahme konnte durch TG/DTA/MS-Experimente bestätigt werden, durch die, wie schon bei **UHM-41**, noch Lösungsmittel in den aktivierten MOFs nachgewiesen werden konnten. Es kann geschlossen werden, dass in geringerem Maße die Oberfläche der MOFs als vielmehr die Fähigkeit einer vollständigen Aktivierung von der Größe der Alkyl-

reste am Amin abhängt. Das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lösungsmittel und Amin ist an den Stickstoffatomen, die weniger stark sterisch gehindert sind, leichter zu realisieren.

Tabelle 16: Experimentell ermittelte und theoretisch berechnete Oberflächen und (Mikro-) Porenvolumina für **UHM-44** bis **UHM-49**.

MOF	$S_{\text{BET}} \text{ N}_2$		$V_{\text{MP}} \text{ N}_2$	
	$[\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$	p/p_0	$[\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$	p/p_0
UHM-44	425	0.011 – 0.030	0.17	0.18
UHM-45	887	0.010 – 0.029	0.35	0.18
UHM-46	820	0.011 – 0.030	0.32	0.18
UHM-47	1541	0.012 – 0.048	0.61	0.17
UHM-49	1662	0.012 – 0.047	0.65	0.17
MOF	$S_{(\text{teor})} [\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$		$V_{(\text{teor})} [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$	
UHM-44	2247		0.73	
UHM-45	1952		0.68	
UHM-47	1606		0.69	

In Kapitel 4.4.2.2 wurde bereits gezeigt, dass auch diese eine sekundäre Aminfunktion tragenden MOFs einen Lösungsmittelaustausch mit Ethanol oder Amylacetat ohne Strukturverlust vertragen. Allerdings war für **UHM-44** und **UHM-45** ein deutlicher Kristallinitätsverlust zu beobachten. Durch die angewandten Aktivierungsmethoden verlieren auch hier alle MOFs nahezu vollständig ihre Kristallinität. Was zu diesem starken Verlust führt und inwieweit dieser sich auf die Struktur der MOFs auswirkt, kann, wie für **UHM-41**, leider nicht abgeschätzt werden. Analog zu **UHM-41** wurden auch von **UHM-47** REM-Aufnahmen des *as synthesised* und nach Ethanol austausch thermisch aktivierten MOFs gemacht (siehe Abbildung 85 und Abbildung 86). Und wie für **UHM-41** war auch hier kein Unterschied in der Erscheinung der MOF-Partikel zu erkennen. Im Unterschied zu **UHM-41** ist jedoch deutlich erkennbar, dass **UHM-47** definiertere und größere Kristalle bildet.

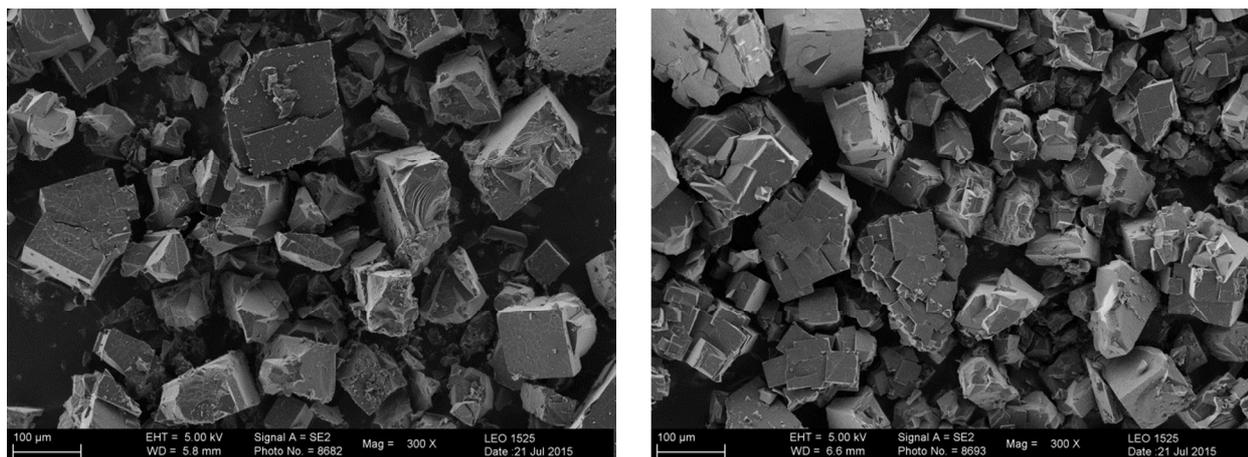


Abbildung 85: REM-Aufnahmen von **UHM-47 a.s.** (links) und **UHM-47-EtOH-120** (rechts) mit einer 300-fachen Vergrößerung.

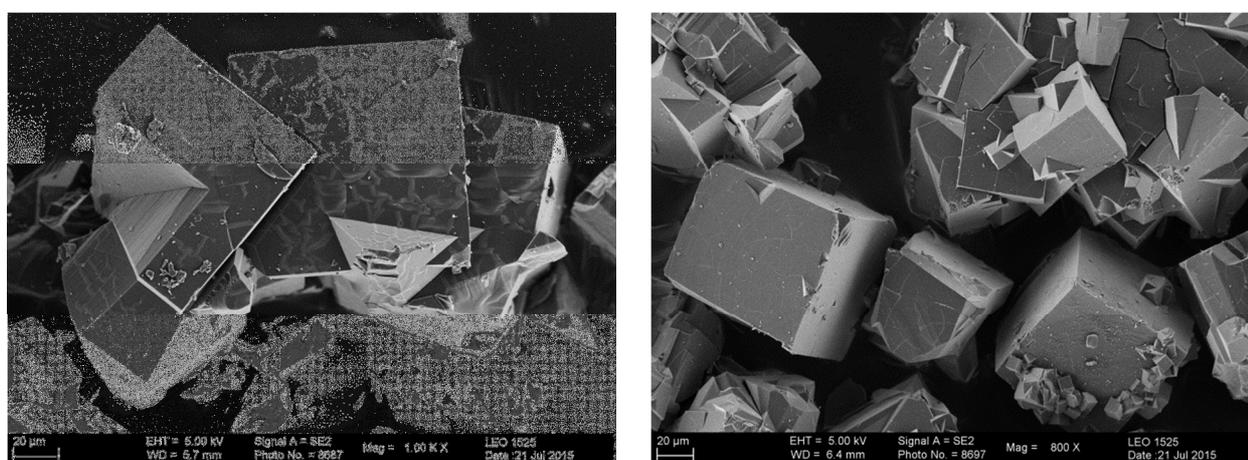


Abbildung 86: REM-Aufnahmen von **UHM-47 a.s.** (links) und **UHM-47-EtOH-120** (rechts) mit einer 1000- bzw. 800-fachen Vergrößerung.

4.5 Strukturvergleich UHM-40, UHM-41 und UHM-44 bis UHM-49

UHM-40 und **UHM-41** sind zwei Polymorphe. Im Hinblick auf die ebenfalls polymorphen Verbindungen **PCN-12** und **PCN-12'**^[141] ist es auf den ersten Blick nicht verwunderlich, dass durch die Umsetzung von dipam mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat zwei zu **PCN-12** und **PCN-12'** isoretikuläre Strukturen erhalten werden. Bedingt wird das Auftreten zweier polymorpher Strukturen in diesem Beispiel vor allem dadurch, dass der den MOFs jeweils zugrunde liegende gewinkelte Tetracarbonsäure-Linker in unterschiedlichen Konformationen vorliegen kann. Ausschlaggebend dafür ist die freie Drehbarkeit der C-C-Bindung, welche vom zentralen sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom ausgeht. In Abbildung 87 sind drei Extrem-Konformationen eines Tetracarbonsäure-Linkers dargestellt, wie er den in

dieser Arbeit für die MOFs **UHM-40** bis **UHM-49** verwendeten Amin-Linkern zugrunde liegt.

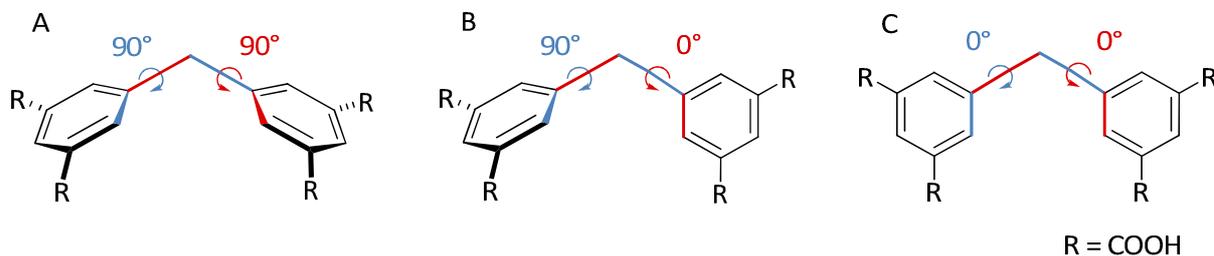


Abbildung 87: Drei Extrem-Konformere eines gewinkelten Tetracarbonsäure-Linkers. Die Unterscheidung der Konformere erfolgt über die Torsionswinkel der Isophthalat-Einheiten. Die Bindungen, die zur Berechnung des Torsionswinkels herangezogen wurden, sind jeweils rot bzw. blau markiert.

Wie bereits beschrieben, liegt der Tetracarbonsäure-Linker in den beiden Verbindungen **UHM-40** bzw. **PCN-12'** jeweils nur in Konformation A vor, während er in **UHM-41** und **PCN-12** in den beiden Konformationen A und B eingebaut ist. In **PCN-12** beträgt der Bindungswinkel θ zwischen den beiden Phenylringen am zentralen sp^3 -Kohlenstoffatom in Konformer A 110.6° und liegt damit sehr nahe am idealen Tetraeder-Winkel eines sp^3 -hybridisierten C-Atoms. In Konformer B nimmt dieser Winkel aufgrund einer abstoßenden Wirkung der Phenylringe mit 116.2° einen größeren Wert an. Strukturell betrachtet sollte Konformer A also die günstigere Konformation besitzen. **PCN-12'** wurde im Vergleich zu **PCN-12** bei höheren Temperaturen (120°C statt 85°C) und in DMSO anstelle von DMA als Lösungsmittel dargestellt. Dass der mdip-Linker in **PCN-12'** ausschließlich als Konformer A eingebaut wird, begründen die Autoren mit der Annahme, dass sich alle Konformere B durch die erhöhte Synthesetemperatur in die günstigere Konformation A umwandeln.^[141] Für **UHM-40** und **UHM-41** verhält es sich allerdings umgekehrt. Diese MOFs wurden zwar abweichend vom Fall **PCN-12/12'** beide in demselben Lösungsmittel (DMF) synthetisiert, aber die **PCN-12'**-analoge Struktur **UHM-40** wird im Vergleich zu **UHM-41** bei einer niedrigeren Temperatur erhalten (50°C für **UHM-40**, 65°C für **UHM-41**). Eine wie für **PCN-12/PCN-12'** angenommene Temperaturabhängigkeit gilt für **UHM-40/UHM-41** folglich nicht. An dieser Stelle muss allerdings auch erwähnt werden, dass sich die Synthese von **UHM-40** nicht phasenrein reproduzieren ließ. Es wurden in vielen Ansätzen Mischphasen mit **UHM-41** erhalten. Versuche, die entsprechenden MOF-Strukturen unter analogen Bedingungen wie für **PCN-12** und **PCN-12'** darzustellen, waren erfolglos.

Vergleicht man **UHM-40** und **UHM-41** strukturell mit einander, so besitzt **UHM-41** mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Poren und Taschen die komplexere Porosität. Dies spiegelt sich auch in den Topologien der beiden Strukturen wider. **UHM-40** liegt mit der **sty**-Topologie ein vergleichsweise einfaches binodales (3,4)-verknüpftes Netz zugrunde, während sich **UHM-41** durch ein 8-nodales (3,3,3,3,4,4,4,4)-verknüpftes Netz mit **zhc**-Topologie beschreiben lässt. Die Struktur von **UHM-41** ergibt sich dabei durch die Ver-

knüpfung von Kuboktaedern, deren Ecken von Kupfer(II)-*paddle-wheel*-Einheiten besetzt sind. Isophthalat-Einheiten der Linkermoleküle sitzen auf den Kanten der Kuboktaeder und verknüpfen auf diese Weise die Ecken miteinander. Auch die Struktur der MOFs **UHM-44** bis **UHM-49** lässt sich durch die Verknüpfung von Kubokatedern untereinander beschreiben. Obwohl die Umsetzung der mit einem sekundären Amin funktionalisierten Linker **8** bis **12** mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat unter analogen Reaktionsbedingungen wie zur Synthese von **UHM-41** erfolgte, wurden MOFs mit einer anderen Topologie erhalten. Es handelt sich dabei um eine kubische Struktur mit **ucp**-Topologie, die in dieser Arbeitsgruppe erstmals für **UHM-25** berichtet wurde.^[270] Die unterschiedlichen Strukturen der beiden Netzwerke kommen dadurch zustande, dass die Verknüpfung der Kubokateder untereinander auf unterschiedliche Art und Weise realisiert wird. Yaghi und O’Keeffe haben beschrieben, wie sich Kuboktaeder, die durch Kupfer(II)-*paddle-wheels* und Isophthalat-Einheiten gebildet werden, grundsätzlich miteinander verknüpfen lassen und stellten in diesem Zusammenhang die drei Netze **zmj**, **zhc** und **ucp** vor.^[69] Zwei benachbarte Kuboktaeder werden in diesen Netzen auf eine der drei folgenden Arten miteinander verbunden:

- (a) In einer Anordnung, in der sich die quadratischen Flächen der beiden Kuboktaeder gegenüber stehen.
- (b) In einer Anordnung, in der eine Ecke des einen Kuboktaeders einer quadratischen Fläche des zweiten Kuboktaeders gegenüber steht.
- (c) In einer Anordnung, in der sich die Ecken der beiden Kuboktaeder gegenüber stehen.

Netze mit einer **zmj**-, **zhc**- oder **ucp**-Topologie wurden bisher nur berichtet, wenn gewinkelte Tetracarbonsäure-Linker zur MOF-Synthese eingesetzt werden. In Abbildung 88 werden einige Linker vorgestellt, mit denen MOF-Strukturen erhalten wurden, die auf der Verknüpfung von Kuboktaedern beruhen. Ausschlaggebend dafür, in welcher Art benachbarte Kuboktaeder verbunden werden, ist vor allem die Konformation der verknüpfenden Linkermoleküle.

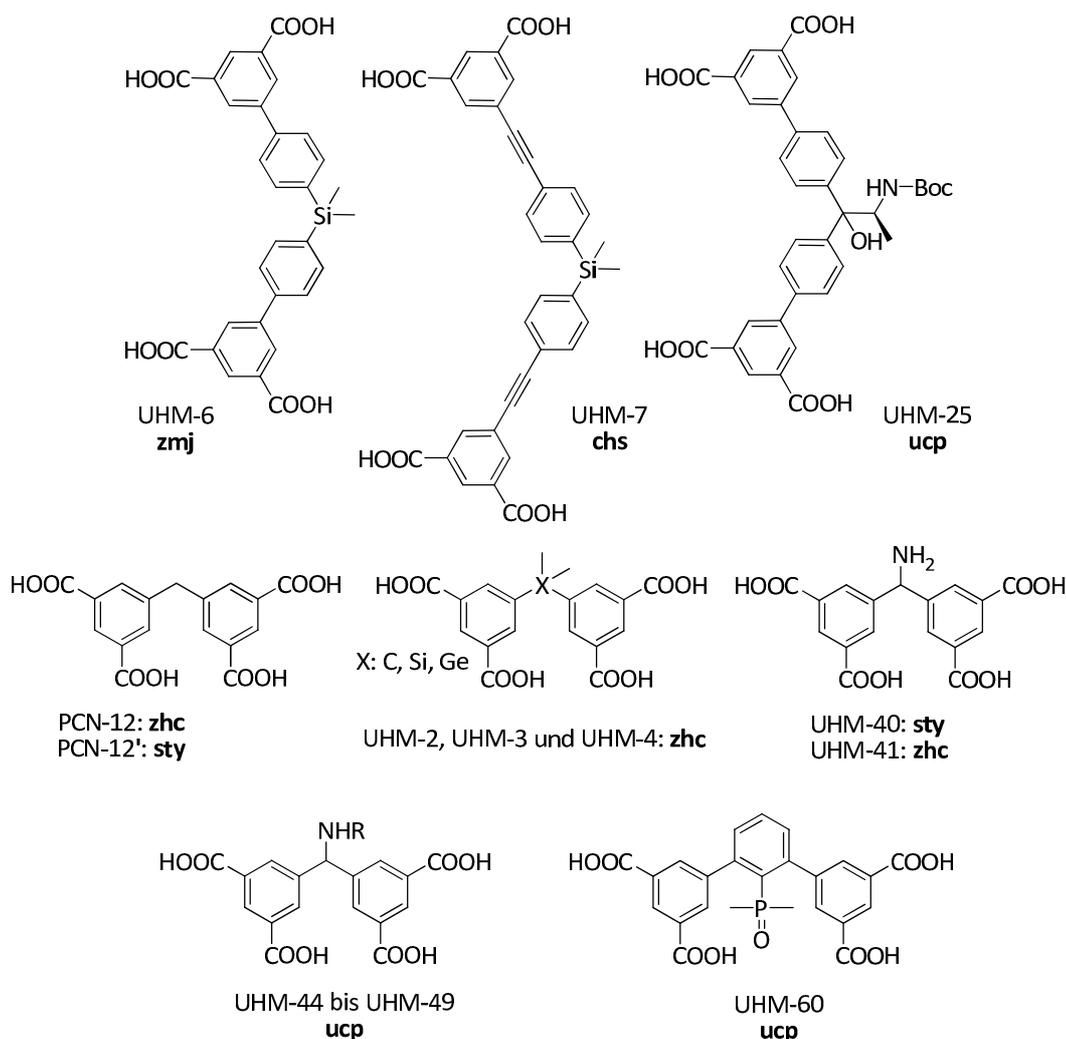


Abbildung 88: Darstellung einiger gewinkelter Tetracarbonsäure-Linker, die zu Strukturen führen, die auf der unterschiedlichen Verknüpfung von Kuboktaedern beruhen. **UHM-6**,^[272] **UHM-7**,^[273] **UHM-25**,^[270] **PCN-12**,^[141] **UHM-2**,^[244] **UHM-3**,^[274] **UHM-4**^[244] und **UHM-60**.^[275]

Bei der **ucp**-Topologie werden die Kuboktaeder in allen drei kristallographischen Richtungen ausschließlich über ihre quadratischen Flächen miteinander verbunden (Verknüpfungsart (a)). Es handelt sich bei dieser Topologie um das simpelste der drei Netze. Für diese Verknüpfungsweise ist es erforderlich, dass der Tetracarbonsäure-Linker ausschließlich als Konformer A eingebaut wird. In Abbildung 89 ist die Verknüpfung zweier Kuboktaeder in der Struktur von **UHM-47** als Beispiel für die **ucp**-Topologie sowie die Konformation des diesem MOF zugrunde liegenden Linkers ipdipam gezeigt.

^[272] D. Frahm, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11055 - 11063.

^[273] D. Frahm, F. Hoffmann, M. Fröba, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9429 - 9436.

^[274] S. E. Wenzel, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6559 - 6565.

^[275] Masterarbeit von Timo Stein, *Synthese und Charakterisierung von metall-organischen Gerüstverbindungen mit dem m-Terphenyl-Motiv in der organischen Linkerstruktur*, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, **2015**.

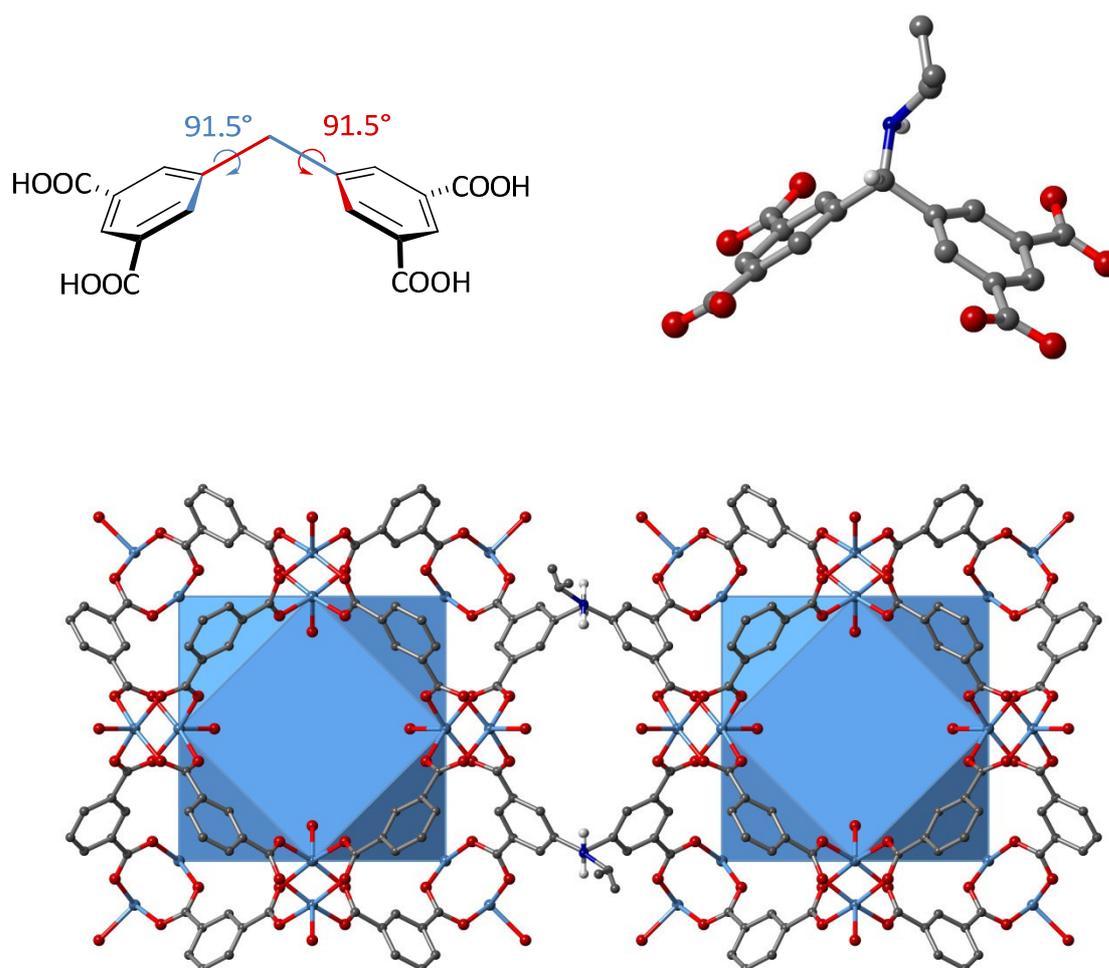


Abbildung 89: Schematische Darstellung der Torsionswinkel, die sich für die Phenylringe des ipdipam-Linker in **UHM-47** ergeben (oben links). Abbildung des ipdipam-Linkers, wie er in **UHM-47** zur Verknüpfung zweier Kuboktaeder eingebaut ist (oben rechts). Strukturausschnitt entlang der *c*-Achse zur Darstellung zweier benachbarter Kuboktaeder von **UHM-47**, dem ein **ucp**-Netz zu Grunde liegt. C (grau), O (rot), N (dunkelblau). Wasserstoffatome sind nicht vollständig dargestellt. Die blauen Polyeder sind zur Veranschaulichung der Poren eingefügt worden.

Die Verknüpfung zweier benachbarter Kuboktaeder über ihre quadratischen Flächen tritt auch in **PCN-12** bzw. **UHM-41** (**zhc**-Topologie) auf analoge Weise auf. Allerdings erfolgt diese Verknüpfungsart (a) hier nur entlang der *c*-Achse. Entlang der Flächendiagonale der *a/b*-Ebene erfolgt die Verknüpfung benachbarter Kuboktaeder zwischen einer quadratischen Fläche des einen und einer Ecke des zweiten Polyeders (Verknüpfungsart (b)). Um eine solche Verknüpfung zu erhalten, muss der dipam-Linker in **UHM-41** entlang der *a*- und *b*-Achse in Konformation B vorliegen. Dabei ergeben sich für die Phenylringe Torsionswinkel von 8.3° und 84.8° und weichen damit geringfügig von der für die Verknüpfungsart (b) idealen Anordnung der Phenylringe ab, jedoch nicht in einem Maße, das diese Verknüpfung unmöglich machen würde (siehe Abbildung 90). Aus dem Konstruktionsprinzip wird deutlich, warum die Linker in **UHM-41** in zwei Konformationen vorliegen müssen.

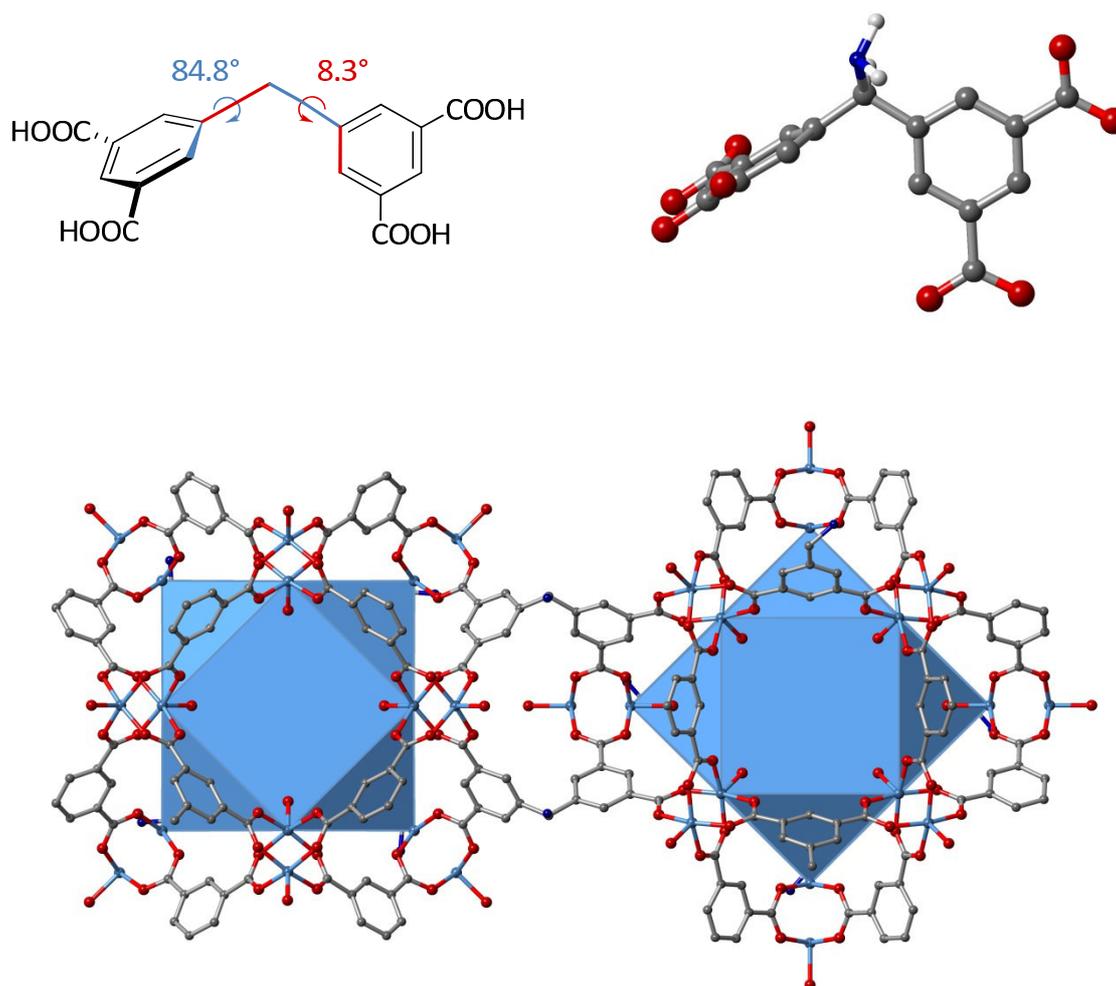


Abbildung 90: Schematische Darstellung der Torsionswinkel, die sich für die Phenylringe des dipam-Linkers in **UHM-41** ergeben, wenn zwei Kuboktaeder über eine Ecke und eine quadratische Fläche miteinander verbunden sind (oben links). Abbildung des dipam-Linkers, wie er in **UHM-41** zu einer solchen Verknüpfung zwischen zwei Kuboktaedern eingebaut ist (oben rechts). Strukturausschnitt entlang der *c*-Achse zur Darstellung zweier benachbarter Kuboktaeder von **UHM-41**, dem ein **zhc**-Netz zu Grunde liegt. C (grau), O (rot), N (dunkelblau). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die blauen Polyeder sind zur Veranschaulichung der Poren eingefügt worden.

Eine Verknüpfung zweier Kuboktaeder in der Art, dass sich zwei Ecken gegenüberstehen (Verknüpfungsart (c)) ist dann möglich, wenn die Isophthalat-Einheiten des Linkers eine coplanare Position annehmen. Dies ist in der Konformation C (siehe Abbildung 87) der Fall. Die Torsionswinkel für die Isophthalat-Ringe sind in einem solchen Konformer bei 0°. Für gewinkelte Tetracarbonsäure-Linker, die an jeder Seite die Isophthalate direkt am zentralen sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom tragen, ist eine solche Konformation allerdings nicht möglich, da eine sterische Hinderung der aromatischen *ortho*-Wasserstoffatome eine coplanare Anordnung der Ringe ausschließt. In **UHM-6** (**zmj**-Topologie) liegt dem MOF der um jeweils einen Phenylring „verlängerte“ Linker 4'4''-(Dimethylsilandiyl)dibiphenyl-3,5-Dicarbonsäure (**sbbip**) zugrunde (siehe Abbildung 88). In diesem Molekül ist eine Anord-

nung der beiden Isophthalat-Ringe in einer gemeinsamen Ebene möglich. In **UHM-6** erfolgt die Verknüpfungsart (c) der Kuboktaeder, bei der sich zwei Ecken gegenüberstehen, entlang der *a*- und *b*-Achse. Die Isophthalat-Einheiten, die zwei Kuboktaeder auf diese Art verknüpfen, besitzen Torsionswinkel von 10.0° und 7.94° und weichen damit geringfügig von der coplanaren Anordnung der Phenylringe ab, jedoch nicht in einem Maße, was die Verknüpfungsart (c) verhindert. In Abbildung 91 sind der Linker sowie die Anordnung (c) zweier Kuboktaeder aus **UHM-6** dargestellt.

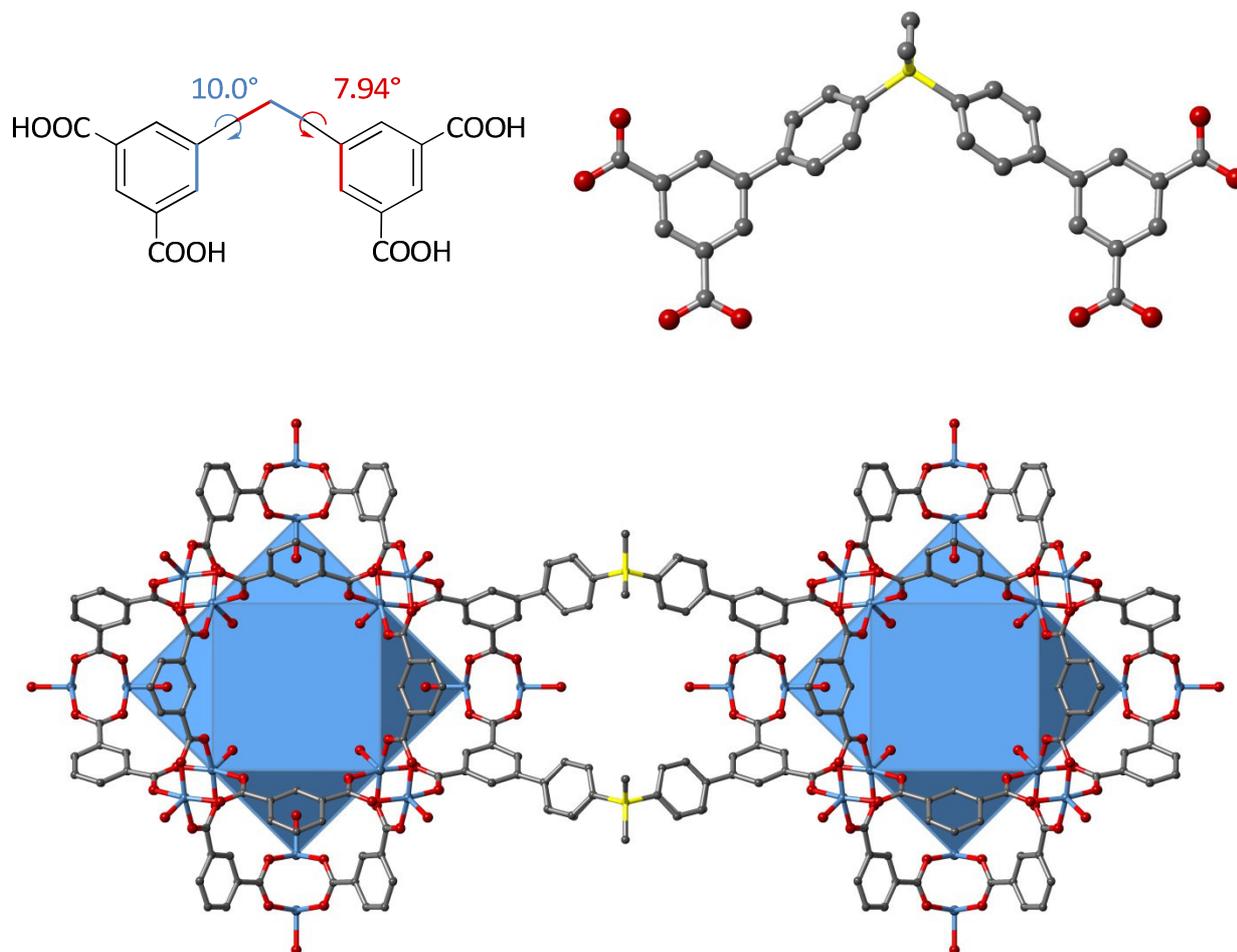


Abbildung 91: Schematische Darstellung der Torsionswinkel, die sich für die Phenylringe des sbbip-Linkers in **UHM-6** ergeben, wenn zwei Kuboktaeder so verknüpft sind, dass sich deren Ecken gegenüberstehen (oben links). Abbildung des sbbip-Linkers, wie er in **UHM-6** zur Verknüpfung zweier Kuboktaeder in Anordnung (c) eingebaut ist (oben rechts). Strukturausschnitt entlang der *a*-Achse zur Darstellung zweier benachbarter Kuboktaeder von **UHM-6**, dem ein **zmj**-Netz zugrunde liegt. C (grau), O (rot), N (dunkelblau), Si (gelb). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die blauen Polyeder sind zur Veranschaulichung der Poren eingefügt worden.

Es ist grundsätzlich schwer eine Aussage darüber zu treffen, welche Faktoren die Ausbildung der unterschiedlichen Konformere bestimmen. So stellt sich in Bezug auf diese Arbeit die Frage, warum die Linker **8** bis **12**, die eine sekundäre Aminfunktion tragen, ein **ucp**-Netz bilden, während unter ganz analogen Synthesebedingungen mit dem primären Amin dipam als favorisierte Struktur die **zhc**-Topologie erhalten wird. Es ist anzunehmen, dass

die Alkylreste am Amin einen entscheidenden Einfluss auf die Konformation des Linkers haben. Durch die Alkylreste ergibt sich im Vergleich zum primären Amin eine größere räumliche Beanspruchung, die es möglicherweise verhindert, dass die Phenylringe eine senkrechte Position zueinander einnehmen, um Konformer B zu bilden. Da die Konformation A, wie bereits beschrieben, auch die energetisch günstigere Konformation darstellt, wäre also eher zu erwarten, dass auch mit dem eine primäre Aminofunktion tragenden Linker dipam ein **ucp**-Netz erhalten wird. Schaut man sich den dipam-Linker in Konformation B an, so ist es denkbar, dass sich attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Amin-Stickstoffatom und dem *ortho*-Wasserstoffatom des senkrecht stehenden Rings ergeben, die möglicherweise das Auftreten des Linkers als Konformer B begünstigen und auch erklären, warum sich die **PCN-12'**-Struktur mit diesem Linker nur schwer bzw. nicht reproduzierbar erhalten ließ. Wie am Beispiel von **UHM-25 (ucp)** und **PCN-12' (sty)** deutlich wird (bei beiden Strukturen liegt der Linker ausschließlich in Konformation A vor), ist nicht allein die Linker-Konformation ausschlaggebend dafür, welche Struktur sich ausbildet. Vor allem die Art des Lösungsmittels und die chemischen Eigenschaften des Linkers spielen eine wichtige Rolle für den Reaktionsverlauf. Die thermodynamischen und kinetischen Aspekte einer MOF-Synthese stellen komplexe Faktoren dar, und es ist folglich trotz retikulärer Chemie nicht einfach, im Vorfeld einzuschätzen, welche MOF-Strukturen durch die Reaktion bestimmter Bausteine zu erwarten sind.

Aus den unterschiedlichen Strukturen ergeben sich in Bezug auf die Porosität leicht unterschiedliche Eigenschaften für **UHM-40**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-49**. Die Porengrößen von **UHM-41** bewegen sich zwischen 5 und 15 Å und vor allem die kuboktaedrischen Poren (Typ I) und der Porentyp IV, in die jeweils die OMS der *paddle-wheel*-Einheiten hineinragen, sind gut zugänglich. In **UHM-40** ragen die OMS hingegen in die kleineren trigonalen Kanäle, die lediglich eine Porenweite von ca. 5 Å aufweisen. Die aus den Strukturen ermittelten theoretischen Oberflächen und Porenvolumina sind mit 2182 bzw. 2450 m² g⁻¹ und 0.70 bzw. 0.79 cm³ g⁻¹ für **UHM-40** und **UHM-41** vergleichbar. Für **UHM-44** liegen die theoretisch berechneten Werte für das Porenvolumen und die Oberfläche mit 0.73 cm³ g⁻¹ und 2247 m² g⁻¹ ebenfalls in einem vergleichbaren Bereich. Auch die Porengrößen dieser Struktur sind mit Werten zwischen 5 und 13 Å vergleichbar. In Abhängigkeit der Alkylkettenlänge am Amin nehmen die Oberfläche und das Porenvolumen von **UHM-44** zu **UHM-45** (1952 m² g⁻¹/0.68 cm³ g⁻¹) und **UHM-47** (1606 m² g⁻¹/0.69 cm³ g⁻¹) ab. In Tabelle 17 sind die charakteristischen Eigenschaften der Verbindungen zusammengefasst.

Tabelle 17: Übersicht über einige Struktureigenschaften von **UHM-40**, **UHM-41**, **UHM-44**, **UHM-45** und **UHM-47**.

MOF	$S_{(\text{teor})} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{(\text{teor})} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Porenweite
UHM-40 (sty)	2182	0.70	trigonaler Kanal: 5.1 Å; hexagonaler Kanal: 15.6 Å *
UHM-41 (zhc)	2450	0.79	Pore I: 13 Å; Pore II: 5 x 9 Å; Pore III: 9 x 15 Å; Pore IV: 15 Å
UHM-44 (ucp)	2247	0.73	Pore I: 13 Å; Pore II: 5 x 9 Å; Kanal: 5 x 5 Å
UHM-45 (ucp)	1952	0.68	Pore I: 13 Å; Pore II: 5 x 9 Å; Kanal: 5 x 5 Å
UHM-47 (ucp)	1606	0.69	Pore I: 13 Å; Pore II: 5 x 9 Å; Kanal: 5 x 5 Å

* für **UHM-40** wurde in der Strukturbeschreibung (siehe 4.3.2.1) der Abstand benachbarter bzw. gegenüberliegender Kupferatome angegeben. Für einen besseren Vergleich wurde an dieser Stelle von diesen Werten der van-der-Waals-Radius der Kupferatome abgezogen, wie es jeweils auch zur Angabe von Porendurchmessern notwendig war.

4.6 NO-Beladung und -Freisetzung

Die in dieser Arbeit dargestellten aminfunktionalisierten MOFs wurden mit Stickstoffmonoxid beladen und anschließend im Hinblick auf ihr NO-Freisetzungverhalten untersucht. Zum Vergleich wurden auch die unfunktionalisierten MOFs **HKUST-1** und **UHM-2** denselben Tests unterzogen, sodass ein Eindruck davon gewonnen werden konnte, welchen Einfluss die Aminfunktionen auf die Wechselwirkungen der MOFs mit NO haben. In diesem Abschnitt wird zunächst auf die NO-Beladung und die NO-Freisetzungsexperimente der auf **HKUST-1** beruhenden MOFs **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** eingegangen. Dabei erfolgte die Charakterisierung der beladenen Netzwerkverbindungen anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie. Die darauf folgenden Experimente zum NO-Freisetzungverhalten wurden in einem Gasstrom mit 11 % RH durchgeführt. Diese Ergebnisse werden durch thermische Analysen der MOFs ergänzt, bei denen die NO-Freisetzung durch Beobachtung der Massenzahl $m/z = 30$ verfolgt wurde, und die folglich eine Aussage über die thermisch induzierte Freisetzung des NOs aus den Netzwerken ermöglichen. Analoge Untersuchungen erfolgten mit den MOFs **UHM-41** bis **UHM-47**, die auf den gewinkelten Tetracarbonsäure-Linkern basieren. Abschließend werden die Ergebnisse zum NO-Freisetzungverhalten der hier behandelten MOFs miteinander verglichen.

Wie bereits in Kapitel 1.4 beschrieben, können unterschiedliche therapeutische Anwendungen sehr verschiedene NO-Freisetzungsmengen und -dauern erfordern. Darüber hinaus können zu kleine bzw. zu große NO-Konzentrationen gesundheitsschädliche Folgen haben.

So werden beispielsweise mikromolare NO-Konzentrationen zur Inhibition des Zellwachstums von Tumorzellen benötigt, während picomolare Konzentrationen einen angiogenen Effekt haben und damit zu Zellwucherungen führen.^[276,277] Folglich spielt es eine entscheidende Rolle, NO-Donator-Systeme zu entwickeln, deren Freisetzungparameter sich möglichst genau einstellen lassen. Vor diesem Hintergrund soll in diesem Kapitel untersucht werden, ob die unterschiedlichen Aminfunktionen einen Einfluss auf die NO-Freisetzungsmenge, -dauer und -kinetik haben.

4.6.1 UHM-30 und UHM-36 bis UHM-39

4.6.1.1 NO-Beladung

Die Beladung von **HKUST-1**, **UHM-30** sowie **UHM-36** bis **UHM-39** mit Stickstoffmonoxid erfolgte auf drei unterschiedliche Arten.

Zunächst wurden die MOFs nach dem Prozedere beladen, wie es von der Gruppe um R. E. Morris durchgeführt wird.^[231,233] Dazu wurden die mit Ethanol ausgetauschten MOFs bei 120 °C im Vakuum für 18 h thermisch aktiviert, in eine Glasampulle überführt und im Anschluss in einem Schlenkrohr oder Autoklaven bei einem Druck von 1 bar mit NO versetzt. Das entsprechende Gefäß wurde nach einigen Minuten verschlossen und die Proben wurden für eine Stunde in der NO-Atmosphäre behandelt. Durch diese Behandlung nahmen die ursprünglich grünen Verbindungen, die sich durch die thermische Aktivierung dunkelgrün bis schwarz gefärbt hatten, eine dunkelblaue (im Fall von **UHM-38** dunkelgrüne) Farbe an. **HKUST-1-EtOH** besitzt eine blaue Farbe und wechselt diese durch die thermische Behandlung in violett. Eine anschließende Behandlung mit NO hat hier zu keiner weiteren Farbänderung geführt. Nach der Beladung wurden die Proben mit Argon versetzt und in den Glasampullen verschlossen.

Diese Beladungsbedingungen wurden gewählt, da sie in der Literatur für Studien zur NO-Beladung und -Freisetzung von **HKUST-1** berichtet werden.^[233] Auch eine Reihe anderer MOFs mit OMS wurden unter diesen oder sehr ähnlichen Bedingungen beladen, sodass für die hier behandelten Materialien ein entsprechender Vergleich möglich ist. Da jedoch die Umsetzung von Aminfunktionen mit NO zu NONOaten in der Regel bei höheren Drücken berichtet wird, wurden zwei weitere Beladungsarten gewählt, die jeweils im Zusammenhang mit der NO-Beladung von aminfunktionalisierten MOFs beschrieben wurden.

Die zweite Beladungsart erfolgte in Anlehnung an eine von Lowe *et al.* für die Beladung des Amino-funktionalisierten **Cu-TDPAT** vorgestellte Vorschrift.^[243] Die MOFs wurden hier in

^[276] S. Mocellein, V. Bronte, D. Nitti, *Med. Res. Rev.* **2007**, *27*, 317 - 352.

^[277] A. W. Carpenter, M. H. Schoenfish, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3742 - 3752.

einer Glasampulle bei 10^{-3} bar und Raumtemperatur für 2 - 3 Stunden aktiviert und dann in einem Autoklaven bei RT mit 4 bar statischem Druck NO für 2 h beladen. An der Universität St. Andrews, wo die NO-Freisetzungsexperimente durchgeführt wurden, war eine Beladung direkt mit 4 bar technisch nicht möglich. Ein Druck von 4 bar wurde hier erreicht, in dem die MOFs in einem Quarzrohr zunächst bei -196 °C mit 1 bar NO behandelt wurden. Durch Erhöhen der Temperatur auf Raumtemperatur kam es zur Druckerhöhung, und es konnte ein Druck von 4 bar eingestellt werden. Wie bei dem ersten Beladungsvorgang wurden die Proben bis zu den Freisetzungsexperimenten in einer Glasampulle unter Argon aufbewahrt. Auch hier erfolgte eine Farbänderung der MOFs. Die ursprünglich grasgrünen MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** waren nach der NO-Beladung türkisfarben. **HKUST-1** verfärbte sich von hellblau in dunkelblau.

Die dritte Art der NO-Beladung erfolgte auf der Grundlage einer von Nguyen *et al.* beschriebenen Prozedere zur Beladung der aminhaltigen MOFs **IRMOF-3** und **UMCM-1-NH₂**.^[242] Die MOFs wurden dafür in einer Glasampulle mit ca. 1.5 mL Chloroform versetzt und in einem Autoklaven zunächst dreimal mit Argon (10 bar) konditioniert. Im Anschluss wurde eine NO-Atmosphäre hergestellt, indem der Autoklav dreimal mit für ca. 1 min evakuiert und mit NO (10 bar) befüllt wurde. Danach wurde der Autoklav verschlossen und die Proben wurden bei RT für 24 h in der NO-Atmosphäre behandelt. Im Anschluss wurde das Chloroform mit einer Pipette vorsichtig entfernt und die MOFs wurden für 5 - 10 min schonend bei 10^{-3} bar getrocknet und anschließend in einer Glasampulle unter Argon aufbewahrt. In diesem Fall erfuhren die MOFs eine Farbänderung von grasgrün in blau-grün für **UHM-30** und von grün in blau für **UHM-36** bis **UHM-39**. **HKUST-1** wechselte seine Farbe von hellblau in dunkelblau.

Die Charakterisierung der mit NO beladenen MOFs erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie.

4.6.1.2 Charakterisierung der beladenen MOFs

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an den frisch mit NO-beladenen MOFs zunächst überprüft, inwieweit sich die Behandlung auf die Struktur und Kristallinität der Verbindungen auswirkt. Abbildung 92 bis Abbildung 97 zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme von **HKUST-1**, **UHM-30** und **UHM-36** nach der Beladung mit NO bei 1 bar, 4 bar und 10 bar jeweils im Vergleich zu den Diffraktogrammen der *as synthesised*-Materialien und der mit Ethanol bzw. CHCl₃ behandelten Verbindungen. Analoge Ergebnisse für **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** sind im Anhang auf S. 345 zu finden. Die Struktur und Kristallinität von **HKUST-1** bleiben bei allen drei NO-Beladungsvorgängen gut erhalten, wobei es bei der dritten Behandlungsmethode durch den Kontakt mit CHCl₃ zu einem gewissen Kristallinitätsverlust des MOFs kommt. Anders verhält es sich bei dem MOF **UHM-30**, welches eine primäre Aminogruppe trägt. Während auch hier eine Beladung mit NO bei

4 bar und 10 bar keinen Strukturverlust zur Folge hat, führt eine Behandlung mit NO bei 1 bar dazu, dass das MOF zu Kupfer(I)-oxid und elementarem Kupfer reduziert wird (siehe Abbildung 94). Diese Reaktion verläuft exotherm und **UHM-30** entzündete sich beim Kontakt mit NO. Ein solches Verhalten des MOFs mit NO war insofern unerwartet, als zum einen die Beladung mit NO in **HKUST-1** ohne eine Reduktion der Kupferzentren verläuft und zum anderen auch die NO-Beladung anderer MOFs mit primären Aminofunktionen aus der Literatur bekannt sind ohne, dass über entsprechende Zersetzungsreaktionen berichtet wurde (siehe Einleitung S. 50ff.). Da die Zersetzung außerdem nur bei der Beladung mit NO an den bei 120 °C im Vakuum aktivierten Proben auftritt, scheinen der Aktivierungsgrad und damit das Vorhandensein offener Metallzentren in Kombination mit primären Aminofunktionen eine entscheidende Rolle bei diesem Prozess zu spielen. Von einer Reduktion in MOFs durch den Kontakt mit NO wird in der Literatur durchaus berichtet: **Cu-TCA** (H₃TCA: Tricarboxyltriphenylamin) ist ein MOF, das sich aus Kupfer(II)-*paddle-wheels* und Triphenylamin-Linkern zusammensetzt. Durch NO werden die Cu(II)-Zentren zu Cu(I) reduziert. Diese Veränderung führt zu einer Veränderung der Lumineszenz von **Cu-TCA** und macht das MOF damit zu einem potentiellen NO-Sensor-Material.^[278] Ein weiteres Beispiel als potentieller NO-Sensor ist **UiO-66-NH₂**.^[279] Dieses MOF erfährt ebenfalls eine Reduktion durch den Kontakt mit NO, allerdings werden hier die primären aromatischen Aminofunktionen reduziert, was eine Deaminierung des Linkers zur Folge hat. Im Unterschied zur Zersetzung von **UHM-30** erfolgte bei **Cu-TCA** und **UiO-66-NH₂** die Behandlung mit NO in flüssigem Medium. **Cu-TCA** wurde suspendiert in DMF mit NO beladen, bei **UiO-66-NH₂** betonen die Autoren die Bedeutung eines wässrigen Mediums und katalytische Mengen an Sauerstoff für die Deaminierung. Darüber, warum NO unter diesen Bedingungen eine reduktive Wirkung hat, wird keine Aussage getroffen. Auch im Fall von **UHM-30** kann leider keine Erklärung für das von **HKUST-1** abweichende Verhalten gefunden werden. Im Unterschied zu **HKUST-1** erfährt **UHM-30** durch die NO-Beladung bei 4 bar und 10 bar einen deutlichen Kristallinitätsverlust. Es ist nicht auszuschließen, dass das MOF auch bei diesen Bedingungen teilweise eine Reduktion durch NO erfährt.

^[278] P. Wu, J. Wang, C. He, X. Zhang, Y. Wang, T. Liu, C. Duan, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1698 - 1703.

^[279] A. V. Desai, P. Samanta, B. Manna, S. K. Ghosh, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6111 - 6114.

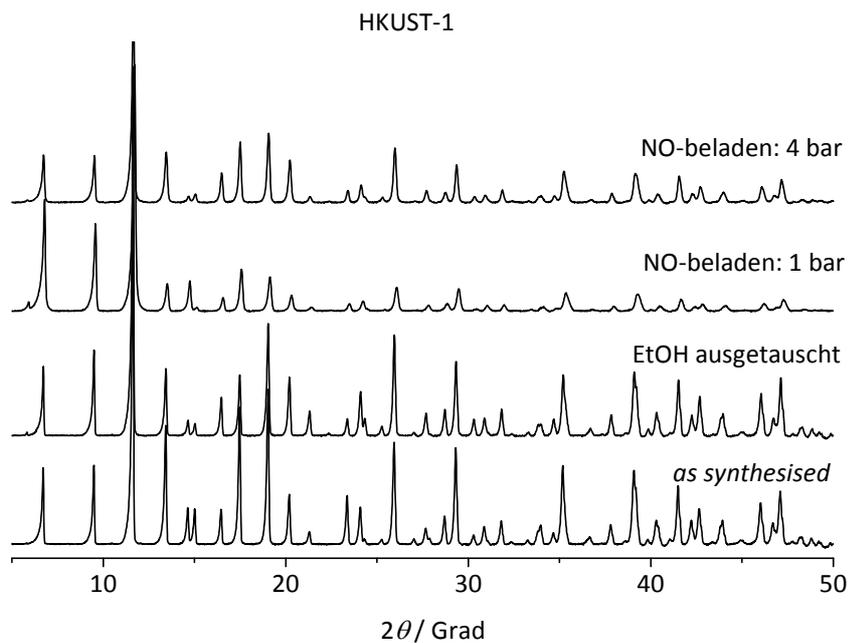


Abbildung 92: Röntgenpulverdiffraktogramme von **HKUST-1** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanol austausch.

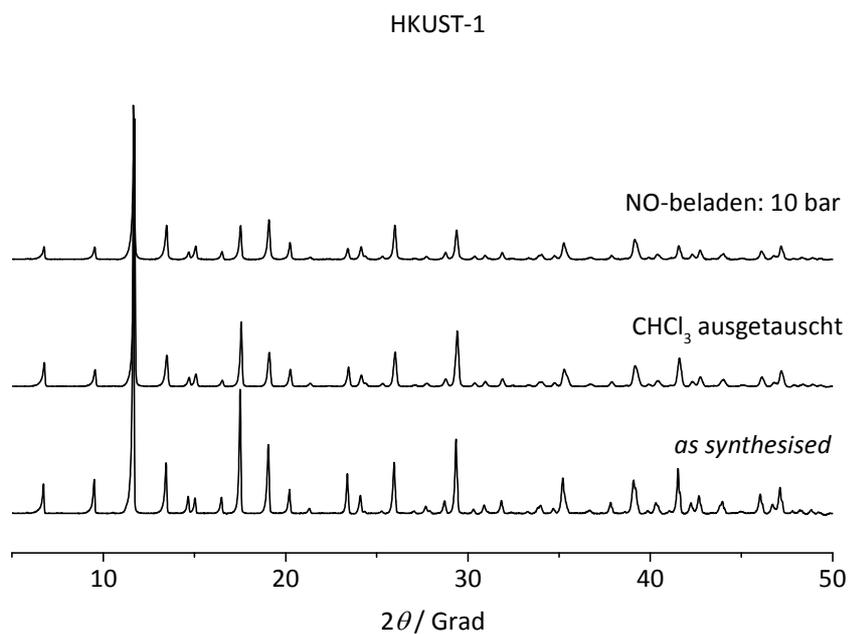


Abbildung 93: Röntgenpulverdiffraktogramme von **HKUST-1** nach der Beladung mit 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogrammen von **HKUST-1** *a.s.* und nach CHCl₃-Austausch.

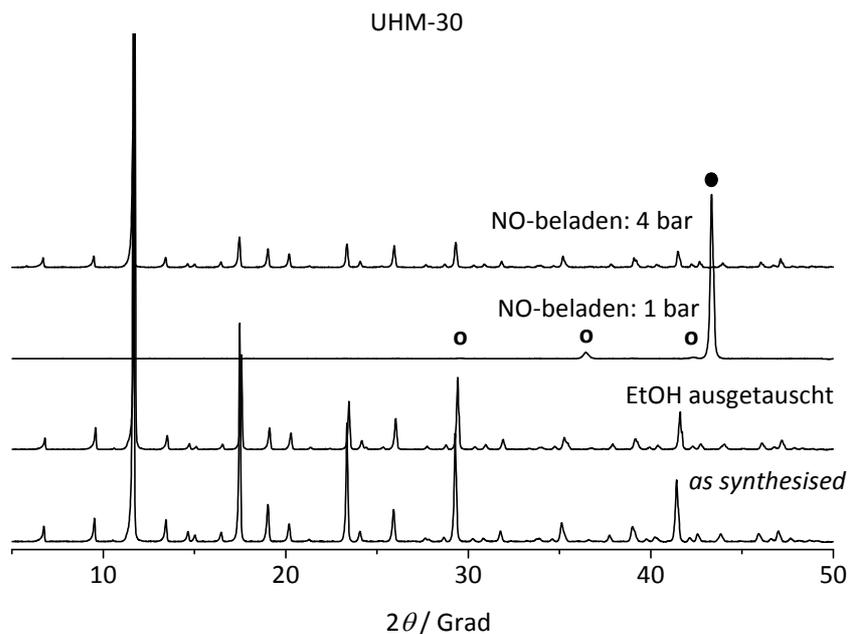


Abbildung 94: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-30** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanolaustausch. Der zu Kupfer gehörige Reflex ist mit einem ausgefüllten Kreis markiert, während die Reflexe von Cu₂O durch offene Kreise markiert sind.

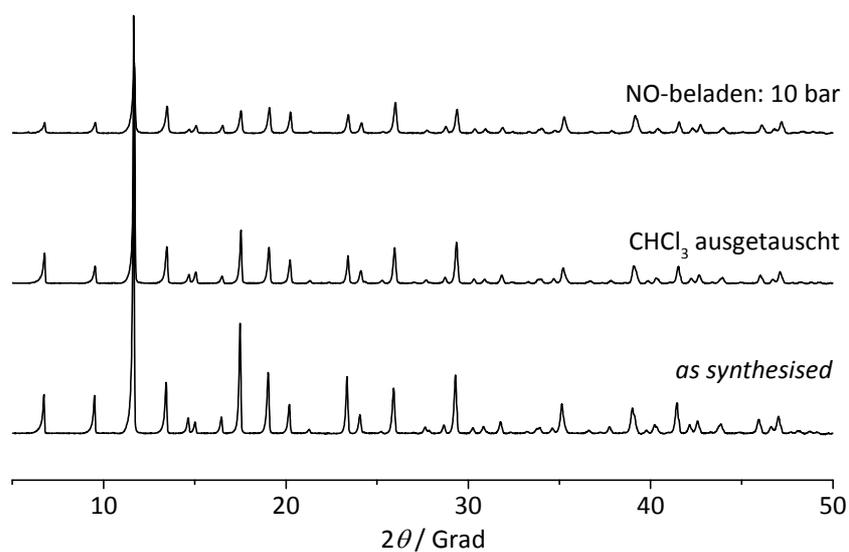


Abbildung 95: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-30** nach der Beladung mit 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogrammen von **UHM-30** *a.s.* und nach CHCl₃-Austausch.

Die *mixed*-Linker-MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** (eingesetztes Linkerverhältnis H³btc/H³RNHbtc: 40/60) verhalten sich ähnlich zu **HKUST-1** und lassen sich sowohl bei 1 bar, 4 bar als auch bei 10 bar unter guter Kristallinitätserhaltung beladen (siehe Abbildung 96 und Abbildung 97 sowie Anhang ab S. 345).

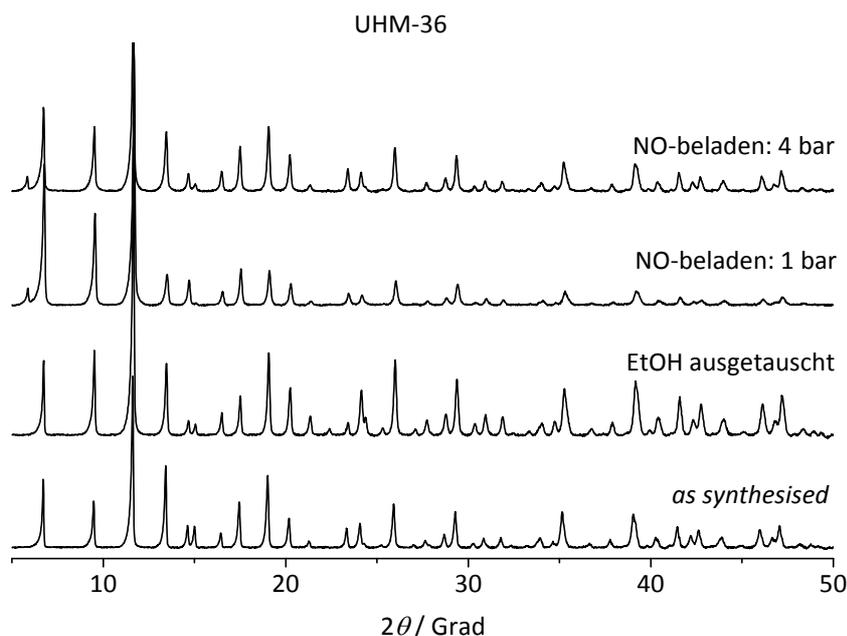


Abbildung 96: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-36** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanol austausch.

Teilweise ist in den Diffraktogrammen nach der Behandlung mit NO bei 1 bar oder bei 4 bar ein zusätzlicher, wenig intensiver Reflex bei $2\theta = 5.86^\circ$ zu beobachten. Es handelt sich hierbei um den (111)-Reflex. Das Auftreten eines solchen zusätzlichen Reflexes ist von **HKUST-1** in Zusammenhang mit Aktivierungsstudien bekannt und ist abhängig von der axialen Koordination an den Kupfer-*paddle-wheels*. Diese Positionen liegen genau in der (111)-Ebene und es kann durch Liganden an den axialen Positionen der *paddle-wheels* zur Auslöschung kommen. Intensitätsunterschiede in den Diffraktogrammen und das Fehlen einiger wenig intensiver Reflexe (z.B. nach Beladen mit 1 bar NO bei **UHM-36**: $2\theta = 15^\circ$, siehe Abbildung 97) ergeben sich möglicherweise aus der Streuung koordinierter NO-Moleküle und neu entstandener NONOat-Gruppen.

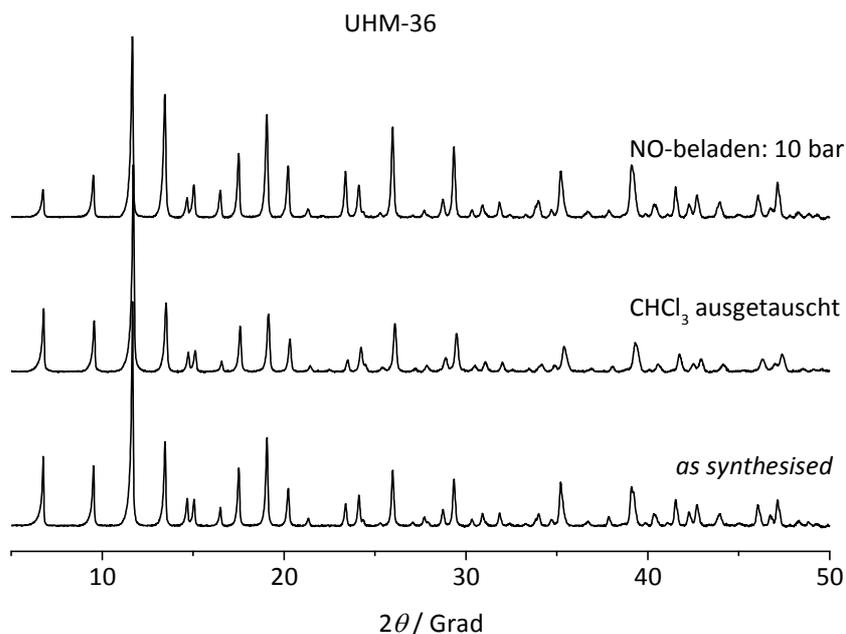


Abbildung 97: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-36** und nach der Beladung mit 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogrammen von **UHM-36** *a.s.* und nach CHCl_3 -Austausch.

Sowohl die Koordination von NO an Kupfer als auch die Bildung von NONOat-Gruppen sollte durch IR-spektroskopische Untersuchungen nachvollziehbar sein. Es wurden jeweils IR-Spektren der MOFs als Referenz in ihrem aktivierten Zustand direkt vor der Beladung mit NO (therm. aktiviert bei 120 °C im Vakuum für 18 h, aktiviert bei RT im Vakuum für 3 h, Behandlung mit CHCl_3 für 24 h) aufgenommen und mit den Spektren nach der entsprechenden Beladung mit NO verglichen. In Abbildung 98 bis Abbildung 100 sind zunächst die IR-Spektren von **HKUST-1** nach allen drei Beladungsvorgängen dargestellt.

In der Literatur wird von Kupfer(II)-Nitrosyl-Komplexen im Vergleich zu solchen mit anderen Übergangsmetallen selten berichtet, und folglich stehen nur wenige IR-Referenzdaten für eine Cu(II)-N-O-Spezies zur Verfügung. Zhang *et al.* haben die Koordination von NO an Kupferionen in Cu/SSZ-13 Zeolithen sowohl experimentell als auch durch DFT-Rechnungen (DFT: *density functional theory*, Dichtefunktionaltheorie) in Bezug auf IR-Spektroskopie untersucht.^[280] Sie geben für die Cu(II)···N-O-Valenzschwingung einen Bereich von 1850 bis 1950 cm^{-1} an. In diesem Bereich wurde auch von Akolekar *et al.* eine entsprechende Bande für Kupfer-ausgetauschtes Siliciumaluminiumphosphat (Cu-SAPO-34) beobachtet.^[281]

Im Rahmen dieser Arbeit konnte nach allen drei Beladungsvorgängen eine Bande bei ungefähr 1700 cm^{-1} beobachtet werden, die entweder neu gebildet wurde oder sich in ihrer Intensität verstärkte. Für die Untersuchung der NO-Adsorption in **HKUST-1** wird von Xiao *et*

^[280] R. Zhang, J.-S. McEwen, M. Kollár, F. Gao, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4093 - 4105.

^[281] D. B. Akolekar, S. K. Bhargava, K. Foger *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 155 - 160.

al. eine ähnlichen Veränderung in diesem Wellenzahlenbereich berichtet, aber als charakteristische Bande für eine Cu(II)···N=O-Schwingung wird eine Wellenzahl von 1887 cm⁻¹ angegeben.^[242] Es muss in diesem Zusammenhang aber darauf hingewiesen werden, dass es sich dabei lediglich um eine relativ wenig intensiv ausgeprägte Schulter handelt und von den Autoren außerdem nicht begründet wird, worauf die Zuordnung dieser Bande zurückgeführt wurde.

Es ist bekannt, dass die Banden von Nitrosylkomplexen in einem sehr breiten Bereich zwischen 2000 und 1100 cm⁻¹ liegen können. Neben der Art des zentralen Metalls spielen weitere Effekte wie die Ladung des Gesamtkomplexes, die Koordinationszahl im Komplex, die chemische Natur anderer Liganden, die strukturelle Position von NO im Komplex (z.B. axial oder equatorial) und die Art der NO-Koordination (linear oder gewinkelt) eine entscheidende Rolle für die Position von NO-Banden.^[282] Vor diesem Hintergrund weicht die bei 1700 cm⁻¹ beobachtete Bande zwar um 187 cm⁻¹ von der anhand der Literatur für **HKUST-1** erwarteten Bande ab, es ist aber trotzdem nicht ganz auszuschließen, dass es sich dabei um die Cu(II)···N=O-Schwingung handeln kann. De la Cruz und Sheppard geben z.B. für gewinkelte Nitrosyl-Komplexe einen Absorptionsbereich zwischen 1600 und 1100 cm⁻¹ an und weisen außerdem darauf hin, dass es schwierig sein kann, die $\nu(\text{NO})$ -Banden in diesem Bereich eindeutig zuzuordnen, da Schwingungs-Moden anderer Liganden (wie z.B. CC-Streckschwingungen von Phenylringen) diesen Bereich maskieren können.^[282]

Eine Bande im Bereich von 1700 cm⁻¹ ist auch in den unbeladenen MOFs immer dann zu beobachten, wenn diese nicht vollständig aktiviert vorliegen. Es ist davon auszugehen, dass eine Behandlung der Netzwerkverbindungen bei RT und 10⁻³ bar (Ölpumpenvakuum) nicht zu einer vollständigen Aktivierung führt; auch bei der Beladung in CHCl₃ liegen die MOFs nicht in einem aktivierten Zustand vor. Es können Ethanol- bzw. Wassermoleküle aus der Synthese an die Kupferzentren koordiniert sein und es ist anzunehmen, dass sich aus dieser Koordination Schwingungen ergeben, die im selben Wellenzahlenbereich wie für eine Cu(II)···N=O-Spezies liegen. Wobei auch hier keine eindeutige Zuordnung der Bande bei 1700 cm⁻¹ möglich ist und beispielsweise die Deformationsschwingung von Wasser erst unterhalb von 1600 cm⁻¹ zu erwarten ist. Eine durch die Beladung mit NO hervorgerufene Veränderung der Intensität dieser Bande deutet dennoch auf eine Veränderung der Koordinationssphäre an den Kupferzentren hin.

^[282] C. De la Cruz, N. Sheppard, *Spectrochimica Acta Part A* **2011**, 78, 7 - 28.

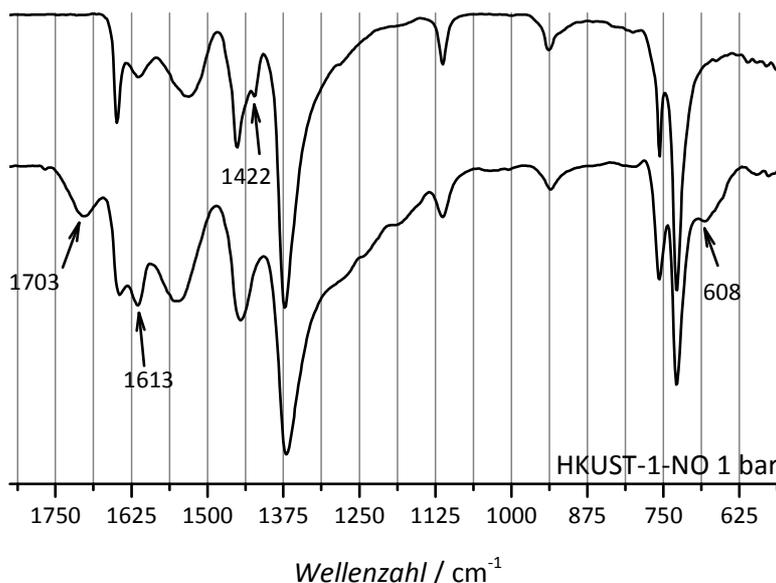


Abbildung 98: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **HKUST-1** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande bei 1375 cm⁻¹ normiert, bei der es sich vermutlich um die $\nu(\text{COO}^-)$ -Schwingung handelt.

Nach der Beladung von **HKUST-1** mit NO bei 1 bar und RT ist außerdem eine deutlich Intensitätszunahme der Bande bei 1613 cm⁻¹ festzustellen. Während eine Schwingungsbande bei 1422 cm⁻¹ durch die Behandlung mit NO verschwindet, ist bei 608 cm⁻¹ eine neue Bande zu beobachten.

Auch nach der NO-Beladung bei 4 bar sind weitere Unterschiede in den IR-Spektren vor und nach der Beladung zu beobachten: Die Schwingung bei 1615 cm⁻¹ ist hier nach der Beladung nur noch als schwache Schulter zu erkennen, während sich eine neue Bande bei 1590 cm⁻¹ ausgebildet hat. Eine weitere neue Schwingung ergibt sich bei 694 cm⁻¹.

Durch die Beladung bei einem Beladungsdruck von 10 bar prägt sich die Schulter bei 1510 cm⁻¹ stärker aus und kann als Bande betrachtet werden, eine schwache Bande bildet sich außerdem bei 1290 cm⁻¹, während die ebenfalls schwache Bande bei 1261 cm⁻¹ nach der NO-Beladung nicht mehr zu erkennen ist.

Diese Beobachtungen treten in Abhängigkeit der jeweiligen Beladungsbedingungen auf und können nicht zugeordnet werden. Es ist grundsätzlich denkbar, dass bei Wellenzahlen < 800 cm⁻¹ Deformationsschwingungen von NO auftreten,^[282] allerdings gibt es hier keinerlei Vergleichswerte. Es ist außerdem vorstellbar, dass die Koordination von NO an die Metallzentren auch die Schwingungen benachbarter chemischer Funktionen leicht beeinflusst. Insgesamt lässt sich die Koordination von NO an die Kupfer(II)-zentren in **HKUST-1** leider nicht eindeutig mittels IR-Spektroskopie belegen. Da aufgrund der starken Hysterese, die bei der Adsorption von NO in **HKUST-1** auftritt (siehe Einleitung Abbildung 31) nicht davon auszugehen ist, dass NO in diesem MOF nur durch Adsorption an den Porenwänden gespeichert wird, ist an dieser Stelle davon auszugehen, dass NO grundsätzlich an die Kup-

fer(II)-zentren koordiniert. Darüber hinaus konnte auch aus Festkörper-NMR-Messungen auf eine solche Koordination geschlossen werden.^[283]

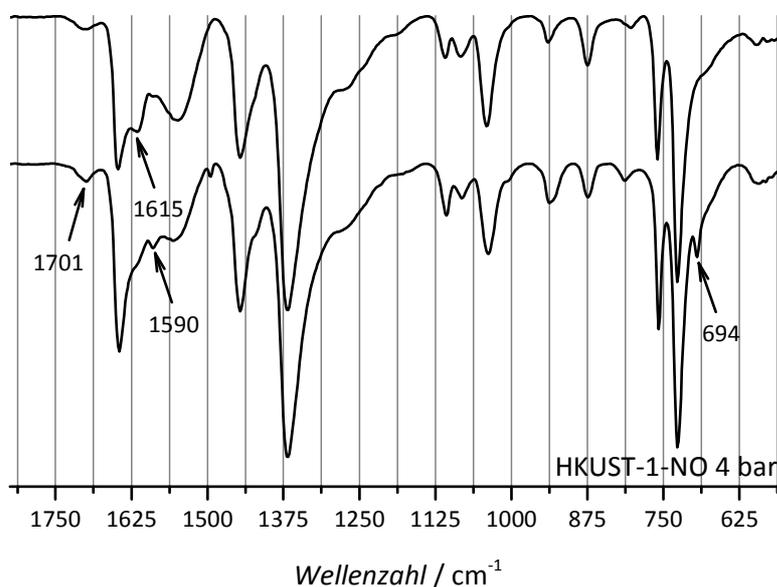


Abbildung 99: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **HKUST-1** nach Aktivierung bei RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

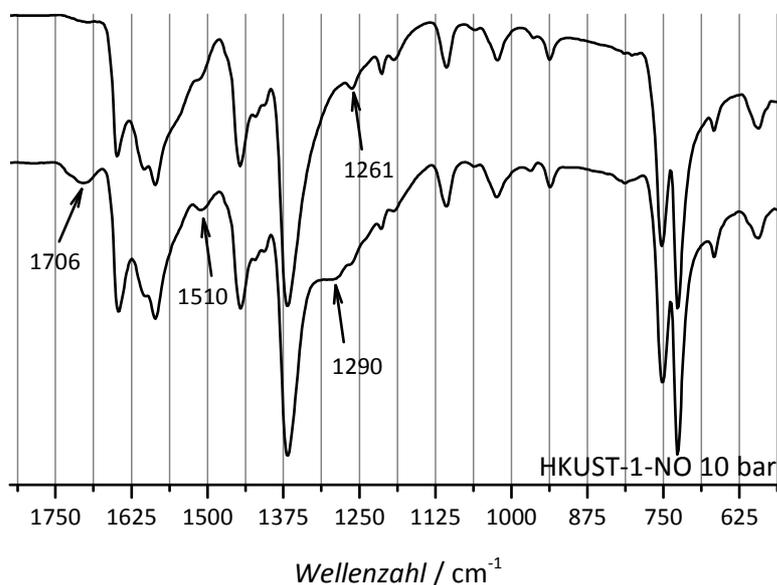


Abbildung 100: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **HKUST-1** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

Im weiteren Verlauf geht es darum, die IR-Spektren der aminhaltigen MOFs im Hinblick auf eine NONOat-Bildung zu untersuchen. Der Vergleich zu den an dieser Stelle diskutierten IR-

^[283] A. H. Khan, K. Peikert, M. Fröba, M. Bertmer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 111 - 117.

Spektren von **HKUST-1** hilft dabei, zu ermitteln, welche Veränderungen allein auf die Wechselwirkung des NOs mit dem unfunctionalisierten MOF zurückzuführen sind.

Nguyen *et al.*, die **IRMOF-3** und **UMCM-1-NH₂** mit NO zu NONOaten umgesetzt haben, berichten über charakteristische IR-Schwingungen für diese Gruppe bei 1505 - 1493 cm⁻¹ (N-N), 1320 - 1310 cm⁻¹ (N-O) und 1043 - 1040 cm⁻¹ (N-O).^[242] Die erfolgreiche Umsetzung der Aminfunktionen von **HKUST-1-(4-map)** zu NONOaten wurde ebenfalls mittels IR-Spektroskopie bestätigt. Hier berichten die Autoren von neuen Banden bei 1225 - 1210, 1187 - 1155 und 1131 - 1129 cm⁻¹, eine Zuordnung der Banden erfolgte jedoch nicht.^[92] An diesen beiden Beispielen zeigt sich, dass es keine eindeutig charakteristischen Schwingungsbanden für NONOat-Funktionen gibt. Zu dieser Aussage kamen auch J. A. Hrabie und L. K. Keefer bei ihren Studien zur Chemie der Diazeniumdiolate.^[230,284] Durch experimentelle und theoretische Untersuchungen fanden sie eine starke Abhängigkeit der [NONO]-Fragmente von den entsprechenden Kationen heraus und berichten für die Verbindung Et₂N[NONO]- charakteristische Banden bei 1384 - 1381, 1215 - 1153 und 972 - 952 cm⁻¹. Vor diesem Hintergrund kann nicht davon ausgegangen werden, dass bei denen in dieser Arbeit untersuchten MOFs nach der Umsetzung mit NO neue Banden in exakt den gleichen Wellenzahlenbereichen wie für **IRMOF-3-NONO**, **UMCM-1-NONO** und **HKUST-1-(4-map)-NONO** zu beobachten sind. Doch können die IR-Ergebnisse der beschriebenen Verbindungen möglicherweise eine Hilfe bei der Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten **UHM-MOFs** sein.

Für **UHM-30** sind in Abbildung 101 bis Abbildung 104 die IR-Spektren nach der NO-Beladung bei 4 bar und 10 bar jeweils im Vergleich zum Spektrum der unbeladenen Verbindung gezeigt. Da bei diesem MOF auch bei höheren Wellenzahlen signifikante Veränderungen zu beobachten sind, sind jeweils zwei Auszüge aus den IR-Spektren dargestellt.

Auffällig ist für **UHM-30** zunächst, dass die beiden Banden bei 3444 und 3328 cm⁻¹, die charakteristisch für primäre Aminogruppen sind, durch die Beladung mit NO bei 4 bar deutlich schwächer werden und durch die Beladung mit NO bei 10 bar sogar ganz verschwinden. Dies ist ein erstes Indiz für eine Reaktion der NH₂-Gruppen mit NO und die mögliche Bildung von NONOat-Gruppen. Im Wellenzahlenbereich zwischen 1800 und 600 cm⁻¹ sind zahlreiche weitere Veränderungen zu erkennen, die auf eine NONOat-Bildung schließen lassen, wobei es viele Parallelen zwischen der Beladung bei 4 bar und bei 10 bar gibt. In beiden Fällen lässt sich im IR-Spektrum nach der Beladung eine neue Bande bei 1554 bzw. 1551 cm⁻¹ beobachten. Diese liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie auch für **IRMOF-3-NONO** und **UMCM-1-NONO** berichtet. Da in diesem Bereich -N=N-Valenzschwingungen zu erwarten sind, handelt es sich hier um einen weiteren Hinweis für die Ausbildung einer NONOat-Gruppe. Außerdem treten nach beiden Beladungsvorgängen neue Banden bei 844 bzw. 846 cm⁻¹ auf, welche für eine -N-O-Deformationsschwingung

^[284] L. K. Keefer, J. L. Flippen-Anderson, C. George, A. P. Shanklin, T. M. Dunams, D. Christodoulou, J. E. Saavedra, E. S. Sagan, D. S. Sohle, *Nitric Oxide: Biology and Chemistry* **2001**, 5, 377 - 394.

stehen könnten. Nach der Beladung bei 10 bar tritt eine weitere neue Bande bei 937 cm^{-1} (vgl. $\text{Et}_2\text{N}[\text{NONO}]^-$)^[284] auf. In diesem Bereich können sowohl -N-N-Valenzschwingungen aromatischer Verbindungen als auch -N-O-Deformationsschwingungen liegen. Neben diesen neu auftretenden Banden ist außerdem für zahlreiche Banden eine Verschiebung festzustellen. Eine detaillierte Übersicht darüber ist in Tabelle 18 dargestellt. Es handelt sich hier um Banden, die in einem Wellenzahlenbereich liegen, in dem für NONOate zu erwartende Schwingungen (-N=N, -N-N, -N-O) auftreten, in dem aber auch in den unbeladenen Verbindungen zahlreiche Banden vorkommen. Eine Verschiebung der Banden deutet auf eine Veränderung der chemischen Umgebung der entsprechenden Bindungen hin. Dafür sprechen auch die Intensitätsänderungen einiger Banden. Insgesamt können in den IR-Spektren nach der Beladung mit NO nur wenige neue Schwingungsbanden beobachtet werden, welche zudem nicht eindeutig auf die Bildung einer NONOat-Funktion schließen lassen. Die zahlreichen Veränderungen, die für **UHM-30** nach der Beladung mit NO in den IR-Spektren festzustellen sind, sprechen im Vergleich zu den Ergebnissen für **HKUST-1** allerdings eindeutig für eine NONOat-Bildung.

Es ist neben der NONOat-Bildung auch in **UHM-30** grundsätzlich von einer NO-Koordination an die Kupfer-*paddle-wheels* auszugehen. Nach der Beladung mit 4 bar ist allerdings keine Veränderung der Bande bei 1707 cm^{-1} festzustellen. Allerdings könnte eine neue Bande bei 619 cm^{-1} im Zusammenhang mit der bei **HKUST-1** beobachteten neuen Bande bei 608 cm^{-1} und damit für eine $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$ -Bande stehen. Allerdings ist eine klare Charakterisierung hier nicht möglich, da in diesem Bereich auch -N=N \rightarrow O-Deformationsschwingungen liegen könnten. Vermutlich war die Behandlung des Ethanol-ausgetauschten **UHM-30** bei RT für 3 h im Vakuum nicht ausreichend, um an die *paddle-wheels* koordinierte Ethanolmoleküle vollständig zu entfernen. Nach der Beladung mit 10 bar ist das Auftreten einer Bande bei 1714 cm^{-1} zu beobachten, die analog zu **HKUST-1** für die Koordination von NO an Kupfer sprechen könnte.

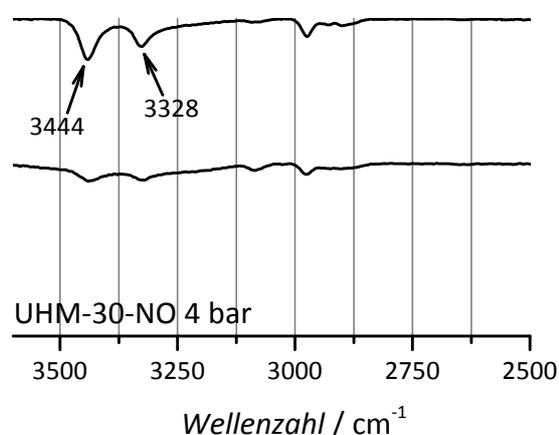


Abbildung 101: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-30** nach Aktivierung bei RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

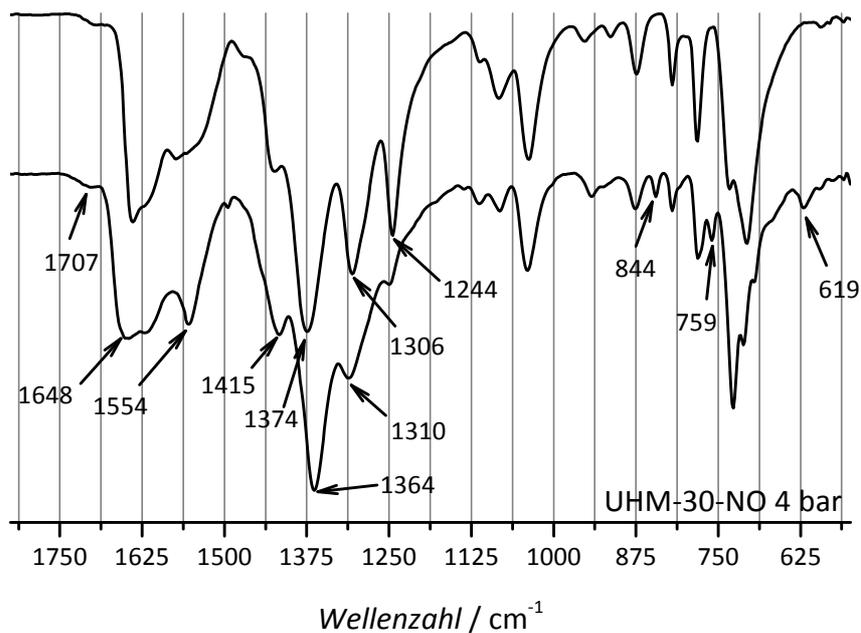


Abbildung 102: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-30** nach Aktivierung bei RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

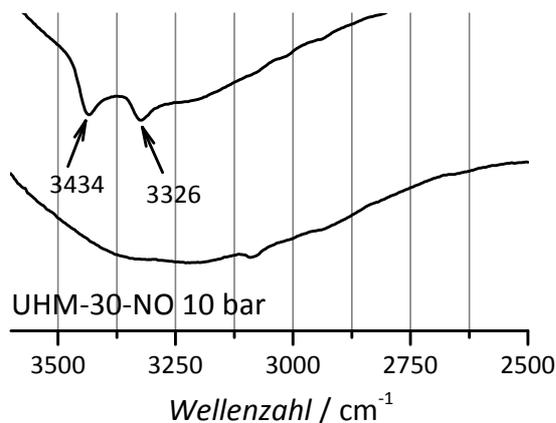


Abbildung 103: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-30** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

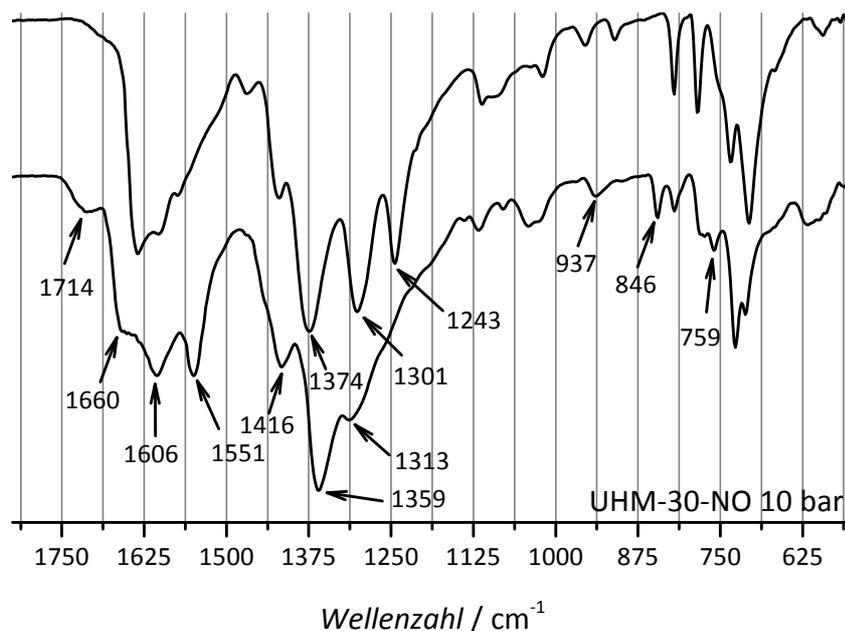


Abbildung 104: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-30** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Änderungen, die sich im IR-Spektrum von **UHM-30** nach der Beladung mit NO bei einem Druck von 4 bar bzw. 10 bar ergeben. Es ist jeweils die Änderung in Bezug auf das IR-Spektrum des unbeladenen MOFs dargestellt. Falls möglich wurde eine Zuordnung der Schwingungsart, die in diesem Wellenzahlbereich vorliegt, vorgenommen, wobei sich hier jeweils auf die entsprechenden Banden im beladenen Zustand bezogen wird.

Schwingungsart	4 bar	10 bar
$\nu(\text{N-H})$ prim. Amine	3444, 3328 (w) schwächer	3434, 3326 (w) weg
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1696 \rightarrow 1707 (w)	1714 (w) stärker
	1640 \rightarrow 1648 (m)	1636 \rightarrow 1660 (m)
	-	1604 \rightarrow 1606 (m)
$\nu(\text{N}=\text{N})$	1554 (m) neu	1551 (m) neu
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1422 \rightarrow 1415 (m)	1416 (m) stärker
$\nu(\text{COO}^-)$	1374 \rightarrow 1364 (s)	1374 \rightarrow 1359 (s)
	1306 \rightarrow 1310 (s; m)+ schwächer	1301 \rightarrow 1313 (s; m)
	1244 \rightarrow 1250 (s; m)+ schwächer	1243 (s) weg
$\nu(\text{N-N})$	-	1112 \rightarrow 1116 (w)
$\nu(\text{N-N})$	-	1090 \rightarrow 1080 (w)
$\nu(\text{N-N})/\delta(\text{N-O})$	953 \rightarrow 943 (w)	956 (w) weg
	913 (w) weg	911 (w) weg
	-	937 (w) neu
$\delta(\text{N-O})$	844 (w) neu	846 (w) neu

Schwingungsart	4 bar	10 bar
	734 -> 729 (s)	736 -> 725 (m)
	707 -> 711 (s)	704 (m) schwächer
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	619 (w) neu	-

In Abbildung 105 bis Abbildung 107 sind die IR-Spektren für **UHM-36** nach der Beladung mit NO bei 1 bar, 4 bar und 10 bar im Vergleich zu den jeweiligen Spektren der unbeladenen MOFs abgebildet. Da **UHM-36**, **-37**, **-38** und **-39** auch hier ein sehr ähnliches Verhalten zeigen, sind die entsprechenden Spektren für **UHM-37** bis **UHM-39** im Anhang S. 351 ff. dargestellt.

Die Veränderungen, die in den IR-Spektren durch die Beladung der *mixed*-Linker-MOFs mit NO auftreten, sind für alle drei Beladungsmethoden sehr ähnlich. In allen drei Fällen wird wie für **HKUST-1** die Ausbildung einer schwachen Bande zwischen 1703 und 1714 cm^{-1} beobachtet. Dies kann auch hier für die Koordination von NO an die axialen Positionen der Kupfer-*paddle-wheel*-Einheiten sprechen. Es ist deutlich erkennbar, dass diese Bande in Abhängigkeit des Beladungsdrucks stärker ausgeprägt ist, woraus sich eine stärkere Beladung der *paddle-wheels* mit NO bei höheren Drücken schlussfolgern ließe.

Wie für **UHM-30** treten auch bei den MOFs, die sekundäre Aminfunktionen besitzen, weitere Veränderungen durch die Beladung mit NO auf, die für die Ausbildung von NONOat-Gruppen sprechen. Für **UHM-36** ist die Schulter bei 1421 - 1417 cm^{-1} im NO-beladenen Zustand nach allen drei Beladungsvorgängen etwas stärker ausgeprägt als im jeweils unbeladenen Zustand. $-\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O}$ -Gruppen können in diesem Wellenzahlenbereich absorbieren, was damit auf die Bildung eines NONOats hindeutet. Auch hier ist eine Zunahme der Intensität in Abhängigkeit des Beladungsdrucks zu beobachten. Allerdings ist diese Veränderung für die anderen *mixed*-Linker-MOFs weniger stark ausgeprägt als für **UHM-36**. Deutlich zu beobachten ist bei **UHM-36** außerdem, dass die Schulter bei 707 - 695 cm^{-1} , die für eine -N-H-Deformationsschwingung (*wagging mode*, Kippschwingung) sekundärer Amine stehen kann, nach der NO-Beladung verschwindet. Auch dieser Effekt ist für **UHM-37** bis **UHM-39** weniger stark ausgeprägt. Des Weiteren verschiebt sich die Bande bei 1275 cm^{-1} durch die Beladung mit NO zu einer größeren Wellenzahl von 1285 - 1279 cm^{-1} . Da in diesem Bereich die -C-N-Valenzschwingung von sek. Aminen zu erwarten ist, kann diese Verschiebung auf die Veränderung der chemischen Umgebung dieser Bindung schließen lassen. Für die anderen *mixed*-Linker-MOFs unterscheiden sich die IR-Spektren an dieser Stelle teilweise: Bei der NO-Beladung von **UHM-37** bei 4 bar und 10 bar sowie von **UHM-38** und **UHM-39** bei 10 bar treten in diesem Bereich jeweils zwei neue Schwingungen bei 1299 - 1290 und 1261 - 1255 cm^{-1} auf. Teilweise verschwindet die beschriebene Bande bei ca. 1275 cm^{-1} , teilweise war sie im Spektrum des unbeladenen MOFs aber auch gar nicht vorhanden. Da dieser Wellenzahlenbereich für -N-O-Valenzschwingungen von dimeren Nitroso-Verbindungen stehen kann, deutet auch diese Beobachtung auf die Bildung von NONOat-Gruppen hin. Nach

der Beladung von **UHM-36** sind diese beschriebenen neuen Banden nicht eindeutig zu beobachten, es fällt aber auf, dass sich in diesem Bereich leichte Schultern bilden, wenn bei höheren Drücken von 4 bar und 10 bar mit NO beladen wurde. Ähnlich verhält es sich auch bei der Beladung von **UHM-38** und **UHM-39** mit einem Druck von 4 bar. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die Bildung von NONOat-Gruppen bevorzugt durch höhere Beladungsdrücke erreicht wird. Weitere Verschiebungen sind bei **UHM-36** nach der Beladung mit 1 bar für die Banden bei 1642, 1609 und 1542 cm^{-1} zu 1650, 1614 und 1549 cm^{-1} festzustellen. Dabei fällt außerdem auf, dass die Bande bei 1650 bzw. 1642 cm^{-1} deutlich an Intensität zunimmt. Im Vergleich dazu war bei **HKUST-1** nach der Beladung mit 1 bar eine Intensitätszunahme und nach der Beladung mit 4 bar die Auslöschung der benachbarten Bande bei 1609 cm^{-1} festzustellen. Bei der Beladung mit 4 bar bzw. 10 bar verschiebt sich die Bande bei 1102/1104 cm^{-1} zu einer etwas größeren Wellenzahl von 1108/1112 cm^{-1} und die Bande bei ca. 1080 cm^{-1} wird deutlich intensiver durch die Beladung mit 4 bar bzw. neu gebildet durch die Beladung mit 10 bar. Diese Bande kann auf eine -N-N-Valenzschwingung hindeuten. Außerdem tritt nach der Beladung mit 4 bar und 10 bar eine neue Schwingungsbande bei 632 bzw. 633 cm^{-1} auf, die einer -N=N \rightarrow O-Deformationsschwingung zuzuordnen sein könnte. Für **UHM-37** bis **UHM-39** ließen sich ähnliche Ergebnisse erzielen, die detailliert in Tabelle 45 im Anhang dargestellt und zugeordnet werden. In Tabelle 19 sind die Ergebnisse für **UHM-36** zusammengefasst.

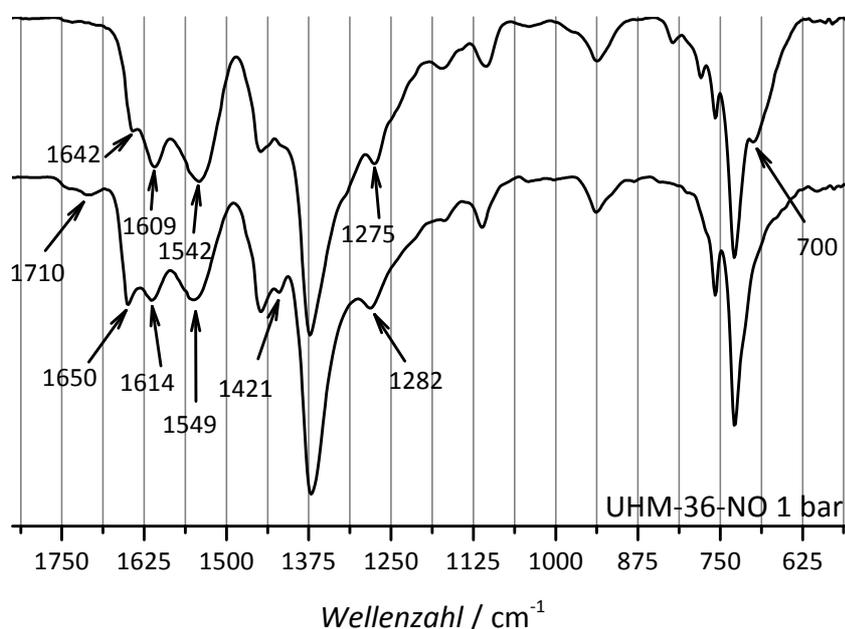


Abbildung 105: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-36** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

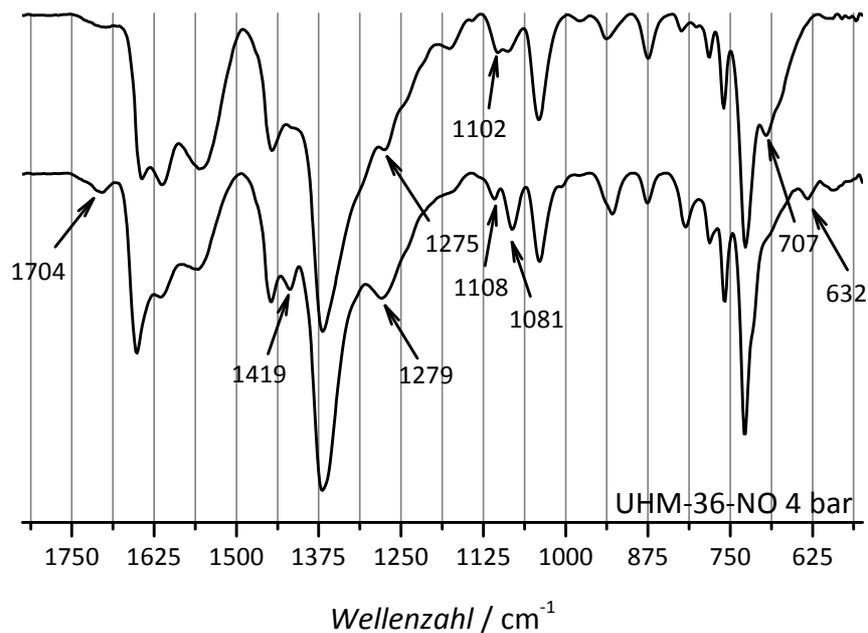


Abbildung 106: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-36** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm⁻¹) normiert.

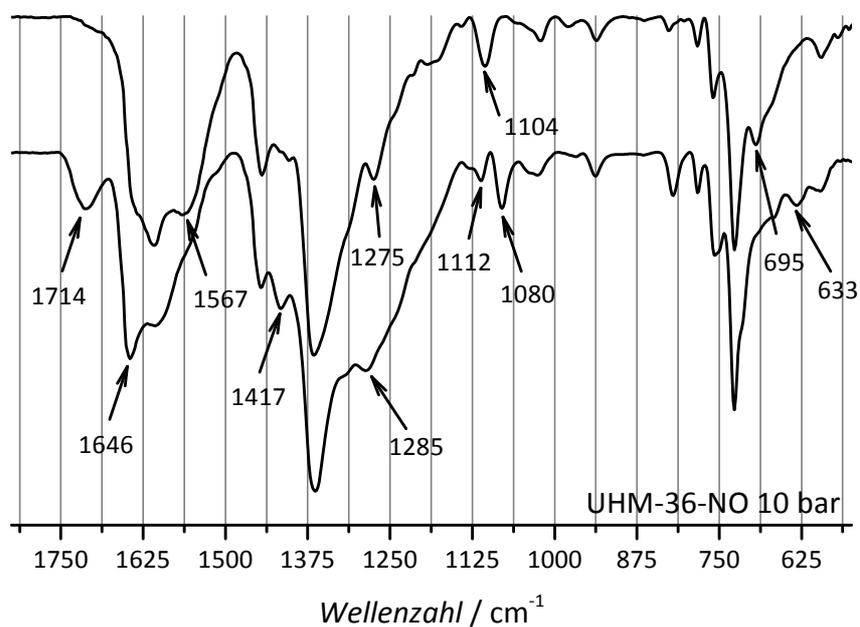


Abbildung 107: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-36** nach Behandlung mit CHCl₃ für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl₃ (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm⁻¹) normiert.

Tabelle 19: Zusammenfassung der Änderungen, die sich im IR-Spektrum von **UHM-36** nach der Beladung mit NO bei einem Druck von 1 bar, 4 bar bzw. 10 bar ergeben. Es ist jeweils die Änderung in Bezug auf das IR-Spektrum des unbeladenen MOFs dargestellt. Falls möglich wurde eine Zuordnung der Schwingungsart, die in diesem Wellenzahlbereich vorliegt, gemacht, wobei sich hier jeweils auf die entsprechenden Banden im beladenen Zustand bezogen wird.

Schwingungsart	UHM-36 1 bar	UHM-36 4bar	UHM-36 10 bar
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1710 (w) neu	1704 (w) neu	1714 (w) neu
$\nu(\text{N}=\text{O})$	1642 -> 1650 (m) + stärker	1644 -> 1651 (m)+ stärker	1646 (m) stärker
	1609 -> 1614 (m)	1615 (m) schwächer	1606 (m) schwächer
	1542 -> 1549 (m)	1558 (m) schwächer	1567 (m) schwächer
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1421 (w) stärker	1419 (w) neu	1417 (w) stärker
	1275 -> 1282 (w)	1274 -> 1279 (w)	1275 ->1285 (w)
$\nu(\text{N}-\text{N})$	-	1102 -> 1108 (w)	1104 -> 1112 (w)
$\nu(\text{N}-\text{N})$	-	1088 -> 1081 (w) + stärker	1080 (w) neu
	-	979 weg	979 (w) weg
$\delta(\text{N}-\text{H})$	700 (w) weg	696 (w) weg	695 (w) weg
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	-	632 (w)	633 (w)

Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgehalten werden: für **UHM-30** ist eine NO-Beladung nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum mit einem Druck von 1 bar nicht möglich, es findet eine Reduktion der Verbindung statt. Allerdings ist eine Beladung nach vermutlich unvollständiger Aktivierung im Vakuum bei RT und in CHCl_3 mit höheren Drücken von 4 bar bzw. 10 bar möglich, und durch IR-Spektroskopie kann auf die Ausbildung von NONOat-Funktionen geschlossen werden. Im Fall der Beladung bei 10 bar kann ausgehend von den Beobachtungen bei **HKUST-1** als Vergleichssystem außerdem von einer Koordination von NO an die Kupfer-*paddle-wheels* ausgegangen werden. Für die *mixed-Linker*-MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** ist die Beladung mit NO durch alle drei Beladungsmethoden erfolgreich. Es ist davon auszugehen, dass in allen Fällen sowohl NONOat-Gruppen gebildet werden als auch eine Koordination des NOs an die Kupferzentren erfolgt. Beide Effekte sind mit zunehmendem Beladungsdruck stärker ausgeprägt.

4.6.1.3 Studien zum NO-Freisetzungsverhalten

Die mit Stickstoffmonoxid beladenen MOFs wurden mit Hilfe eines NO-Chemilumineszenz-Analysators im Hinblick auf ihr NO-Freisetzungsverhalten geprüft. Mit dieser Analysenmethode wurde pro Sekunde ein Wert für die durch einen feuchten Gasstrom freigesetzte NO-Menge als Konzentration im Gasstrom ermittelt. Die Messungen wurden jeweils am Ende einer vollen Stunde abgebrochen, nachdem die NO-Konzentration einen Wert von unter

20 ppb erreicht hatte. Eine kumulative Auftragung dieser Werte ermöglicht die Aussage darüber, welche Menge NO die Materialien nach einer bestimmten Zeit abgegeben haben. Bei dem Vergleich der MOFs **UHM-30**, **UHM-36** bis **UHM-39** und **HKUST-1** wurden die insgesamt freigesetzte Menge Stickstoffmonoxid und die Freisetzungsdauer betrachtet. Außerdem erfolgte eine kinetische Betrachtung der NO-Freisetzung aus den unterschiedlichen MOFs. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, diese Studien an den MOFs nach einer Beladung mit NO bei 1 bar und bei 4 bar durchzuführen. Da **UHM-30** unter den Beladungsbedingungen bei 1 bar reduktiv zersetzt wird, erfolgten die Freisetzungsstudien für dieses MOF nur nach der Beladung mit NO bei 4 bar. Ergänzend zu der Betrachtung der NO-Freisetzung durch einen Gasstrom mit 11 % relativer Feuchte wurde außerdem die thermisch induzierte NO-Freigabe der MOFs mittels TG/DSC/MS-Untersuchungen qualitativ betrachtet. Diese Untersuchungen konnten nach allen drei Beladungsmethoden vorgenommen werden.

NO-Freisetzung nach Beladung mit NO bei 1 bar

In Abbildung 108 und Abbildung 109 ist die NO-Freisetzung aus **UHM-36** bis **UHM-39** im Vergleich zum NO-Freisetzungsverhalten von **HKUST-1** jeweils nach der NO-Beladung bei 1 bar aufgetragen. Abbildung 108 zeigt die kumulativ aufgetragene Gesamtmenge an NO, die pro Gramm MOF freigesetzt wird in Abhängigkeit der Zeit, während in Abbildung 109 die NO-Konzentration im Gasstrom zu einer gegebenen Zeit aufgetragen ist. Da sich die Freigabe-Profile der fünf MOFs vor allem in den ersten Minuten voneinander unterscheiden, sind hier nur die ersten 400 s der Messung dargestellt. Die Messungen wurden für jedes MOF dreifach durchgeführt; für die Diskussion und die hier dargestellten Abbildungen wurde für jede Verbindung eine repräsentative Messung ausgewählt, die Darstellung aller Messergebnisse ist im Anhang S. 371 zu finden.

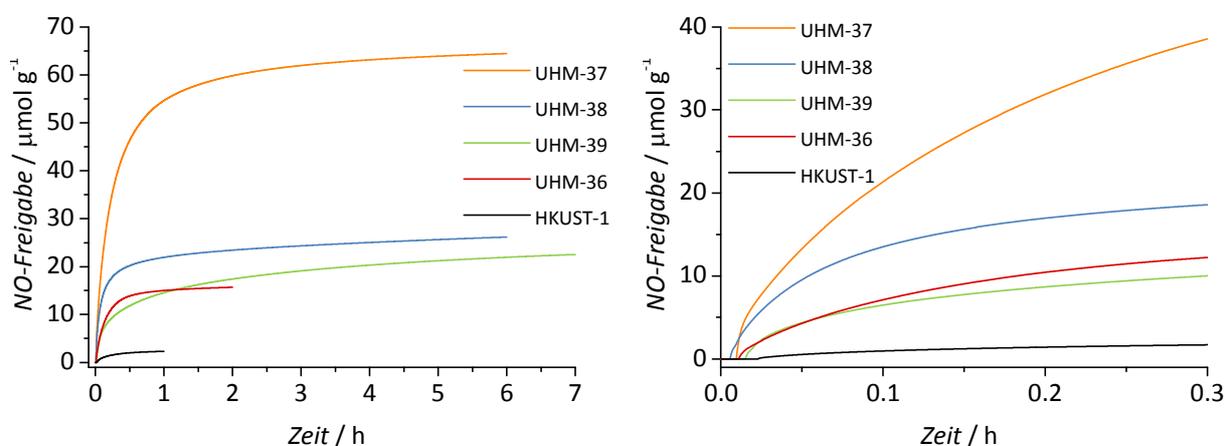


Abbildung 108: Kumulative Auftragung der NO-Freigabe in μmol pro Gramm MOF gegen die Zeit für die *mixed*-Linker-MOFs **UHM-36**, **-37**, **-38** und **-39** im Vergleich zu **HKUST-1**, jeweils nach einer Beladung mit NO bei 1 bar. Links: Auftragung über die gesamte Freisetzungsdauer, rechts: Auftragung der ersten 20 min.

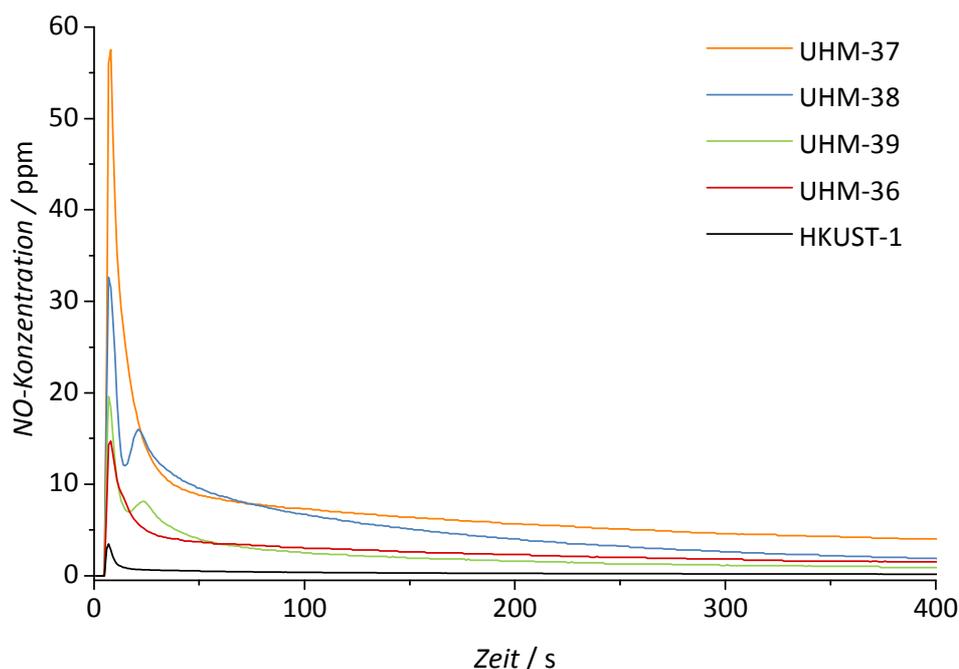


Abbildung 109: NO-Konzentration im Gasstrom in ppm aufgetragen gegen die Zeit. Es sind nur die ersten 400 Sekunden der NO-Freisetzungsmessung aufgetragen, jeweils nach einer Beladung mit NO bei 1 bar.

Aus **HKUST-1** wird über einen Zeitraum von insgesamt einer Stunde eine Gesamtmenge NO von ca. $2 \mu\text{mol}$ pro Gramm MOF freigesetzt. Dieses Ergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Literatur bekannten NO-Freisetzungsverhalten von **HKUST-1**.^[233] Im Vergleich zu diesen Ergebnissen fällt bei dem NO-Freisetzungsverhalten der *mixed*-Linker-MOFs auf, dass sie zum einen über einen längeren Zeitraum und zum anderen deutlich größere Mengen NO freisetzen. **UHM-39** setzt NO über einen Zeitraum von sieben Stunden frei, d.h. siebenmal länger als für **HKUST-1**. Die größte Gesamtmenge an NO wird von **UHM-37** über einen Zeitraum von sechs Stunden freigesetzt, mit rund $65 \mu\text{mol g}^{-1}$ ist hier die NO-Freisetzung ungefähr 30-mal größer als für **HKUST-1**. Ein Blick auf die Freisetzungprofile in Abbildung 108 zeigt, dass sich die Anfangssteigung der NO-Freisetzungskurven für die unterschiedlichen *mixed*-Linker-MOFs deutlich unterscheiden, was auf unterschiedliche Kinetiken für die verschiedenen MOFs schließen lässt. Auffällig ist in diesem Zusammenhang auch, dass sich in Abbildung 109 für **UHM-38** und **UHM-39** zwei Maxima der NO-Konzentration beobachten lassen, während alle anderen MOFs nur ein Maximum zeigen. Da nach der Beladung mit NO bei 4 bar (siehe folgender Abschnitt) auch für **HKUST-1** zwei Maxima im NO-Freisetzungsprofil beobachtet werden, kann es sich hier allerdings um keinen Effekt handeln, der ausschließlich durch die beiden unterschiedlich gebundenen NO-Spezies hervorgerufen wird. Die Ergebnisse der NO-Freisetzung aller Messungen sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Werte der NO-Freisetzung in μmol pro Gramm MOF, Freisetzungsdauer und Halbwertszeit der NO-Freisetzung für **HKUST-1** und **UHM-36** bis **UHM-39** nach der Beladung mit NO bei 1 bar. Außerdem angegeben sind die N_2 -BET-Oberflächen der für die Freisetzungsexperimente verwendeten MOFs.

MOF	NO-Freisetzung [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Freisetzungsdauer [h]	Halbwertszeit* [min]
HKUST-1	2.28	1	5.37
1687 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	2.36	1	8.10
	2.63	1	9.37
UHM-36	15.37	2	6.42
1391 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	15.69	2	7.02
	17.58	3	4.10
UHM-37	64.45	6	12.3
1011 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	69.54	7	12.2
	70.86	6	9.17
UHM-38	26.20	6	5.55
1264 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	26.21	3	4.32
	27.43	3	4.20
UHM-39	21.92	11	60.3
1172 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	22.54	7	25.9
	22.95	9	42.9

* Die Halbwertszeit beschreibt die Zeit, die notwendig ist, um die Hälfte der Gesamtmenge an NO freizusetzen. Ermittelt wurde dieser Wert jeweils aus der kumulativen Auftragung der NO-freisetzung.

Generell ist zu erwarten, dass stärkere Nucleophile eine höhere Reaktivität in Bezug auf NO als Elektrophil besitzen. Das bedeutet, dass sekundäre Amine leichter mit NO zu NONOaten reagieren als primäre. Aber auch bei dem Vergleich der sekundären Amine untereinander ist vor diesem Hintergrund eine unterschiedlich starke Reaktivität mit NO anzunehmen. Die Nucleophilie nimmt bei diesen mit zunehmender Elektronendichte am Stickstoffatom zu, wobei sich der elektronenschiebende Effekt (+I-Effekt) der Alkylgruppen am Stickstoff mit zunehmender Kettenlänge und zunehmendem Verzweigungsgrad erhöht. Folglich wäre die größte NO-Freisetzung für **UHM-39** zu erwarten gewesen, da die *i*-Propylgruppe den stärksten +I-Effekt besitzt. Wie an den Ergebnissen zu erkennen ist, ist nicht allein die Nucleophilie der Amine ausschlaggebend für die Reaktion mit NO. Auch die Zugänglichkeit der Stickstoffatome wird eine wichtige Rolle spielen. Möglicherweise ist in **UHM-37**, welches die besten Werte für die NO-Freisetzung und eine Ethylgruppe als Alkylrest am Amin aufweist, die Balance zwischen sterischen Effekten und +I-Effekt am ausgewogensten. In Abbildung 110 sind die Freisetzungsmengen und -dauern für **UHM-36** bis **UHM-39** noch einmal im Vergleich zu **HKUST-1** in Form eines Säulendiagramms zusammengefasst.

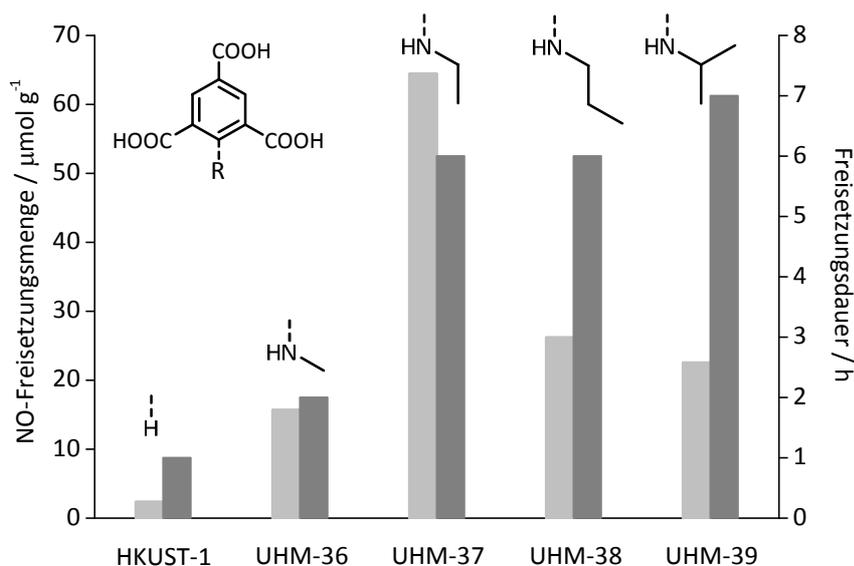


Abbildung 110: Vergleich der NO-Freisetzungseigenschaften von **HKUST-1** und **UHM-36** bis **UHM-39** nach einer Beladung bei 1 bar. Die NO-Freisetzungsmenge ist in $\mu\text{mol g}^{-1}$ durch hellgraue Säulen dargestellt mit entsprechender Achse auf der linken Seite, die Freisetzungsdauer wird in h durch die dunkelgrauen Säulen und die zugehörige Achse auf der rechten Seite visualisiert.

Basierend auf der Charakterisierung der NO-beladenen MOFs ist davon auszugehen, dass in den aminfunktionalisierten MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** NO sowohl als NONOat als auch durch Koordination an offene Kupferzentren gespeichert wird. Die NO-Freisetzungsprofile lassen jedoch nicht darauf schließen, dass aus den unterschiedlichen Speichermechanismen auch unterschiedliche Freisetzungskinetiken für die beiden NO-Spezies resultieren. Für beide NO-Spezies scheint die durch einen feuchten Gasstrom induzierte Freisetzung simultan und nach dem ersten bzw. zweiten Maximum in einem kontinuierlichen Prozess zu verlaufen.

Um genauere Aussagen über den Einfluss der unterschiedlichen Amine auf die NO-Freisetzung treffen zu können, wird im Folgenden ein Blick auf die NO-Freisetzungskinetik geworfen. Aus der Literatur sind bisher keine Untersuchungen zur Kinetik der NO-Freisetzung aus MOFs bekannt, die zur Orientierung dienen könnten. Für den Zerfall molekularer NONOate wurde allerdings eine Reaktionskinetik erster bzw. pseudo-erster Ordnung berichtet.^[285,286] Da es sich bei der Freisetzung von NO aus der an Kupfer koordinierten Spezies um einen Ligandentausch handelt und Wasser als Austauschligand in der Regel im Überschuss vorliegt, ist auch in diesem Fall mit einer Freisetzungsreaktion nach (pseudo-)erster Ordnung zu rechnen. Erste Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der NO-Freisetzung aus den hier beschriebenen MOFs haben allerdings gezeigt, dass die Geschwindigkeitsgesetze für keinen der MOFs eindeutig nach nullter, erster oder zweiter Ordnung

^[285] S. V. Lymar, V. Shafirovich, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6861 - 6867.

^[286] Y. Nakashima, H. Yasui, H. Sakurai, *Chemistry Letters* **2002**, 1214 - 1215.

verlaufen. Dieses Ergebnis ist insofern nicht überraschend, da sich bei der NO-Freigabe aus den Amin-MOFs die Reaktionskinetiken zur Abgabe der beiden unterschiedlichen NO-Spezies vermutlich überlagern. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass frei in den Poren vorliegendes NO in einem ersten Burst abgegeben wird. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das erste Maximum in den Freisetzungprofilen (siehe Abbildung 109) hauptsächlich aus diesem Burst-Effekt ergibt. Über die unterschiedlichen Reaktionskinetiken hinaus können auch diffusionsbedingte Effekte, die einen Einfluss auf die Freisetzungskinetik haben, nicht ausgeschlossen werden. Außerdem haben vermutlich auch die bereits beschriebenen unterschiedlichen sterischen Effekte einen Einfluss auf die Kinetik. Es ist folglich davon auszugehen, dass die NO-Freisetzung aus **UHM-36, -37, -38 und -39** insgesamt einen sehr komplexen Vorgang darstellt. Es gibt eine Reihe an mathematischen Modellen, die zur kinetischen Beschreibung der kontrollierten Freisetzung von pharmazeutischen Wirkstoffen aus ihren entsprechenden Verabreichungsmaterialien verwendet werden. Einige Beispiele dafür sind in Kapitel 3.5, S. 70ff. beschrieben. Im Unterschied zur NO-Freisetzung aus den in dieser Arbeit beschriebenen MOFs liegt der Wirkstofffreigabe in diesen Modellen jedoch in der Regel keine chemische Reaktion zugrunde. Folglich ist es nicht möglich, die tatsächlich vorliegende Freisetzungskinetik der hier untersuchten Materialien in irgendeiner Form zu bestimmen. Doch kann die Anwendung eines mathematischen Modells auf die erhaltenen Freisetzungskurven einen Vergleich der MOFs untereinander ermöglichen. Um ein passendes mathematisches Modell zu finden, wurden die Daten der erhaltenen Freisetzungskurven mit sechs gängigen Kinetik-Modellen (Nullte-Ordnung, Erste-Ordnung, Korsmeyer-Peppas, Hixson-Crowell, Higuchi und Weibull) gefittet. Den besten Fit hat das Weibull-Modell geliefert. Es handelt sich dabei um eine gestreckte Exponentialfunktion (siehe S. 71). Der Exponent β beschreibt dabei die Kurvenform. Wenn $\beta = 1$ ist, resultiert eine Exponential-Funktion, wie sie der Kinetik erster Ordnung entspricht. Für $\beta > 1$ nimmt die Kurve eine sigmoidale Form mit einem Wendepunkt an, während Werte für $\beta < 1$ Kurven mit einer parabolischen Form ergeben, die eine steilere Anfangssteigung als für $\beta = 1$ aufweisen. Der zweite entscheidende Parameter, der mit diesem Modell bestimmt werden kann, ist die Geschwindigkeitskonstante k der Messkurve. Durch einen Fit der erhaltenen Freisetzungskurven ist es möglich, die Kurven und deren zeitabhängigen Verlauf untereinander zu vergleichen. Das Fitten der NO-Freisetzungsdaten wurde mit dem Programm OriginPro 9.1 an den zuvor auf 1 normierten Daten vorgenommen.

In Abbildung 111 sind zunächst die NO-Freisetzungskurven der MOFs in ihrer normierten Form über den gesamten Freisetzungszeitraum sowie über die erste Stunde dargestellt. Es ist bereits bei dieser Auftragung erkennbar, dass sich die Steigung der Kurven und damit die Kinetik der NO-Freigabe deutlich voneinander unterscheiden.

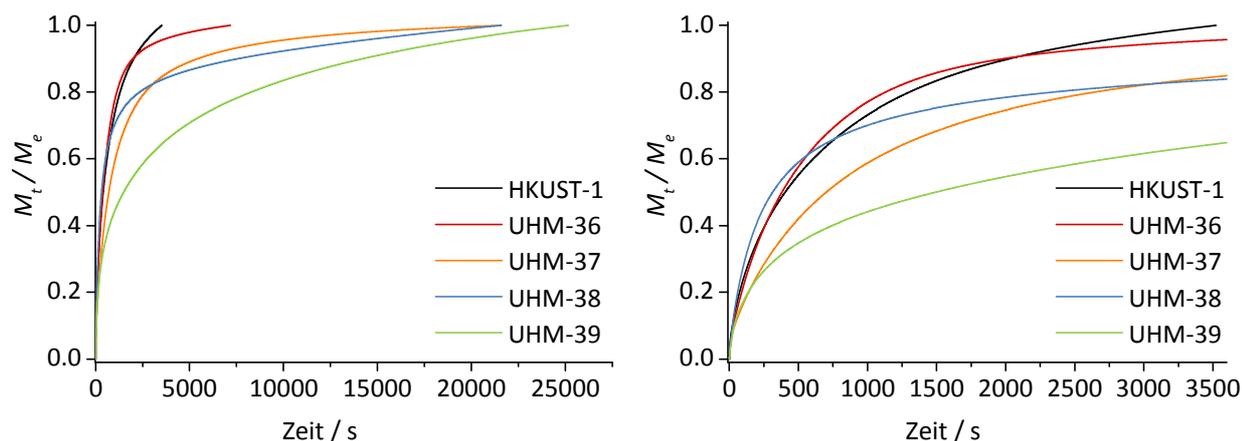


Abbildung 111: Kumulative Auftragung der NO-Freigabe in normierter Form gegen die Zeit für die *mixed-Linker*-MOFs **UHM-36**, **-37**, **-38** und **-39** im Vergleich zu **HKUST-1**. Aufgetragen über den maximalen Freisetzungszeitraum (links) und für die erste Stunde des NO-Freisetzungsexperiments (rechts), jeweils nach einer Beladung mit NO bei 1 bar.

Die Anwendung des Weibull-Modells erfolgte jeweils an den kumulativen Freisetzungskurven der repräsentativen Messungen, die auch im vorherigen Abschnitt diskutiert wurden. Die Ergebnisse sind stellvertretend für **HKUST-1** und **UHM-36** in Abbildung 112 dargestellt. Die entsprechenden Darstellungen für **UHM-37** bis **UHM-39** sind im Anhang zu finden (S. 373ff.). Das Fitten war in der Regel mit guter Übereinstimmung auf die gesamte Zeitdauer der NO-Freisetzung möglich (R^2 -Werte zwischen 0.97873 und 0.99997). Ein deutlich schlechterer Fit ließ sich für **UHM-36** ($R^2 = 0.90121$) erzielen. Die Werte für β liegen zwischen 0.31 und 0.66. Damit haben alle Kurven einen parabolischen Verlauf und weisen steilere Anfangssteigungen als ein entsprechender Kurvenverlauf mit Kinetik erster Ordnung ($\beta = 1$) auf. Je kleiner der Wert für β ist, desto schneller ist die Anfangssteigung. Die Werte der Geschwindigkeitskonstante k liegen zwischen $1.86 \cdot 10^{-4}$ und $1.29 \cdot 10^{-3}$ und nehmen für die unterschiedlichen MOFs in der Reihenfolge **UHM-39** < **UHM-36** < **UHM-37** < **HKUST-1** < **UHM-38** zu.

Es wäre zu erwarten gewesen, dass im Verlauf der kumulativen NO-Freisetzung deutliche Unterschiede zwischen **HKUST-1** als Referenz-MOF und den Amin-MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** auftreten, da für die Freisetzung des NOs aus den NONOaten und aus der Cu-Koordination unterschiedliche Freisetzungsgeschwindigkeiten anzunehmen waren. Allerdings unterscheiden sich weder die β - noch die k -Werte von **HKUST-1** signifikant von denen der Amin-MOFs. In einem zweiten Schritt wurden daher die Freisetzungskurven in zwei Teile unterteilt (nach der NO-Abgabe von 50 % der Gesamtfreisetzungsmenge), und es wurde erneut mit dem Weibull-Modell gefittet. Für **UHM-36** sind die beiden Teile der Kurve in Abbildung 113 repräsentativ dargestellt, die Ergebnisse der anderen Messungen sind zusammen mit den Ergebnissen aller Fits in Tabelle 21 dargestellt.

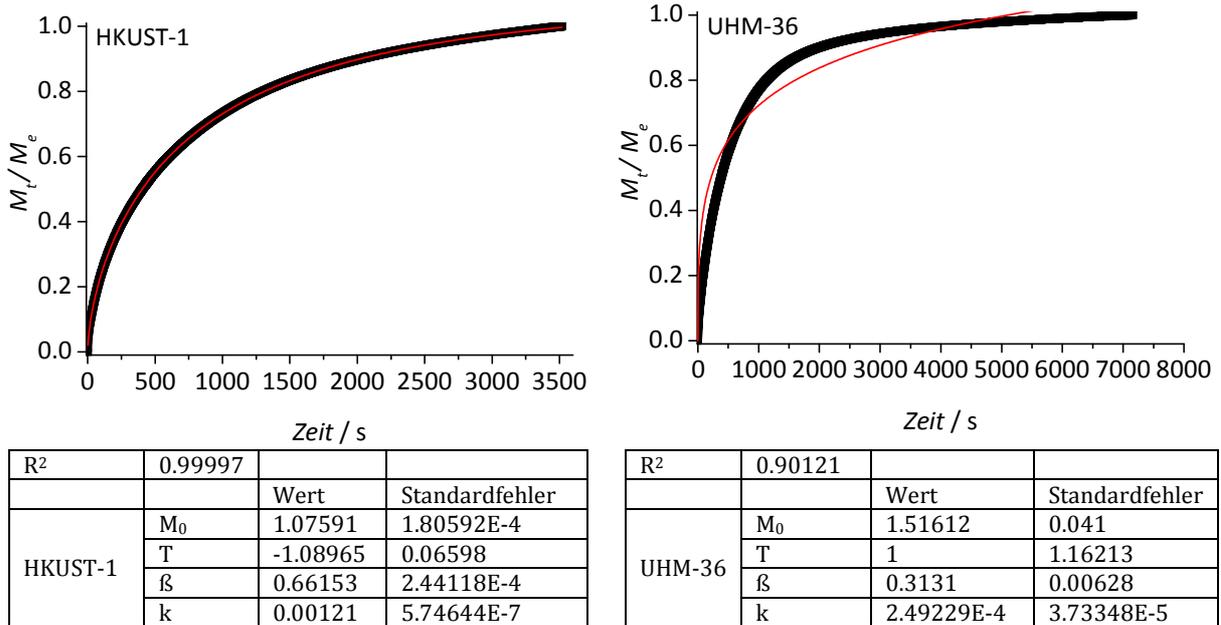


Abbildung 112: Normiertes NO-Freisetzungprofil für **HKUST-1** und angewendeter Weibull-Fit nach einer NO-Beladung bei 1 bar. M_0 bezieht sich auf den Endwert der gefitteten Kurven, die teilweise über den gewählten Datenbereich hinausgehen, um einen zufriedenstellenden Fit zu gewährleisten.

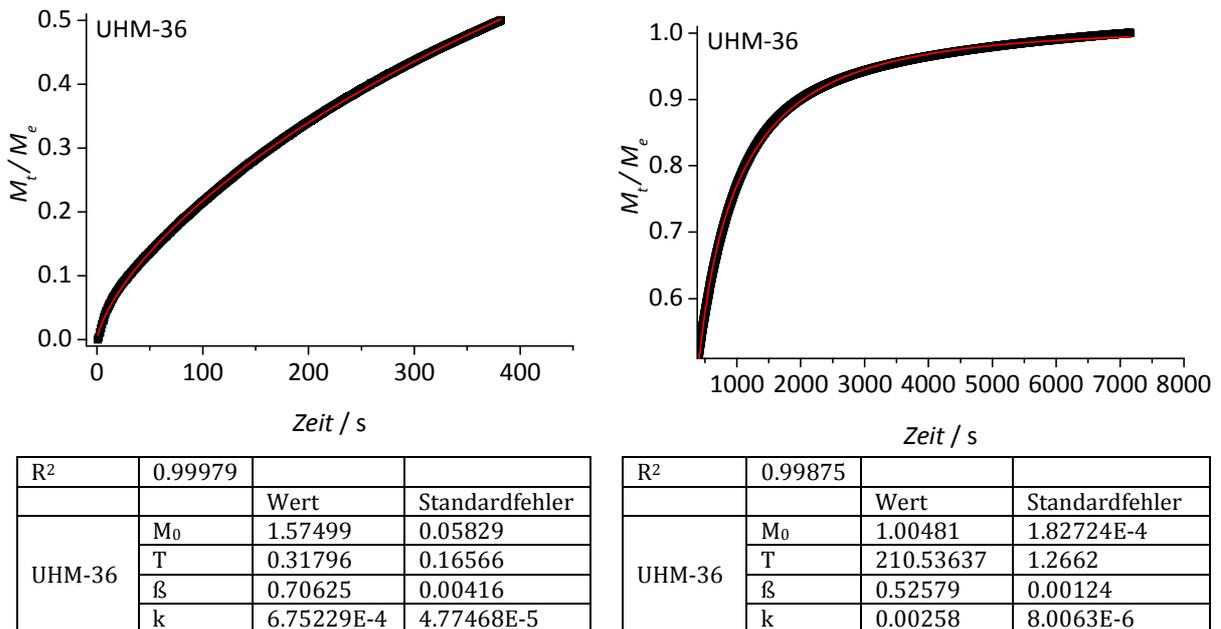


Abbildung 113: Normierte NO-Freisetzungprofile für **UHM-36** und angewendeter Weibull-Fit nach einer NO-Beladung bei 1 bar. Links: Zeitintervall für die ersten 50 % der NO-Freigabe, rechts: Zeitintervall für die Freisetzung von 50 - 100%.

Die Unterteilung der Gesamtkurve sollte Aufschluss darüber geben, ob sich für die NO-Freigabegeschwindigkeit deutliche Unterschiede zwischen der ersten und der zweiten Hälfte des Experiments ergeben und ob bei dieser Betrachtung Unterschiede zwischen der Freigabe aus **HKUST-1** und den aminhaltigen MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** auftreten. Der Verlauf der Freisetzungprofile (siehe Abbildung 111) macht den Anschein, dass die Stei-

gung der Kurven zu Beginn der Messung jeweils steiler erfolgt als im weiteren Verlauf. Interessanterweise spiegelt sich diese Annahme nicht in den Werten der Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Messabschnitte wider. Während die Messkurven für **HKUST-1**, **UHM-36** und **UHM-37** im zweiten Abschnitt ($k = 3.09 \cdot 10^{-4}$ bis $9.48 \cdot 10^{-4}$) schneller ansteigen als im ersten ($k = 1.54 \cdot 10^{-3}$ bis $4.16 \cdot 10^{-3}$), verhält es sich für **UHM-38** und **UHM-39** entgegen gesetzt ($k = 1.24 \cdot 10^{-3}$ bis $2.58 \cdot 10^{-3}$ für den ersten Abschnitt und $k = 1.04 \cdot 10^{-4}$ bis $2.23 \cdot 10^{-4}$ für den zweiten). Möglicherweise spielt dabei eine Rolle, dass diese beiden MOFs diejenigen mit Propylgruppen am Amin sind und daher einen größeren +I-Effekt als die anderen MOFs aufweisen. Je leichter ein NONOat gebildet wird (einhergehend mit größerer Elektronendichte am Amin-Stickstoff bzw. mit stärkerem +I-Effekt der Alkylkette), desto stärker sollten dessen Bindungen und folglich desto langsamer die NO-Freisetzung sein. In diesem Zusammenhang ist es außerdem interessant, dass die Freisetzungsgeschwindigkeit der Amin-MOFs im zweiten Messabschnitt in der Reihenfolge **UHM-39** < **UHM-38** < **UHM-37** < **UHM-36** steigt, was im Einklang mit der abnehmenden Elektronendichte am Stickstoffatom bzw. abnehmenden +I-Effekt der Alkylreste vom *i*-Propylrest hin zum Methylrest steht. Dies könnte darauf schließen lassen, dass die Geschwindigkeit der NO-Freigabe ab einem bestimmten Punkt primär durch die NONOate bestimmt wird. Sowohl für die Betrachtung der Freisetzung im gesamten Messverlauf als auch im zweiten Teil der Messung werden für **UHM-39** die niedrigsten Geschwindigkeiten beobachtet. Des Weiteren weist **UHM-39** mit 1497 s (25 min) die deutlich längste Halbwertszeit auf, während die Werte für die anderen MOFs zwischen 4.17 und 12.3 min variieren. Es ist anzunehmen, dass dieses Verhalten im Zusammenhang mit dem für **UHM-39** vergleichsweise stärksten +I-Effekt steht. Gleichzeitig liegt in **UHM-39** mit dem *i*-Propylrest am Amin der vergleichsweise größte sterische Anspruch vor, was ebenfalls eine langsamere Freisetzung bewirken könnte. Auffällig ist außerdem, dass sich aus den Berechnungen für die unterschiedlichen Messabschnitte für **HKUST-1** die kleinsten Unterschiede in den β - und den k -Werten ergeben. Das könnte widerspiegeln, dass die NO-Freigabegeschwindigkeit hier durch eine Komponente weniger bestimmt wird als bei den NONOat-haltigen MOFs. Jedoch führt diese zusätzliche Freigabekomponente bei den MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** zu keinem einheitlichen Muster. In allen betrachteten Messabschnitten geben die Amin-MOFs mal schneller, mal langsamer als **HKUST-1** NO frei. Gründe dafür können sowohl in den unterschiedlich starken +I-Effekten für die verschiedenen Amine als auch in unvollständigen Beladungen der MOFs liegen.

Tabelle 21: Zusammenfassung der R^2 -Werte, Geschwindigkeitskonstanten (k) und Formfaktoren (β), die sich aus den Fits mit dem Weibull-Modell für die NO-Freisetzungsprofile von **HKUST-1** und **UHM-36** bis **UHM-39** nach Beladen mit NO bei 1 bar ergeben sowie dem Zeitintervall des jeweiligen Fits. Es sind jeweils die Werte der repräsentativen Messungen für den gesamten Freisetzungsverlauf (ges.), das Zeitintervall, in dem die Freisetzung der ersten 50 % (0 - 0.5) erfolgt, sowie das für die Freigabe der zweiten 50 % (0.5 - 1) dargestellt.

MOF	HKUST-1 ges.	HKUST-1 0-0.5	HKUST-1 0.5-1
R^2	0.99997	0.99984	0.99995
β	0.66153	0.63878	0.62397
k	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$9.48 \cdot 10^{-4}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$
Zeitintervall	0 - 3520 s	0 - 405 s	406 - 3520 s
MOF	UHM-36 ges.	UHM-36 0-0.5	UHM-36 0.5-1
R^2	0.90121	0.99979	0.99875
β	0.3131	0.70625	0.52579
k	$2.49 \cdot 10^{-4}$	$6.75 \cdot 10^{-4}$	$2.58 \cdot 10^{-3}$
Zeitintervall	0 - 7164 s	0 - 382 s	383 - 7164 s
MOF	UHM-37 ges.	UHM-37 0-0.5	UHM-37 0.5-1
R^2	0.99642	0.99969	0.99959
β	0.61873	0.63971	0.42432
k	$7.97 \cdot 10^{-4}$	$3.09 \cdot 10^{-4}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$
Zeitintervall	0 - 21573 s	0 - 702 s	703 - 21573 s
MOF	HKUST-38 ges.	UHM-38 0-0.5	UHM-38 0.5-1
R^2	0.97873	0.99998	0.99757
β	0.40011	0.78921	0.17331
k	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$4.16 \cdot 10^{-3}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$
Zeitintervall	0 - 21587 s	0 - 314 s	315 - 21587 s
MOF	HKUST-39 ges.	UHM-39 0-0.5	UHM-39 0.5-1
R^2	0.99901	0.99922	0.99999
β	0.44854	0.60098	0.37768
k	$1.86 \cdot 10^{-4}$	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$
Zeitintervall	0 - 25154 s	0 - 1497 s	1498 - 25145 s

Insgesamt lässt sich durch den Vergleich der NO-Freisetzungsmengen aus den vier mit einem sekundären Amin funktionalisierten *mixed*-Linker-MOFs kein eindeutiges Muster erkennen. Allerdings zeigen die Ergebnisse, dass durch eine Aminfunktionalisierung der **HKUST-1**-Struktur nach einer Beladung mit NO bei 1 bar deutlich größere Mengen NO freigegeben werden als im unfunktionalisierten Material. Des Weiteren geht aus den Ergebnissen hervor, dass die unterschiedlichen Alkylreste am Amin einen Einfluss auf die NONOat-Bildung sowie die NO-Freisetzungsgeschwindigkeit zu haben scheinen. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass die Beladungsbedingungen (1 bar Beladungsdruck und 1 Stunde Beladungszeit) nicht ausgereicht haben, um eine vollständige Umwandlung der

Amine zu NONOaten zu erhalten. Bei einer vollständigen NONOat-Bildung wären für die unterschiedlichen Amin-MOFs vergleichbare Gesamtmengen an freigesetztem NO zu erwarten. Die Kinetik für die Freisetzung sollte sich jedoch aufgrund der mit steigendem +I-Effekt stärkeren Bindungen innerhalb der NONOat-Gruppen trotzdem unterscheiden. Da Diazeniumdiolate in der Regel ionisch als $R[NO_2]^+$ vorliegen, wird angenommen, dass in den aminfunktionalisierten MOFs nur jedes zweite Amin zum NONOat reagiert, während die andere Hälfte jeweils protoniert vorliegt und damit den Ladungsausgleich gewährt. Geht man daher davon aus, dass nur jedes zweite Amin mit NO zu einem NONOat reagiert, würden sich in 1 g MOF allein durch die NONOat-Bildung ungefähr 1.5 mmol NO speichern lassen. Unter Berücksichtigung der Koordination von NO an die ungesättigten Kupferzentren sollten es sogar ca. 6 mmol pro Gramm MOF sein. Mit der maximalen Freisetzungsmenge von 0.065 mmol g^{-1} für **UHM-37** sind die experimentell ermittelten NO-Freisetzungsmengen von den theoretischen weit entfernt. Hier zeigt sich, dass die Beladungsbedingungen auch nicht ausreichen, um NO an jedes Kupferzentrum zu koordinieren. Es ist jedoch davon auszugehen, dass außerdem die Freisetzungsbedingungen nicht ausreichend sind, um die gesamte Menge an gespeichertem NO wieder freizusetzen. Diese Beobachtung wurde bei **HKUST-1** bereits von der Gruppe um R. Morris gemacht (siehe Einleitung Kapitel 1.4.3.1). Um weitere Erkenntnisse über den Einfluss der Alkylgruppen für die NONOat-Bildung und das NO-Freisetzungsverhalten zu bekommen und um die NO-Freisetzungsmenge zu erhöhen, wurden NO-Beladungsbedingungen mit größerem Beladungsdruck gewählt.

NO-Freisetzung nach Beladung mit NO bei 4 bar

Nach der Beladung der MOFs **HKUST-1**, **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** mit NO bei 4 bar wurde aus zeitlichen und technischen Gründen jeweils nur ein NO-Freisetzungsexperiment durchgeführt. Um das NO-Freisetzungsverhalten dieser MOFs nach einer Beladung unter höherem Beladungsdruck eindeutig einschätzen zu können, sind weitere Experimente zwingend notwendig. Allerdings zeigt diese erste Analyse bereits interessante Unterschiede zum NO-Freisetzungsverhalten der bei 1 bar beladenen MOFs, welche an dieser Stelle diskutiert werden sollen.

In Abbildung 114 ist die kumulative Auftragung der NO-Freisetzung von **UHM-30** und den *mixed*-Linker-MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** im Vergleich zu **HKUST-1** dargestellt. Abbildung 115 zeigt die NO-Konzentration im Gasstrom zu einer gegebenen Zeit.

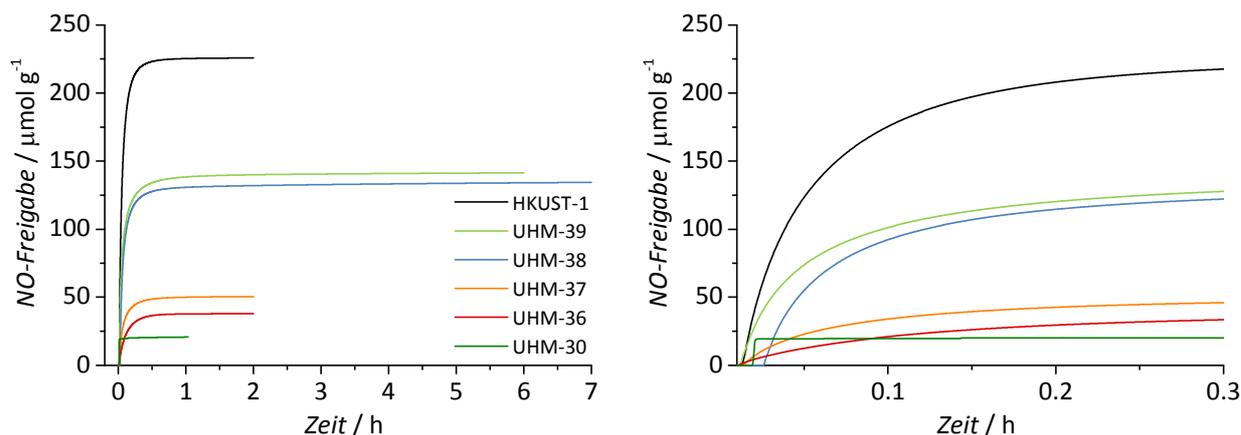


Abbildung 114: Kumulative Auftragung der NO-Freigabe in μmol pro Gramm MOF gegen die Zeit für UHM-30 und die mixed-Linker-MOFs UHM-36, -37, -38 und -39 im Vergleich zu HKUST-1, jeweils nach einer Beladung mit NO bei 4 bar. Links: Auftragung über die gesamte Freisetzungszeit, rechts: Auftragung der ersten 20 min.

Anders als erwartet wird nach der NO-Beladung mit einem Beladungsdruck von 4 bar aus dem unfunktionalisierten **HKUST-1** die größte Menge NO wieder freigesetzt. Innerhalb von 2 Stunden setzt dieses MOF 225,8 μmol pro Gramm MOF frei. Das ist ungefähr 100-mal mehr als nach der Beladung mit NO bei 1 bar. Die Gruppe von R. Morris berichtete darüber, dass sich in **HKUST-1** mit einem Beladungsdruck von 1 bar über 2 mmol NO pro Gramm MOF speichern lassen und dass damit ungefähr jedes zweite Cu(II)-Zentrum mit einem Molekül NO koordiniert wird.^[233] Diese Ergebnisse wurden durch gravimetrische Adsorptionsexperimente erhalten. In anschließenden NO-Freisetzungsexperimenten wurden, vergleichbar zu den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Ergebnissen, nur etwa 2 $\mu\text{mol g}^{-1}$ wieder freigesetzt. Die Gruppe schlussfolgerte, dass die Koordination des NO an die Kupferzentren so stark sei, dass Freisetzungsbedingungen von 11 % RH nicht ausreichen, um das NO wieder vollständig abzugeben. Es sollte jedoch an dieser Stelle bedacht werden, dass die NO-Beladung von **HKUST-1** für die Freisetzungsexperimente von der Gruppe nicht unter denselben Bedingungen erfolgte, wie die gravimetrischen NO-Adsorptionsexperimente. Während sich bei den Adsorptionsexperimenten für jeden Messpunkt ein Gleichgewicht einzustellen hatte, erfolgte die Beladung für die NO-Freisetzungsexperimente, wie in dieser Arbeit, durch Einstellen eines statischen NO-Drucks von 1 bar für 1 Stunde, vermutlich weitaus kürzer als für die Adsorption. Die durch das Beladen bei 4 bar erhaltenen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass durch einen höheren Beladungsdruck eine größere Menge NO an offene Metallzentren koordiniert wird und folglich durch einen Gasstrom mit 11 % RH auch mehr NO wieder freigesetzt wird.

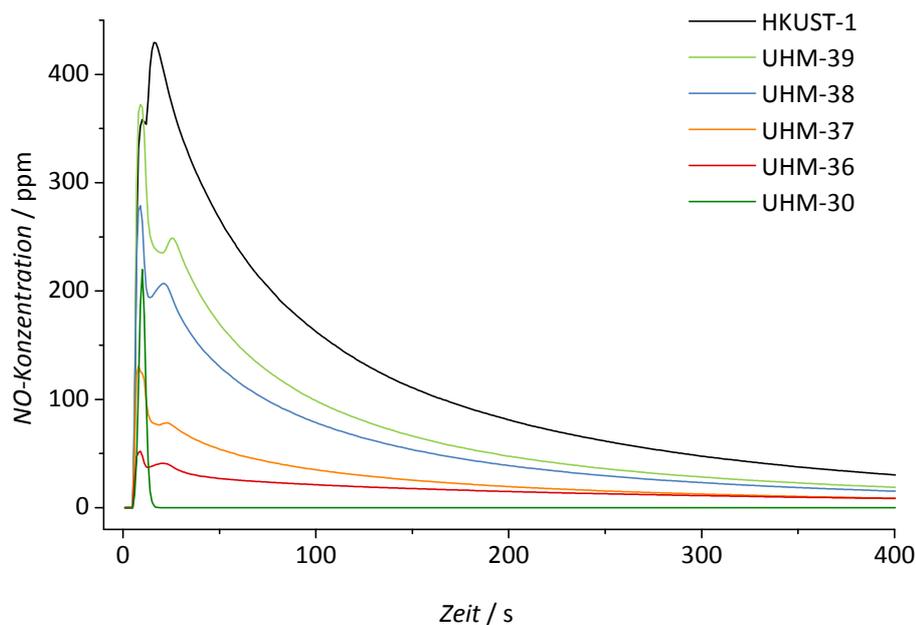


Abbildung 115: NO-Konzentration im Gasstrom in ppm aufgetragen gegen die Zeit. Es sind nur die ersten 400 Sekunden der NO-Freisetzungsmessung aufgetragen, jeweils nach einer Beladung mit NO bei 4 bar.

Auch für die Reaktion der Amine mit NO zu NONOaten ist bei höheren Drücken mit einem größeren Umsatz zu rechnen. Folglich sollten die Amin-MOFs **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39**, wie nach der Beladung bei 1 bar, größere Mengen an NO speichern und freisetzen als **HKUST-1**. Darüber, warum dies nicht der Fall ist, lässt sich leider nur spekulieren. Möglicherweise stellt die Reaktion der Amine mit NO zu NONOaten eine Konkurrenzreaktion zur NO-Koordination an die Kupferzentren dar, und es finden nicht beide Prozesse simultan statt. Da die Speicherung von NO über die NONOate nur ein Viertel der theoretisch speicherbaren Menge NO in den MOFs ausmacht, würde die NO-Freisetzungsmenge in einem solchen Fall kleiner ausfallen. Eine weitere mögliche Erklärung könnte in den kleineren spezifischen Oberflächen der Amin-MOFs liegen. Mit Werten zwischen 1011 und 1367 m² g⁻¹ sind diese zwischen 20 und 40 % kleiner als für **HKUST-1**. Allerdings war bei der Beladung dieser MOFs mit 1 bar keine Abhängigkeit der Freisetzungsmenge von den BET-Oberflächen zu beobachten und die Amin-MOFs zeigen im Vergleich untereinander auch bei der Beladung mit 4 bar in ihren Freisetzungsraten keine solche Abhängigkeit.

UHM-30 setzt innerhalb einer Stunde 20.6 μmol NO pro Gramm MOF frei, für **UHM-36** und **UHM-37** sind es 37.9 und 50.4 μmol g⁻¹ innerhalb von zwei Stunden und für **UHM-38** und **UHM-39** innerhalb von sechs bzw. sieben Stunden 134.3 und 141.4 μmol g⁻¹. Die Menge an freigesetztem NO nimmt damit mit stärker werdendem +I-Effekt vom primären Amin hin zum *i*-Propylamin zu. Anders als bei der Beladung mit NO bei 1 bar scheinen bei einem Beladungsdruck von 4 bar die sterischen Aspekte eine untergeordnete Rolle zu spielen. Bis auf für **UHM-37** sind die freigesetzten Mengen nach der Beladung mit 4 bar auch für die *mixed*-Linker-MOFs höher als nach der Beladung mit 1 bar. Die Ergebnisse zeigen aller-

dings, dass auch durch einen erhöhten Beladungsdruck und eine längere Beladungszeit (zwei Stunden statt einer Stunde) keine vollständige Umwandlung der Amine zu NONOaten erfolgt. Auf der einen Seite liegen die hier ermittelten NO-Freisetzungsmengen immer noch deutlich unter den theoretischen Werten (1.5 mmol g^{-1}), andererseits wären auch in diesem Fall annähernd gleiche NO-Freisetzungsmengen für die unterschiedlichen Amine zu erwarten. Die Ergebnisse der NO-Freisetzungsexperimente nach einer Beladung bei 4 bar sind in Abbildung 116 und Tabelle 22 noch einmal zusammengefasst.

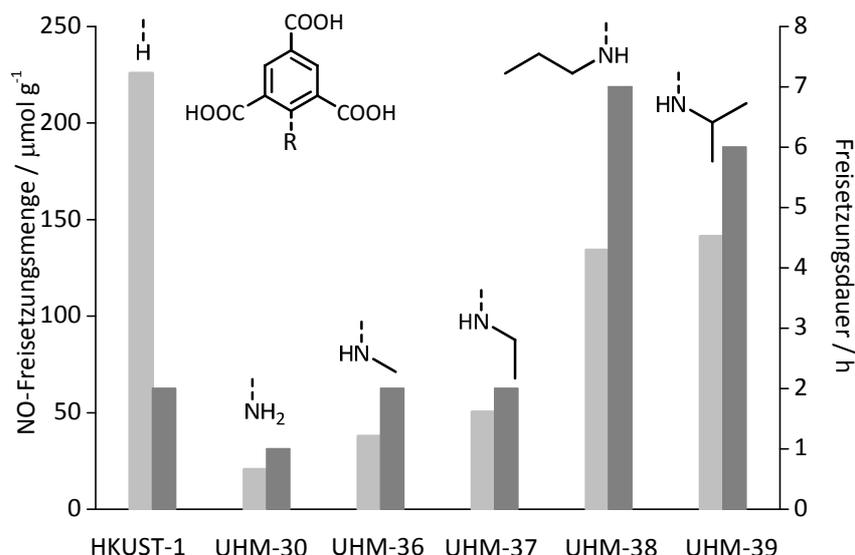


Abbildung 116: Vergleich der NO-Freisetzungseigenschaften von **HKUST-1** und **UHM-36** bis **UHM-39** nach einer Beladung bei 4 bar. Die NO-Freisetzungsmenge ist in $\mu\text{mol g}^{-1}$ durch hellgraue Säulen dargestellt mit entsprechender Achse auf der linken Seite, die Freisetzungsdauer wird in h durch die dunkelgrauen Säulen und die zugehörige Achse auf der rechten Seite visualisiert.

Tabelle 22: Werte der NO-Freisetzung pro Gramm MOF, Freisetzungsdauer und Halbwertszeit der NO-Freisetzung für **HKUST-1**, **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** nach der Beladung mit NO bei 4 bar. Außerdem angegeben sind die N_2 -BET-Oberflächen der für die Freisetzungsexperimente verwendeten MOFs

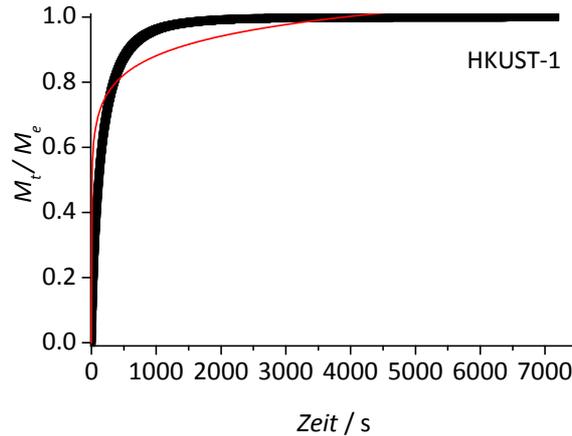
MOF	$S_{\text{BET}}(\text{N}_2)$ [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	NO-Freisetzung [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Freisetzungsdauer [h]	Halbwertszeit [min]
HKUST-1	1687	225.8	2	2.67
UHM-30	1367	20.6	1	1.21
UHM-36	1391	37.9	2	5.13
UHM-37	1011	50.4	2	3.48
UHM-38	1264	134.3	7	3.81
UHM-39	1172	141.4	6	2.82

Wie aus Abbildung 115 hervorgeht, unterscheidet sich der Verlauf der NO-Freisetzung für die unterschiedlichen MOFs in den ersten Minuten deutlich voneinander. **UHM-30** ist das einzige MOF, was nur ein Maximum in der Freisetzungskurve zeigt, und die Konzentration

nimmt hier nach Erreichen des Maximums sehr schnell wieder ab. Alle anderen MOFs zeigen zwei Maxima innerhalb der ersten Minute der NO-Freisetzung. Auffällig ist dabei, dass für **HKUST-1** das zweite Maximum das absolute darstellt, während es sich für die mit einem sekundären Amin funktionalisierten MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** umgekehrt verhält. Im Unterschied zu **UHM-30** nimmt die NO-Konzentration für diese MOFs auch deutlich langsamer ab. Es ist grundsätzlich denkbar, dass es sich bei dem ersten Maximum um die Freisetzung des NOs handelt, was frei in den Poren vorliegt oder lediglich über geringe Wechselwirkungen an den Porenwänden adsorbiert ist.

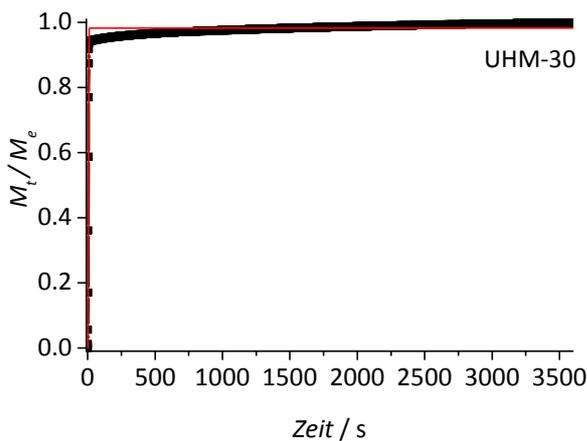
Analog zu den Untersuchungen nach einer NO-Beladung bei 1 bar wurden auch für die hier erhaltenen NO-Freisetzungprofile kinetische Betrachtungen durch einen Fit der Daten mit dem Weibull-Modell angestellt. In Abbildung 117 und Abbildung 118 sind exemplarisch die Ergebnisse der gefitteten Messdaten für **HKUST-1**, **UHM-30** und **UHM-36** gezeigt; die entsprechenden Abbildungen für **UHM-37** bis **UHM-39** befinden sich im Anhang auf S. 374. Es ist deutlich erkennbar, dass sich das Weibull-Modell hier weniger gut anwenden ließ als nach der Beladung bei 1 bar, die R^2 -Werte liegen zwischen 0.66087 und 0.99099. Die besten Ergebnisse wurden für die Messdaten von **UHM-38** und **UHM-39** erhalten. Analog zu den Betrachtungen nach der Beladung bei 1 bar wurden auch hier weitere Fits an den Messdaten für die erste bzw. zweite Hälfte (bezogen auf die Gesamtfreigabemenge) der NO-Freisetzung vorgenommen. Stellvertretend sind dafür die gefitteten Kurven von **UHM-36** in Abbildung 119 dargestellt. Die Ergebnisse der anderen MOFs sind zusammen mit allen Werten dieser kinetischen Berechnungen in Tabelle 23 aufgeführt. Für die Fits der einzelnen Messabschnitte liegen die R^2 -Werte zwischen 0.98730 und 0.99992 und sind damit deutlich besser als für die Fits über den gesamten Freisetzungszeitraum.

Aus den Weibull-Fits für die Gesamtfreigabe von NO ergeben sich für **HKUST-1** und **UHM-36** bis **UHM-39** β -Werte zwischen 0.14 und 0.63 und k -Werte zwischen $1.64 \cdot 10^{-4}$ und $4.37 \cdot 10^{-3}$. Damit nehmen beide Parameter Werte im gleichen Bereich wie für die Messungen nach der Beladung bei 1 bar an. Ein deutlich abweichendes Verhalten zeigt **UHM-30** mit $\beta = 2.78$ und $k = 1.90 \cdot 10^{-1}$. Die Freisetzungskurve dieses MOFs ist die einzige, die einen sigmoidalen statt eines parabolischen Verlaufs zeigt, und die Geschwindigkeitskonstante ist um ca. zwei Größenordnungen größer als die der anderen MOFs. Des Weiteren hat **UHM-30** bereits nach 9 s über 90 % der Gesamtfreigabemenge an NO abgegeben. Es ist anzunehmen, dass die NO-Freigabe aus **UHM-30** größten Teils durch frei in den Poren vorliegendes NO erfolgt. Vor diesem Hintergrund erfolgte für **UHM-30** keine Unterteilung der Messkurve für weitere Fits. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der anderen MOFs nehmen in der folgenden Reihenfolge zu: **UHM-36** < **HKUST-1** < **UHM-37** < **UHM-39** < **UHM-38**. Die Reihenfolge unterscheidet sich damit von der nach einer Beladung bei 1 bar und es ist auch hier kein erklärbares Muster zu erkennen.

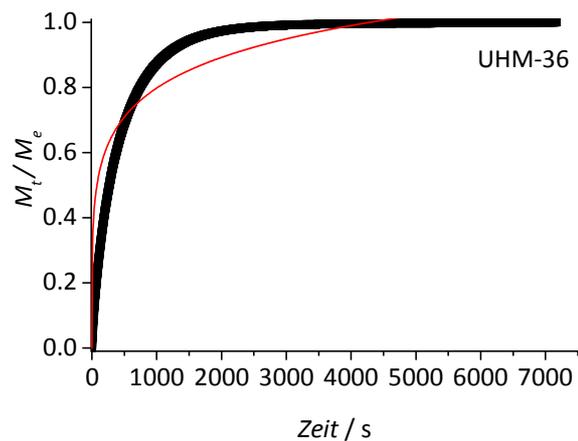


R ²	0.66087		
		Wert	Standardfehler
HKUST-1	M ₀	1.64266	0.14741
	T	1	1.09163
	β	0.14654	0.00965
	k	1.66701E-4	1.74311E-4

Abbildung 117: Normiertes NO-Freisetzungsprofil für **HKUST-1** nach einer Beladung bei 4 bar und angewandter Weibull-Fit.



R ²	0.85645		
		Wert	Standardfehler
UHM-30	M ₀	0.98237	2.25382E-4
	T	1	0.54407
	β	2.78331	0.34695
	k	0.19026	0.02042



R ²	0.78679		
		Wert	Standardfehler
UHM-36	M ₀	1.66311	0.008672
	T	1	8.70855E-13
	β	0.23469	0.00778
	k	1.63576E-4	6.16485E-5

Abbildung 118: Normierte NO-Freisetzungsprofile für **UHM-30** (links) und **UHM-36** (rechts) mit angewandtem Weibull-Fit nach einer Beladung bei 4 bar.

Für den ersten Abschnitt der NO-Freigabe (bis 50 % der Gesamtmenge) weisen die gefitteten Kurven für **HKUST-1** und **UHM-36** bis **UHM-39** Geschwindigkeitskonstanten zwischen $3.00 \cdot 10^{-3}$ und $1.36 \cdot 10^{-2}$ auf, wobei die Geschwindigkeiten in folgender Reihenfolge zunehmen: **UHM-36** < **UHM-37** < **UHM-38** < **UHM-39** < **HKUST-1**. Die Werte liegen in einer ähnlichen Größenordnung zueinander und sind im Schnitt um eine Größenordnung größer als die Werte, die sich für den gesamten Freisetzungsverlauf ergeben haben. Anders als bei der Beladung bei 1 bar zeigen hier alle Kurven im ersten Abschnitt einen schnelleren Anstieg

als für den zweiten Abschnitt ($k = 2.46 \cdot 10^{-3}$ bis $1.03 \cdot 10^{-2}$) und die Gesamtkurven. Es ist anzunehmen, dass, bedingt durch den höheren Ladungsdruck, zum einen mehr frei in den Poren vorliegendes NO in den MOFs gespeichert ist, aber auch ein größerer Teil der Cu(II)-Zentren und der Amine mit NO umgesetzt wurde. Besonders das frei vorliegende NO wird sich in einer schnellen Freisetzung am Anfang der Messung auswirken. Im ersten Teil der Messung setzt **HKUST-1** am schnellsten NO frei, für die Amin-MOFs ergibt sich, wie oben aufgezeigt, eine Zunahme der Geschwindigkeit mit länger werdendem Alkylrest am Amin. Damit erfolgt die Geschwindigkeitszunahme in der NO-Freisetzung parallel zur steigenden Gesamtfreigabemenge der MOFs (siehe Abbildung 116). Außerdem nimmt die Menge an NO, die durch den anfänglichen Burst freigegeben wird, ebenfalls in dieser Reihenfolge zu (siehe Abbildung 115). Für den zweiten Abschnitt der Messungen ergibt sich aus den Geschwindigkeitskonstanten die Reihenfolge **UHM-36** < **UHM-37** < **HKUST-1** < **UHM-39** < **UHM-38**. In Bezug auf die Amin-MOFs ändert sich die Reihenfolge daher in den drei betrachteten Abschnitten (gesamt, bis 50 % Freisetzung und 50 bis 100 % Freisetzung) lediglich in der Art, dass **UHM-38** und **UHM-39** für den Abschnitt bis 50 % ihre Plätze tauschen. Grob betrachtet nimmt die Geschwindigkeit dabei analog zur Zunahme der +I-Effekte in den Verbindungen zu. Für die Beladung bei 1 bar hatte sich für den Messabschnitt 50 bis 100 % eine genau entgegengesetzte Reihenfolge ergeben. Auffällig ist in diesem Zusammenhang außerdem, dass bei den Amin-MOFs die Werte für k im ersten Messabschnitt in der gleichen Größenordnung wie für den zweiten Abschnitt liegen. Bei den Ergebnissen der Messungen mit 1 bar ergaben sich für diese Abschnitte k -Werte, die sich jeweils um ungefähr eine Größenordnung unterschieden. Das spricht für eine vollständiger Beladung der MOFs bei höheren Drücken, die sich in einem einheitlicheren Freisetzungsprofil auswirkt. Eine eindeutige Auswirkung der unterschiedlichen Amine auf die Freisetzungskinetik ist dabei nicht festzustellen.

Für den ersten Freisetzungsabschnitt nimmt β Werte zwischen 0.86 und 1.12 an, im zweiten Abschnitt liegen diese Werte zwischen 0.39 und 0.82. Die Freigabe aus **HKUST-1** verläuft dabei im ersten Abschnitt in einem sigmoidalen Verlauf. Für alle anderen MOFs bleiben die Werte jeweils unter eins und die Kurven besitzen daher einen parabolischen Verlauf. Auffällig ist, dass die Werte im ersten Abschnitt relativ dicht an eins sind, was einer Kinetik 1. Ordnung entsprechen würde.

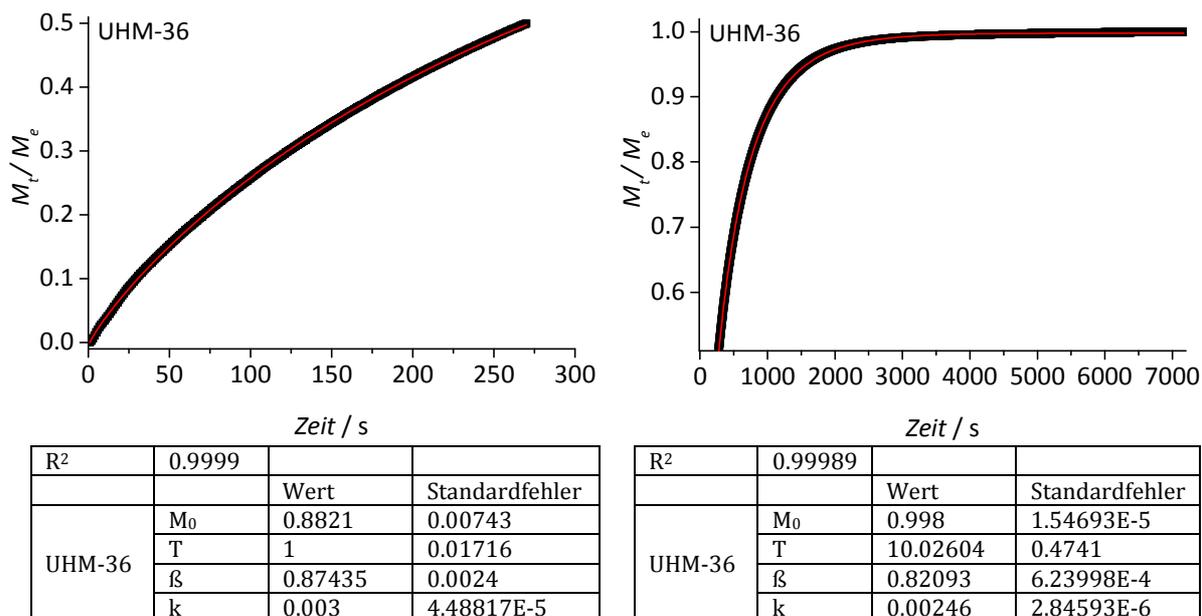


Abbildung 119: Normierte NO-Freisetzungsprofile für **UHM-36** und angewendeter Weibull-Fit nach einer Beladung bei 4 bar. Links: Zeitintervall für die Freisetzung der ersten 50 %, rechts: Zeitintervall für die Freisetzung von 50 - 100.%.

Grundsätzlich wären unabhängig von den Beladungsbedingungen gleiche Freisetzungskinetiken für die untersuchten MOFs zu erwarten. Unterschiedliche Ergebnisse für die NO-Freisetzung für die MOFs nach Beladung bei 1 bar bzw. 4 bar sowie eine teilweise sehr unterschiedliche Güte der Fits zeigen, dass die NO-Freisetzung unterschiedlichen Zeitgesetzen folgt. Es ist naheliegend, dass die unterschiedlichen Beladungsbedingungen dazu führen, dass die drei vorliegenden NO-Spezies (frei in den Poren, koordiniert und als NONOat) in einem jeweils anderen Verhältnis zueinander gespeichert werden, was sich folglich in unterschiedlichen Freisetzungskinetiken auswirkt. Welche Ursache das hat und welche chemischen Prozesse die unterschiedlichen Beladungsbedingungen in den Poren der MOFs bewirken, lässt sich leider nicht bestimmen. Um die Unterschiede zwischen den aminfunktionalisierten MOFs und **HKUST-1** eindeutig zu ermitteln und genaue Aussagen über den Einfluss der Amine machen zu können, ist es notwendig, Bedingungen für die NO-Beladung zu finden, die zum einen eine vollständige Koordination des NOs an die Kupferzentren bewirken, aber auch eine vollständige Reaktion der Amine mit dem NO zu NONOat-Gruppen ergeben. In Frage kommen dafür z.B. längere Beladungszeiten und/oder noch höhere Beladungsdrücke. Möglicherweise sind die ebenfalls in dieser Arbeit durchgeführten Beladungen der MOF mit NO in CHCl₃ für 24 h bei einem Druck von 10 bar zielführend dafür. NO-Freisetzungsexperimente an den MOFs nach einer Beladung unter diesen Bedingungen konnten allerdings nicht durchgeführt werden. Ergänzend zu den NO-Freisetzungsexperimenten sollten außerdem NO-Adsorptionsstudien an den hier untersuchten MOFs durchgeführt werden.

Tabelle 23: Zusammenfassung der R^2 -Werte, Geschwindigkeitskonstanten (k) und Formfaktoren (β), die sich aus den Fits mit dem Weibull-Modell für die NO-Freisetzungsprofile von **HKUST-1**, **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** nach Beladen mit NO bei 4 bar ergeben sowie dem Zeitintervall des jeweiligen Fits. Es sind jeweils die Werte der repräsentativen Messungen für den gesamten Freisetzungsverlauf (ges.), das Zeitintervall, in dem die Freisetzung der ersten 50 % (0 - 0.5) erfolgt, sowie das für Freigabe der zweiten 50 % (0.5 - 1) dargestellt.

MOF	HKUST-1 ges.	HKUST-1 0-0.5	HKUST-1 0.5-1
R^2	0.66087	0.99949	0.99979
β	0.14654	1.12345	0.61761
k	$1.67 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$7.07 \cdot 10^{-3}$
Zeitintervall	0 - 7157 s	0 - 114 s	115 - 7157 s
MOF	UHM-30 ges.	UHM-30 0-0.5	UHM-30 0.5-1
R^2	0.85645	-	-
β	2.78331	-	-
k	$1.90 \cdot 10^{-1}$	-	-
Zeitintervall	0 - 3648 s	-	-
MOF	UHM-36 ges.	UHM-36 0-0.5	UHM-36 0.5-1
R^2	0.78679	0.99990	0.99989
β	0.23469	0.87435	0.82093
k	$1.64 \cdot 10^{-4}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$2.46 \cdot 10^{-3}$
Zeitintervall	0 - 7165 s	0 - 270 s	271 - 7165 s
MOF	UHM-37 ges.	UHM-37 0-0.5	UHM-37 0.5-1
R^2	0.78116	0.99992	0.99984
β	0.18987	0.88367	0.458088
k	$2.02 \cdot 10^{-4}$	$7.38 \cdot 10^{-3}$	$4.86 \cdot 10^{-3}$
Zeitintervall	0 - 7153 s	0 - 159 s	160 - 7153 s
MOF	HKUST-38 ges.	UHM-38 0-0.5	UHM-38 0.5-1
R^2	0.98331	0.99009	0.98730
β	0.6304	0.86131	0.38867
k	$4.37 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-2}$	$1.03 \cdot 10^{-2}$
Zeitintervall	0 - 25105 s	0 - 126 s	127 - 25105 s
MOF	HKUST-39 ges.	UHM-39 0-0.5	UHM-39 0.5-1
R^2	0.99099	0.99984	0.99782
β	0.60473	0.98648	0.42526
k	$4.15 \cdot 10^{-3}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$	$7.70 \cdot 10^{-3}$
Zeitintervall	0 - 21564 s	0 - 134 s	135 - 21564 s

Von den MOFs **HKUST-1** und **UHM-36** bis **UHM-39** wurden nach den NO-Freisetzungsexperimenten Röntgenpulverdiffraktogramme gemessen, um den Einfluss dieser Experimente auf die Kristallinität der MOFs zu untersuchen. Wie aus Abbildung 120 und Abbildung 121 hervorgeht, weisen die Röntgenpulverdiffraktogramme aller MOFs nach der NO-Freisetzung eine schlechtere Kristallinität sowie etwas verbreiterte Reflexe

auf. Es ist aber deutlich zu erkennen, dass in allen Fällen die ursprüngliche **HKUST-1**-Struktur erhalten geblieben ist.

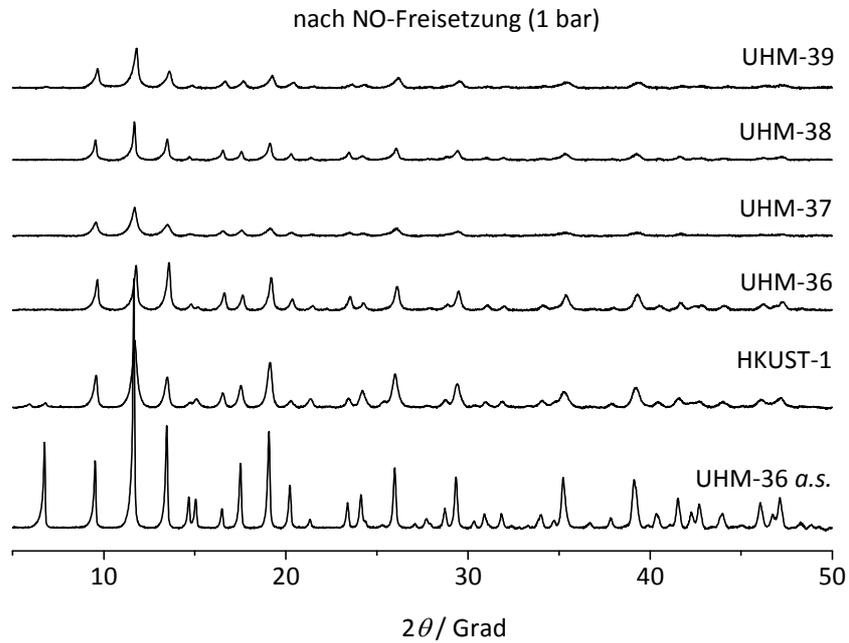


Abbildung 120: Röntgenpulverdiffraktogramme von **HKUST-1**, **UHM-36**, **-37**, **-38** und **-39** nach NO-Freisetzung (beladen bei 1 bar) im Vergleich zu einem Diffraktogramm von **UHM-36 a.s.**

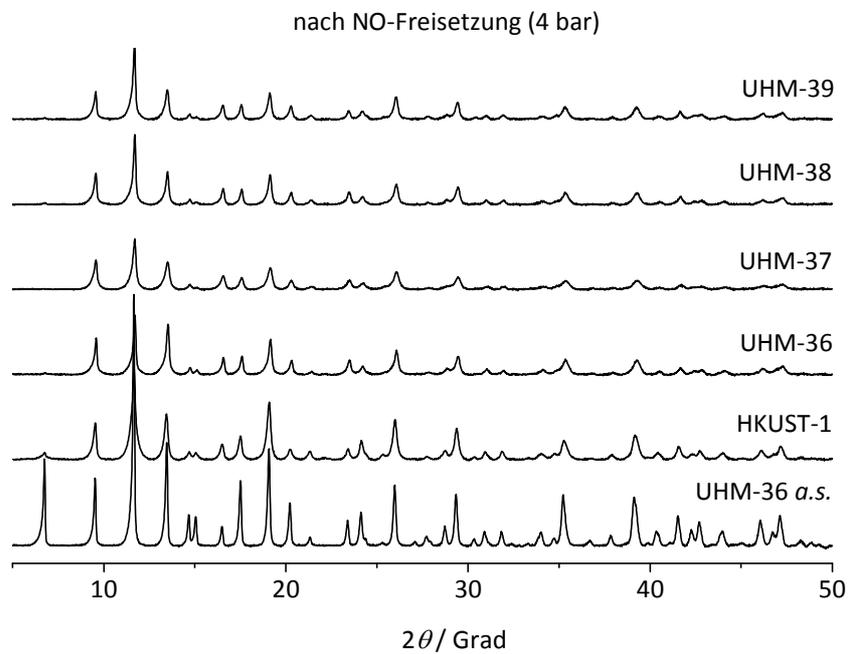


Abbildung 121: Röntgenpulverdiffraktogramme von **HKUST-1**, **UHM-36**, **-37**, **-38** und **-39** nach NO-Freisetzung (beladen bei 4 bar) im Vergleich zu einem Diffraktogramm von **UHM-36 a.s.**

Thermisch induzierte NO-Freisetzung

Als Ergänzung zu den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Ergebnissen zum NO-Freisetzungverhalten von **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** wurde mithilfe von TG/DSC/MS- bzw. TG/DTA/MS-Analysen die thermisch induzierte NO-Freisetzung aus den bei 1 bar, 4 bar und 10 bar mit NO beladenen MOFs untersucht. Als Vergleich wurden jeweils auch thermische Analysen an unbeladenen Referenzmaterialien durchgeführt. Im Falle der NO-Beladung bei 1 bar wurde das Referenzmaterial bei 120 °C im Vakuum für 18 h aktiviert (abgekürzt mit MOF-EtOH-120), für die Beladung bei 4 bar erfolgte eine Behandlung der Vergleichs-MOFs im Vakuum bei RT für 3 Stunden (abgekürzt mit MOF-EtOH-vak) und für die Beladung bei 10 bar in CHCl₃ wurden die Referenz-MOFs für 24 h in CHCl₃ behandelt (abgekürzt mit MOF-CHCl₃). Die Beladung der MOF in einem Lösungsmittel erforderte eine anschließende Trocknung im Vakuum (siehe Abschnitt 4.6.1.1, S. 137), folglich wurden die Referenzmaterialien ebenfalls auf diese Weise getrocknet. Alle Messungen wurden in Argon als Inertgas und mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ vorgenommen, und die Detektion der thermisch induzierten NO-Freisetzung erfolgte mittels gekoppelter Massenspektroskopie. Ein Vergleich der Massensignale für $m/z = 30$ (NO⁺) zwischen den NO-beladenen und unbeladenen MOFs erlaubt hier die entsprechenden Schlussfolgerungen. Da das Massensignal $m/z = 30$ nicht ausschließlich zu NO gehören muss, sondern auch dem organischen Bruchstück C₂H₆⁺ zugeordnet werden kann, wurde der Abgasstrom der thermischen Analyse mit Dräger-Prüfröhrchen für nitrose Gase auf die Anwesenheit von NO überprüft. Dazu wurde das austretende Gas während der Messung durch die Prüfröhrchen geleitet, die durch den Kontakt mit NO eine Farbänderung von gelb nach blau erfahren. Normalerweise sind die verwendeten Prüfröhrchen mit einer Handpumpe zu verwenden und auf eine entsprechende, von dieser Pumpe ausgehende Hubzahl geeicht. In Abhängigkeit der NO-Konzentration wird die im Röhrchen befindliche Substanz unterschiedlich weit verfärbt und es kann die Konzentration an NO im untersuchten Gas anhand einer auf den Röhrchen aufgetragenen Skala abgelesen werden. Diese Konzentrationsbestimmung konnte während des TA-Experiments nicht gemacht werden, da der aus dem Gerät austretende Gasstrom nicht der für die Röhrchen vorgesehenen Gasmenge entspricht. Vergleichend konnte allerdings trotzdem abgelesen werden zu welchem Zeitpunkt die größte Menge NO abgegeben wurde. Durch diese Methode konnte bestätigt werden, dass in dem Temperaturintervall, in dem das Signal $m/z = 30$ der Freisetzung von NO zugeordnet wird, nitrose Gase im Abgas der TG enthalten sind und außerdem analog zum Massensignal in höchster Konzentration auftreten.

In Abbildung 122 sind die Ergebnisse der thermischen Analysen für die MOFs nach einer Beladung mit NO bei 1 bar dargestellt. Die Massekurven zeigen sowohl für die unbeladenen MOFs als auch für die mit NO beladenen Verbindungen jeweils eine erste kleine Stufe zwischen 25 und ca. 125 °C. Diese Stufe ist der Freisetzung von Wasser zuzuordnen. Es ist auf-

fällig, dass der Masseverlust der zweiten Stufe (zwischen 125 °C und dem Beginn der Zersetzung der MOFs bei 250 - 300 °C) für die NO-beladenen MOFs jeweils größer ist als für die unbeladenen Vergleichs-MOF (siehe blaue TG-Kurven in Abbildung 122). Da innerhalb dieser zweiten Stufe auch das Signal $m/z = 30$ detektiert wird, ist dies ein Hinweis auf eine thermisch induzierte NO-Freigabe. Für **HKUST-1** ergibt sich in diesem Bereich zwischen den beiden Kurven eine Differenz von 3.6 Prozentpunkten. Für die aminfunktionalisierten *mixed*-Linker MOFs sind die Differenzen mit 7.0 (**UHM-36**), 3.9 (**UHM-37**), 5.0 (**UHM-38**) und 4.6 Prozentpunkten (**UHM-39**) größer als für **HKUST-1**, was auf eine höhere NO-Abgabe aus den Amin-MOFs schließen lässt und zu den Ergebnissen der NO-Freisetzung aus diesen MOFs bei 11 % RH passt. Ein wesentlicher Unterschied, der sich aus den TA-Ergebnissen zwischen **HKUST-1-EtOH-120-NO** und den NO-beladenen *mixed*-Linker-MOFs ergibt, besteht in dem Temperaturintervall, in dem das Signal $m/z = 30$ detektiert wird. Während die Detektion dieses Signals für **HKUST-1-EtOH-120-NO** bei 125 °C beginnt, startet sie für **UHM-36** bis **UHM-39** bereits bei 25 °C. Wie die Auftragung in Abbildung 122 rechts für **UHM-38** zeigt, verläuft der Ionenstrom dieser Masse außerdem über mehreren Stufen mit einem Maximum bei 175 °C. Diese Stufen zeigen sich auch im Verlauf der DSC-Kurve als kleine exotherme Peaks. Weder für **HKUST-1-120-NO** noch für alle unbeladenen MOFs sind in diesem Temperaturintervall Peaks in der DSC-Kurve zu beobachten. Es liegt nahe, dass diese exothermen Peaks im Zusammenhang mit einem Bindungsbruch in den NONOat-Funktionen stehen, welcher Voraussetzung für die NO-Freisetzung ist. Ausgehend von den Massensignalen können keine genauen quantitativen Aussagen über die NO-Freigabe getroffen werden. Es fällt allerdings auf, dass die Ionenströme in den NO-beladenen *mixed*-Linker MOFs deutlich intensiver sind als für **HKUST-1-EtOH-120-NO**. Diese Beobachtung deckt sich mit den beschriebenen Unterschieden im Masseverlust der TG-Kurven. Die beschriebenen Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass in den aminfunktionalisierten *mixed*-Linker-MOFs nach einer Beladung mit NO bei 1 bar unterschiedlich gebundene NO-Spezies vorhanden sind: NO, welches durch Koordination an die Kupferzentren adsorbiert wird und NO, welches durch die Ausbildung von NONOat-Funktionen im MOF gespeichert ist. In Anbetracht der deutlich niedrigeren Temperaturen, die zur thermisch induzierten NO-Abgabe aus den *mixed*-Linker-MOFs erforderlich sind, kann außerdem geschlussfolgert werden, dass die NONOat-vermittelte NO-Freisetzung eine niedrigere thermische Energie erfordert.

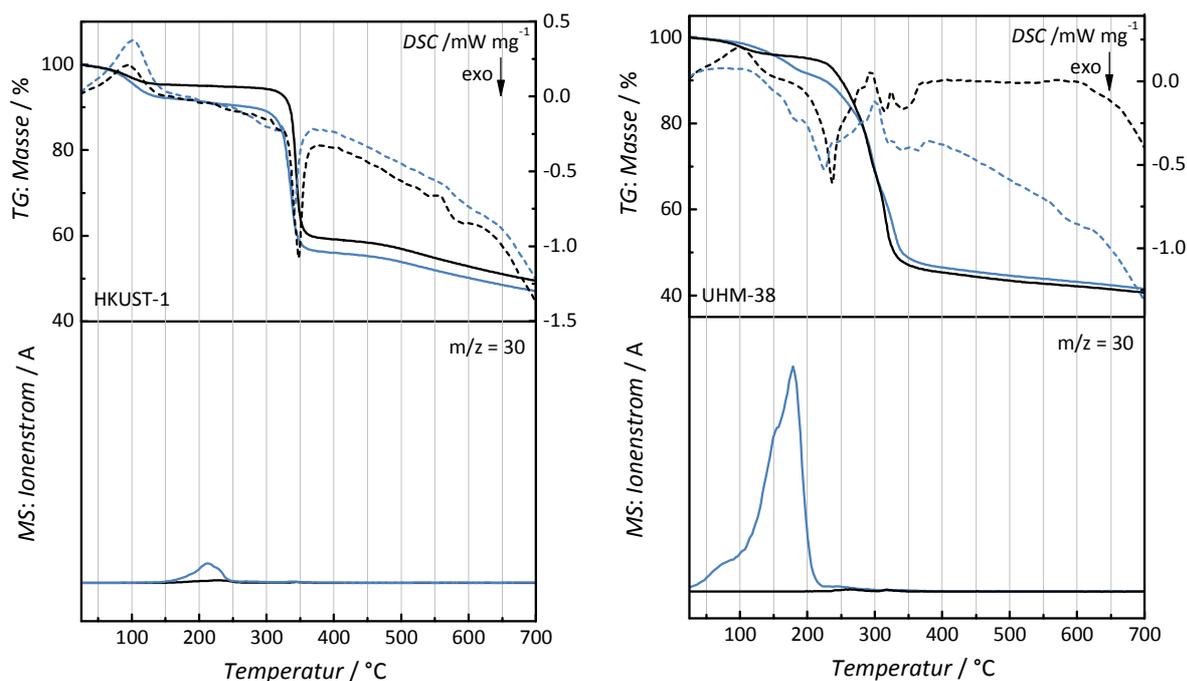


Abbildung 122: Ergebnisse der TG/DSC/MS-Analyse von **HKUST-1** (links) und **UHM-38** (rechts) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 1 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ durchgeführt. Im unteren Abschnitt der Graphen ist der Ionenstrom mit dem Massensignal $m/z = 30$ dargestellt. Im oberen Abschnitt wird die TG-Kurve jeweils als durchgezogene Linie mit ihrer Achse auf der rechten Seite dargestellt, die DSC-Kurve ist gestrichelt mit ihrer Achse auf der rechten Seite abgebildet. Analoge Zuordnungen gelten für die weiteren TG/DSC/MS-Abbildungen. Im Anhang auf S. 365 ff. sind die entsprechenden Ergebnisse für **UHM-36**, **-37** und **-39** dargestellt.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse der **HKUST-1**-basierten MOFs nach einer Beladung mit NO bei 4 bar sind in Abbildung 123 dargestellt und unterscheiden sich deutlich von den eben vorgestellten. Bei allen Messungen ist auch bei den unbeladenen Referenzmaterialien ein Massensignal für $m/z = 30$ zu beobachten. Im Unterschied zu der NO-Beladung bei 1 bar erfolgte hier die Aktivierung der MOFs bei relativ milden Bedingungen, was, bedingt durch die Beladungsvorrichtung bei diesem Druck, nicht anders möglich war. Sie wurden lediglich bei 10⁻³ bar (Ölpumpenvakuum) und RT für 3 h aktiviert. Diese Bedingungen reichen nicht aus, um das Lösungsmittel Ethanol vollständig aus den Poren der MOFs zu entfernen. Ein Massenfragment von Ethanol ist C₂H₆⁺, welches wie NO⁺ die Massenzahl 30 besitzt. Der Ionenstrom mit dieser Massenzahl wird für die Referenz-MOFs in einem Temperaturintervall zwischen 100 und 350 °C detektiert und verläuft damit parallel zu den Ionenströmen anderer Fragmente, die zu Ethanol gehören. Folglich kann dieses Signal hier der Freisetzung von Ethanol zugeordnet werden.

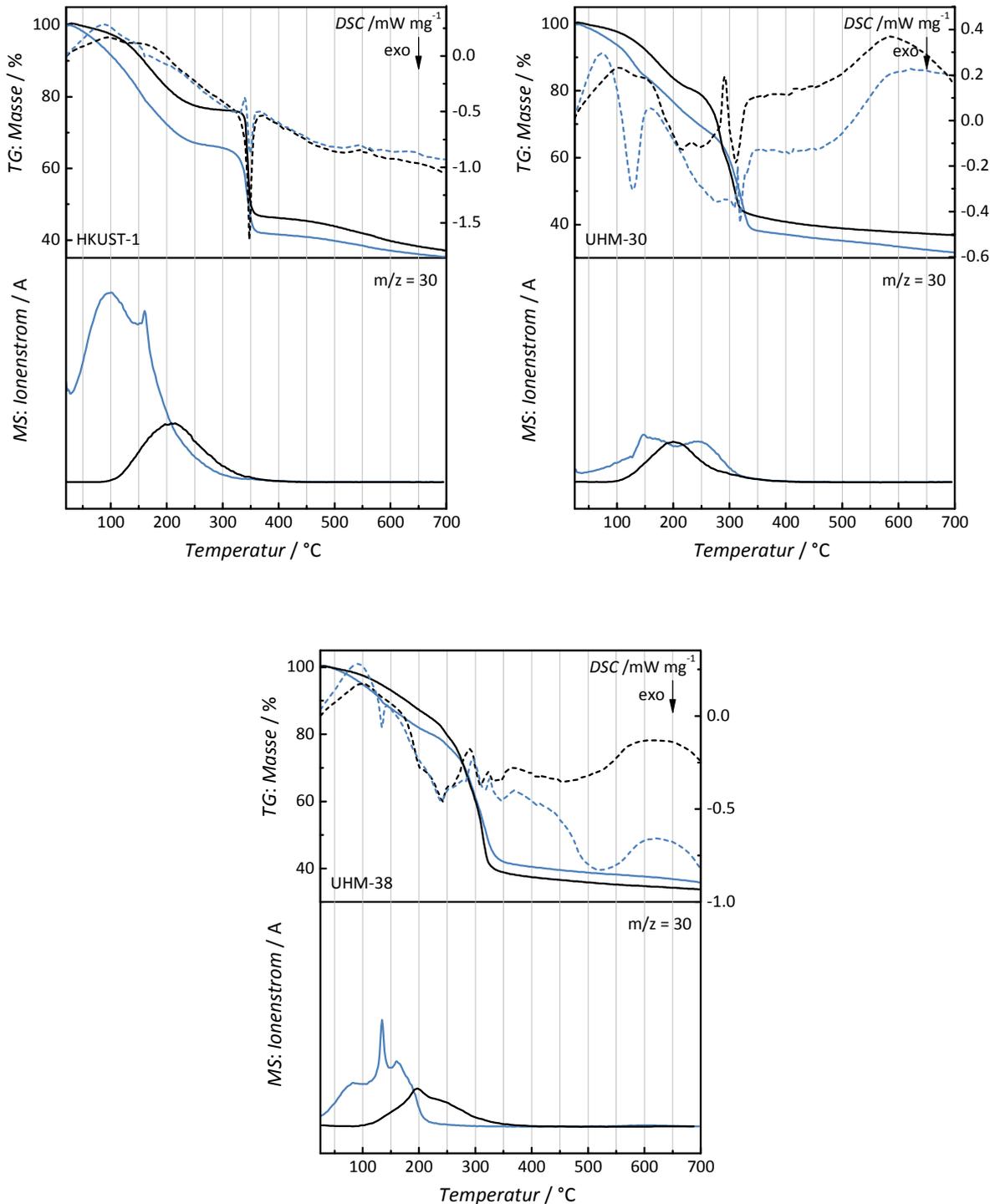


Abbildung 123: Ergebnisse der TG/DTA/MS-Analyse von **HKUST-1** (oben links), **UHM-30** (oben rechts) und **UHM-38** (unten) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 4 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Im Anhang auf S. 363 ff. sind die entsprechenden Ergebnisse für **UHM-36**, **-37** und **-39** dargestellt.

Die Ionenströme für $m/z = 30$ der NO-beladenen MOFs setzen sich aus der Überlagerung des $C_2H_6^+$ -Fragments von Ethanol und freigesetztem NO zusammen und unterscheiden sich deutlich von den Signalen aus den unbeladenen MOFs. Auffällig ist bei den thermischen Analysen nach einer Beladung mit NO bei 4 bar, dass auch für **HKUST-1-EtOH-vak-NO** eine

NO-Freisetzung bereits bei 28 °C beginnt. Das Signal des zugehörigen Ionenstroms zeigt zwei Stufen, die vermutlich aus der eben beschriebenen Überlagerung herrühren. Im Unterschied dazu zeigen die Ionenströme von **UHM-30-EtOH-vak-NO** und **UHM-36-** bis **UHM-39-EtOH-vak-NO** drei Stufen, was auch in diesem Fall auf die Speicherung von NO durch Koordination an Kupfer und NONOat-Bildung schließen lässt. Es lässt sich nicht sagen, warum die thermisch induzierte NO-Freisetzung für **HKUST-1-EtOH-vak-NO** nach einer Beladung bei 4 bar im Vergleich zu der Beladung bei 1 bar so viel früher beginnt. Eine naheliegende Erklärung könnte darin bestehen, dass die höheren Beladungsdrücke zu einer größeren Menge NO führen, welches frei in den Poren vorliegt und bereits bei niedrigen Temperaturen wieder abgegeben wird. Die DSC-Kurven der NO-beladenen Amin-MOFs zeigen einen ausgeprägten exothermen Peak im Bereich von 140 bis 160 °C. Wie bei den Messungen der MOFs, die bei 1 bar mit NO beladen wurden, ist auch in diesem Fall davon auszugehen, dass dieser Peak im Zusammenhang mit einem Bindungsbruch in den NONOat-Funktionen steht. Im Temperaturbereich von 25 °C bis zum Beginn der Zersetzung ist jeweils für die NO-beladenen MOFs ein größerer Gewichtsverlust zu verzeichnen. Im Einklang mit den Ergebnissen aus der durch einen feuchten Luftstrom induzierten NO-Freisetzung ist der Unterschied im Gewichtsverlust mit 11.5 Prozentpunkten für **HKUST-1** am stärksten ausgeprägt. Für die anderen MOFs liegt die Differenz der beiden Massekurven in diesem Bereich vergleichbar mit den Ergebnissen nach einer Beladung bei 1 bar zwischen 2.4 und 7.2 Prozentpunkten. Allerdings muss an dieser Stelle berücksichtigt werden, dass, anders als bei der Beladung bei 1 bar, hier auch die Freisetzung von Wasser und Ethanol zum Gewichtsverlust in diesem Temperaturbereich beitragen. Aufgrund der gleichen Behandlung aller MOFs sollte dieser Effekt jedoch für die NO-beladenen MOF wie auch für die unbeladenen Referenzmaterialien annähernd identisch sein und damit für diese Betrachtung nicht ins Gewicht fallen.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse von **HKUST-1**, **UHM-30** und **UHM-38** (als Stellvertreter für die *mixed*-Linker-MOFs) nach einer NO-Beladung mit einem Beladungsdruck von 10 bar sind in Abbildung 124 dargestellt. Bei dieser Beladungsmethode werden die MOFs im *as synthesised*-Zustand mit CHCl₃ versehen und einer NO-Atmosphäre ausgesetzt. Folglich ist auch in diesen Verbindungen noch Lösungsmittel enthalten, wobei es sich um eine Mischung aus DMA als Syntheselösungsmittel und CHCl₃ handelt. Auf diese Umstände ist die Detektion eines Signals der Massenzahl 30 in den unbeladenen MOFs zurückzuführen, welches ab einer Temperatur von 140 - 170 °C zu beobachten ist. Wie nach der Beladung mit NO bei 4 bar unterscheidet sich der Ionenstrom dieser Massenzahl für die NO-beladenen MOFs aber deutlich vom Signal für die unbeladenen Referenzmaterialien. Für **HKUST-1-CHCl₃-NO** beginnt das entsprechende Signal bei einer Temperatur von 136 °C und besitzt eine deutlich höhere Intensität als das *m/z* = 30 Signal von **HKUST-1-CHCl₃**.

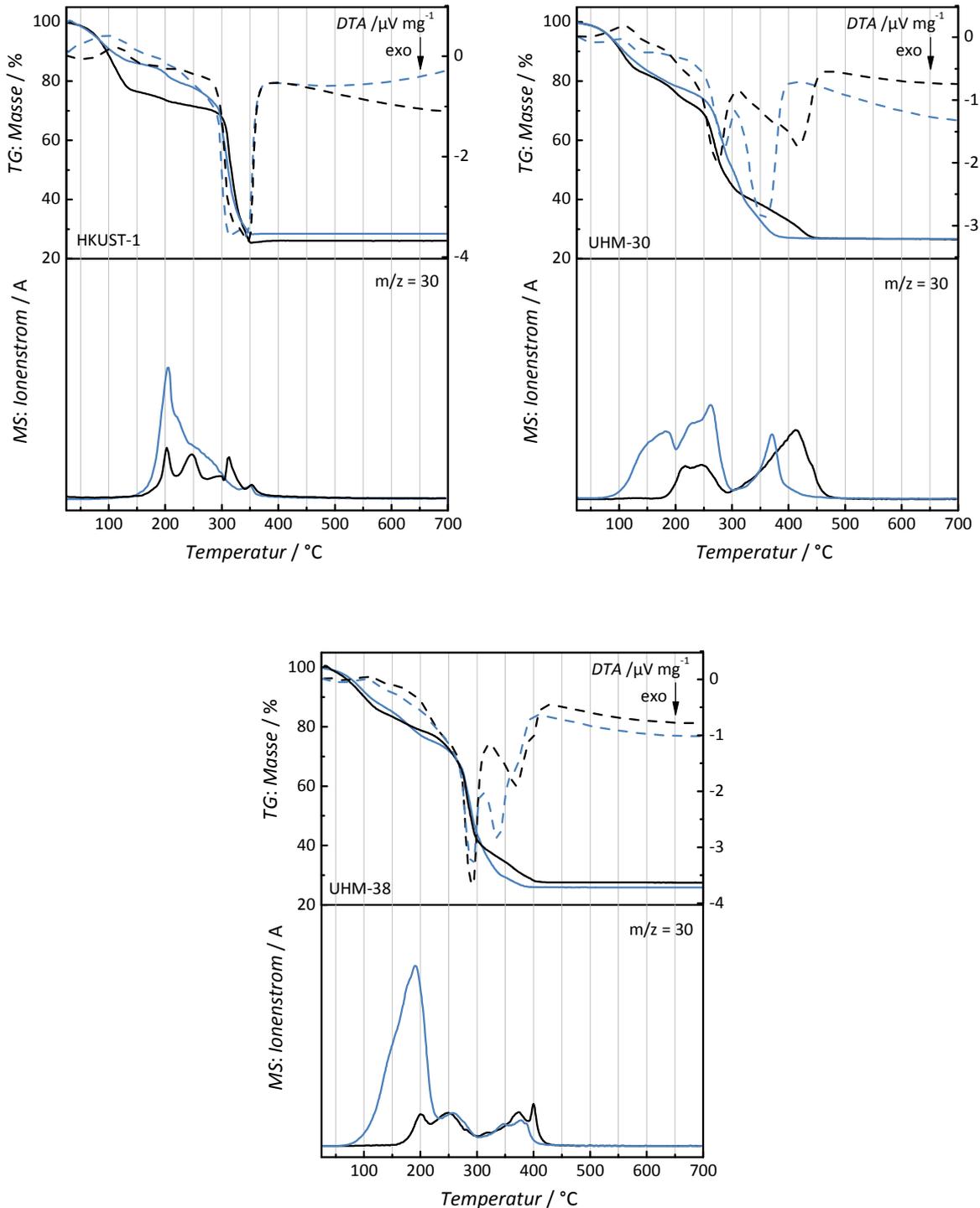


Abbildung 124: Ergebnisse der TG/DTA/MS-Analyse von **HKUST-1** (oben links), **UHM-30** (oben rechts) und **UHM-38** (unten) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 10 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Im Anhang auf S. 363 ff. sind die entsprechenden Ergebnisse für **UHM-36**, **-37** und **-39** dargestellt.

In den Amin-MOFs **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** beginnt die Detektion der Massenzahl 30 bereits bei einer Temperatur von ca. 60 °C. Wie bei der Beladung der MOFs mit NO bei 1 bar ist das deutlich früher als für den NO-beladenen **HKUST-1**. Eine mögliche Erklärung dafür, warum die NO-Freisetzung trotzdem später beginnt als bei den vorangegange-

nen Untersuchungen, könnte darin liegen, dass die MOFs im Anschluss an die NO-Beladung bei 10^{-3} bar getrocknet wurden. Es ist anzunehmen, dass durch diese Behandlung frei in den Poren vorliegendes NO in höherem Maße desorbiert wird als durch die anderen Beladungsmethoden. In der Abbildung 124 ist erkennbar, dass die Massekurven im Bereich der NO-Detektion für die NO-beladenen MOFs weniger Verlust zeigen als für unbeladenen Referenzmaterialien. Diese Beobachtung ist schwer einzuordnen, könnte aber auch damit einhergehen, dass in diesem Bereich im Verhältnis eine so große Menge an Lösungsmittel aus den Poren freigesetzt wird, dass die NO-Freisetzung nicht ins Gewicht fällt.

Zusammenfassend geht aus den vorgestellten thermischen Analysen hervor: (a) in den Amin-MOFs beginnt die Detektion der Masse 30 früher als für den unfunktionalisierten **HKUST-1**. Die thermisch induzierte NO-Freisetzung der NONOate erfordert folglich weniger Energie als die aus der Cu-NO-Koordination. (b) Eine Ausnahme bilden die Ergebnisse der thermischen Analyse von **HKUST-1-EtOH-vak-NO** (Beladung bei 4 bar). Dort wird in jedem Fall eine Freisetzung ab 25 - 30 °C beobachtet. Es ist anzunehmen, dass die Beladungsbedingungen hier zu einem besonders hohen Maß an frei in den Poren vorliegendem NO geführt haben. Daraus ergibt sich, dass frei vorliegendes NO die geringste Energie zur Freisetzung erfordert. (c) Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der thermischen Analyse nach einer Beladung bei 10 bar bestätigt. Hier mussten die Proben nach der Beladung im Vakuum getrocknet werden, weshalb weniger „freies“ NO vorliegt. Damit lässt sich der spätere Beginn der Detektion des $m/z = 30$ Signals ab ca. 60 °C im Vergleich zu 25 °C erklären. Aus den vorangegangenen Überlegungen resultiert als Reihenfolge für die thermische Energie, welche zur NO-Freisetzung notwendig ist: NO frei in der Pore vorliegend < NO als NONOat < NO koordiniert an Kupfer. Insgesamt betrachtet zeigen die Ergebnisse der thermischen Analyse nach allen drei Beladungsvorgängen (beladen bei 1 bar, 4 bar sowie 10 bar) eindeutige Unterschiede zwischen **HKUST-1** als unfunktionalisiertem MOF und den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten mit einem primären (**UHM-30**) oder sekundären (**UHM-36** bis **UHM-39**) Amin funktionalisierten MOFs, was für eine Speicherung über unterschiedliche NO-Spezies spricht. In Tabelle 24 sind alle Temperaturwerte sowohl für den Beginn als auch für das Maximum des Ionenstroms der Massenzahl 30 zusammengefasst.

Tabelle 24: Zusammenfassung der Ergebnisse der thermisch induzierten NO-Freisetzung aus **HKUST-1** und **UHM-36** bis **UHM-39** nach einer Beladung mit NO bei 1 bar, 4 bar oder 10 bar. Dargestellt sind der Temperaturbeginn zur Detektion von $m/z = 30$ und die Temperatur des Maximums im Ionenstrom.

MOF	T (Beginn) / T (Maximum) von $m/z = 30$ [°C]					
	1 bar unbeladen	1 bar beladen	4 bar unbeladen	4 bar beladen	10 bar unbeladen	10 bar beladen
HKUST-1	-	125 / 213	96 / 208	28 / 103	151 / 204	136 / 204
UHM-30	-	-	93 / 200	37 / 148	169 / 413	56 / 185
UHM-36	-	25 / 203	99 / 208	25 / 192	165 / 213	56 / 201
UHM-37	-	25 / 181	95 / 205	25 / 182	166 / 206	58 / 202
UHM-38	-	25 / 175	95 / 195	25 / 134	156 / 247	57 / 191
UHM-39	-	25 / 161	94 / 194	25 / 171	139 / 215	55 / 180

4.6.2 UHM-41 und UHM-44 bis UHM-47

4.6.2.1 NO-Beladung

Die MOFs, die auf den gewinkelten Tetracarbonsäure-Linkern beruhen, wurden analog zu den auf **HKUST-1** basierenden MOFs auf drei unterschiedliche Arten mit NO beladen. Als aminfreier Vergleichs-MOF wurde in diesem Fall **UHM-2** eingesetzt. Da die Linkersynthese von tbdipam nur mit sehr geringen Ausbeuten verlief und folglich auch nur wenig MOF-Material von **UHM-49** zur Verfügung stand, wurden keine NO-Experimente an **UHM-49** durchgeführt.

Nach thermischer Aktivierung der Ethanol-ausgetauschten MOFs bei 120 °C im Vakuum für 18 Stunden, erfolgte die Beladung mit NO für 1 Stunde bei einem statischen Druck von 1 bar und RT. Das hellblaue **UHM-2** wechselte bereits bei der thermischen Aktivierung seine Farbe in hellviolett, die NO-Beladung führte zu keiner weiteren Farbänderung. **UHM-41**, das im Ethanol-ausgetauschten Zustand blau-türkisfarben aussieht, wurde durch die Aktivierung petrolfarben und nach der NO-Beladung grün-blau. Die ebenfalls blau-türkisfarbenen MOFs **UHM-44** bis **UHM-47** wechselten durch die thermische Behandlung ihre Farbe in tiefes Dunkelblau (fast schwarz). Durch die NO-Beladung änderten sich die Farben nur leicht, indem sie einen Grünstich annahmen.

Die Aktivierung der MOFs bei RT im Vakuum für 3 Stunden führte dazu, dass die Farbe von **UHM-2** etwas heller wurde, diese änderte sich durch die Beladung mit NO bei einem statischen Druck von 4 bar und RT nicht weiter. Die Farbe von **UHM-41** bis **UHM-47** wurde durch die Aktivierung zunächst tiefer blau und verändert sich durch die Beladung dann in ein dunkles Grün.

Die NO-Beladung, die bei 10 bar statischem Druck in CHCl_3 bei RT erfolgte, führte bei **UHM-2** erneut zu keiner Farbänderung. **UHM-41** bis **UHM-47** änderten durch diese Behandlung ihre Farbe von türkis in dunkelblau.

Nach allen Beladungsvorgängen wurden die MOFs jeweils bis zu den Freisetzungsexperimenten in einer Glasampulle unter Argon aufbewahrt.

4.6.2.2 Charakterisierung der beladenen MOFs

Die Charakterisierung der NO-beladenen MOFs **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** erfolgte zunächst mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. In Abbildung 125 bis Abbildung 130 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-47** nach der Beladung mit NO bei einem Druck von 1 bar, 4 bar und 10 bar jeweils im Vergleich zu den Diffraktogrammen der MOFs im *as synthesised*-Zustand und nach Behandlung mit Ethanol oder Chlorform dargestellt. Für die MOFs **UHM-44** bis **UHM-46** sind analoge Ergebnisse im Anhang S. 348 ff. zu finden. Nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar wurden für alle gewinkelten Tetracarbonsäure-MOFs amorphe Phasen erhalten. Dieses Ergebnis ist nicht sehr überraschend, da sich für diese Verbindungen bei den Aktivierungsstudien bereits gezeigt hatte, dass eine Aktivierung im Vakuum zum Kristallinitätsverlust führt (siehe Abbildung 74). Im Hinblick auf die für diese Materialien dennoch vorhandene Porosität wurden trotzdem die für die **HKUST-1**-basierenden MOFs analogen Beladungsmethoden verwendet. Für **UHM-2** und **UHM-41** ist bei der NO-Beladung bei 1 bar die teilweise Reduktion zu Kupfer(I)-oxid zu beobachten, zu erkennen an den Reflexen bei $2\theta = 36$ und 42° . Da diese Reflexe in sehr geringer Intensität vorliegen, ist allerdings nicht davon auszugehen, dass eine vollständige Umwandlung zu Cu_2O stattgefunden hat.

Durch die Behandlung der MOFs mit CHCl_3 für 24 Stunden ist im Unterschied zu den Beladungen bei 1 bar und bei 4 bar in jedem Fall die Struktur der MOFs erhalten geblieben. Auch nach der Beladung mit NO bei 10 bar ist für alle Verbindungen die ursprüngliche Phase zu erkennen. Allerdings ist in einigen Fällen ein deutlicher Kristallinitätsverlust zu beobachten.

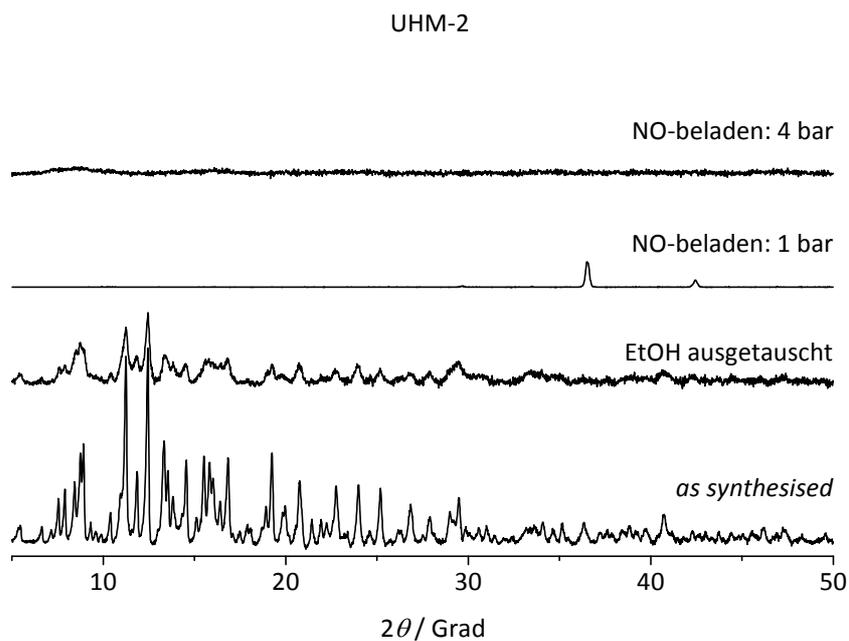


Abbildung 125: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-2** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanolaustausch.

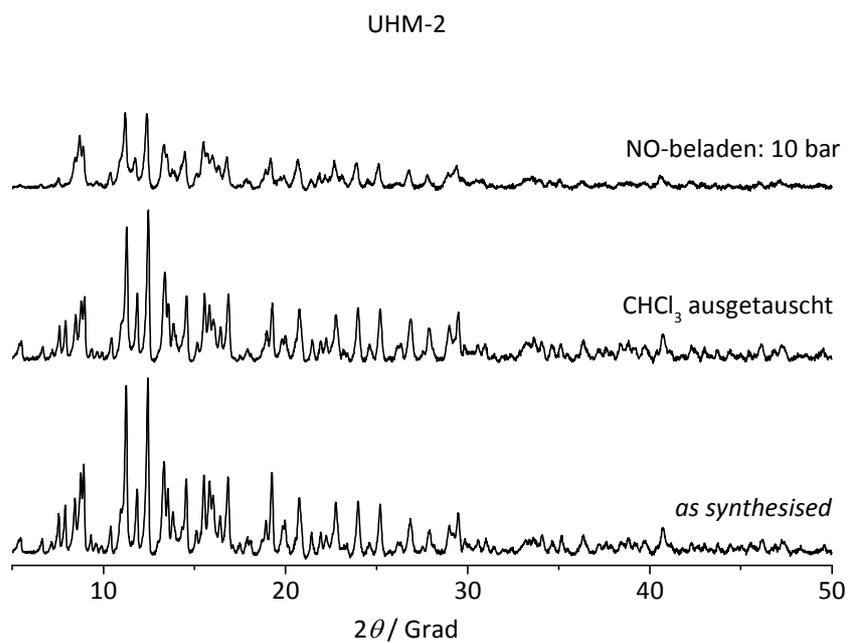


Abbildung 126: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-2** nach der Beladung bei 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogramm von **UHM-2** *a.s.* und nach CHCl₃-Austausch.

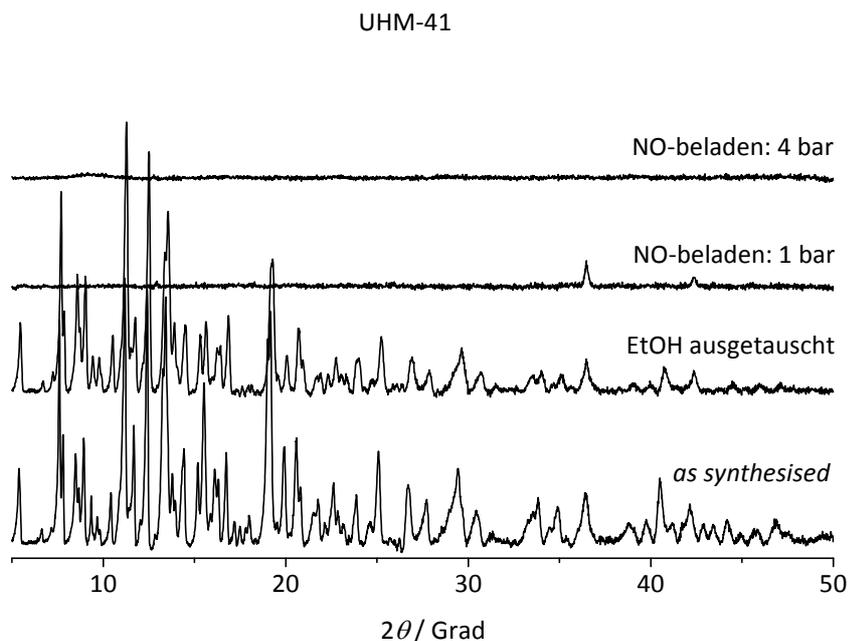


Abbildung 127: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-41** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanol austausch.

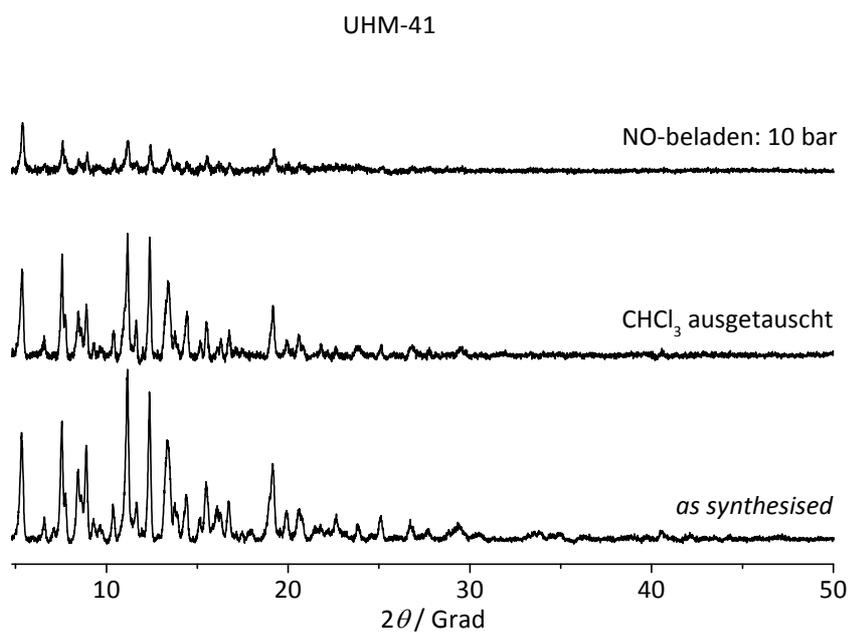


Abbildung 128: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-41** nach der Beladung bei 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogramm von **UHM-41** *a.s.* und nach CHCl₃-Austausch.

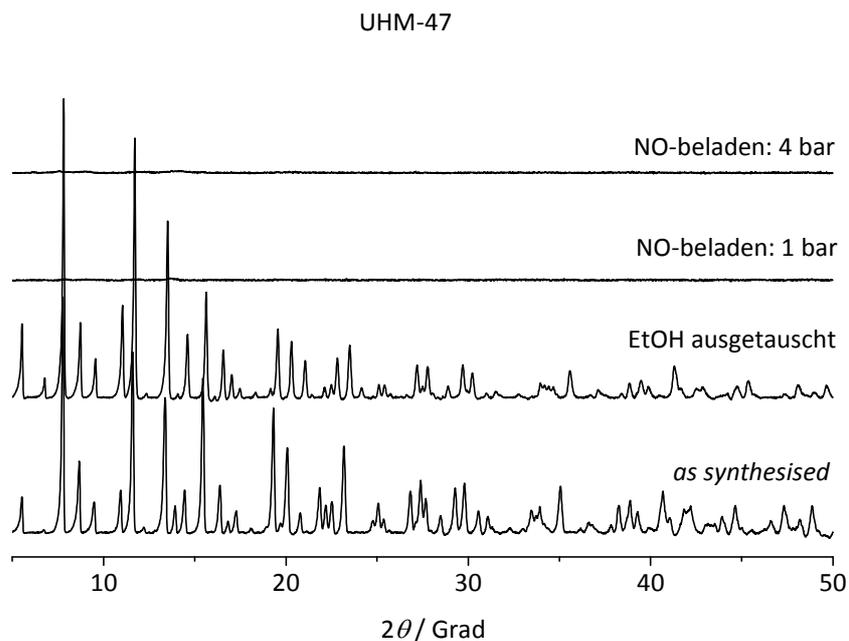


Abbildung 129: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-47** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanolaustausch.

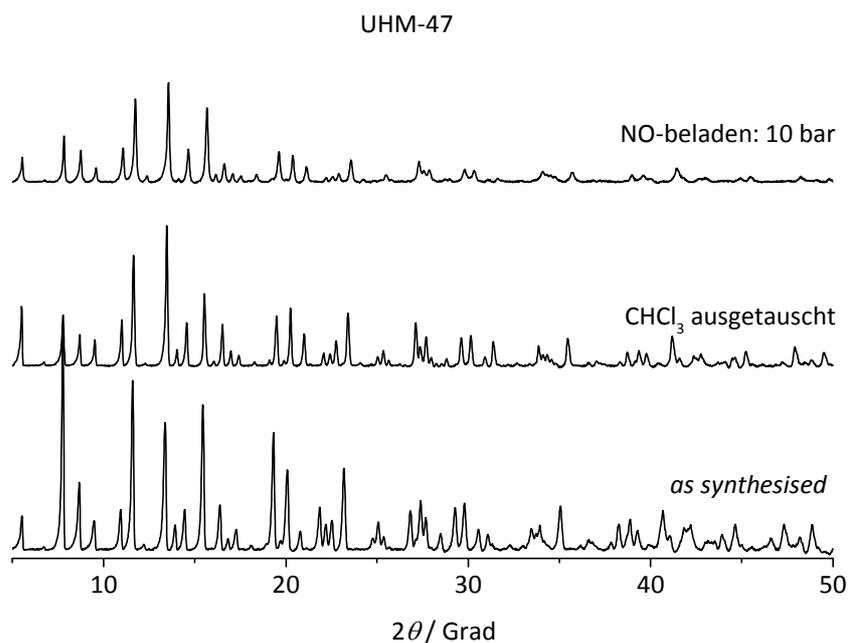


Abbildung 130: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-47** nach der Beladung bei 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogrammen von **UHM-47** *a.s.* und nach CHCl_3 -Austausch.

Obwohl die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie darauf schließen lassen, dass die MOFs **UHM-2** und **UHM-41** bis **UHM-47** durch die Aktivierung und Beladung mit NO bei 1 bar und bei 4 bar ihre Fernordnung verlieren, sind in den Ergebnissen der IR-Spektroskopie, die eine lokalere Sensitivität aufweist, keine Änderungen zu beobachten, die auf einen kompletten Zusammenbruch der MOFs hinweisen. Die Spektren weisen grundsätzlich nach allen drei Beladungsmethoden eine große Ähnlichkeit zueinander auf.

In Abbildung 131 bis Abbildung 133 sind zunächst die IR-Spektren von **UHM-2** als Vergleichssystem nach der Beladung mit NO bei 1 bar, 4 bar und 10 bar jeweils im Vergleich zu den Spektren des MOFs im unbeladenen Zustand gezeigt. Die Spektren unterscheiden sich jeweils im beladenen Zustand nur geringfügig von denen der unbeladenen MOFs. In allen Fällen ist eine Bande bei ca. 1700 cm^{-1} zu beobachten, die auch bei **UHM-2** auf eine Koordination von NO an die Kupfer-*paddle-wheels* schließen lässt. Mit steigendem Beladungsdruck verschiebt sich diese Bande leicht zu kleineren Wellenzahlen (1701 , 1698 bzw. 1691 cm^{-1}). Das deutet darauf hin, dass die N-O-Bindung mit zunehmendem Beladungsdruck etwas schwächer wird, was wiederum auf eine stärkere Koordination des Stickstoffatoms an das Kupfer(II)zentrum hinweist. Durch die Beladung mit 4 bar verschiebt sich außerdem die Bande von 1274 zu 1281 cm^{-1} . Ähnliche Veränderungen wurden bereits bei den MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** beobachtet und konnten dort nicht zugeordnet werden. Möglicherweise stehen sie auch dort in Zusammenhang mit der Koordination von NO an die Kupferzentren.

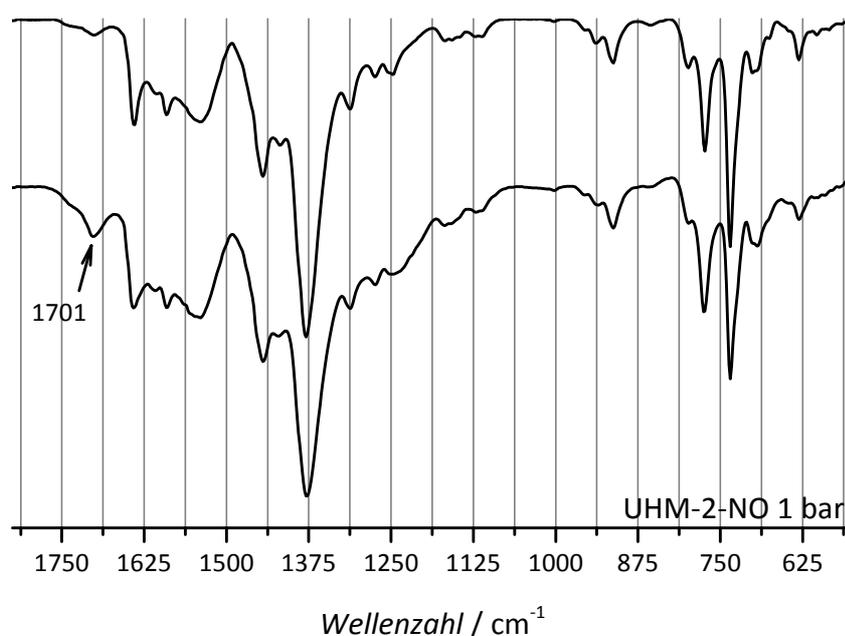


Abbildung 131: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-2** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

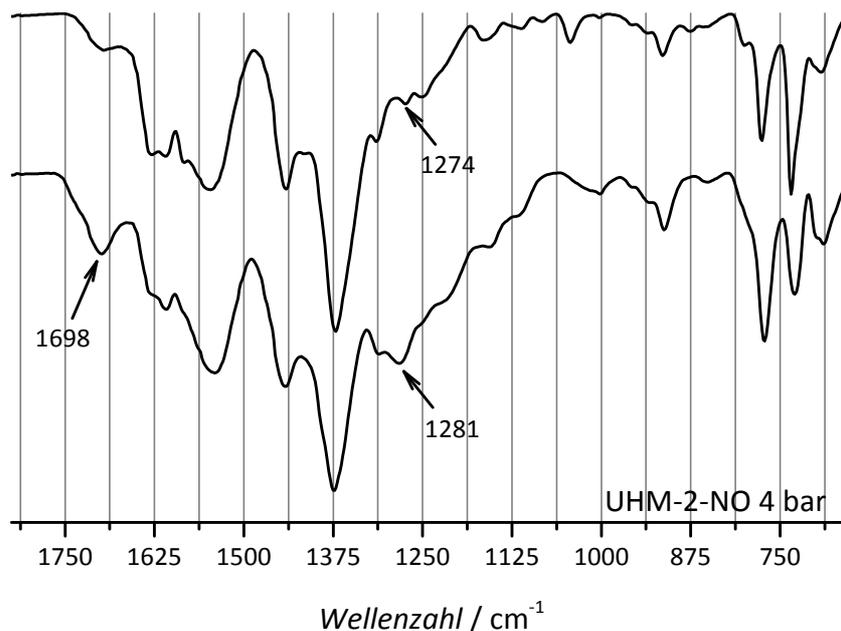


Abbildung 132: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-2** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

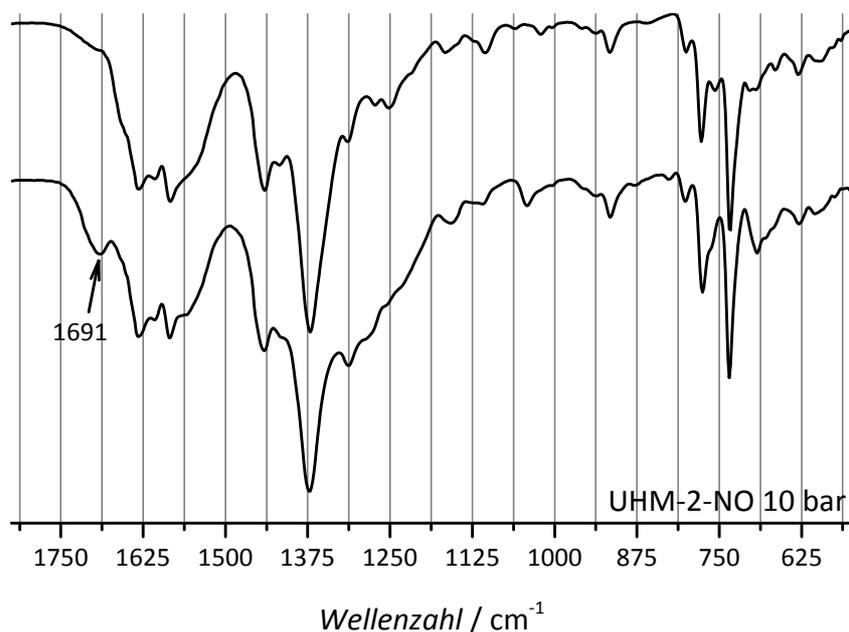


Abbildung 133: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-2** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

Anders als bei **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** unterscheiden sich die IR-Spektren für **UHM-41** nach der Beladung mit NO durch die drei unterschiedlichen Beladungsbedingungen voneinander. Dafür sind sich die IR-Spektren von **UHM-41** als MOF mit primärer Aminfunktion und von den MOFs **UHM-44** bis **UHM-47** mit sekundären Aminfunktionen nach

jeweils gleicher Beladungsart sehr ähnlich, obwohl die MOFs unterschiedliche Strukturen besitzen. An dieser Stelle erfolgt dementsprechend eine parallele Betrachtung von **UHM-41** und **UHM-44**, die Ergebnisse für alle MOFs können der Tabelle 25 und Tabelle 46 im Anhang entnommen werden.

Nach allen drei Beladungsmethoden (1 bar, 4 bar und 10 bar) ist auch bei den MOFs **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** jeweils eine Intensitätserhöhung der Bande bei 1700 cm^{-1} zu beobachten, sodass auch hier von der Koordination der NO-Moleküle an freie Kupferzentren auszugehen ist. Eiwie für **UHM-2** beobachtete Verschiebung dieser Bande zu kleineren Wellenzahlen bei höherem Beladungsdruck konnte im fall der aminfunktionalisierten MOFs nur für **UHM-46** und **UHM-47** beobachtet werden. Die Spektren nach der Beladung mit 1 bar (siehe Abbildung 134 und Abbildung 135) zeigen darüber hinaus nur wenige Unterschiede zu den Spektren der unbeladenen MOFs **UHM-41** bzw. **UHM-44**: es entsteht eine neue Bande bei 1280 bzw. 1284 cm^{-1} und eine schwach ausgeprägte Bande bei 679 bzw. 684 cm^{-1} . Es kann sich hier um $\text{-N=N}\rightarrow\text{O}$ -Valenz- und $\text{-N=N}\rightarrow\text{O}$ -Deformationsschwingungen handeln, die beide auf die Bildung von NONOat-Funktionen hinweisen. Da aber auch bei der Beladung von **UHM-2** mit NO bei 4 bar eine zusätzliche Bande bei 1281 cm^{-1} entsteht, handelt es sich an dieser Stelle um kein eindeutiges Indiz.

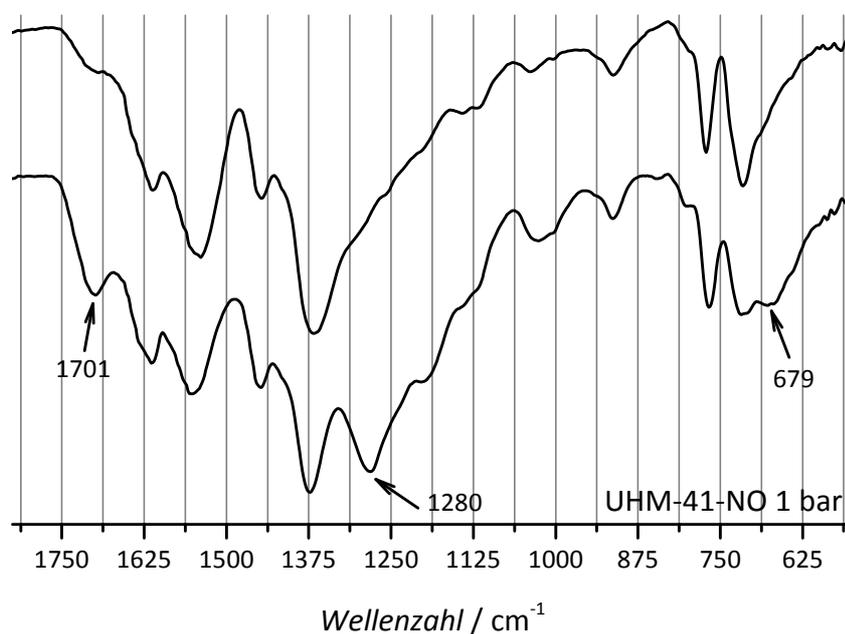


Abbildung 134: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-41** nach thermischer Aktivierung bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

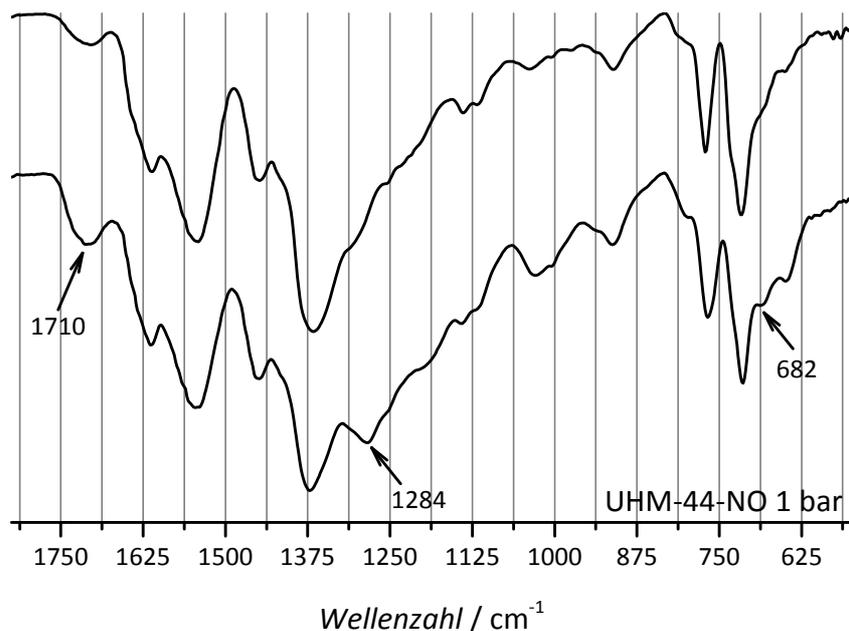


Abbildung 135: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-44** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

Die Spektren nach der Beladung von **UHM-41** und **UHM-44** mit NO bei 4 bar sind in Abbildung 136 und Abbildung 137 dargestellt. Es ist die Ausbildung zusätzlicher Schultern bei 1200 cm^{-1} für **UHM-41** und bei 1251 und 1198 cm^{-1} für **UHM-44** zu erkennen, welche wieder für eine $-\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O}$ -Valenzschwingung stehen können. Außerdem ist das Verschwinden der Banden bei 1082 bzw. 1084 cm^{-1} und 874 bzw. 873 cm^{-1} zu beobachten. Die Bande bei 1039 cm^{-1} wird bei **UHM-41** des Weiteren in ihrer Intensität deutlich schwächer. Diese Veränderungen können nicht eindeutig zugeordnet werden, spiegeln aber wie bei **UHM-30** vermutlich die Veränderung der chemischen Umgebung von einzelnen Bindungen in den MOFs wider. Sowohl bei der Beladung mit einem Druck von 1 bar als auch mit einem Druck von 4 bar sind die Hinweise auf die Ausbildung von NONOat-Gruppen sehr dürftig.

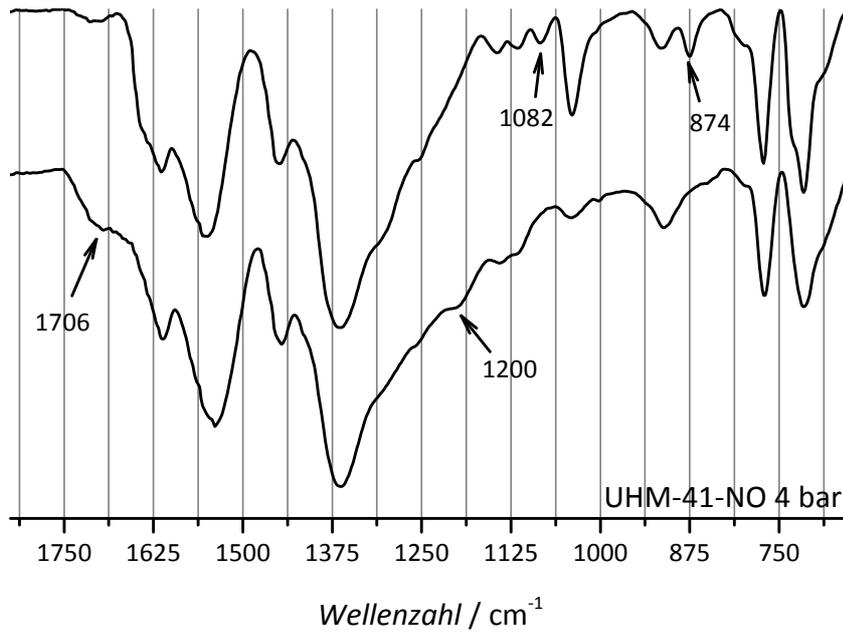


Abbildung 136: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-41** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

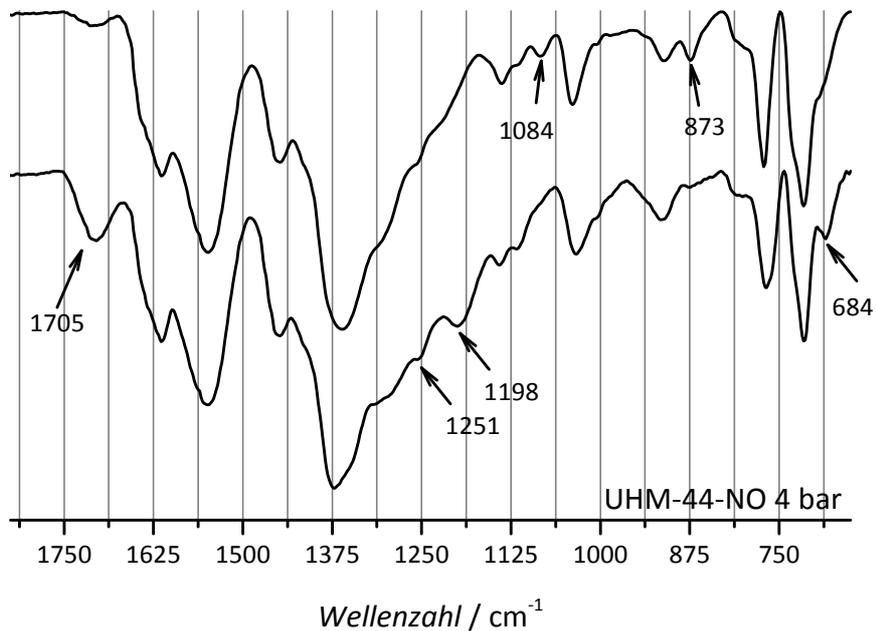


Abbildung 137: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-44** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

Etwas eindeutiger sind die Veränderungen, die nach der Beladung der MOFs mit NO in CHCl_3 und bei einem Druck von 10 bar zu beobachten sind. Die dazugehörigen Spektren sind für **UHM-41** und **UHM-44** in Abbildung 138 und Abbildung 139 dargestellt. Die Neubildung von Banden bei 1635 bzw. 1632 cm^{-1} und 1589 bzw. 1587 cm^{-1} lassen auf $-\text{N}=\text{O}$ - und $-\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingungen schließen. Es ist außerdem zu beobachten, dass bei **UHM-41** die Bande bei 1256 cm^{-1} zu leicht kleinerer Wellenzahl verschoben wird und etwas deutlicher ausgeprägt ist. Bei **UHM-44** verschwindet nach der Behandlung mit NO die Bande bei 1264 cm^{-1} und es werden in diesem Bereich die beiden neuen Banden bei 1251 und 1208 cm^{-1} gebildet. In diesem Bereich liegen Banden, die für eine $-\text{N}-\text{O}$ -Valenzschwingung stehen können und damit ein weiteres Indiz für eine erfolgreiche NONOat-Ausbildung bilden. Des Weiteren verstärken sich die Banden bei 1138 bzw. 1107 cm^{-1} in ihrer Intensität, diese Banden könnten für eine $-\text{N}-\text{N}$ -Valenzschwingung stehen. Zusätzliche Banden bei 664 und 683 cm^{-1} für **UHM-44** können eine $-\text{N}-\text{O}$ -Deformationsschwingung repräsentieren, während weitere Banden bei 641 bzw. 649 cm^{-1} in beiden MOFs für eine $-\text{N}=\text{N} \rightarrow \text{O}$ -Deformationsschwingung sprechen könnten.

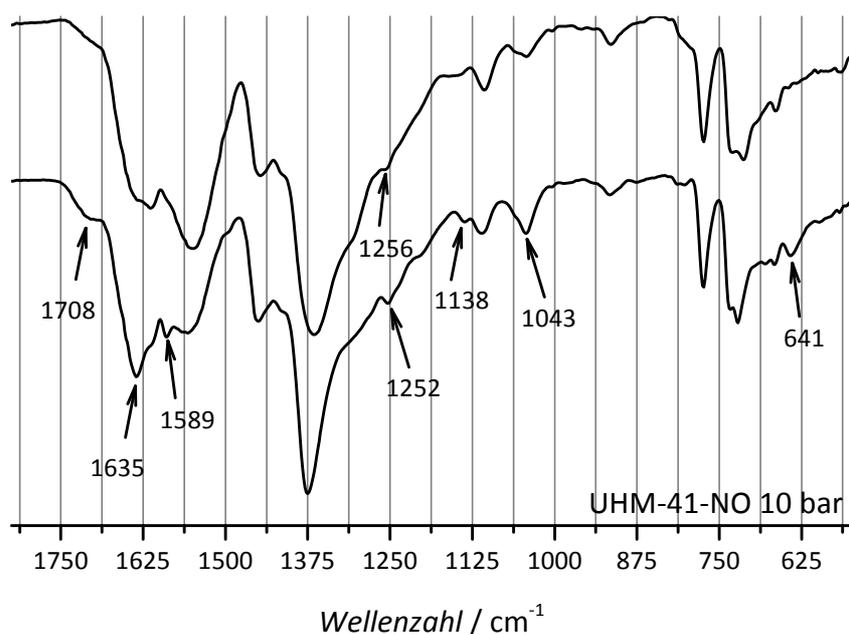


Abbildung 138: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-41** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

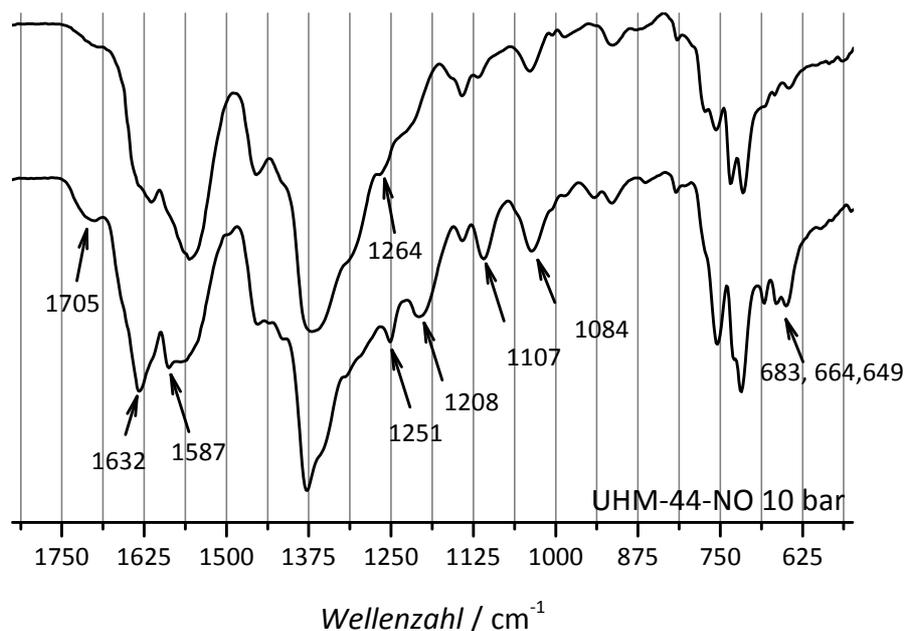


Abbildung 139: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-44** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

Zusammenfassend lässt sich zu der NO-Beladung von **UHM-2** sowie **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** sagen, dass analog zu den MOFs, die auf **HKUST-1** basieren, bei allen Beladungsmethoden eine Koordination von NO an die Kupfer-*paddle-wheel*-Einheiten angenommen werden kann. Die Ausbildung von NONOat-Funktionen ist durch die Beladung bei 1 bar und 4 bar nicht eindeutig nachzuvollziehen, auch wenn einige Änderungen in den IR-Spektren auf typische Bindungen einer NONOat-Gruppe hinweisen. Es ist durchaus denkbar, dass bei diesen Beladungsbedingungen zwar teilweise Amine mit NO zu NONOaten reagieren, dass dies aber nur in geringem Umfang passiert, sodass die Änderungen im IR-Spektrum nicht sehr deutlich ausgeprägt sind. Anders sieht es nach der Beladung mit NO bei 10 bar aus. Dort weisen vielzählige Veränderungen auf typische Bindungen einer NONOat-Funktion hin, sodass hier von einer erfolgreichen Reaktion der Amine mit NO ausgegangen werden kann.

Tabelle 25: Zusammenfassung der Änderungen, die sich im IR-Spektrum von **UHM-41** und **UHM-44** nach der Beladung mit NO bei einem Druck von 1 bar, 4 bar bzw. 10 bar ergeben. Es ist jeweils die Änderung in Bezug auf das IR-Spektrum des unbeladenen MOFs dargestellt. Falls möglich wurde eine Zuordnung der Schwingungsart, die in diesem Wellenzahlbereich vorliegt, vorgenommen, wobei sich hier jeweils auf die entsprechenden Banden im beladenen Zustand bezogen wird.

Schwingungsart	UHM-41 1 bar	UHM-41 4 bar	UHM-41 10 bar
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1701 stärker	1706 stärker	1708 stärker
$\nu(\text{N}=\text{O})$	-	-	1635 neu
$\nu(\text{N}=\text{N})$	-	-	1589 neu
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1280 neu	-	-
$\nu(\text{N}-\text{O})$	-	1200 neu	1256 -> 1252
$\nu(\text{N}-\text{N})$	-	-	1138 stärker
	-	1082 weg	-
$\nu(\text{N}-\text{N})$	-	-	1043 stärker
	-	874 weg	-
$\delta(\text{N}-\text{O})$	679 neu	-	-
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	-	-	641 neu
Schwingungsart	UHM-44 1 bar	UHM-44 4 bar	UHM-44 10 bar
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1710 stärker	1705 stärker	1705 stärker
$\nu(\text{N}=\text{O})$	-	-	1632 neu
$\nu(\text{N}=\text{N})$	-	-	1587 neu
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1284 neu	-	-
$\nu(\text{N}-\text{O})$	-	1251, 1198 neu	1264 -> 1251
$\nu(\text{N}-\text{O})$	-	-	1208 neu
$\nu(\text{N}-\text{N})$	-	-	1107 stärker
	-	1084 weg	-
$\nu(\text{N}-\text{N})$	-	-	1033 stärker
	-	873 weg	-
$\delta(\text{N}-\text{O})$	682 neu	684 neu	683, 664 neu
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	-	-	649 neu

4.6.2.3 Studien zum NO-Freisetzungverhalten

Das NO-Freisetzungverhalten der Tetracarbonsäure-basierten MOFs **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** wurde analog wie für die **HKUST-1**-basierten MOFs zum einen in einem Gasstrom mit 11 % RH und zum anderen mittels thermischer Analyse untersucht. Für die MOF, die bei 10 bar mit NO beladen wurden, waren bedingt durch technische Probleme keine Freisetzungsmessungen bei 11 % RH möglich.

NO-Freisetzung nach Beladung mit NO bei 1 bar

Die Ergebnisse der NO-Freisetzungsexperimente von **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** nach einer Beladung bei 1 bar sind kumulativ gegen die Zeit in Abbildung 140 und als Konzentration zu einer gegebenen Zeit für die ersten 100 s der Messung in Abbildung 141 jeweils im Vergleich zu den Ergebnissen des unfunktionalisierten **UHM-2** dargestellt. Für alle MOFs wurden jeweils vier Freisetzungsmessungen durchgeführt. Da es allerdings teilweise zu sehr starken Abweichungen der Messwerte untereinander kam, werden an dieser Stelle jeweils die beiden Werte mit der besten Übereinstimmung diskutiert. In den Abbildungen ist von diesen beiden Werten jeweils der höhere dargestellt. Eine Übersicht der Werte ist der Tabelle 26 zu entnehmen. Im Anhang sind die weiteren Freisetzungsprofile dargestellt (S. 371).

Anders als bei den btc-Linker-basierten MOFs besitzen die hier besprochenen MOFs zwei unterschiedliche Strukturen. Daraus können sich Unterschiede für das NO-Speicher- und -Freisetzungsverhalten ergeben. Da in allen MOFs trotz unterschiedlicher Struktur jedoch das gleiche Verhältnis von Kupfer zu Linker vorliegt, ergibt sich für die MOFs eine vergleichbare theoretische NO-Speicherkapazität von ungefähr 6 mmol g^{-1} . Darüber hinaus ergeben sich aus den Einkristallstrukturen der MOFs außerdem ein vergleichbares theoretisches Porenvolumen von $0.68 - 0.79 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ sowie vergleichbare Porendurchmesser von $5 - 15 \text{ \AA}$ für **UHM-41** und $5 - 13 \text{ \AA}$ für **UHM-44** bis **UHM-47** (siehe Tabelle 17, S. 136) Die theoretische Speicherkapazität liegt außerdem auch im gleichen Bereich wie für die **HKUST-1**-basierten MOFs. Im Unterschied zu diesen macht bei **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** jedoch die Menge NO, die über die NONOat-Funktionen gespeichert werden kann, ein Drittel der theoretischen Gesamtmenge aus. Bei **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** ist es ein Viertel.

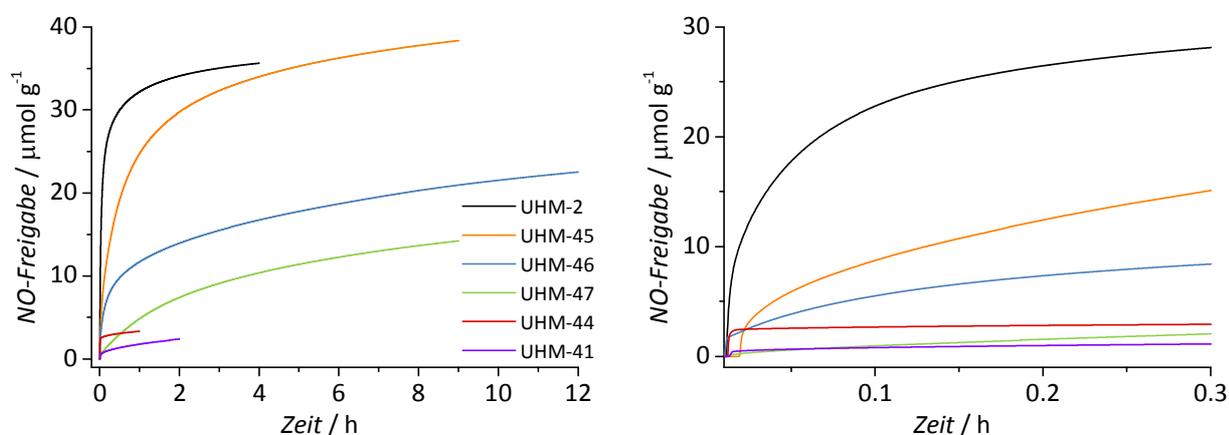


Abbildung 140: Kumulative Auftragung der NO-Freigabe in μmol pro Gramm MOF gegen die Zeit für die MOFs **UHM-41**, **-44**, **-45**, **-46**, und **-47** im Vergleich zu **UHM-2**, jeweils nach einer Beladung mit NO bei 1 bar. Links: Auftragung über die gesamte Freisetzungszeit, rechts: Auftragung der ersten 20 min.

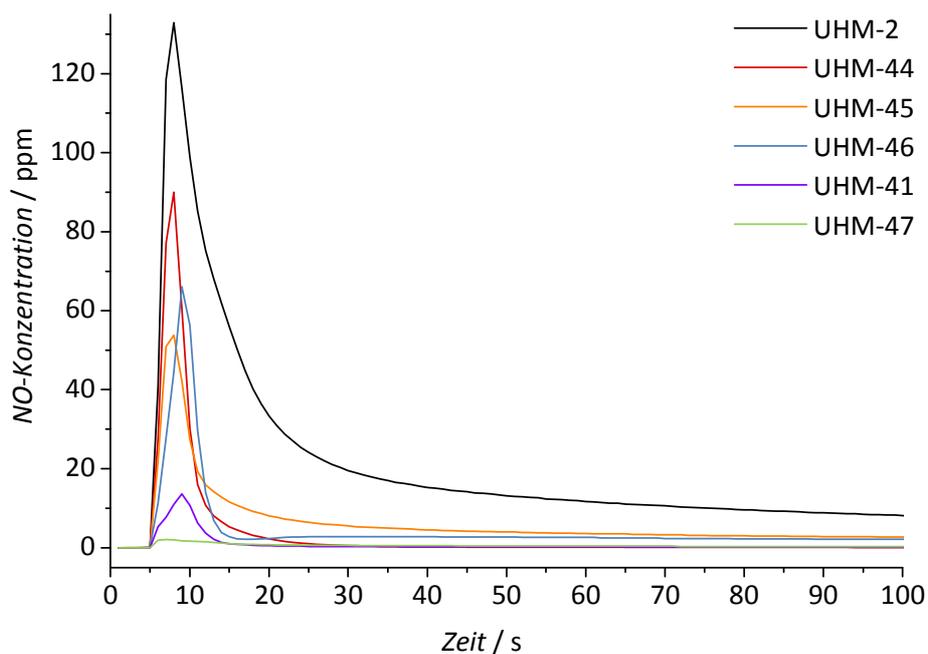


Abbildung 141: NO-Konzentration im Gasstrom in ppm aufgetragen gegen die Zeit. Es sind die ersten 100 Sekunden der NO-Freisetzungsmessung aufgetragen, jeweils nach einer Beladung mit NO bei 1 bar.

Tabelle 26: Werte der NO-Freisetzung in μmol pro Gramm MOF, Freisetzungsdauer und Halbwertszeit der NO-Freisetzung für **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** nach der Beladung mit NO bei 1 bar. Außerdem angegeben sind die N_2 -BET-Oberflächen der für die Freisetzungsexperimente verwendeten MOFs.

MOF	NO-Freisetzung [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Freisetzungsdauer [h]	Halbwertszeit [min]
UHM-2	35.6	4	3.02
755 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	31.0	4	3.48
UHM-41	1.20	1	5.67
578 - 1385 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	2.38	2	20.4
UHM-44	3.11	2	0.87
219 - 425 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	3.31	1	0.78
UHM-45	38.4	9	30.5
221 - 887 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	30.8	9	34.1
UHM-46	22.5	12	51.5
820 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	21.3	11	39.1
UHM-47	11.8	8	111
1028 - 1541 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	14.2	9	126

UHM-2 setzt über einen Zeitraum von vier Stunden bis zu $35.6 \mu\text{mol}$ NO pro Gramm MOF frei. Das ist eine 13.5-fach größere Menge als das ebenfalls unfunktionalierte **HKUST-1** unter diesen Bedingungen freisetzt. Die aminfunktionalisierten Tetracarbonsäure-MOFs besitzen eine NO-Freisetzungsdauer von einer Stunde (**UHM-41** und **UHM-44**) bis zu

12 Stunden (**UHM-46**). Die Menge an freigesetztem NO variiert dabei sehr stark zwischen 1.2 für **UHM-41** und 38.4 μmol pro Gramm MOF für **UHM-45**. Abbildung 142 fasst die NO-Freisetzungseigenschaften noch einmal graphisch zusammen.

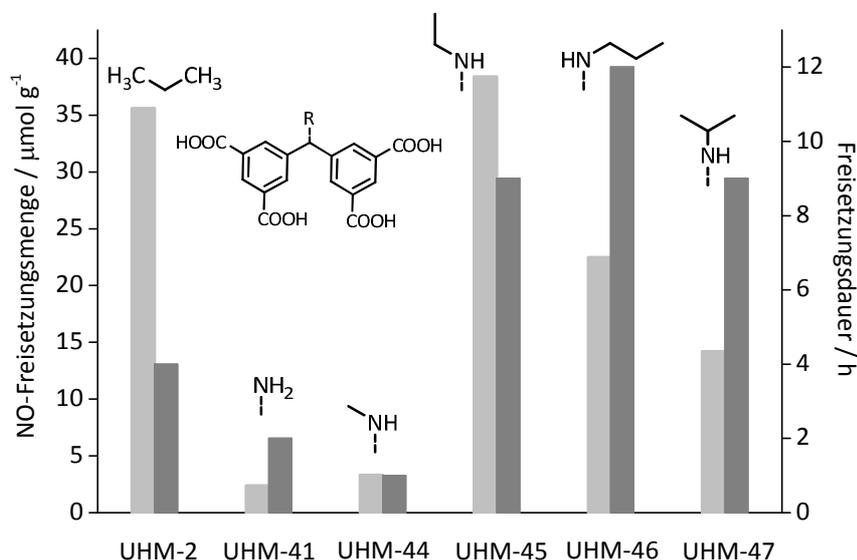
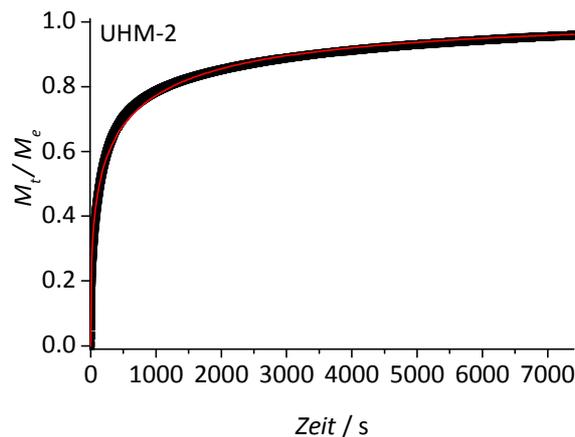


Abbildung 142: Vergleich der NO-Freisetzungseigenschaften von **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** nach einer Beladung bei 1 bar. Die NO-Freisetzungsmenge ist in $\mu\text{mol g}^{-1}$ durch hellgraue Säulen dargestellt mit entsprechender Achse auf der linken Seite, die Freisetzungsdauer wird in h durch die dunkelgrauen Säulen und die zugehörige Achse auf der rechten Seite visualisiert.

Wie bei den btc-basierten MOFs zeigt auch hier das MOF mit dem Ethylrest am Amin die größte NO-Freigabemenge. Es ist naheliegend, dass auch hier die beste Balance zwischen sterischen Effekten und dem von den Alkylketten ausgehenden +I-Effekt gegeben ist. Außerdem fällt auf, dass **UHM-41** und **UHM-44** nur sehr geringe Mengen NO freisetzen. Dabei ist schwer einzuschätzen, welche Gründe dafür verantwortlich sind. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass bei dieser Gruppe von MOFs nicht ermittelt werden kann, welche Auswirkungen die thermische Aktivierung der Materialien auf deren Struktur hat. In diesem Zusammenhang ist auffällig, dass **UHM-44** auch das MOF ist, welches die kleinsten N_2 -BET-Oberflächen besitzt. Anders als bei den btc-basierten MOFs nach einer Beladung mit NO bei 1 bar zeigen die aminfunktionalisierten MOFs hier kein verbessertes NO-Freisetzungsverhalten. Möglicherweise sind diese zusammenhanglosen Beobachtungen auf eine nicht steuerbare und uneinheitliche Veränderung der Struktur durch die thermische Aktivierung zurückzuführen. Die Ergebnisse könnten aber auch im Zusammenhang damit stehen, dass möglicherweise gar keine bzw. nur eine geringe Menge an NONOat-Gruppen in den MOFs gebildet wurden (siehe Ergebnisse der IR-Spektroskopie). Wie sich in Abbildung 141 erkennen lässt, weisen die Amin-MOFs eindeutige Unterschiede zu **UHM-2** in der Freisetzungskinetik auf. Interessant ist in diesem Zusammenhang außerdem, dass sich die hier beschriebenen Tetracarbonsäure-MOFs in ihren NO-Freisetzungsprofilen

deutlich von den btc-basierten MOFs unterscheiden, was sich vor allem darin zeigt, dass sie allesamt kein eindeutig ausgeprägtes doppeltes Maximum sondern lediglich eine leichte Schulter aufweisen.

In Abbildung 143 und Abbildung 144 sind die Ergebnisse der kinetischen Studien für **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** gezeigt. Analoge Abbildungen für **UHM-45** bis **UHM-47** sind im Anhang auf S. 375 ff. dargestellt. Wie für alle bisher besprochenen MOFs wurde auch hier ein Fit mit dem Weibull-Modell auf die Freisetzungskurven angewandt. Obwohl der Weibull-Fit hier in deutlich besserer Übereinstimmung möglich war als für die **HKUST-1**-basierten MOFs (R^2 : 0.92711 bis 0.99964), erfolgte in einem nächsten Schritt, ebenfalls analog zu den Betrachtungen bei den btc-basierten MOFs, die Unterteilung der Freisetzungskurven (0 - 50 % und 50 - 100 % der Gesamtfreigabemenge) und ein erneuter Fit. Es werden an dieser Stelle die repräsentativen Werte der Messungen diskutiert, die auch in Abbildung 140 und Abbildung 141 dargestellt sind.



R^2	0.99266		
		Wert	Standardfehler
UHM-2	M_0	1.00976	2.8548E-4
	T	1	0.14952
	β	0.37131	6.1519E-4
	k	0.00273	5.37546E-6

Abbildung 143: Normiertes NO-Freisetzungsprofil für **UHM-2** nach Beladen mit NO bei 1 bar mit angewendetem Weibull-Fit.

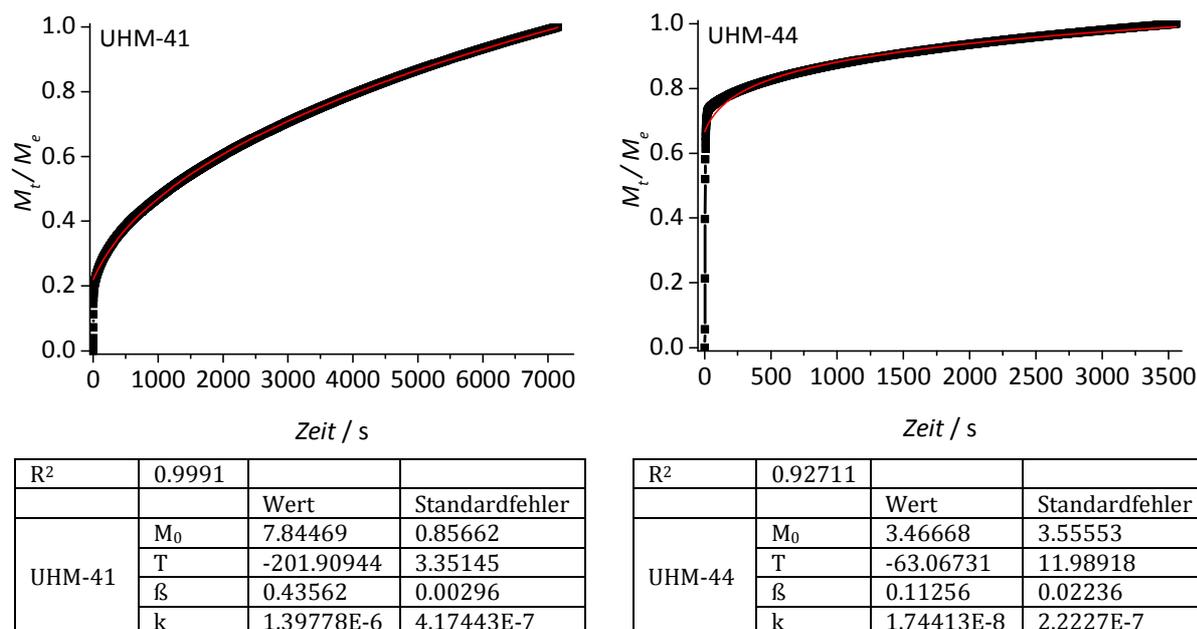


Abbildung 144: Normierte NO-Freisetzungprofile für **UHM-41** (links) und **UHM-44** (rechts) nach Beladen mit NO bei 1 bar mit angewendetem Weibull-Fit.

Bereits aus den NO-Freisetzungprofilen in Abbildung 140 geht hervor, dass **UHM-2** deutlich schneller NO abgibt als die Amin-MOFs. Diese Beobachtung wird durch die Berechnung der Weibull-Fits bestätigt. Mit einem Wert von $2.73 \cdot 10^{-3}$ ist die Geschwindigkeitskonstante von **UHM-2** um bis zu fünf Größenordnungen größer als die der aminfunktionalisierten MOFs, deren Geschwindigkeitskonstanten Werte zwischen $1.74 \cdot 10^{-8}$ und $2.53 \cdot 10^{-4}$ annehmen. Daraus resultiert für die Freisetzungsgeschwindigkeit folgende Reihenfolge: **UHM-44** < **UHM-41** < **UHM-46** < **UHM-47** < **UHM-45** < **UHM-2**. Diese steht in keinem erklärbaren Zusammenhang mit den unterschiedlichen Strukturen der MOFs oder der Stärke der +I-Effekte an den Aminen. Allerdings nehmen die Halbwertszeiten der Amin-MOFs (mit Ausnahme von **UHM-44**) mit steigendem +I-Effekt zu und variieren dabei zwischen 0.87 und 126 min (siehe Tabelle 26). Festzuhalten ist auch, dass **UHM-2** eindeutig die schnellste Freisetzungsgeschwindigkeit aufweist und die NONOat-vermittelte NO-Abgabe folglich eine langsamere Freigabe darzustellen scheint.

Interessant ist außerdem, dass die Geschwindigkeitskonstanten von **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** bis zu vier Größenordnungen kleiner sind als für die aminhaltigen **HKUST-1**-basierten MOFs. In diesem Unterschied zeigt sich die unterschiedliche Art der Amine in den beiden MOF-Systemen. Während in den $H_3RNHbtc$ -MOFs aromatische Amine vorliegen, sind es in den Tetracarbonsäure-MOFs aliphatische. Die Elektronendichte ist in den aliphatischen Aminen deutlich höher als in den aromatischen, die durch den Benzolring einen -I-Effekt erfahren. Folglich besitzen **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** eine erhöhte Reaktivität bezüglich des elektrophilen NOs und sollten im Umkehrschluss eine höhere Stabilität der NONOate ausweisen, da die positive Ladung am zweiten Stickstoffatom durch eine grö-

ßere Elektronendichte am ersten Stickstoffatom (siehe Molekülstruktur in Abbildung 26) und damit die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen stärker stabilisiert wird. Die β -Werte liegen für die Tetracarbonsäure-MOFs zwischen 0.11 und 0.75. Damit weisen alle MOFs eine parabolische Freisetzungskurve auf und sind in diesem Aspekt vergleichbar mit den **HKUST-1**-basierten MOFs.

In Abbildung 145 sind exemplarisch die Ergebnisse des Weibull-Fits für die beiden getrennten Zeitabschnitte der Freisetzung von NO aus **UHM-41** dargestellt. Die Ergebnisse für die anderen MOFs sind zusammen mit allen Ergebnissen der Weibull-Fits in Tabelle 27 dargestellt. Da für **UHM-44** bereits nach 4 s 50 % der Gesamtgfreigabemenge abgegeben sind, war es hier nicht sinnvoll, eine Unterteilung des Messbereichs vorzunehmen. Die β -Werte liegen für beide Bereiche zwischen 0.16 und 0.85, was vergleichbar zu den Ergebnissen der Fits über die gesamte Freisetzungszeit ist. Es sind dabei keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Werten für den ersten Abschnitt im Vergleich zu denen des zweiten Abschnitts zu erkennen.

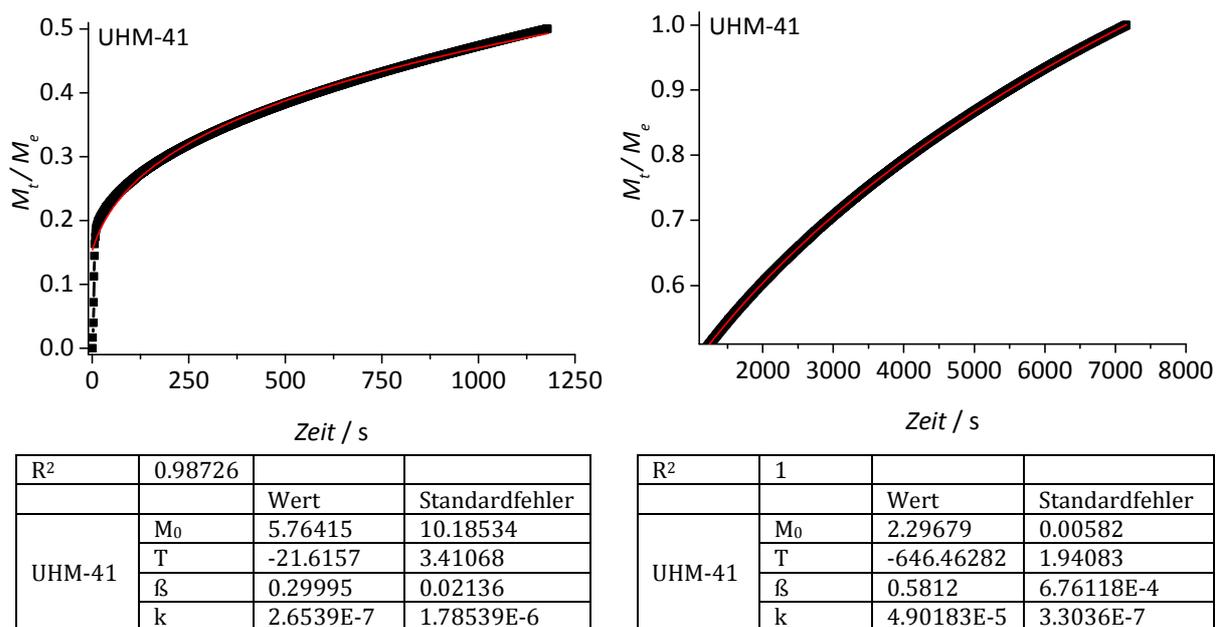


Abbildung 145: Normierte NO-Freisetzungskurven für **UHM-41** nach Beladen mit NO bei 1 bar mit angewendetem Weibull-Fit. Links: Zeitintervall für die Freisetzung der ersten 50 %, rechts: Zeitintervall für die Freisetzung von 50 - 100 %.

Die Werte für k liegen im ersten Zeitabschnitt (bis 50 % Freigabe) für die Amin-MOFs zwischen $2.65 \cdot 10^{-7}$ und $7.84 \cdot 10^{-4}$ und nehmen in folgender Reihenfolge zu: **UHM-41** < **UHM-45** < **UHM-47** < **UHM-46**. Für den zweiten Abschnitt ergibt sich die Reihenfolge **UHM-46** < **UHM-47** < **UHM-41** < **UHM-45** mit Werten zwischen $9.09 \cdot 10^{-7}$ und $1.98 \cdot 10^{-4}$. Wie bereits bei den Ergebnissen der Fits über die gesamte Freisetzungskurve variieren die k -Werte zwischen den verschiedenen Amin-MOFs über zwei bis drei Größenordnungen. Doch zeigt

sich auch in den unterteilten Bereichen dabei kein Muster. Eindeutig ist hier aber auch, dass **UHM-2** jeweils deutlich größere Geschwindigkeitskonstanten von $1.96 \cdot 10^{-2}$ bzw. $2.96 \cdot 10^{-3}$ besitzt.

Es kann festgehalten werden: die NONOat-vermittelte NO-Freisetzung scheint ein langsamerer Prozess als die Cu-NO-vermittelte Freigabe zu sein und die aliphatischen Amine bewirken deutlich langsamere Freisetzungsraten als die aromatischen. Um eindeutige Aussagen über den Einfluss der Aminfunktionen auf das NO-Freisetzungsverhalten der Tetracarbonsäure-MOFs treffen zu können, sollte auch hier eine Beladungsmethode gefunden werden, bei der zum einen eine möglichst vollständige Beladung erfolgt, zum anderen aber auch ein Strukturverlust der MOFs auszuschließen ist.

Tabelle 27: Zusammenfassung der R^2 -Werte, Geschwindigkeitskonstanten (k) und Formfaktoren (β), die sich aus den Fits mit dem Weibull-Modell für die NO-Freisetzungsprofile für **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** nach Beladen mit NO bei 1 bar ergeben sowie dem Zeitintervall des jeweiligen Fits. Es sind jeweils die Werte der repräsentativen Messungen für den gesamten Freisetzungsverlauf (ges.), das Zeitintervall, in dem die Freisetzung der ersten 50 % (0 - 0.5) erfolgt, sowie das für Freigabe der zweiten 50 % (0.5 - 1) dargestellt.

MOF	UHM-2 ges.	UHM-2 0-0.5	UHM-2 0.5-1
R^2	0.99266	0.99243	0.99984
β	0.37131	0.67164	0.24646
k	$2.73 \cdot 10^{-3}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$	$2.96 \cdot 10^{-3}$
Zeitintervall	0 - 14364 s	0 - 143 s	144 - 14364 s
MOF	UHM-41 ges.	UHM-41 0-0.5	UHM-41 0.5-1
R^2	0.99910	0.98726	1.00000
β	0.43562	0.29995	0.58120
k	$1.40 \cdot 10^{-6}$	$2.65 \cdot 10^{-7}$	$4.90 \cdot 10^{-5}$
Zeitintervall	0 - 7157 s	0 - 1179	1180 - 7157 s
MOF	UHM-44 ges.	UHM-44 0-0.5	UHM-44 0.5-1
R^2	0.92711	-	-
β	0.11256	-	-
k	$1.74 \cdot 10^{-8}$	-	-
Zeitintervall	0 - 3559 s	-	-
MOF	UHM-45 ges.	UHM-45 0-0.5	UHM-45 0.5-1
R^2	0.99864	0.99965	0.99994
β	0.52071	0.45668	0.34419
k	$2.53 \cdot 10^{-4}$	$3.53 \cdot 10^{-6}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$
Zeitintervall	0 - 32341 s	0 - 73301 s	73302 - 32341 s
MOF	UHM-46 ges.	UHM-46 0-0.5	UHM-46 0.5-1
R^2	0.99796	0.99942	0.99989
β	0.33921	0.51846	0.35318
k	$7.36 \cdot 10^{-6}$	$7.84 \cdot 10^{-4}$	$2.63 \cdot 10^{-6}$
Zeitintervall	0 - 43177 s	0 - 3071 s	3072 - 43177 s

MOF	UHM-47 ges.	UHM-47 0-0.5	UHM-47 0.5-1
R^2	0.99964	0.99984	1
β	0.74911	0.85723	0.52300
k	$6.37 \cdot 10^{-5}$	$9.72 \cdot 10^{-5}$	$2.45 \cdot 10^{-5}$
Zeitintervall	0 - 32371 s	0 - 6678 s	6679 - 32371 s

NO-Freisetzung nach Beladung mit NO bei 4 bar

Die NO-Beladung von **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** nach einer milderer Aktivierung und mit einem Beladungsdruck von 4 bar sollte sowohl eine vollständigere Beladung als auch einen besseren Strukturverlust der MOFs gewährleisten. Wie aus der Charakterisierung der beladenen MOFs hervor geht, haben jedoch auch diese Bedingungen zu einem starken Kristallinitätsverlust geführt (siehe Abbildung 126 bis Abbildung 130). Auch kann hier anhand der IR-Ergebnisse nicht eindeutig von einer NONOat-Bildung ausgegangen werden. Das NO-Freisetzungsverhalten der MOFs zeigt dennoch beträchtliche Unterschiede zu dem nach der Beladung mit NO bei 1 bar. Wie für die **HKUST-1**-basierten MOFs konnte an dieser Stelle leider nur jeweils ein NO-Freisetzungsexperiment durchgeführt werden; für **UHM-47** war gar keine Analyse möglich.

Abbildung 146 zeigt die NO-Konzentration im Gasstrom zu einer gegebenen Zeit und in Abbildung 147 ist die kumulative Auftragung der NO-Freisetzung von **UHM-41** und den mit sekundären Aminen funktionalisierten MOFs **UHM-44** bis **UHM-46** im Vergleich zu **UHM-2** dargestellt.

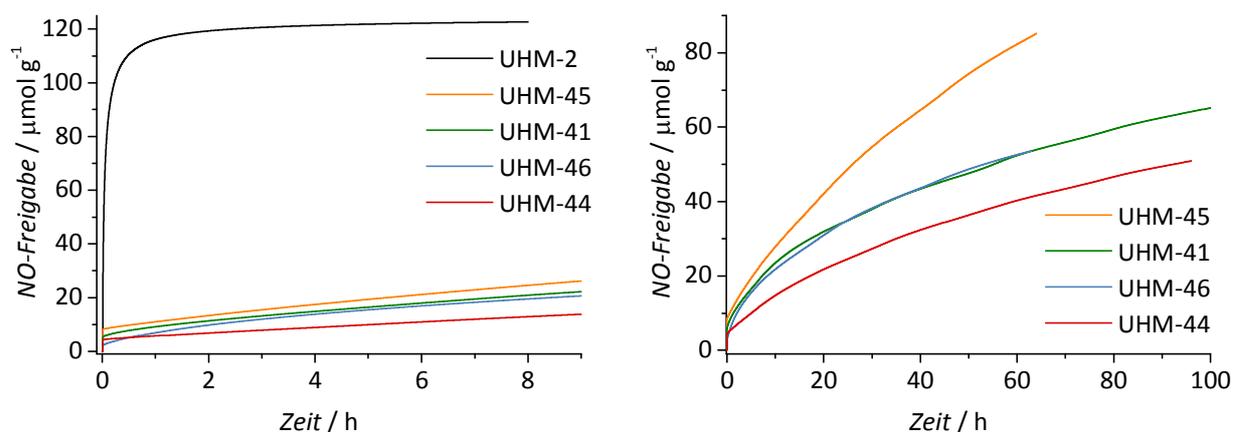


Abbildung 146: Links: Kumulative Auftragung der NO-Freigabe in μmol pro Gramm MOF gegen die Zeit für die MOFs **UHM-41**, **-44**, **-45**, und **-46** im Vergleich zu **UHM-2**, es sind nur die ersten 9 Stunden dargestellt. Rechts: Darstellung des gesamten NO-Freisetzungsprofils für **UHM-41**, **-44**, **-45**, und **-46**. Es wurde jeweils bei einem Druck von 4 bar mit NO beladen.

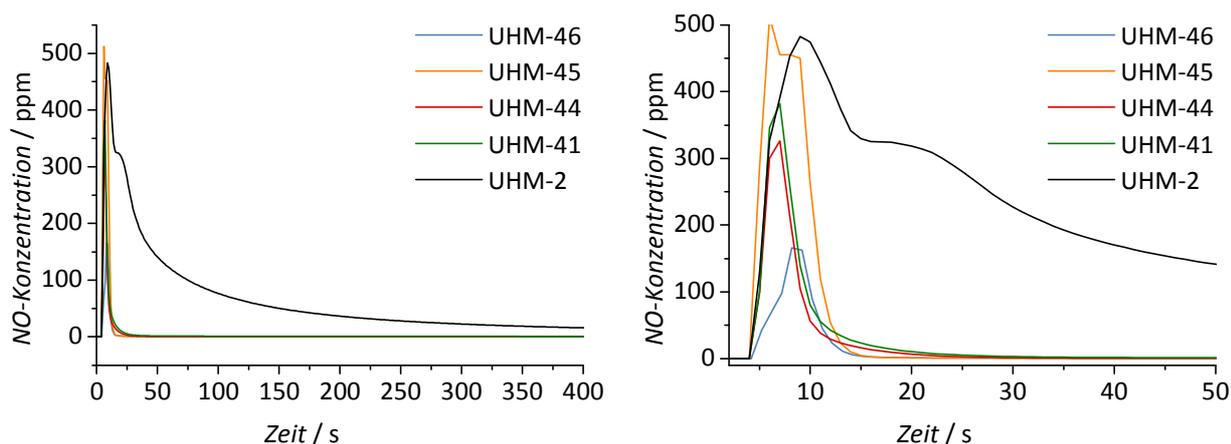


Abbildung 147: NO-Konzentration im Gasstrom in ppm aufgetragen gegen die Zeit. Es sind nur die ersten 400 Sekunden der NO-Freisetzungsmessung aufgetragen, jeweils nach einer Beladung mit NO bei 4 bar. Links: Auftragung der ersten 400 s, rechts: Auftragung der ersten 50 s.

Im Vergleich zu den aminfunktionalisierten Tetracarbonsäure-MOFs zeigt **UHM-2** als un-funktionalisiertes MOF die größte NO-Freisetzungsmenge; es gibt über einen Zeitraum von 8 Stunden 122.7 μmol NO pro Gramm MOF frei. Für die Amin-MOFs liegen die Werte der freigesetzten NO-Mengen zwischen 53.6 (**UHM-46**) und 85.2 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (**UHM-45**). Gleichzeitig weist **UHM-2** mit Abstand die kürzere Freisetzungsdauer und eine schnellere Freisetzungskinetik als **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-46** auf. Die Freisetzungsdauer variiert für diese MOFs zwischen 63 und 100 Stunden und ist damit bis zu 12.5-mal länger als für **UHM-2**. Sie ist außerdem deutlich länger als für die btc-basierten Amin-MOFs, deren längste NO-Freisetzung über einen Zeitraum von sieben Stunden erfolgte. In Abbildung 148 und Tabelle 28 sind die Ergebnisse der NO-Freisetzungsexperimente zusammengefasst.

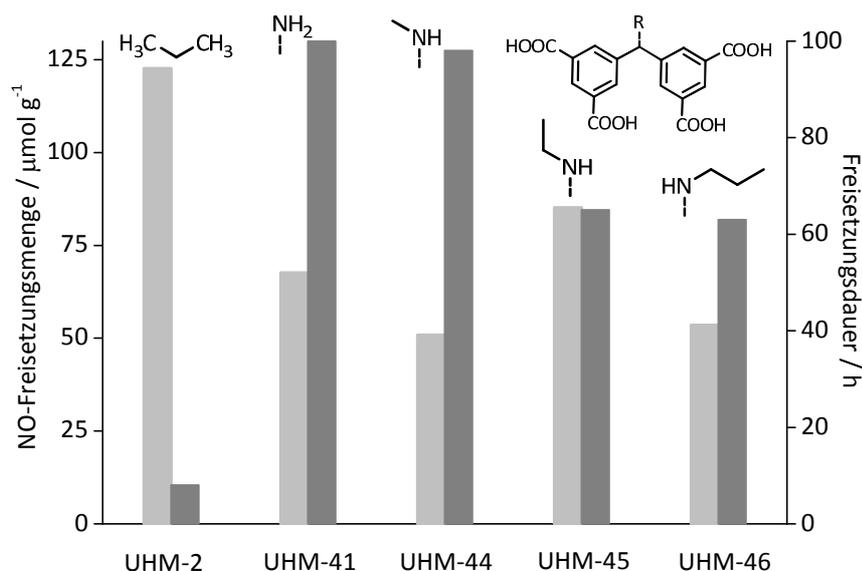


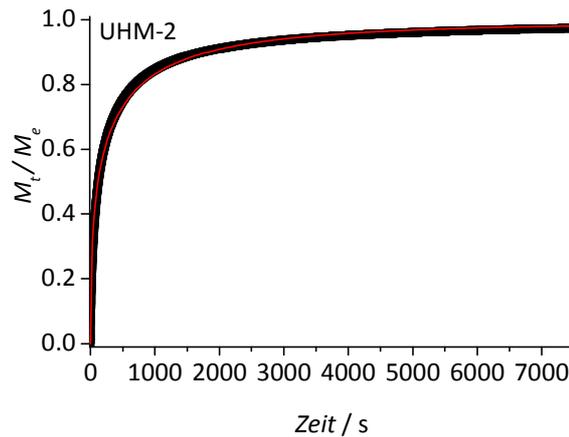
Abbildung 148: Vergleich der NO-Freisetzungseigenschaften von **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-46** nach einer Beladung bei 4 bar. Die NO-Freisetzungsmenge ist in $\mu\text{mol g}^{-1}$ durch hellgraue Säulen dargestellt mit entsprechender Achse auf der linken Seite, die Freisetzungsdauer wird in h durch die dunkelgrauen Säulen und die zugehörige Achse auf der rechten Seite visualisiert.

Tabelle 28: Werte der NO-Freisetzung pro Gramm MOF, Freisetzungsdauer und Halbwertszeit der NO-Freisetzung für **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-46** nach der Beladung mit NO bei 4 bar. Außerdem angegeben sind die N₂-BET-Oberflächen der für die Freisetzungsexperimente verwendeten MOFs

MOF	S _{BET} (N ₂) [m ² g ⁻¹]	NO-Freisetzung [μmol g ⁻¹]	Freisetzungsdauer [h]	Halbwertszeit [min]
UHM-2	755	122.7	8	2.63
UHM-41*	1385	67.7	100	1394 (23.2 h)
UHM-44	425	50.9	98	1601 (26.7 h)
UHM-45*	887	85.2	65	1217 (20.3 h)
UHM-46	820	53.6	63	923 (15.4 h)

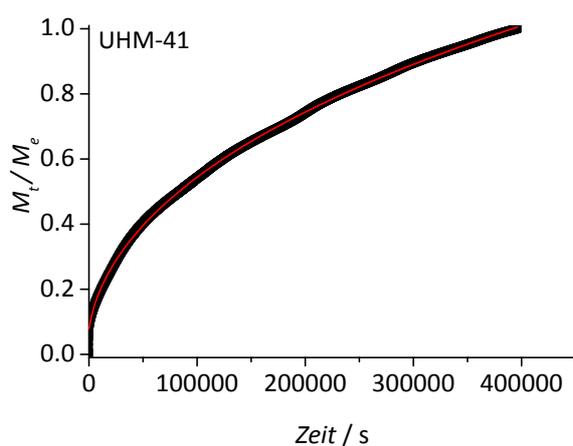
* Diese Messungen wurden bedingt durch eine leergelaufene Gasflasche vor dem Erreichen einer Konzentration von 20 ppb abgebrochen.

Die Geschwindigkeitskonstanten, die sich aus den Weibull-Fits (siehe Abbildung 149 und Abbildung 150 sowie Anhang S. 376 ff.) für die Amin-MOFs nach einer Beladung bei 4 bar ergeben, liegen zwischen $1.66 \cdot 10^{-7}$ und $2.54 \cdot 10^{-6}$, wobei **UHM-41** als primäres Amin ungefähr eine Größenordnung langsamer NO freisetzt als die sekundären Amine, deren Geschwindigkeitskonstanten sehr ähnlich sind. Für **UHM-2** lässt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 3.86 \cdot 10^{-3}$ bestimmen, was damit eine um drei bis vier Größenordnungen schnellere Freisetzung bedeutet als für die Amin-MOFs. Die aminfunktionalisierten MOFs zeigen des Weiteren bemerkenswert große Halbwertszeiten von bis zu 26.7 h (**UHM-44**), während die Halbwertszeit für die NO-Freigabe aus **UHM-2** 2.63 min beträgt. Die Halbwertszeit von **UHM-44** ist damit 600-mal größer als für **UHM-2** und ungefähr 26-mal größer als für **UHM-39**, der unter den btc-MOFs nach einer NO-Beladung bei 1 bar die längste Halbwertszeit besitzt. Wie nach der NO-Beladung bei 1 bar ist für die hier beschriebenen NO-Freisetzungparameter der Tetracarbonsäure-MOFs kein Trend zu erkennen. In **UHM-41** als primärem Amin sollten die NONOat-Bindungen beispielsweise am schwächsten sein. Doch zeigt dieses MOF die langsamste Freisetzung. Wie nach der Beladung bei 1 bar zeigen **UHM-41**, **-44**, **-45** und **-46** im Vergleich zu **UHM-30**, **-36**, **-37**, **-38** und **-39** eine deutlich langsamere Freisetzungskinetik, was sich mit der höheren Elektronendichte am Stickstoffatom in den aliphatischen Aminen erklären lässt. Möglicherweise bedeutet dies auch, dass die NONOat-Bindungen ausgehend von den aliphatischen Aminen so stark sind, dass der +I-Effekt der unterschiedlichen Alkylreste keinen schwerwiegenden Einfluss auf die Freisetzungsgeschwindigkeit aus den unterschiedlichen Amin-MOFs hat und daher anders als bei den btc-basierten MOFs kein Trend erkennbar ist. Auffällig ist jedoch im Vergleich zu den Ergebnissen nach der Beladung bei 1 bar, dass die k -Werte hier für die Amin-MOFs weniger stark voneinander abweichen. Dies spricht für eine einheitlichere Beladung der MOFs, was sich auch in den Werten der NO-Freisetzungsmenge und -dauer bereits ausgedrückt hat. Die β -Werte liegen für diese Messungen zwischen 0.44 und 0.83, was vergleichbar mit den Ergebnissen nach einer Beladung bei 1 bar ist.

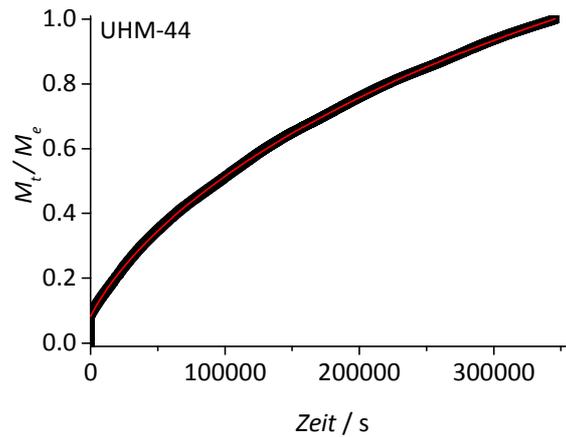


R ²	0.98935		
		Wert	Standardfehler
UHM-2	M ₀	0.99297	5.52554E-5
	T	1	0.12332
	β	0.434245	4.74826E-6
	k	0.003869	6.8056E-6

Abbildung 149: Normiertes NO-Freisetzungprofil für **UHM-2** nach Beladen mit NO bei 4 bar mit angewendetem Weibull-Fit.



R ²	0.99976		
		Wert	Standardfehler
UHM-41	M ₀	4.3979	0.01009
	T	-1859.42598	4.80927
	β	0.49598	1.24702E-4
	k	1.65608E-7	9.80562E-10



R ²	0.99995		
		Wert	Standardfehler
UHM-44	M ₀	1.96456	6.6351E-4
	T	-6864.05535	4.8416
	β	0.71423	9.29786E-5
	k	1.76627E-6	1.28176E-9

Abbildung 150: Normierte NO-Freisetzungprofile für **UHM-41** (links) und **UHM-44** (rechts) nach Beladen mit NO bei 4 bar mit angewendetem Weibull-Fit.

In Abbildung 151 sind exemplarisch die Ergebnisse des Weibull-Fits für die beiden getrennten Zeitabschnitte der Freisetzung von NO aus **UHM-41** dargestellt. Die Ergebnisse für die anderen MOFs sind zusammen mit allen Ergebnissen der Weibull-Fits in Tabelle 29 dargestellt. Die β -Werte liegen für beide Bereiche zwischen 0.34 und 0.95. Wie bei den Ergebnissen der Messungen nach einer Beladung bei 1 bar sind dabei keine eindeutigen Unt-

schiede zwischen den Werten für den ersten Abschnitt im Vergleich zu denen des zweiten Abschnitts zu erkennen.

Die Werte für k liegen im ersten Zeitabschnitt (bis 50 % Freigabe) für die Amin-MOFs zwischen $3.66 \cdot 10^{-7}$ und $1.56 \cdot 10^{-5}$ und nehmen in folgender Reihenfolge zu: **UHM-45 < UHM-46 < UHM-44 < UHM-41**. Für den zweiten Abschnitt ergibt sich die Reihenfolge **UHM-46 < UHM-44 < UHM-45 < UHM-41** mit Werten zwischen $3.22 \cdot 10^{-7}$ und $2.88 \cdot 10^{-6}$. Wie bei den Messungen der bei 1 bar beladenen MOFs besitzt **UHM-2** jeweils deutlich größere Geschwindigkeitskonstanten von $1.87 \cdot 10^{-2}$ und $6.74 \cdot 10^{-3}$. Im Vergleich der Amine untereinander fällt auf, dass **UHM-41** als primäres Amin in beiden Abschnitten jeweils die schnellste Freisetzung bewirkt. In Übereinstimmung damit, dass hier die geringste Elektronendichte am Amin-Stickstoff vorliegt, ist ein solches Ergebnis zu erwarten. Allerdings zeigte das MOF bei der Betrachtung des gesamten Freisetzungsverlaufs die vergleichsweise langsamste Freisetzung. Da sich die Geschwindigkeitskonstanten aber insgesamt nicht sehr stark voneinander unterscheiden, ist es schwer einzuschätzen, wie stark sich der Effekt der unterschiedlichen Elektronendichten tatsächlich auswirkt. Um einen umfassenden Einblick in die Auswirkungen der Aminfunktionen auf die NO-Freisetzungskinetiken zu bekommen, sind auch hier Experimente notwendig, denen eine vollständige Beladung der MOFs zugrunde liegt.

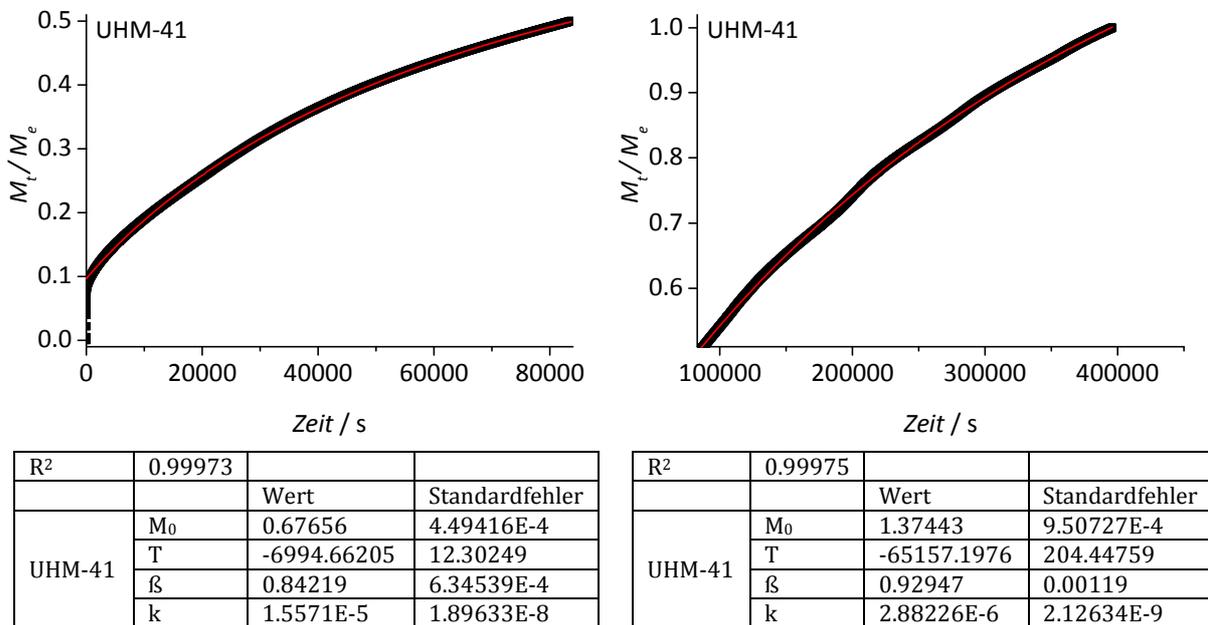


Abbildung 151: Normierte NO-Freisetzungsprofile für **UHM-41** nach Beladen mit NO bei 4 bar mit angewendetem Weibull-Fit. Links: Zeitintervall für die Freisetzung der ersten 50 %, rechts: Zeitintervall für die zweiten 50 %.

Tabelle 29: Zusammenfassung der R^2 -Werte, Geschwindigkeitskonstanten (k) und Formfaktoren (β), die sich aus den Fits mit dem Weibull-Modell für die NO-Freisetzungsprofile für **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-46** nach Beladen mit NO bei 1 bar ergeben sowie dem Zeitintervall des jeweiligen Fits. Es sind jeweils die Werte der repräsentativen Messungen für den gesamten Freisetzungsverlauf (ges.), das Zeitintervall, in dem die Freisetzung der ersten 50 % (0 - 0.5) erfolgt, sowie das für Freigabe der zweiten 50 % (0.5 - 1) dargestellt.

MOF	UHM-2 ges.	UHM-2 0-0.5	UHM-2 0.5-1
R^2	0.98935	0.99827	0.99797
β	0.44245	0.94825	0.33746
k	$3.86 \cdot 10^{-3}$	$1.87 \cdot 10^{-2}$	$6.74 \cdot 10^{-3}$
Zeitintervall	0 - 28775 s	0 - 125 s	126 - 28775 s
MOF	UHM-41 ges.	UHM-41 0-0.5	UHM-41 0.5-1
R^2	0.99976	0.99973	0.99975
β	0.49598	0.84219	0.92947
k	$1.66 \cdot 10^{-7}$	$1.56 \cdot 10^{-5}$	$2.88 \cdot 10^{-6}$
Zeitintervall	0 - 396075 s	0 - 83680 s	83681 - 396075 s
MOF	UHM-44 ges.	UHM-44 0-0.5	UHM-44 0.5-1
R^2	0.99995	0.99993	0.99990
β	0.71423	0.94500	0.56837
k	$1.77 \cdot 10^{-6}$	$8.84 \cdot 10^{-6}$	$5.17 \cdot 10^{-7}$
Zeitintervall	0 - 345653 s	0 - 96071 s	96072 - 345653 s
MOF	UHM-45 ges.	UHM-45 0-0.5	UHM-45 0.5-1
R^2	0.99991	0.99989	0.99975
β	0.83068	0.71606	0.82133
k	$2.54 \cdot 10^{-6}$	$3.66 \cdot 10^{-7}$	$2.34 \cdot 10^{-6}$
Zeitintervall	0 - 230431 s	0 - 73301 s	73302 - 230431 s
MOF	UHM-46 ges.	UHM-46 0-0.5	UHM-46 0.5-1
R^2	0.99975	0.99998	0.99979
β	0.58545	0.54801	0.47166
k	$1.36 \cdot 10^{-6}$	$1.78 \cdot 10^{-6}$	$3.22 \cdot 10^{-7}$
Zeitintervall	0 - 226808 s	0 - 55361 s	55632 - 226808 s

Thermisch induzierte NO-Freisetzung

Von **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** wurden nach der Beladung mit NO bei 1 bar, 4 bar und 10 bar jeweils im Vergleich zu jeweils unbeladenen Referenzmaterialien thermische Analysen durchgeführt. Die Messungen erfolgten analog zu den bereits für die **HKUST-1**-basierten MOFs gezeigten thermischen Analysen. Es können auch hier durch den Vergleich der Massensignale für $m/z = 30$ Aussagen über die thermisch induzierte NO-Freisetzung aus den MOFs getroffen werden.

Nach der Beladung mit NO bei 1 bar kann für alle Tetracarbonsäure-MOFs ein Signal für den Ionenstrom der Masse 30 beobachtet werden, was sich in zwei Abschnitte unterteilen lässt (siehe Abbildung 152, Abbildung 153 und Anhang S. 368 ff.). Der erste Abschnitt befindet sich zwischen ungefähr 25 und 150 °C, der zweite liegt in dem Temperaturintervall von ca. 150 bis 275 °C, und das Signal ist für alle MOFs außer für **UHM-47** in diesem Bereich intensiver als im ersten. Anders als für die **HKUST-1**-basierten MOFs nach einer Beladung mit NO bei 1 bar wird die Massenzahl 30 auch in den unbeladenen MOFs beobachtet. Die Ionenstürme sind hier allerdings deutlich weniger intensiv und zeigen andere Temperaturabhängigkeiten: Das Signal zeigt eine Stufe zwischen ca. 140 und 250 °C und teilweise weitere Stufen im Bereich der thermischen Zersetzung der MOFs. Ausnahmen sind **UHM-2** und **UHM-46**, bei deren unbeladenen MOFs kein Massensignal von $m/z = 30$ detektiert wird. Aus der Analyse der anderen Massensignale wird deutlich, dass die thermische Aktivierung der Materialien bei 120 °C für 18 h im Vakuum im Gegensatz zu den **HKUST-1**-basierten nicht ausreichend war, um Ethanol vollständig aus den Netzwerken der Amin-MOFs zu entfernen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten der Aktivierungsstudien dieser Verbindungen (siehe Abschnitt 4.4.2.4). Folglich kann davon ausgegangen werden, dass das $m/z = 30$ Signal für die unbeladenen MOFs im ersten Temperaturabschnitt dem $C_2H_6^+$ -Fragment aus Ethanol zuzuordnen ist. In den höheren Temperaturbereichen rührt es vermutlich aus der Zersetzung der in den Linkern enthaltenen Aminfunktionen. Die Differenz, die sich aus dem Vergleich der TG-Kurven der NO-beladenen und unbeladenen MOFs im Temperaturintervall bis zur beginnenden Zersetzung ergibt, variiert zwischen 2.4 und 5.1 Prozentpunkten. Anders als für die btc-basierten MOFs sind keine Unterschiede im thermisch induzierten NO-Freisetzungsverhalten zwischen unfunktionalisiertem **UHM-2** und den aminfunktionalisierten MOFs zu erkennen. Damit liefern die Ergebnisse der thermischen Analyse auch keine Indizien für die Speicherung von NO auf zwei unterschiedliche Arten. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie, aus denen für die NO-Beladung der MOFs **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** bei 1 bar ebenfalls keine eindeutigen Indizien für eine NONOat-Bildung hervorgingen. Die für die Feuchtigkeit induzierte NO-Freisetzung ermittelten Kinetikerggebnisse lassen zwar darauf schließen, dass die Amin-MOFs ein anderes Freisetzungsverhalten als das unfunktionalisierte **UHM-2** aufweisen, doch ergibt sich an dieser Stelle kein eindeutiges Bild darüber, in welcher Art und Weise die NO-Speicherung bei einem Beladungsdruck von 1 bar in den Tetracarbonsäure-MOFs vonstattengeht.

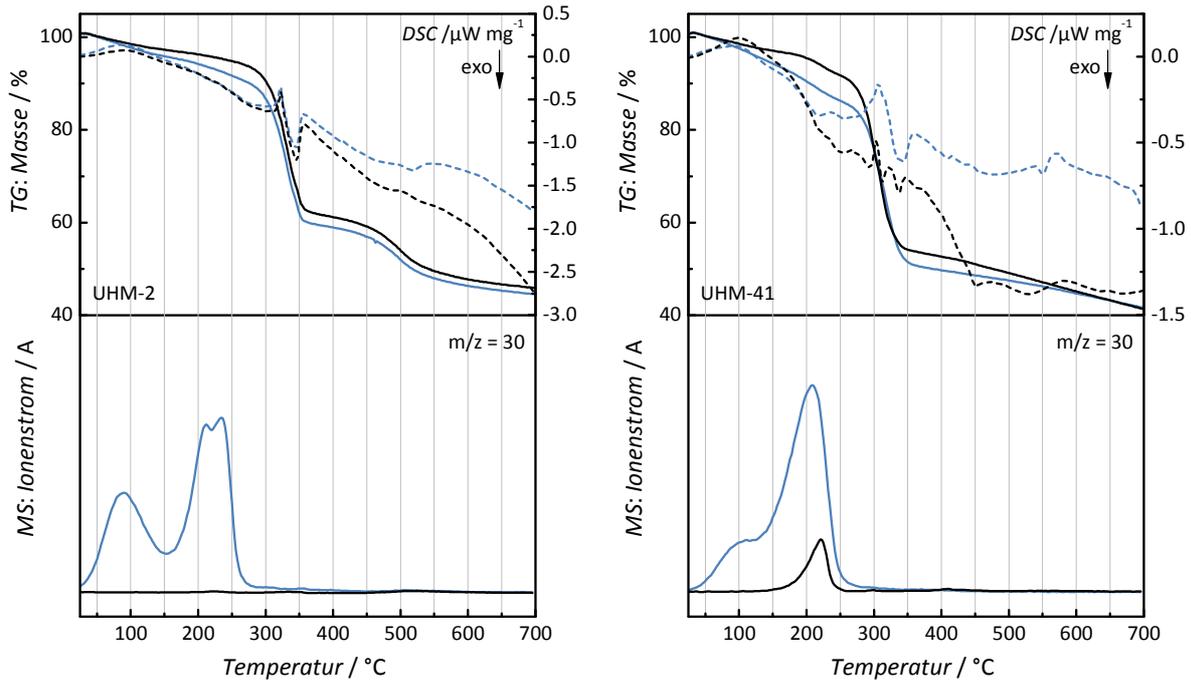


Abbildung 152: Ergebnisse der TG/DSC/MS-Analyse von **UHM-2** (links) und **UHM-41** (rechts) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 1 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

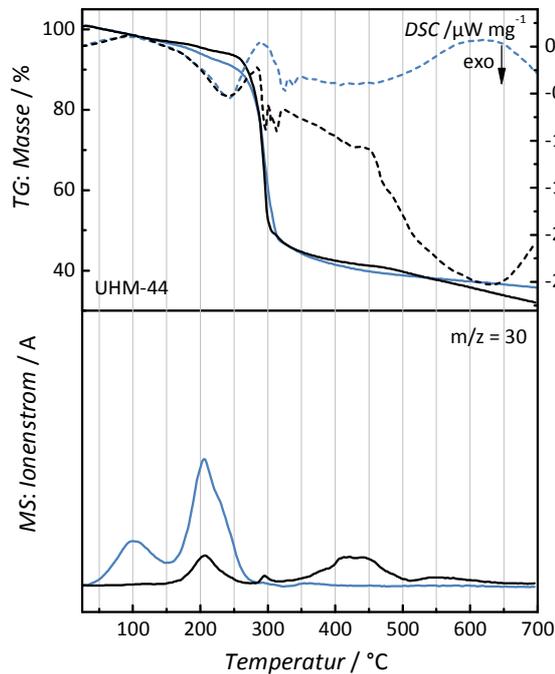


Abbildung 153: Ergebnisse der TG/DSC/MS-Analyse von **UHM-2** (oben, links), **UHM-41** (oben, rechts) und **UHM-44** (unten) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 1 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Die Ergebnisse, die sich nach einer NO-Beladung bei 4 bar aus den thermischen Analysen für **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** ergeben, sind in Abbildung 154 und Abbildung 155 sowie im Anhang auf S. 368ff. dargestellt und besitzen eine große Ähnlichkeit zu den oben diskutierten Ergebnissen nach einer Beladung bei 1 bar. Das Signal für die Massenzahl 30 lässt sich für die beladenen MOFs wieder in zwei Stufen zwischen ungefähr 25 und 150 °C und 150 und 275 °C detektieren. In den Messungen der unbeladenen Referenz-MOFs ist dieses Signal zwischen 100 und 250 °C zu verzeichnen und kann auch hier wieder auf die Freisetzung von Ethanol bezogen werden. Im Bereich von 25 °C bis zum Beginn der thermischen Zersetzung (255 bis 300 °C) ist für die NO-beladenen MOFs ein stärkerer Masseverlust zu beobachten als für die unbeladenen. Der Unterschied, der sich zwischen den beiden TG-Kurven ergibt liegt für alle MOFs bei ungefähr 3 Prozentpunkten. Der Unterschied ist damit deutlich geringer als bei den **HKUST-1**-basierten MOFs, bei denen unter vergleichbaren Bedingungen eine Differenz von bis zu 11.5 Prozentpunkten zu verzeichnen war. Diese Beobachtung bekräftigt die Annahme, dass die NONOate der aliphatischen Amine eine höhere Stabilität als die der aromatischen Amine besitzen. Im Unterschied zu den Ergebnissen nach einer NO-Beladung bei 1 bar ist die erste Stufe im Massensignal für die mit sekundären Aminen funktionalisierten MOFs **UHM-44** bis **UHM-47** deutlich intensiver als die zweite Stufe und damit auch deutlich intensiver als die erste Stufe des Signals bei **UHM-2** und **UHM-41**. Außerdem lässt die Form des Signals an dieser Stelle auf eine Überlagerung mehrerer Stufen schließen, das Maximum liegt für **UHM-44** bis **UHM-47** dabei bei einer Temperatur von 124 bis 127 °C und findet sich in einem exothermen Peak in den DSC-Kurven wieder. Diese Beobachtung lässt auf die Anwesenheit von NONOat-Funktionen in den MOFs **UHM-44** bis **UHM-47** nach einer Beladung mit NO bei 4 bar schließen. Im Unterschied dazu ist das Maximum des entsprechenden Ionenstroms von **UHM-2-EtOH-vak-NO** und **UHM-41-EtOH-vak-NO** bei 220 bzw. 98 °C. Die analog behandelten aminfunktionalisierten btc-basierten MOFs zeigten im Vergleich dazu das Maximum des $m/z = 30$ Signals zwischen 134 und 192 °C.

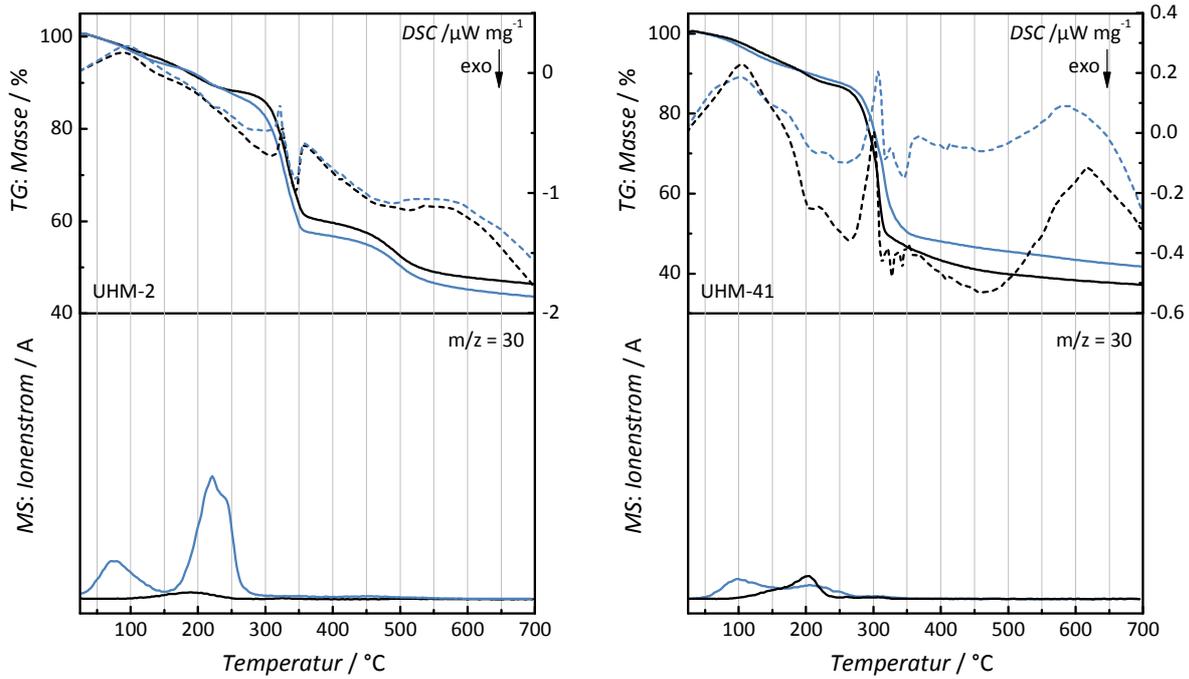


Abbildung 154: Ergebnisse der TG/DSC/MS-Analyse von **UHM-2** (links) und **UHM-41** (rechts) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 4 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt

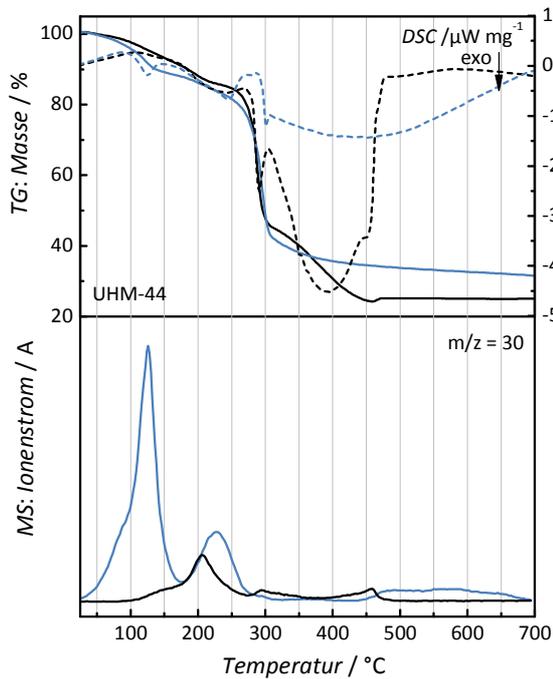


Abbildung 155: Ergebnisse der TG/DSC/MS-Analyse von **UHM-44** vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 4 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse von den Tetracarbonsäure-MOFs nach einer NO-Beladung bei 10 bar sind in Abbildung 156 und Abbildung 157 und im Anhang S. 368 ff. dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abbildung 153 bis Abbildung 155 nach einer NO-Beladung bei 1 bzw. 4 bar beginnen die Massensignale für $m/z = 30$ nach der Beladung mit 10 bar bei höheren Temperaturen von ca. 60 bis 100 °C. Diese Beobachtung konnte bereits beim **HKUST-1**-System gemacht werden und bestätigt damit die Annahme, dass bei niedrigen Temperaturen vor allem die Freisetzung von frei in den Poren vorliegendem NO stattfindet. Die $m/z = 30$ Signale verlaufen hier für die NO-beladenen MOFs im gleichen Temperaturintervall wie für die unbeladenen MOFs. Ein signifikanter Unterschied ergibt sich aber durch ein zusätzliches Maximum im Ionenstrom der beladenen MOFs. Für **UHM-2** liegt dieses bei 175 °C und ist am wenigsten stark ausgeprägt. Bei **UHM-41** liegt es bei 159 °C, für die MOFs, die sekundäre Aminfunktionen tragen, befindet sich das Maximum zwischen 166 und 177 °C und hat eine vergleichsweise stärkere Ausprägung als bei **UHM-2** und **UHM-41**. Wie auch bei den **HKUST-1**-basierten MOFs ist der Unterschied zwischen den Massekurven im Bereich bis zur thermischen Zersetzung nach der NO-Beladung bei 10 bar minimal. Die einzige Ausnahme bildet dabei **UHM-2**, dessen Masse bis 290 °C für den unbeladenen **UHM-2-CHCl₃** um 21.9 % und für **UHM-2-CHCl₃-NO** um 35.6 % abnimmt. Das passt zu den Ergebnissen der NO-Freisetzung bei 11 % RH, bei der **UHM-2** die größte Menge an NO freigegeben hat und dabei außerdem über die schnellste Freigabe verfügte.

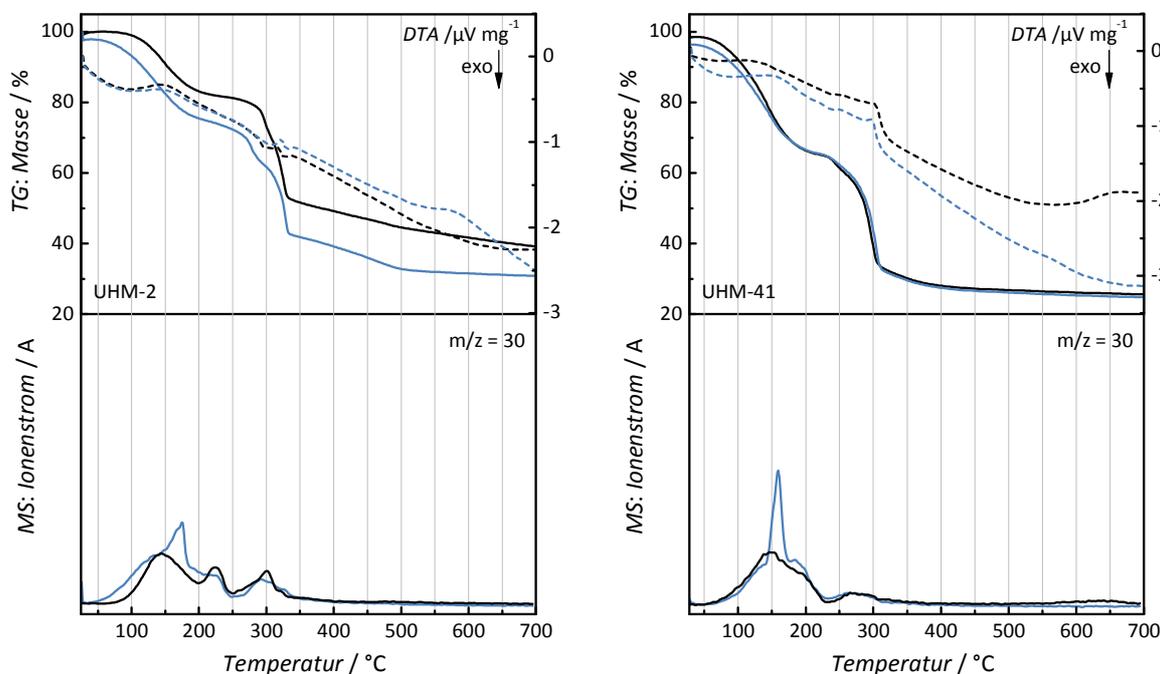


Abbildung 156: Ergebnisse der TG-DSC bzw. DTA/MS-Analyse von **UHM-2** (links) und **UHM-41** (rechts) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 10 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

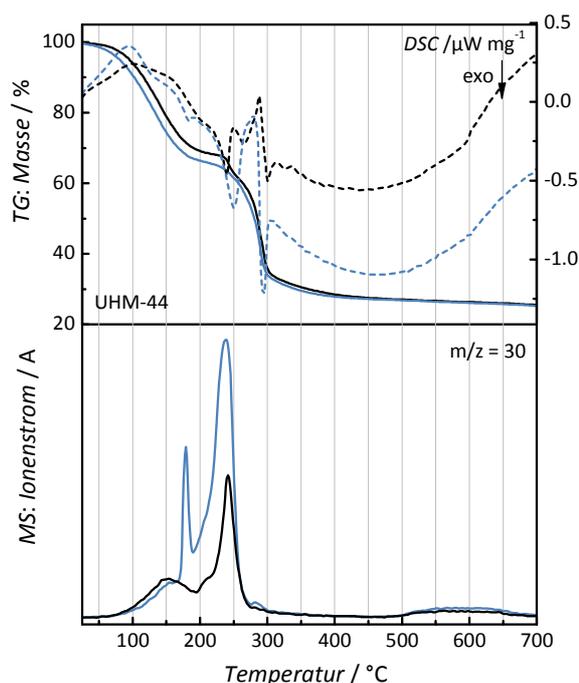


Abbildung 157: Ergebnisse der TG-DSC bzw. DTA/MS-Analyse von **UHM-44** vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 10 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Tabelle 30: Zusammenfassung der Ergebnisse der thermisch induzierten NO-Freisetzung aus **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** nach einer Beladung mit NO bei 1 bar, 4 bar oder 10 bar. Dargestellt sind der Temperaturbeginn zur Detektion von $m/z = 30$ und die Temperatur des Maximums im Ionenstrom.

MOF	T (Beginn) / T (Maximum) von $m/z = 30$ [°C]					
	1 bar unbeladen	1 bar beladen	4 bar unbeladen	4 bar beladen	10 bar unbeladen	10 bar beladen
UHM-2	-	25 / 233	104 / 188	25 / 220	56 / 147	36 / 175
UHM-41	145 / 222	25 / 209	81 / 202	25 / 98	50 / 148	50 / 159
UHM-44	140 / 206	25 / 206	108 / 205	25 / 126	58 / 241	58 / 237
UHM-45	130 / 205	25 / 222	105 / 206	25 / 127	64 / 239	64 / 239
UHM-46	159 / 281	31 / 199	98 / 197	25 / 124	62 / 215	62 / 234
UHM-47	143 / 288	25 / 106	103 / 200	25 / 127	67 / 219	67 / 167

Die NO-Freisetzungseigenschaften der Tetracarbonsäure-MOFs **UHM-2**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** lassen sich weniger eindeutig charakterisieren als die des **HKUST-1**-Systems. Der Hauptunterschied zwischen Amin-MOFs und **UHM-2** liegt in der Kinetik der NO-Freigabe. Diese ist für **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** deutlich langsamer als für **UHM-2**, **HKUST-1** und die Amin-substituierten btc-MOFs. Damit gehen außerdem deutlich längere Freisetzungsdauern nach einer Beladung bei 4 bar einher. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der thermischen Analyse lässt sich annehmen, dass die aliphatischen

NONOate über eine höhere Stabilität verfügen und daher langsamer zerfallen und NO abgeben als die aromatischen NONOate.

4.7 Vergleich des NO-Freisetzungsverhaltens

In Abbildung 158 und in Tabelle 31 sind die experimentellen Ergebnisse der NO-Freisetzungsmenge und -Freisetzungsdauer für alle in dieser Arbeit behandelten MOFs zusammengefasst. Es werden in der Tabelle außerdem Literaturwerte von MOFs aufgelistet, deren NO-Freisetzung ebenfalls durch einen Gasstrom mit 11 % RH bei RT induziert wurde.

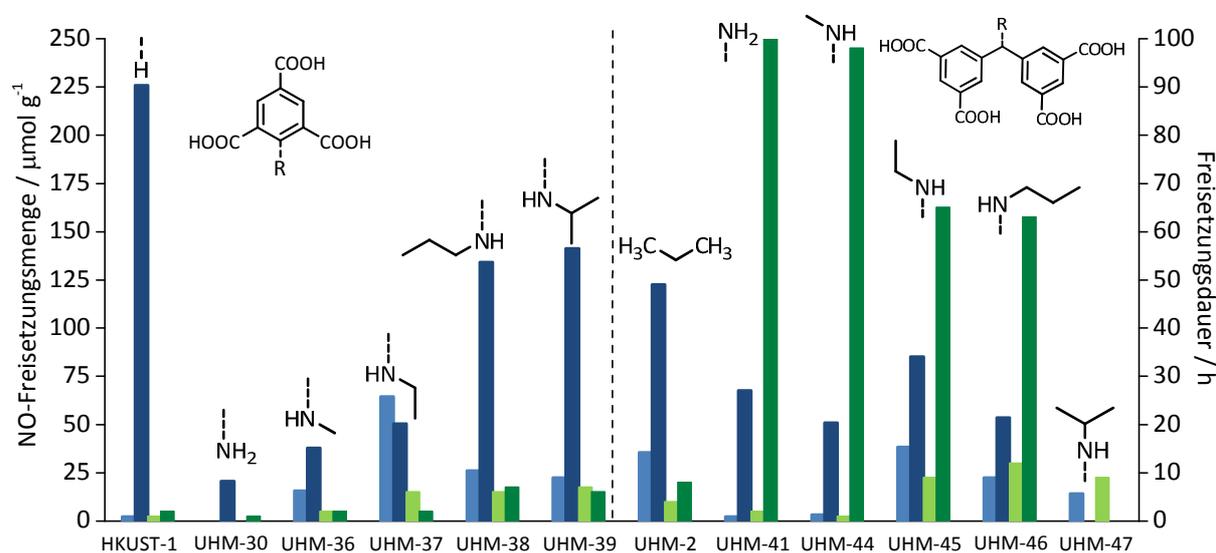


Abbildung 158: Vergleich der NO-Freisetzungseigenschaften aller im Rahmen dieser Arbeit behandelten MOFs. In hellblau ist jeweils die NO-Freisetzungsmenge nach einer Beladung bei 1 bar, in dunkelblau nach einer Beladung bei 4 bar in $\mu\text{mol g}^{-1}$ dargestellt, die zugehörige Achse befindet sich auf der linken Seite. In hellgrün ist die Freisetzungsdauer nach einer Beladung bei 1 bar und in dunkelgrün nach einer Beladung bei 4 bar in h dargestellt mit zugehöriger Achse auf der rechten Seite.

Tabelle 31: Zusammenfassung der NO-Freisetzungsmengen und -dauern induziert durch einen Gasstrom mit 11 % RH aller in dieser Arbeit behandelten MOFs im Vergleich zu Ergebnissen aus der Literatur.

MOF	Beladungsbedingungen	Freisetzungsmenge / mmol g^{-1}	Freisetzungsdauer / h	Lit.
HKUST-1	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2h	0.002 / 0.226	1 / 2	*
UHM-30	RT, 4 bar, 2h	0.021	2	*
UHM-36	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2 h	0.016 / 0.038	2 / 2	*
UHM-37	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2h	0.070 / 0.050	7 / 2	*

MOF	Beladungsbedingungen	Freisetzungsmenge / mmol g ⁻¹	Freisetzungsdauer / h	Lit.
UHM-38	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2h	0.026 / 0.134	3 / 7	*
UHM-39	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2h	0.023 / 0.141	11 / 6	*
UHM-2	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2h	0.036 / 0.123	4 / 8	*
UHM-41	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2h	0.002 / 0.068	2 / 100	*
UHM-44	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2h	0.003 / 0.051	2 / 98	*
UHM-45	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2h	0.038 / 0.085	9 / 65	*
UHM-46	RT, 1 bar, 1h / RT, 4 bar, 2h	0.023 / 0.054	12 / 63	*
UHM-47	RT, 1 bar, 1h /	0.014	9	*
HKUST-1	RT, 1 bar, 1h	0.002	1	233
CPO-27-Ni	RT, 2 bar, 30 min	~ 7	14	237
CPO-27-Co	RT, 2 bar, 30 min	~ 7	14	237
BioMIL-3	RT, 2 bar, 30 min	~ 0.005	10	239
MIL-88-A	RT, 2 bar, 30 min	0.12	~15	240
MIL-88-B-NO₂	RT, 2 bar, 30 min	0.14	~24	240
MIL-88-B-2OH	RT, 2 bar, 30 min	0.12	~16	240
MIL-100(Cr)	RT, 2 bar, 30 min	0.65	~40	241
MIL-100(Fe^{III})	RT, 2 bar, 30 min	0.35	~7	241
MIL-100(Fe^{II}/Fe^{III})	RT, 2 bar, 30 min	0.55	~20	241
MIL-127(Fe^{III})	RT, 2 bar, 30 min	0.2	~25	241
MIL-127(Fe^{II}/Fe^{III})	RT, 2 bar, 30 min	0.5	~50	241

*Diese Ergebnisse stammen aus diese Arbeit

Nach der NO-Beladung mit einem Beladungsdruck von 1 bar setzten die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Amin-MOFs **UHM-36** bis **UHM-39**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** unter einem feuchten Gasstrom (11 % RH) zwischen 0.002 und 0.070 mmol NO pro Gramm MOF wieder frei. Die Freisetzungsmengen variieren damit sehr stark. Ein ähnliches Verhalten ist während der Dauer der Freisetzung zu beobachten, die unter diesen Bedingungen zwischen 2 und 12 Stunden beträgt. Im Mittel setzten die mit sekundären Aminen funktionalisierten *mixed*-Linker-MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** (**HKUST-1**-Struktur) nach einer Beladung mit NO bei 1 bar größere Menge frei als die aminfunktionalisierten Tetracarbonsäure-MOFs **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** (**PCN-12** analog bzw. **upc** Topologie). Dabei setzten die *mixed*-Linker-MOFs außerdem eine bis zu 35-mal größere Menge an NO frei als der unfunktionalisierte isostrukturelle MOF **HKUST-1** und verfügen über eine bis zu sie-

benmal längere Freisetzungsdauer als dieser. Die Einführung von Amin in die **HKUST-1**-Struktur hat unter diesen Bedingungen also eine Verbesserung des NO-Freisetzungsverhaltens zur Folge.

Unter den Tetracarbonsäure-MOFs zeigen **UHM-41** und **UHM-44** ein sehr niedriges NO-Freisetzungverhalten. Möglicherweise ist dieses auf einen Strukturverlust der Verbindungen während der Aktivierung und NO-Beladung zurückzuführen. Obwohl auch die anderen MOFs dieser Linkerklasse nach der Beladung mit NO keine Kristallinität in den Röntgenpulverdiffraktogrammen zeigen, setzten sie zwischen 0.014 und 0.038 mmol NO pro Gramm MOF in einem Zeitraum zwischen neun und zwölf Stunden frei. Damit zeigen sie in ihrer Freigabemenge keinen signifikanten Unterschied zu dem unfunktionalisierten **UHM-2**, der innerhalb von vier Stunden 0.036 mmol NO pro Gramm MOF freisetzt. Allerdings ist die Freisetzungsdauer der Amin-MOFs länger und diese MOFs zeigen einen deutlichen Unterschied in ihrer Freisetzungskinetik. Dies drückt sich in den Geschwindigkeitskonstanten aus, die über das Fitten der Daten mit dem Weibull-Modell erhalten wurden und für **UHM-2** bis zu vier Größenordnungen größer als für die Amin-MOFs sind.

Bei beiden MOF-Systemen zeigte unter den Amin-MOFs jeweils die Verbindung mit einem Ethylrest am Amin die besten NO-Freisetzungseigenschaften. Vermutlich ist dies durch ein optimales Zusammenwirken der sterischen Einflüsse und des mit zunehmender Alkylkettenlänge stärker werdenden +I-Effekts bedingt.

Durch das Beladen mit NO bei einem erhöhten Beladungsdruck von 4 bar wurden in der Regel auch höhere NO-Freisetzungsmengen erhalten. In beiden MOF-Systemen wurde der höchste Wert jeweils für die unfunktionalisierten MOFs **UHM-2** und **HKUST-1** erhalten. **UHM-2** setzt über einen Zeitraum von acht Stunden 0.123 mmol und **HKUST-1** über einen Zeitraum von zwei Stunden 0.226 mmol NO pro Gramm MOF frei. Das zeigt, dass ein erhöhter Beladungsdruck in jedem Fall eine stärkere Koordination des NOs an die ungesättigten Kupferzentren bewirkt. **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** setzten unter diesen Beladungsbedingungen in einen Zeitraum von zwei bis sieben Stunden zwischen 0.021 und 0.141 mmol NO pro Gramm MOF frei. Dabei nimmt die Freisetzungsmenge mit steigendem +I-Effekt der Reste am Amin zu. Ein solcher Trend ist für die MOFs **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-46** nicht zu verzeichnen. Diese setzten zwischen 0.051 und 0.085 mmol NO pro Gramm frei und zeichnen sich durch besonders lange Freisetzungsdauern von bis zu 100 Stunden aus. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Annahme, dass aliphatische Amine stabilere NONOate bilden als aromatische.

Im Vergleich mit anderen literaturbekannten MOFs, deren NO-Beladung und -Freisetzung unter vergleichbaren Bedingungen wie im Rahmen dieser Arbeit erfolgte, setzen die hier besprochenen MOFs eher geringe Mengen an NO frei. Der Spitzenreiter **CPO-27-Ni/Co** setzt mit ungefähr 7 mmol NO pro Gramm MOF z.B. 50-mal mehr NO frei als **UHM-39**. Und auch die chrom- und eisenbasierten **MIL-100** und **MIL-127**-Materialien setzten mit 0.20 bis 0.65 mmol g⁻¹ größere Menge NO frei als die hier gezeigten UHM-MOFs. Allerdings be-

sitzen die Amin-substituierten Tetracarbonsäure-MOFs **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-46** nach einer NO-Beladung bei 4 bar mit bis zu 100 Stunden deutlich längere Freisetzungsdauern als alle in der Literatur berichteten MOFs unter analogen Freisetzungsbedingungen. Da für eine kontrollierte NO-Freisetzung zu therapeutischen Zwecken nicht zwangsläufig eine große Menge NO benötigt wird, sondern es auch signifikant auf die Freisetzungsdauer ankommt, sind NO-Donator-Systeme gefragt, deren Freisetzungsparameter sich möglichst genau einstellen lassen. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, kann das Einbringen von Aminfunktionen in ein MOF-System ein möglicher Ansatz dafür sein, beispielsweise die NO-Freisetzungsdauer zu steuern. Wie schon erwähnt, sind weitere Studien an den MOFs **UHM-30**, **UHM-36** bis **UHM-39**, **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-49** notwendig, um den Einfluss der Amine noch detaillierter beschreiben zu können. Insbesondere müssen Beladungsbedingungen gefunden werden, die zu einer vollständigen Beladung der Materialien – sowohl über die Koordination von NO an die Kupferzentren als auch über die NONOat-Bildung – führen. Doch zeigen die erhaltenen Ergebnisse, dass die Funktionalisierung eines Netzwerks mit Aminfunktionen sowohl zu einer Erhöhung der NO-Freigabemenge als auch zu längeren Freisetzungsdauern und langsameren Freisetzungsgeschwindigkeiten führen können.

4.8 MOFs basierend auf dem Linker H₃Fbtc

Der Linker 2-Fluoro-1,3,5-bezoltricarbonsäure stellt ein Zwischenprodukt der aminfunktionalisierten btc-Linker dar. In einem Nebenprojekt wurde auch dieses Molekül als Linker zur MOF-Synthese eingesetzt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass sich durch die Variation des molaren Verhältnisses von H₃Fbtc und Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat sowie der Synthesetemperatur drei unterschiedliche Strukturen erhalten lassen. Diese drei Verbindungen werden **UHM-31**, **UHM-32** und **UHM-33** genannt und in diesem Kapitel genauer vorgestellt. Wie aus Abbildung 159 bereits zu erkennen ist, handelt es sich bei **UHM-31** um eine zu **HKUST-1** analoge Struktur.

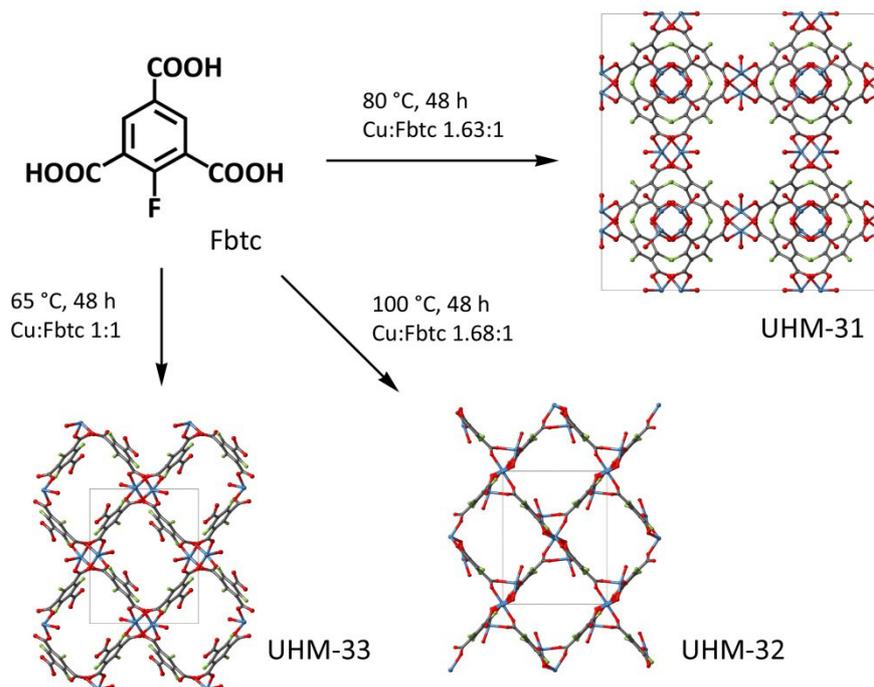


Abbildung 159: Darstellung der drei Strukturen, die aus der Umsetzung von H₃Fbtc mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat erhalten werden können.

4.8.1 Synthese von UHM-31, UHM-32 und UHM-33

UHM-31, **UHM-32** und **UHM-33** basieren alle auf der Reaktion von H₃Fbtc mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in DMA. Es sind lediglich kleine Unterschiede der Reaktionstemperatur und des molaren Verhältnisses von Linker zu Kupfer, die dafür verantwortlich sind, welche der drei Strukturen entsteht. Die Synthesen der drei MOFs wurden jeweils in 30 mL Schraubdeckelgläschen durchgeführt. Die entsprechende Menge H₃Fbtc wurde in DMA gelöst und mit wässriger Salpetersäure (20%ig) versehen. Zur vollständigen Lösung wurde der Syntheseansatz im Ultraschallbad behandelt. Anschließend erfolgte die Zugabe einer entsprechenden Menge Kupfernitratt-Trihydrat-Lösung (200 mg mL⁻¹) und die Reaktionslösung wurde bei entsprechender Temperatur für 48 Stunden erhitzt. Die detaillierten Syntheseparameter sind in Tabelle 32 aufgeführt. Alle Synthesen führen zu türkisfarbenen Einkristallen. Die Synthese von **UHM-33** kann alternativ auch in einem Synthesemikrowellenofen durchgeführt werden. Hier verkürzt sich die Reaktionszeit von 48 auf 24 Stunden und es werden anstelle von Einkristallen feine kristalline Pulver erhalten. Auf der Suche nach den jeweils optimalen Reaktionsbedingungen wurden häufig Mischphasen zwischen jeweils **UHM-31** und **UHM-32** bzw. **UHM-33** beobachtet. Dies lässt vermuten, dass es sich bei **UHM-31** um die thermodynamisch stabilste Verbindung handelt. Vor diesem Hintergrund wurden auch H₃btc und H₃NH₂btc unter der gleichen Variation der Syntheseparameter als Linker eingesetzt. Jedoch wurden hier ausschließlich Verbindungen mit der

HKUST-1-Struktur erhalten. Folglich hat Fluor als Substituent einen entscheidenden, aber leider unbekanntem Einfluss auf die Bildung der unterschiedlichen kristallinen Phasen.

Tabelle 32: Syntheseparameter für die Darstellung von **UHM-31**, **UHM-32** und **UHM-33**.

MOF	H ₃ Fbtc [mmol]	Cu(NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O [mmol]	DMA [mL]	HNO ₃ [mL]	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]
UHM-31	0.405	0.662	8	0.56	80	48
UHM-32	0.197	0.331	4	0.28	100	48
UHM-33	0.330	0.331	4	0.28	65	48

4.8.2 Charakterisierung von UHM-31

4.8.2.1 Struktur von UHM-31

Aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen hat sich ergeben, dass **UHM-31** isostrukturell zu **HKUST-1** ist und eine **tbo**-Topologie besitzt. Es kristallisiert folglich im kubischen Kristallsystem ($a = b = c = 26.3136 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 18\,219.70 \text{ \AA}^3$) mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und die Fluoratome sind wie die Aminogruppen in **UHM-30** statistisch über drei Positionen verteilt (s.o.f. = 0.16667).

Da die **HKUST-1**-Struktur bereits anhand von **UHM-30** ausführlich in Kapitel 4.1.2.1 beschrieben wurde, sei an dieser Stelle auf dieses Kapitel verwiesen.

4.8.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie von UHM-31

Ein Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Materialien mit dem aus dem Einkristalldatensatz simulierten Röntgenpulverdiffraktogramm für **UHM-31** bestätigt, dass es sich bei den synthetisierten MOFs um phasenreine Verbindungen mit der **HKUST-1**-Struktur handelt. Auch durch Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und die anschließende thermische Aktivierung bei 120 °C im Vakuum bleibt die Struktur erhalten. Es ist allerdings ein starker Verlust der Kristallinität durch die thermische Aktivierung zu beobachten. Demnach scheint **UHM-31** unter diesen Umständen weniger stabil als **UHM-30** zu sein. In Abbildung 160 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-31** *a.s.*, nach Ethanolaustausch und nach thermischer Aktivierung im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm dargestellt.

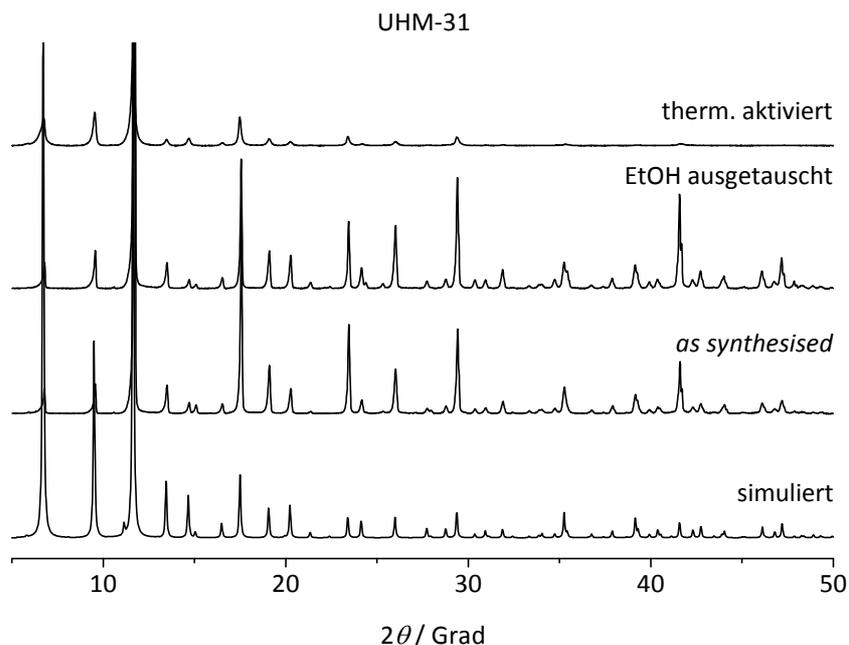


Abbildung 160: Vergleich des aus der Einkristallstruktur simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von **UHM-31** mit den experimentellen Diffraktogrammen des MOFs *a.s.*, nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und nach thermischer Aktivierung bei 120 °C für 18 Stunden im Vakuum.

4.8.2.3 Thermische Analyse und Aktivierung von UHM-31

Wie bereits in Abbildung 160 zu sehen war, ist es auch für **UHM-31** möglich, DMA als Syntheselösungsmittel durch Ethanol zu ersetzen, ohne dass es zu einem Strukturverlust kommt. Die Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-31** nach Ethanolaustausch und anschließender thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 Stunden sind in Abbildung 161 dargestellt. Aus der Analyse geht hervor, dass **UHM-31** in seiner aktivierten Form eine thermische Stabilität bis ca. 250 °C besitzt. Der anschließende exotherme Zerfall der Struktur verläuft in mehreren Stufen, ist bei ca. 400 °C abgeschlossen und beinhaltet die Freisetzung von Wasser ($m/z = 18$) und CO_2 ($m/z = 44$) als Hauptzerfallsprodukte. Aus den Ergebnissen geht außerdem hervor, dass DMA erfolgreich ausgetauscht werden konnte. Die thermische Entfernung von Ethanol verlief allerdings nicht ganz vollständig, da ein schwaches Signal der Massenzahl 29 auch vor der Zersetzung bis ca. 250 °C zu beobachten ist. Die Restmasse von **UHM-31** nach der Thermoanalyse beträgt 30,4 %; mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei diesem Rückstand um Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit handelt. Bei einer reinen und lösungsmittelfreien Verbindung wäre eine Restmasse von 37,2 % zu erwarten gewesen. Aus der Differenz ergibt sich, dass ca. 18 % der Anfangsmasse Lösungsmittelmolekülen zuzuschreiben sind, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Tabelle 33 steht, welche die Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-31** zusammenfasst.

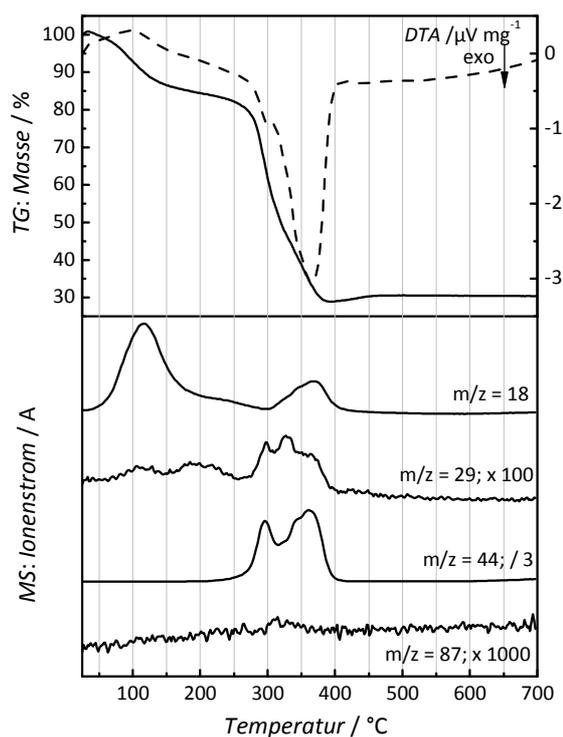


Abbildung 161: TG/DTA/MS-Ergebnisse von **UHM-31** nach Ethanol austausch und thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 Stunden, gemessen in Ar/O₂ (80/20; Heizrate 5 K min⁻¹).

Tabelle 33: Ergebnisse der thermischen Analyse von **UHM-31** nach Ethanol austausch und thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum für 18 Stunden.

Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung
1	25 - 254	18.2	Wasser, EtOH
2	254 - 412	52.6	Zersetzung

4.8.2.4 Gasadsorptionsstudien von UHM-31

Um Aussagen über die Porosität von **UHM-31** treffen zu können, wurde es in seiner aktivierten Form Stickstoff- und Argon-Physisorptionsstudien unterzogen. Des Weiteren wurden wie für **UHM-30** Wasserstoff-, Methan- und Kohlenstoffdioxid-Adsorptionen bei 1 bar gemessen. Auch hier lag ein besonderes Augenmerk darauf, zu untersuchen, ob Fluor als Substituent Einfluss auf die Gasadsorptionseigenschaften des MOFs hat. Dies war von besonderem Interesse, da in der Literatur des Öfteren postuliert wurde, fluoridierte MOFs besäßen eine erhöhte Speicherkapazität für Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid.^[110-115] Jedoch fanden die meisten Aussagen diesbezüglich nicht unter dem Vergleich eines fluoridierten MOFs mit einem entsprechend isostrukturellen nichtfluoridierten MOF statt. Pachfule *et al.*^[116] waren die ersten, die isostrukturelle fluoridierte und nichtfluoridierte MOFs auf deren Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxid-Speichereigenschaften untersuchten und miteinander verglichen. Isonikotinsäure (INA) und dessen fluoridiertes Derivat 3-Fluoroisonikotinsäure

(FINA) wurden in Abhängigkeit des Lösungsmittels mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu zwei Paaren an isostrukturellen MOFs umgesetzt. Der Vergleich der Wasserstoff-Adsorption in diesen MOFs zeigte, dass erhöhte Wasserstoff-Speicherkapazitäten in fluorierten MOFs kein allgemeines Phänomen sind. Vielmehr spielen auch hier der Einfluss von Porengrößen und -krümmung und das Vorhandensein offener Metallzentren eine entscheidende Rolle für die Adsorptionseigenschaften. Vor diesem Hintergrund bietet das hier gezeigte funktionalisierte **HKUST-1**-System eine optimale Möglichkeit um den Einfluss von Fluor als Substituent in einem MOF weiter zu untersuchen.

Stickstoff- und Argon-Physisorption

In Abbildung 162 sind die Stickstoff-Physisorption von **UHM-31** bei -196 °C und die Argon-Physisorption in halblogarithmischer Auftragung bei -186 °C dargestellt. Beide Messungen wurden bis zu einem Relativdruck von eins durchgeführt. Der Verlauf Argon-Isotherme nimmt eine ähnliche Form wie bei **UHM-30** und den Amin-MOFs **UHM-36** bis **UHM-37** an, und es wird auch hier deutlich, dass Argon in mehreren Stufen adsorbiert wurde. Dies deutet wie bei den anderen **HKUST-1**-basierten MOFs auf ein multimodales Porensystem hin. Aufgrund gleicher Struktur und identischer Porengrößen ($10, 13$ und 16 Å) wie bei **UHM-30** und **HKUST-1** war dieser Verlauf zu erwarten.

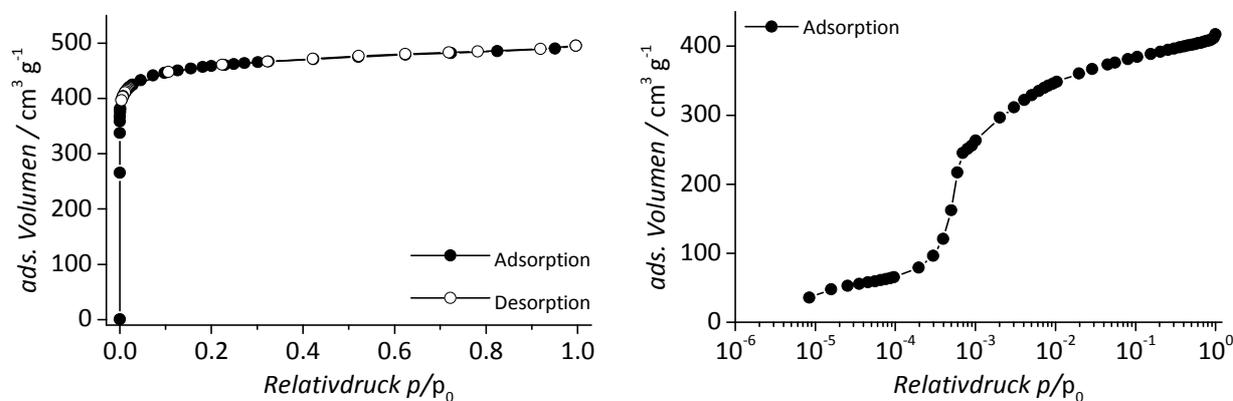


Abbildung 162: N_2 -Physisorptionsisotherme von **UHM-31** (links, gemessen bei -196 °C) und Ar-Adsorptionsisotherme (rechts, dargestellt in halblogarithmischer Form und gemessen bei -186 °C).

Aus der Stickstoff-Adsorption lässt sich eine spezifische Oberfläche von $S_{\text{BET}}(\text{N}_2) = 1808\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ berechnen (ermittelt im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0,008-0,027$). Das spezifische Mikroporenvolumen beträgt $V_{\text{MP}}(\text{N}_2) = 0,69\text{ m}^3\text{ g}^{-1}$ ($d < 2\text{ nm}$, ermittelt bei $p/p_0 = 0,19$). Damit besitzt **UHM-31** poröse Eigenschaften, die gut mit denen von **HKUST-1** und **UHM-30** übereinstimmen. Wie für **UHM-30** wurde auch für **UHM-31** das theoretische Porenvolumen und die theoretische Oberfläche berechnet. Ein Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte ($S_{(\text{theor.})} = 1694\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und $V_{(\text{theor.})} = 0,59\text{ m}^3\text{ g}^{-1}$) zeigt einen ähnlichen Effekt wie bei **UHM-30**. Die gemessene Oberfläche ist $110\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ größer als theoretisch.

tisch vorausgesagt, das Mikroporenvolumen besitzt einen um $0.10 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ größeren Wert. Es ist davon auszugehen, dass hier besondere Wechselwirkungen zwischen Stickstoff als Adsorptiv und der MOF-Oberfläche auftreten, die in den theoretischen Berechnungen nicht berücksichtigt werden können. Folglich erwecken die aus der N_2 -Adsorption berechneten Werte eine Überschätzung der Eigenschaften des Materials. Dies bestätigt sich durch die Argon-Adsorption. Aus dieser Messung lässt sich eine deutlich kleinere spezifische Oberfläche berechnen, sie ist mit $S_{\text{BET}}(\text{Ar}) = 1376 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ um $423 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kleiner als die aus der Stickstoff-Adsorption berechnete Oberfläche. Wie bereits bei anderen Verbindungen beschrieben, ist dieser Trend zu erwarten. Die in diesem Fall sehr starke Abweichung der Oberflächen lässt sich nicht eindeutig erklären.

Wasserstoff-, Methan- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption

Abbildung 163 zeigt die Wasserstoff-Physisorption von **UHM-31** bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar, sowie die Methan- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar.

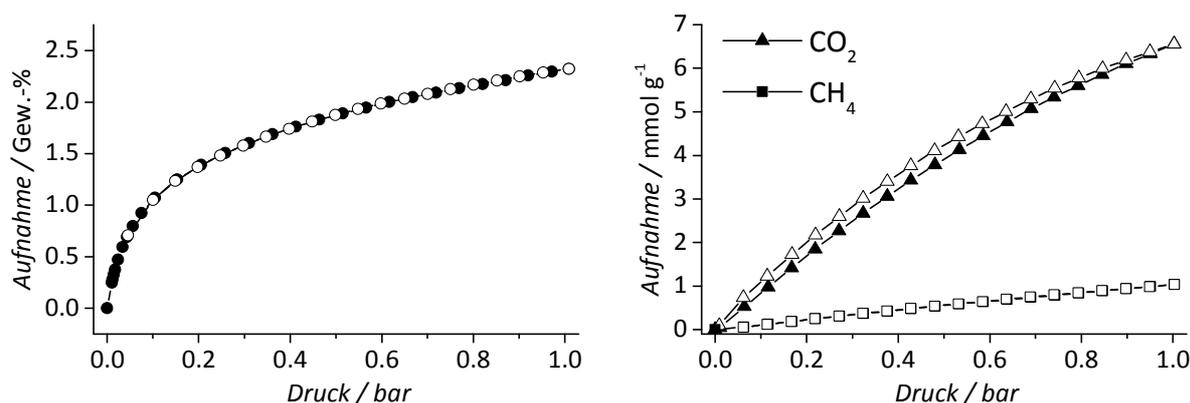


Abbildung 163: H_2 -Physisorption an **UHM-31** (links) gemessen bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar. CH_4 - und CO_2 -Physisorption an **UHM-31** (rechts) gemessen bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar. Die geschlossenen Symbole stellen jeweils die Adsorption und die offenen die Desorption dar.

Die Wasserstoffaufnahme beträgt $2.32 \text{ Gew.}\%$, für Methan und Kohlenstoffdioxid ergeben sich Adsorptionskapazitäten von 1.04 mmol g^{-1} bzw. 6.56 mmol g^{-1} . Während die Aufnahmekapazitäten für Wasserstoff und Methan in einem vergleichbaren Bereich mit den entsprechenden Kapazitäten von **HKUST-1** und **UHM-30** liegen, liegt die Adsorptionskapazität von Kohlenstoffdioxid für **UHM-31** ungefähr 2 mmol g^{-1} über der für den unfunktionalisierten **HKUST-1**.^[263] Es lässt sich schlussfolgern, dass vermutlich keine für die Speicherkapazität ausschlaggebende Wechselwirkung zwischen den Fluoratomen und den Wasserstoffmolekülen vorliegt, da die Wasserstoffaufnahme von $2.32 \text{ Gew.}\%$ in **UHM-31** sogar etwas geringer als für **HKUST-1** ausfällt. Anders verhält es sich im Hinblick auf Kohlenstoffdioxid. Hier ist anzunehmen, dass die deutlich erhöhte Aufnahme auf spezielle Wechselwirkungen zwischen Fluor und Kohlenstoffdioxid zurückzuführen sind, welche vermutlich durch das relativ starke Quadrupolmoment von CO_2 induziert werden. Auch wenn es sich bei den er-

mittelten Speicherkapazitäten im allgemeinen Vergleich nicht um sehr hohe Werte handelt, so zählen die Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxid-Aufnahme von **UHM-31** für fluorierte MOFs zu den bisher höchsten.^[287,288,289] In Tabelle 34 ist noch einmal ein Vergleich aller Speicherkapazitäten von **UHM-30**, **UHM-31** und **HUKST-1** im Bereich bis 1 bar dargestellt.

Tabelle 34: Übersicht der Gasspeichereigenschaften von **UHM-31** im Vergleich zu **UHM-30** und **HUKST-1**.

Gas	$S_{\text{BET}}(\text{N}_2)$ [m ² g ⁻¹]	H ₂ [Gew.-%]	CH ₄ [mmol g ⁻¹ /cm ³ cm ⁻³]	CO ₂ [mmol g ⁻¹ /Gew.-%]
HUKST-1	1800	2.90	0.98 / 21.32 (22 °C)	4.69 / 17.11 (22 °C)
UHM-30	1834	2.28	1.04 / 25.27	5.26 / 18.59
UHM-31	1802	2.32	1.04 / 33.17	6.56 / 22.16

Die volumetrischen Methan-Speicherkapazitäten wurden ausgehend von der kristallographischen Dichte der MOFs berechnet. $\rho(\text{HUKST-1})$: 0.958 g cm⁻³, $\rho(\text{UHM-30})$: 0.993 g cm⁻³, $\rho(\text{UHM-31})$: 1.427 g cm⁻³.

4.8.3 Charakterisierung von UHM-32 und UHM-33

4.8.3.1 Struktur von UHM-32 und UHM-33

Die Strukturen von **UHM-32** und **UHM-33** konnten ebenfalls mit Hilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelöst werden. **UHM-32** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und gehört damit zum monoklinen Kristallsystem. Die Zellparameter betragen $a = 10.8304 \text{ \AA}$, $b = 11.9985 \text{ \AA}$, $c = 15.4960 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 95.227^\circ$, $V = 2005.31 \text{ \AA}^3$. Anders als bei **UHM-31** sind die Fluoratome ungleichmäßig über drei Positionen verteilt mit Besetzungsfaktoren von $F1 = 0.50$, $F2 = 0.32$ und $F3 = 0.18$ (siehe Abbildung 164).

Die Kupfer(II)-zentren liegen in **UHM-32** in einer besonderen und für kupferhaltige MOFs untypischen Koordinationssphäre vor. Die resultierende SBU ist in Abbildung 165 dargestellt. Jeweils vier Kupferzentren sind über sechs Carboxylgruppen und zwei μ^3 -Hydroxido-Liganden miteinander verbunden. Dabei sind alle Kupferatome jeweils von fünf Sauerstoffatomen in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide koordiniert. Zwei der quadratischen Pyramiden sind über die μ^3 -Hydroxido-Liganden miteinander kantenverknüpft, während die anderen beiden mit einer Ecke an diese gemeinsame Kante angeknüpft sind. Die Koordinationssphäre der beiden eckenverknüpften Pyramiden wird durch die Koordination eines Sauerstoffatoms aus dem Lösungsmittel DMA komplettiert (siehe Abbildung 165 B). Betrachtet man die Kohlenstoffatome der verknüpfenden Carboxylgruppen als Verlängerungspunkte, dann ergibt sich für die SBU die Form eines verzerrten Oktaeders (siehe Abbildung 165 C).

^[287] A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784 - 8786.

^[288] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870 - 10871.

^[289] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad and D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782 - 835.

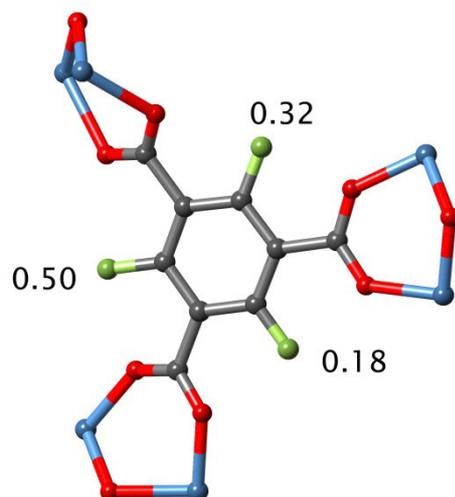


Abbildung 164: Darstellung von Fbtc^{3+} , wie er in **UHM-32** eingebaut ist, mit Angabe der Besetzungsfaktoren für die Fluoratome.

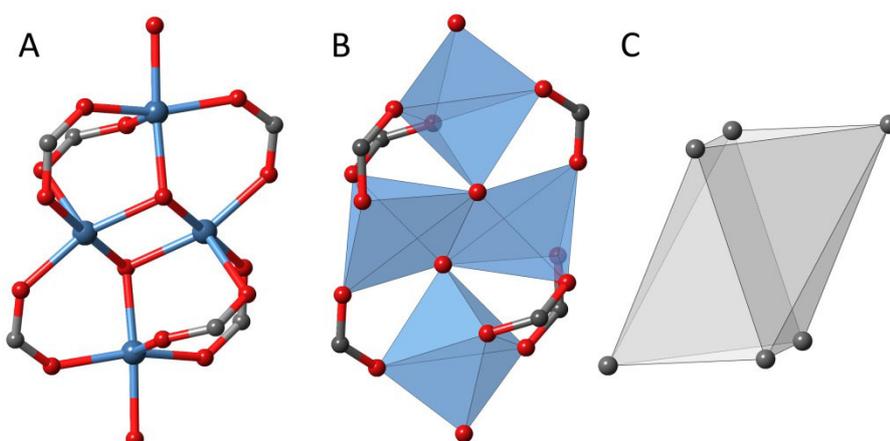


Abbildung 165: Darstellung der in **UHM-32** vorliegenden SBU. A: Verknüpfungsprinzip, B: Darstellung der Koordinationssphären, die sich für Kupfer ergeben, C: Verbindung der Kohlenstoffatome als Verlängerungspunkte. C (grau), O (rot), Cu (blau).

Abbildung 166 zeigt die erweiterte Elementarzelle von **UHM-32**, dargestellt entlang jeder der drei kristallographischen Raumrichtungen. Kristallographisch gesehen nimmt die beschriebene SBU zwei unterschiedliche Positionen im Netzwerk ein. SBU I befindet sich im Zentrum der b/c -Ebene ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) und SBU II nimmt die Position auf der Mitte der a -Achse ($\frac{1}{2} 0 0$) ein. Dabei lassen sich die beiden Positionen durch eine 2_1 -Schraubachse ineinander überführen (siehe Abbildung 166 A). Jede SBU ist mit insgesamt zehn weiteren SBUs verknüpft. Entlang der a -Achse findet eine Verknüpfung mit je zwei SBUs des gleichen Typs statt, während jede SBU auch mit acht SBUs des anderen Typs in Form eines verzerrten Würfels verbunden ist. Daraus resultiert als übergeordneter Koordinations-Polyeder für die Verknüpfung der SBUs untereinander ein zweifach gekappter Würfel. Entlang der a -Achse weist die Struktur von **UHM-32** eindimensionale, rhomboedrische Kanäle mit einer

Größe von ungefähr $7 \times 9 \text{ \AA}$ auf. Im Gegensatz dazu ist das Netzwerk entlang der anderen beiden Raumrichtungen relativ engmaschig.

Aus topologischer Sicht lässt sich **UHM-32** als ein binodales (3,6)-verknüpftes Netz beschreiben, bei dem die tetranuklearen Kupfer-Sauerstoff-Cluster sechsfach verknüpfende Knoten und die Linker dreifach verknüpfende Knoten darstellen. Es handelt sich um die **rtl**-Topologie.

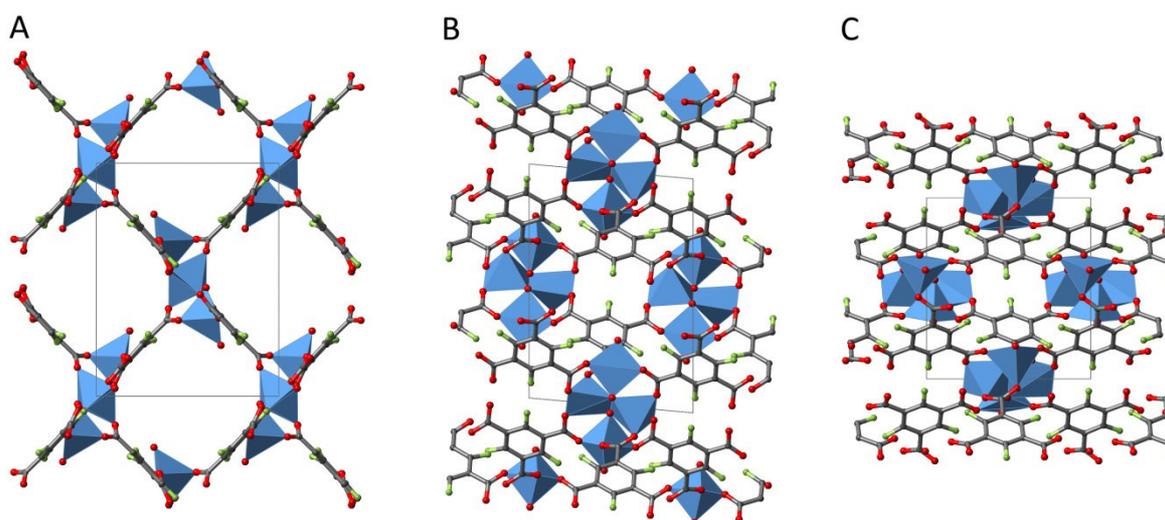


Abbildung 166: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von **UHM-32** entlang der *a*-Achse (A), *b*-Achse (B) und der *c*-Achse (C). Die Koordinationsphäre der Kupferatome ist durch blaue Polyeder dargestellt. C (grau), O (rot), F (grün). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

UHM-33 kristallisiert mit der Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem. Die Zellparameter sind $a = 11.8906 \text{ \AA}$, $b = 11.6262 \text{ \AA}$, $c = 14.5010 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 91.671^\circ$ und $V = 2003.80 \text{ \AA}^3$. So wie in **UHM-32** zeigen die Fluoratome eine ungleichmäßige Verteilung über drei Positionen (s.o.f. = 0.34, 0.50 und 0.16; siehe Abbildung 167).

Abbildung 168 zeigt die erweiterte Elementarzelle von **UHM-33**, dargestellt entlang aller drei Raumrichtungen. Es handelt sich bei diesem MOF um eine zweidimensionale Schichtstruktur, die auf dem typischen Kupfer-*paddle-wheel*-Motiv als SBU basiert. An der axialen Position ist an den *paddle-wheels* jeweils ein DMA Molekül koordiniert. Die *paddle-wheels* besetzen jeweils die Mitte der *a/b*- ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$) und *a/c*-Ebene ($\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$) (siehe Abbildung 168 B und C). Anders als bei **UHM-31** sind die SBUs jeweils nur über zwei der drei Carboxylgruppen des Linkers miteinander vernetzt. Die dritte Carboxylgruppe bleibt damit unkoordiniert, was für kupferbasierte MOFs ein sehr untypisches Verhalten ist. Die zweidimensionalen Schichten der Struktur sind entlang der *a*-Achse parallel zueinander gestapelt. Daraus resultieren eindimensionale rhomboedrische Kanäle, die entlang dieser Achse verlaufen. Aus topologischer Sicht bildet **UHM-33** das zweidimensionale uninodale 4-c Netz **sql**.

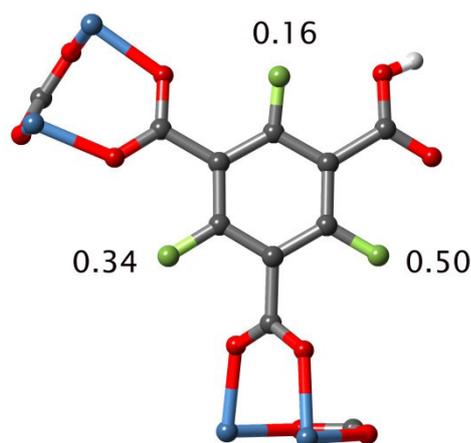


Abbildung 167: Darstellung von HFbtc^{2-} , wie er in **UHM-33** eingebaut ist, mit Angabe der Besetzungsfaktoren für die Fluoratome.

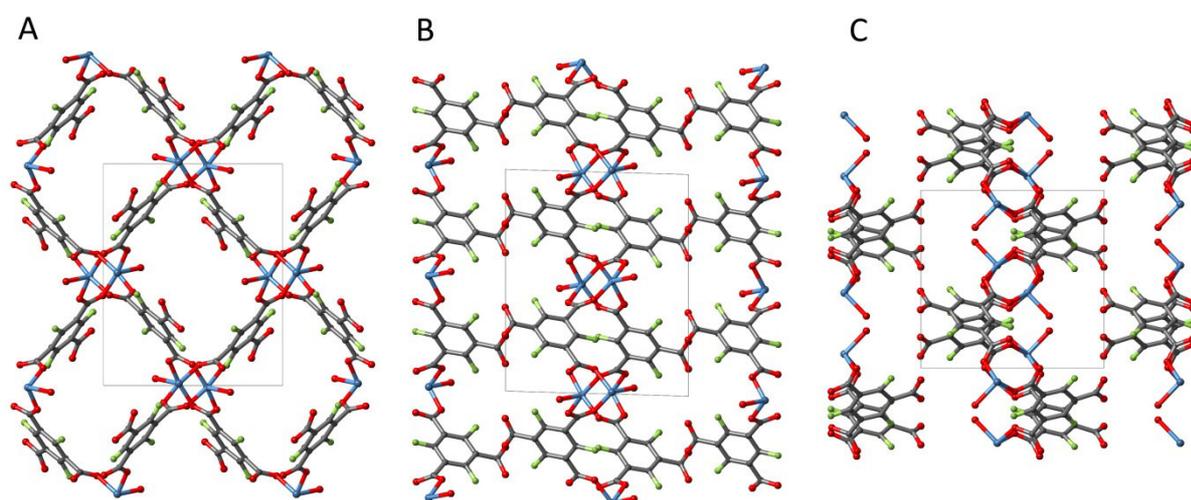


Abbildung 168: Darstellung der erweiterten Elementarzelle von **UHM-33** entlang der a -Achse (A), b -Achse (B) und der c -Achse (C). C (grau), O (rot), Cu (blau), F (grün). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

4.8.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie von UHM-32 und UHM-33

Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-32 a.s.** und **UHM-33 a.s.** mit den jeweils aus den Einkristallstrukturen simulierten Diffraktogrammen zeigt eine gute Übereinstimmung der Reflexlagen und -intensitäten und bestätigt damit, dass die erhaltenen Pulver mit den aus den Einkristallen ermittelten Strukturen übereinstimmen. Wie bei **UHM-31** wurde auch für diese beiden MOFs ein Lösungsmittelaustausch mit Ethanol durchgeführt. In Abbildung 169 ist allerdings zu erkennen, dass sowohl **UHM-32** als auch **UHM-33** nach dem Lösungsmittelaustausch ein verändertes Röntgenpulverdiffraktogramm aufweisen. Bei **UHM-32** sieht das Muster der Hauptreflexe zwischen der Ausgangs-

struktur und der nach dem Lösungsmittelaustausch erhaltenen Struktur noch sehr ähnlich aus. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei der Strukturänderung nicht um eine Änderung durch Bindungsneuverknüpfung handelt. Vielmehr ist anzunehmen, dass das Netz an sich erhalten bleibt, es aber durch Entfernen der DMA-Molekülen und Neukoordination mit Ethanol-Molekülen beispielsweise zu einer Stauchung des Netzes kommt. Dies ist aufgrund der maschenartigen Struktur von **UHM-32** in der *b/c*-Ebene gut vorstellbar. Die SBUs würden in diesem Fall als eine Art Scharnier fungieren.

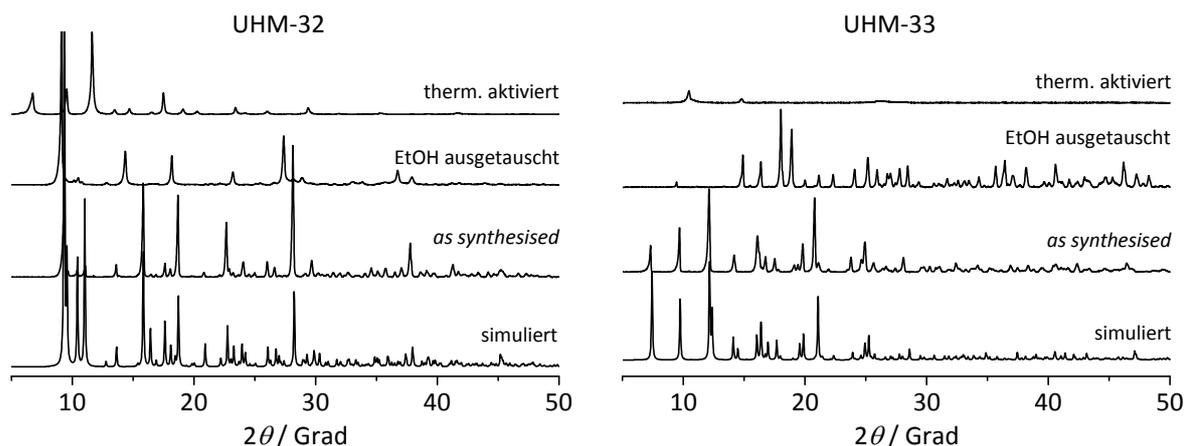


Abbildung 169: Vergleich der aus den Einkristallstrukturen simulierten Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-32** (links) und **UHM-33** (rechts) mit den jeweils experimentellen Diffraktogrammen der MOFs *a.s.*, nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und nach thermischer Aktivierung bei 120 °C für 18 Stunden im Vakuum.

Für **UHM-33** ist keine Ähnlichkeit zwischen dem Diffraktogramm der Ausgangsverbindung und nach Lösungsmittelaustausch zu erkennen. Es kann in diesem Zusammenhang davon ausgegangen werden, dass es sich um zwei unterschiedliche Strukturen handelt und die Behandlung mit Ethanol zum Bruch und/oder zur Neuausbildung von Bindungen geführt haben könnte. Im Hinblick auf die in dieser Verbindung frei vorliegenden Carboxylgruppe ist eine Ausbildung von neuen Bindungen gut vorstellbar. Nach der thermischen Aktivierung unterscheidet sich auch das Röntgenpulverdiffraktogramm von **UHM-32-EtOH-120** deutlich den Diffraktogrammen der *as synthesised* bzw. Ethanol-ausgetauschten Materialien. Für **UHM-33-EtOH-120** geht die Kristallinität durch eine thermische Behandlung bei 120 °C nahezu vollständig verloren.

4.8.3.3 Thermische Analyse von UHM-32 und UHM-33

Die thermische Stabilität von **UHM-32** und **UHM-33** wurde durch TG/DTA/MS-Messungen untersucht. In Abbildung 170 sind die Ergebnisse dieser Messungen aufgetragen. In einem ersten Schritt kann bei **UHM-32** eine Dehydratisierung beobachtet werden ($m/z = 18$). Daran schließt sich ab 180 °C die Freisetzung von DMA an ($m/z = 87$, $C_4H_9NO^+$) an. Bei

UHM-33 verhält es sich anders. Hier kann keine Dehydratisierung des Netzwerks beobachtet werden. Ab einer Temperatur von 170 °C ist jedoch auch bei **UHM-33** deutlich die Abgabe von DMA zu erkennen ($m/z = 87$, $C_4H_9NO^+$). Die exotherme dreistufige Zersetzung von **UHM-32** beginnt bei 230 °C, die von **UHM-33** etwas später bei 245 °C und wird jeweils durch die Detektion der Zerfallsprodukte Wasser ($m/z = 18$) und CO_2 ($m/z = 44$) bestätigt. Es fällt auf, dass die Freisetzung von DMA bei beiden Verbindungen direkt mit der Zersetzung des MOFs überlappt. Eine rein thermische Aktivierung dieser Strukturen wird daher nicht möglich sein, wobei es für **UHM-33** als zweidimensionale Schichtstruktur zu erwarten war, dass keine Aktivierung dieser Struktur möglich ist. Eine detaillierte Zusammenfassung der stufenweisen Zersetzung von **UHM-32 a.s.** und **UHM-33 a.s.** ist in Tabelle 35 zu finden.

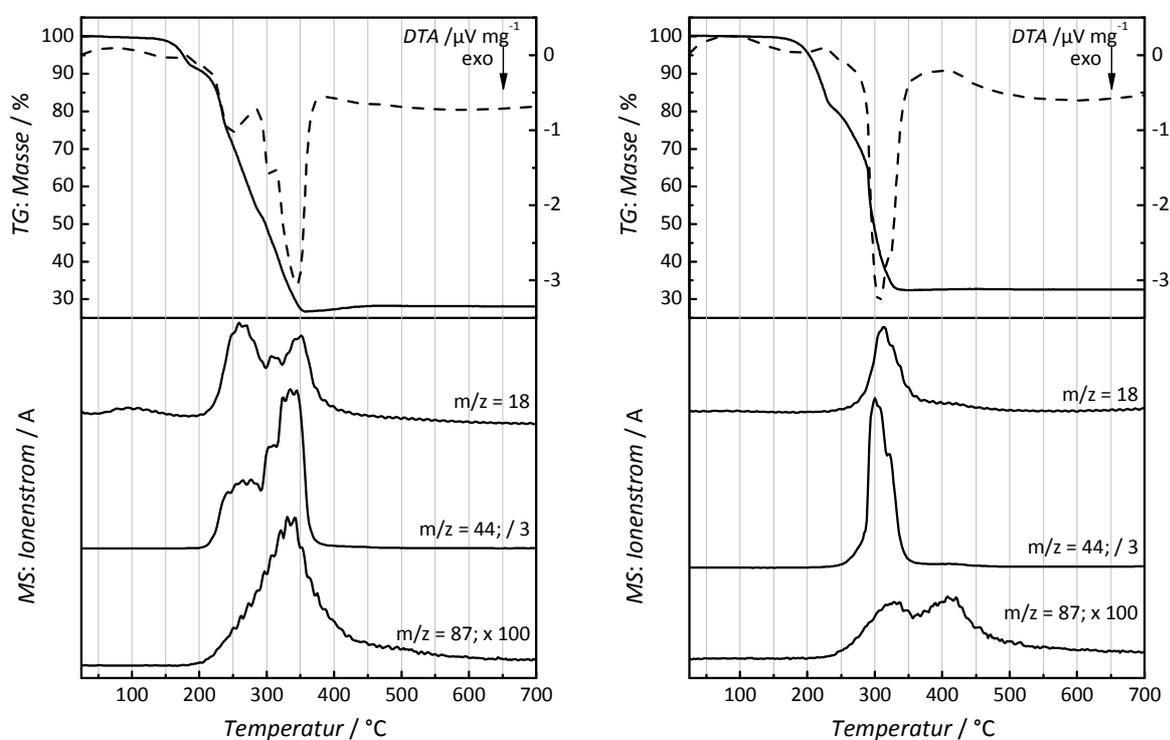


Abbildung 170: TG/DTA/MS-Ergebnisse von **UHM-32 a.s.** (rechts) und **UHM-33 a.s.** (links), gemessen in Ar/O_2 (80/20, Heizrate 5 K min^{-1}).

Tabelle 35: Ergebnisse der thermischen Analysen von **UHM-32 a.s.** und **UHM-33 a.s.**

UHM-32			
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung
1	25 - 180	6.2	Wasser
2	180- 230	10.9	DMA
	230 - 380	56.0	DMA/ Zersetzung

UHM-33			
Stufe	T-T' [°C]	Masseverlust [%]	Zuordnung
1	170 - 245	20.1	DMA
2	245 - 380	47.5	DMA/ Zersetzung

Nach der thermischen Zersetzung der MOFs verbleibt für **UHM-32** eine Restmasse von 28.0 %, für **UHM-33** von 32.5 %. Die Rückstände wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und jeweils als Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit charakterisiert. Ausgehend von den Summenformeln, die aus den Einkristalldaten ermittelt wurden, ergeben sich theoretische Restmassen von 30.6 und 26.9 %.

4.8.4 Studien zum thermisch induzierten Phasenverhalten von UHM-31, UHM-32 und UHM-33

In Anbetracht der Besonderheiten, die **UHM-32** und **UHM-33** durch die interessante SBU bzw. die unkoordinierte Carbonsäurefunktion aufweisen, wurden temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme von den drei Fluor-MOFs gemessen. Es sollte auf diese Weise festgestellt werden, ob es durch Temperatureinwirkung möglicherweise zu einer Phasenumwandlung der einzelnen MOFs kommt. Die temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktogramme wurden unter Argon-Atmosphäre gemessen. In einer ersten Versuchsreihe wurden die MOFs jeweils von 28 bis 350 °C vermessen. Die Temperaturschritte betrugen dabei zunächst 25 °C, ab einer Temperatur von 100 °C wurden diese auf 10 °C verringert und zwischen 250 und 350°C erfolgten schließlich wieder 25 °C-Schritte. Die Messergebnisse für **UHM-31** (Abbildung 171) zeigen, dass diese Verbindung bis ca. 210 °C thermisch stabil ist.

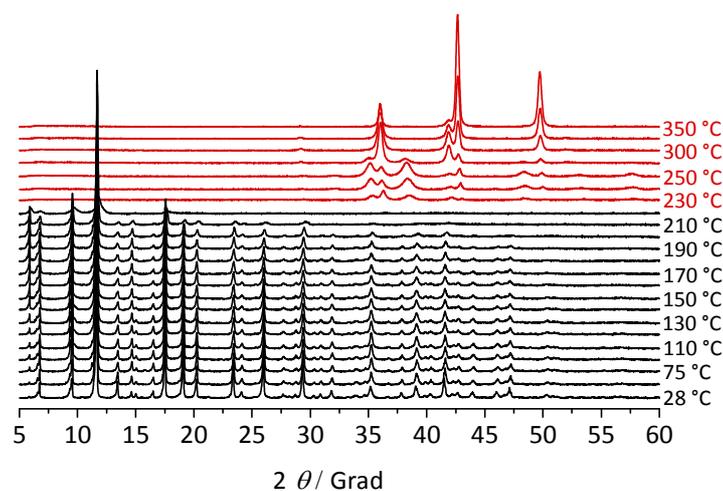


Abbildung 171: Darstellung der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-31** a.s. Ab einer Temperatur von 230 °C (in rot dargestellt) erfolgt die Zersetzung des Materials.

Während nahezu alle Reflexe mit steigender Temperatur an Intensität verlieren, nimmt die Intensität des ersten Reflexes ($2\theta = 5.86^\circ$) mit steigender Temperatur zu. Auf die Relevanz dieses Reflexes wurde in Kapitel 4.6.1.2 bereits hingewiesen. Es handelt sich um den (111)-Reflex, in dessen Ebene die axialen Positionen der *paddle-wheels* liegen. Die Intensitätszunahme des Reflexes geht hier mit einer steigenden Anzahl freier Metallzentren einher, da die koordinierten Lösungsmittelmoleküle mit steigender Temperatur abgegeben werden. Bei Temperaturen über 220°C zersetzt sich **UHM-31** zunächst zu CuO , welches zu Cu_2O und schließlich zu elementarem Kupfer reduziert wird.

UHM-32 und **UHM-33** unterscheiden sich in ihrem temperaturabhängigen Strukturverhalten deutlich von **UHM-31**. Abbildung 172 zeigt, dass die ursprüngliche Phase von **UHM-32** bis 110°C stabil ist und sich dann eine neue Phase ausbildet (in blau dargestellt), welche bis zu einer Temperatur von 180°C stabil ist. **UHM-33** durchläuft ebenso eine Strukturveränderung. Die Phasenumwandlung beginnt hier bei 120°C und die neu gebildete Phase ist bis 230°C stabil. Sowohl **UHM-32** als auch **UHM-33** zersetzen sich schließlich zu CuO .

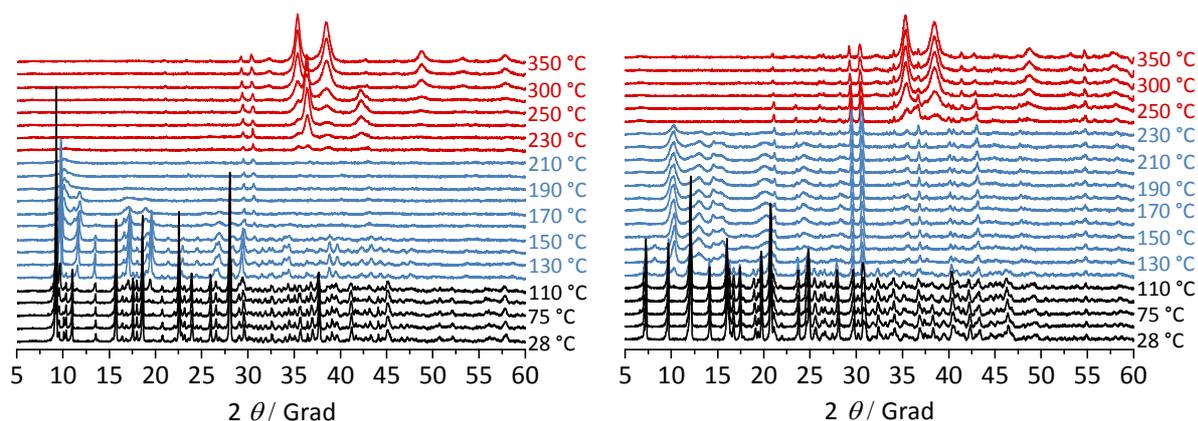


Abbildung 172: Darstellung der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-32 a.s** (links) und **UHM-33 a.s** (rechts). Die blauen Diffraktogramme kennzeichnen die jeweils neu entstandenen Phasen, in rot sind die Diffraktogramme ab der Zersetzung dargestellt.

Um Aussagen über die Reversibilität der Phasenumwandlungen zu erlangen, wurden weitere temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie-Messungen durchgeführt. In diesem Fall wurde analog zu den ersten Messungen bis 150°C erhitzt, dann jedoch in 25°C -Intervallen wieder bis auf Raumtemperatur abgekühlt (Abbildung 173). Es stellte sich auf diese Weise heraus, dass die Phasenumwandlung von **UHM-32** reversibel ist, während die neue Phase von **UHM-33** nach Abkühlen auf Raumtemperatur stabil bleibt und es sich hier folglich um eine irreversible Phasenumwandlung handelt. Es fällt auf, dass die neue Phase von **UHM-33** deutlich weniger kristallin ist als die Originalphase. Aufgrund der unkoordinierten Carboxylgruppe in **UHM-33** liegt die Vermutung nahe, dass die Phasenumwandlung mit der Ausbildung neuer Bindungen einhergeht. Jedoch handelt es sich hier nur um

eine Spekulation und ein eindeutiger Einblick in das Geschehen bei dieser Phasenumwandlung wäre nur durch die Strukturaufklärung der neuen Phase möglich.

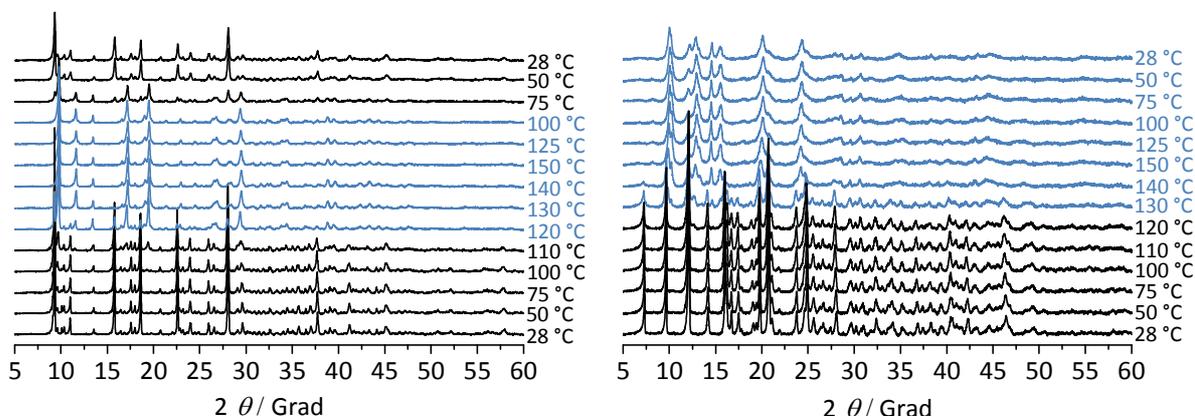


Abbildung 173: Darstellung der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-32 a.s** (links) und **UHM-33 a.s** (rechts). Ab einer Temperatur von 150 °C wurde wieder auf RT abgekühlt. Die blauen Diffraktogramme kennzeichnen die jeweils neu entstandenen Phasen.

Der Vergleich der beiden Phasen von **UHM-32** untereinander zeigt, dass sich die Reflexe unterhalb von $2\theta = 12.5^\circ$ in der Hochtemperaturphase nicht signifikant von denen in der Raumtemperaturphase unterscheiden. Die Hauptveränderungen treten erst in der Region über $2\theta = 12.5^\circ$ auf. Vor diesem Hintergrund und durch die Tatsache, dass es sich hier um einen reversiblen Phasenübergang handelt, lässt sich annehmen, dass die Phasenumwandlung von **UHM-32** ohne einen Bindungsbruch vonstatten geht. Es könnte sich, wie auch schon bei den Beobachtungen zum Lösungsmittelaustausch angenommen, um eine Art Atmungseffekt handeln, bei dem die Konnektivität der Ausgangsphase komplett erhalten bleibt und sich das Netzwerk lediglich in eine Richtung ausdehnt. Denkbar wäre auch eine leichte Umorganisation der SBUs. Doch konnte auch hier, wie für **UHM-33**, die Struktur der neuen Phase nicht bestimmt werden, die einen Beweis für diese Annahmen bringen würde.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

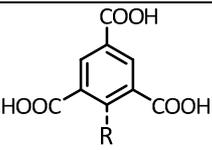
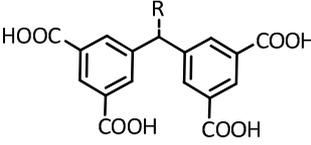
Ziel dieser Dissertation war die Synthese einer Reihe neuartiger aminfunktionalisierter MOFs als NO-Donator-Material, in dem NO sowohl durch die Koordination an offene Metallzentren als auch durch die Reaktion mit den Aminfunktionen zu NONOaten gespeichert wird. Die neuen Verbindungen sollten im Hinblick auf ihre NO-Freisetzungseigenschaften (Freisetzungsmenge, -dauer und -kinetik) untersucht und miteinander verglichen werden.

Die Synthese der neuen MOFs sollte nach dem Ansatz der retikulären MOF-Synthese ausgehend von **HKUST-1** und **PCN-12** erfolgen. Dazu wurden zunächst insgesamt zwölf neue organische Linkermoleküle dargestellt, die funktionalisierte Derivate der **HKUST-1** und **PCN-12** zugrunde liegenden Linker H_3btc und $mdip$ darstellen. In Tabelle 36 ist ein Überblick über diese Linker und die dazugehörigen MOFs gegeben. Die ersten sechs Linker sind Derivate des H_3btc -Linkers und tragen folgende Funktionen am Benzolring: -F, -NH₂, -NHMe, -NH₂Et, -NHⁿPr, -NHⁱPr. Die Umsetzung dieser Linker mit Kupfer(II)-nitrat sollte zu Strukturen führen, welche isoretikulär zu **HKUST-1** sind. Die Linker **7** bis **12** stellen Derivate des $mdip$ -Linkers dar, die an der zentralen Methyleninheit eine Aminfunktion tragen. Neben dem primären Amin wurden die sekundären Amine mit Methyl-, Ethyl-, *n*-Propyl-, *i*-Propyl- oder *tert*-Butyl-Rest dargestellt. Aus diesen Linkern sollten zu **PCN-12** isoretikuläre MOFs erhalten werden.

Die Umsetzung der zwölf neuen Linker mit Kupfer(II)-nitrat in DMA oder DMF führte zu insgesamt 17 neuen MOFs. Dabei zeigte sich, dass sich das Konzept der retikulären Chemie nicht in allen Fällen anwenden ließ. Während H_3NH_2btc unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen immer zu dem zu **HKUST-1** isoretikulären **UHM-30** führte, konnten mit H_3Fbtc durch Variation der Synthesetemperatur und des molaren Verhältnisses von Linker zu Kupfer drei unterschiedliche Netzwerkstrukturen erhalten werden. **UHM-31** besitzt dabei ebenfalls die **HKUST-1**-Struktur und kristallisiert damit wie **UHM-30** im kubischen Kristallsystem der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit **tbo**-Topologie. **UHM-32** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und gehört damit zum monoklinen Kristallsystem; topologisch betrachtet bildet **UHM-32** ein **rtl**-Netz. Dieses MOF besitzt eine interessante, für kupferhaltige MOFs untypische SBU, die sich aus vier verzerrten quadratischen Pyramiden aufbaut. **UHM-33** besitzt eine zweidimensionale Schichtstruktur, in der jeweils nur zwei der drei Carbonsäuregruppen an Kupferzentren koordiniert sind, während die dritte Gruppe frei vorliegt. Es handelt sich um eine monokline Kristallstruktur der Raumgruppe $P2_1/c$ mit **sql**-Topologie. **UHM-30** und **UHM-31** konnten durch Lösungsmittelaustausch und thermische Behandlung im Vakuum bei 120 °C erfolgreich aktiviert und mittels Gassorptionsstudien (N₂, Ar, H₂, CH₄, CO₂) charakterisiert

werden. In Tabelle 37 und Tabelle 38 sind die entsprechenden spezifischen Oberflächen und Mikroporenvolumina (ermittelt durch N₂ und Ar-Physisorption bei -196 °C bzw. -186 °C) sowie die Wasserstoff- (-196 °C), Methan- (25 °C) und Kohlenstoffdioxid-Speicherkapazitäten (25 °C) bei 1 bar dargestellt; für **UHM-30** sind außerdem Gassorptionmessungen für H₂, CH₄ und CO₂ bei hohen Drücken durchgeführt worden und die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 36: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten organischen Linker, deren Namen und die aus ihnen resultierenden MOFs.

R		MOF
	H ₃ Fbtc	1 UHM-31, UHM-32, UHM-33
	H ₃ NH ₂ btc	2 UHM-30
	H ₃ NHMebtc	3 UHM-34, UHM-36
	H ₃ NHEtbtc	4 UHM-35, UHM-37
	H ₃ NH ⁿ Prbtc	5 UHM-38
	H ₃ NH ⁱ Prbtc	6 UHM-39
R		MOF
	dipam	7 UHM-40, UHM-41
	mdipam	8 UHM-44
	edipam	9 UHM-45
	npdipam	10 UHM-46
	ipdipam	11 UHM-47
	tbdipam	12 UHM-49

UHM-32 und **UHM-33** ließen sich nicht aktivieren. Bei den entsprechenden Aktivierungsversuchen stellte sich heraus, dass beide Verbindungen ab einer Temperatur von ungefähr 120 °C eine Phasenveränderung erfahren. Dabei findet bei **UHM-32** eine reversible Phasenumwandlung statt, bei **UHM-33** ist diese nicht reversibel.

Die vier mit sekundären Aminen funktionalisierten btc-Linker $H_3NHRbtc$ ($R = Me, Et, nPr, iPr$) ließen sich unter analogen Synthesebedingungen nicht zu **HKUST-1**-analogen Strukturen umsetzen. Für die Linker $H_3NHMebtc$ und $H_3NHETbtc$ wurden poröse Verbindungen (**UHM-34** und **UHM-35**) erhalten, deren Strukturen nicht gelöst werden konnten. N_2 -Physisorptionsuntersuchungen dieser beiden Materialien zeigen ein interessantes Sorptionsverhalten mit einer breiten Hysterese. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei **UHM-34** und **UHM-35** um eine Art „geschlossene“ Strukturen handelt, die erst durch einen gewissen Druck geöffnet werden müssen. In einer alternativen Synthesestrategie wurden die $H_3NHRbtc$ -Linker jeweils zusammen mit H_3btc in einer *mixed*-Linker-Synthese mit Kupfer(II)-nitrat umgesetzt. Auf diese Weise war es möglich, die vier zu **HKUST-1** isoretikulären MOFs **UHM-36**, **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** darzustellen. Die mit sekundären Aminen funktionalisierten Linker ließen sich in diesen Verbindungen mit einem Anteil von bis zu ungefähr 50 % einbauen. Alle vier MOFs konnten unter analogen Bedingungen wie bei **UHM-30** und **UHM-31** aktiviert und mittels N_2 - und Ar-Physisorption charakterisiert werden. Die Ergebnisse bezüglich spezifischer Oberfläche und Mikroporenvolumen sind ebenfalls in Tabelle 37 dargestellt.

Tabelle 37: Zusammenstellung der spezifischen Oberflächen und der Mikroporenvolumina von allen in dieser Arbeit dargestellten mikroporösen Strukturen. Für die **HKUST-1**-basierten MOFs erfolgte die Ermittlung der Werte aus dem Adsorptionsast der N_2 - und Ar-Isothermen, bei **UHM-34** und **UHM-35** durch den Desorptionsast der N_2 -Isothermen und bei den MOFs **UHM-41** bis **UHM-49** aus dem Adsorptionsast der N_2 -Isothermen.

MOF	$S_{BET} (N_2/Ar)$ [m ² g ⁻¹]	$V_{MP} (N_2/Ar)$ [cm ³ g ⁻¹]
UHM-30	1806 / 1648	0.69 / 0.59
UHM-31	1808 / 1376	0.71 / 0.49
UHM-34	584 / -	0.09 / -
UHM-35	460 / -	0.12 / -
UHM-36	1385 / 1223	0.54 / 0.44
UHM-37	1305 / 1178	0.51 / 0.43
UHM-38	1264 / 1198	0.49 / 0.43
UHM-39	1213 / 1019	0.48 / 0.38

MOF	$S_{\text{BET}} (\text{N}_2/\text{Ar})$ [m ² g ⁻¹]	$V_{\text{MP}} (\text{N}_2/\text{Ar})$ [cm ³ g ⁻¹]
UHM-41	1385 / -	0.54 / -
UHM-44	425 / -	0.17 / -
UHM-45	887 / -	0.35 / -
UHM-46	820 / -	0.32 / -
UHM-47	1541 / -	0.61 / -
UHM-49	1662 / -	0.65 / -

Tabelle 38: Darstellung der experimentellen H₂- (-196 °C), CH₄- (25 °C) und CO₂-Speicherkapazitäten (25 °C) von **UHM-30** und **UHM-31** im Niederdruckbereich, sowie für **UHM-30** im Hochdruckbereich.

MOF	H ₂ / Gew.-%	CH ₄ / mmol g ⁻¹	CO ₂ / mmol g ⁻¹
UHM-30 (1834 m ² g ⁻¹)	2.28 (1 bar) / 3.35 (21 bar)	1.04 (1 bar) / 8.66 (43 bar)	5.26 (1 bar) / 11.7 (23 bar)
UHM-31 (1802 m ² g ⁻¹)	2.32 (1 bar)	1.04 (1 bar)	6.56 (1 bar)

Die Umsetzung des Tetracarbonsäure-Linkers dipam mit Kupfer(II)-nitrat führte durch Variation der Synthesetemperatur zu zwei unterschiedlichen Verbindungen: **UHM-40** bildete sich bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C und ist isoretikulär zu **PCN-12'**. Es kristallisiert damit in einer hexagonalen Struktur der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit **sty**-Topologie. Leider war es nicht möglich, die Synthese von **UHM-40** zu reproduzieren. **UHM-41** ist isoretikulär zu **PCN-12** und bildete sich bei einer höheren Synthesetemperatur von 65 °C. Da von **UHM-41** keine Einkristalle erhalten werden konnten, erfolgte die Strukturaufklärung hier mittels Homologie-Modelling. Dabei wurde für **UHM-41** eine pseudo-tetragonale Struktur mit **zhc**-Topologie erhalten. Zur Umsetzung der sekundären Amine **8** bis **12** wurden analoge Synthesebedingungen gewählt wie für die Synthese von **UHM-41**. Allerdings wurde mit allen Linkern eine unerwartete Struktur erhalten. Die MOFs kristallisieren alle im kubischen System der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ mit **ucp**-Topologie. Damit sind diese Verbindungen isoretikulär zur **UHM-25**-Reihe. Die Aktivierung der auf den gewinkelten Tetracarbonsäure-Linker-basierenden MOFs gestaltete sich schwieriger als für die btc-basierten MOFs. Es wurde eine Reihe an unterschiedlichen Aktivierungsstrategien für die MOFs **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-49** getestet. Allerdings zeigte sich in allen Fällen, selbst bei Aktivierungsmethoden mit überkritischem CO₂, dass sich das Lösungsmittel zum einen nur sehr schlecht bis gar nicht vollständig aus den Poren der MOFs entfernen lässt, und darüber hinaus, dass die Materialien nach sämtlichen Aktivierungsversuchen nahezu röntgenamorph sind. REM-Aufnahmen deuteten allerdings darauf hin, dass es nicht zu einem vollständigen Zusammenbruch der Struktur kommt, zumindest veränderte sich die äußere Morphologie der MOFs nicht. Auch wiesen die Verbindungen teilweise eine reproduzierbare Porosität

auf. Die besten Oberflächen wurden nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und anschließender thermischer Behandlung im Vakuum bei 120 °C erreicht. Unter diesen Bedingungen konnten spezifische Oberflächen zwischen 460 und 1662 m² g⁻¹ erzielt werden. Die Werte für die N₂-BET-Oberflächen und die Mikroporenvolumina aller MOFs sind in Tabelle 37 aufgeführt.

Die btc-basierten MOFs **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** sowie die Tetracarbonsäure-basierten MOFs **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** wurden im Hinblick auf ihr NO-Freisetzungverhalten charakterisiert. Als unfunktionalisierte Referenz-MOFs wurden **HKUST-1** und **UHM-2** verwendet. Die Beladung der MOFs mit NO erfolgte auf drei unterschiedliche Weisen: nach thermischer Aktivierung (120 °C, 10⁻⁵ bis 10⁻⁸ bar, 18 h) der Ethanol-ausgetauschten Materialien mit einem Beladungsdruck von 1 bar für 1 h, nach Aktivierung der Ethanol-ausgetauschten MOFs bei RT (10⁻³ bis 10⁻⁴ bar, 3 h) mit einem Beladungsdruck von 4 bar für 2 h, in flüssiger Phase (Chloroform) mit einem Beladungsdruck von 10 bar für 24 h. Nach der jeweiligen Beladung erfolgte zunächst eine Charakterisierung der beladenen MOFs mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie. Für die btc-basierten MOFs blieb die Struktur der MOFs nach allen drei Beladungsvorgängen in ihrer ursprünglichen Phase erhalten. Die einzige Ausnahme bildete die Beladung von **UHM-30** bei 1 bar. Hier war die reduktive Zersetzung der Verbindung zu Kupfer(I)-oxid und elementarem Kupfer zu beobachten. Wie anhand der Ergebnisse zur Aktivierung zu erwarten war, waren die Tetracarbonsäure-MOFs nach der NO-Beladung bei 1 bar und bei 4 bar röntgenamorph. Anders verhielt es sich bei der Beladung in Chloroform, bei der die Ursprungsphase für alle MOFs erhalten blieb. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen sollten Aufschluss darüber geben, in welcher Art NO in den Netzwerken gespeichert wurde. Für die unfunktionalisierten MOFs **UHM-2** und **HKUST-1** wurde nach allen drei Beladungsmethoden eine Bande bei ungefähr 1700 cm⁻¹ beobachtet. Diese Bande konnte nicht eindeutig als Cu(II)···N-O-Valenzschwingung charakterisiert werden, es ist aber anzunehmen, dass sie mit der Ausbildung einer Cu(II)-N-O-Spezies in Zusammenhang steht. Da sich diese Bande nach allen Beladungsvorgängen auch in allen Amin-MOFs beobachten ließ, war davon auszugehen, dass in allen MOFs eine Koordination des NOs an die Metall-Zentren auftrat. Auf die Ausbildung von NONOat-Funktionen konnte durch einige Veränderungen in den IR-Spektren der beladenen MOFs im Vergleich zu denen der unbeladenen Referenzverbindungen geschlossen werden. Für die MOFs **UHM-30** und **UHM-36** bis **UHM-39** wurden nach allen drei Beladungsmethoden ähnliche Veränderungen festgestellt, die darauf schließen ließen, dass in allen Fällen eine NONOat-Bildung erfolgte (z.B. stärkere Ausbildung bzw. Neubildung von Banden für $\nu(\text{N}=\text{O})$ bei 1650 – 1620 cm⁻¹, $\nu(\text{N}=\text{N})$ bei 1550 - 1590 cm⁻¹, $\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ bei 1415 - 1420 cm⁻¹). Die einzige Ausnahme stellt – wie erwähnt – die Beladung von **UHM-30** bei 1 bar dar. Sowohl der Effekt der NO-Koordination an die Kupfer(II)-zentren als auch die NONOat-Bildung waren mit zuneh-

mendem Beladungsdruck stärker ausgeprägt. Für die MOFs **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-47** war die NONOat-Ausbildung bei Beladungsdrücken von 1 bar und 4 bar in den IR-Spektren nicht eindeutig nachvollziehbar. Die Beladung mit 10 bar führte aber auch hier zu Veränderungen in den IR-Spektren, die eindeutig auf eine NONOat-Bildung schließen ließen.

NO-Freisetzungsexperimente, induziert durch einen Gasstrom mit 11 % RH, konnten jeweils an den MOFs nach einer NO-Beladung bei 1 bar und bei 4 bar durchgeführt werden. In Tabelle 39 sind die Ergebnisse dieser Messungen aufgelistet.

Tabelle 39: NO-Freisetzungsmengen und -dauern induziert durch einen Gasstrom mit 11 % RH aller in dieser Arbeit behandelte MOFs.

MOF	Freisetzungsmenge 1 bar/4 bar [mmol g ⁻¹]	Freisetzungsdauer 1bar/4bar [h]
HKUST-1	0.002 / 0.226	1 / 2
UHM-30	- / 0.021	- / 2
UHM-36	0.016 / 0.038	2 / 2
UHM-37	0.070 / 0.050	7 / 2
UHM-38	0.026 / 0.134	3 / 7
UHM-39	0.023 / 0.141	11 / 6
UHM-2	0.036 / 0.123	4 / 8
UHM-41	0.002 / 0.068	2 / 100
UHM-44	0.003 / 0.051	2 / 98
UHM-45	0.038 / 0.085	9 / 65
UHM-46	0.023 / 0.054	12 / 63
UHM-47	0.014 / -	9 / -

Die **HKUST-1**-basierten *mixed*-Linker-MOFs setzten nach einer Beladung bei 1 bar bis zu 35-mal mehr NO frei als das unfunktionalisierte **HKUST-1**, die Freisetzungsdauer ist dabei bis zu 7-mal länger. Nach einer Beladung mit 4 bar NO setzten alle btc-basierten Amin-MOFs weniger NO frei als **HKUST-1**, allerdings zeichnen sich die funktionalisierten MOFs durch teilweise längere Freisetzungsdauern aus. Aus den kinetischen Betrachtungen der NO-Freisetzungskurven ging hervor, dass diese keinem einheitlichen Zeitgesetz folgen. Bei den mit sekundären Aminen funktionalisierten MOFs **UHM-36** bis **UHM-39** ließ sich nach der Beladung bei 1 bar im Zeitintervall ab der Freisetzung von 50 % der Gesamtfreigabemenge eine Zunahme der Werte für die Geschwindigkeitskonstanten mit abnehmender Elektronendichte an den Aminen feststellen. Die Tetracarbonsäure-MOFs setzten nach einer NO-Beladung bei 1 bar weniger NO frei als die btc-basierten Amin-MOFs und es war kein signifikanter Unterschied in der Freisetzungsmenge zwischen den funktionalisierten MOFs und **UHM-2** zu erkennen. Allerdings setzten die Amin-MOFs über einen längeren Zeitraum NO frei und wiesen deutlich langsa-

mere Freisetzungskinetiken als **UHM-2** auf. Dieser Unterschied war nach der Beladung mit NO bei 4 bar noch deutlicher ausgeprägt. **UHM-41** und **UHM-44** bis **UHM-46** setzten bei diesen Bedingungen über einen Zeitraum von 63 bis 100 Stunden NO frei, **UHM-2** im Vergleich dazu nur über einen Zeitraum von acht Stunden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Freisetzungskurven waren dabei bis zu vier Größenordnungen kleiner als die von **UHM-2**. Mit diesen Eigenschaften zeigten die aminfunktionalisierten Tetracarbonsäure-MOFs auch im Vergleich zu anderen literaturbekannten MOFs, deren Freisetzungsexperimente in einem Gasstrom mit 11 % RH erfolgten, die längsten Freisetzungsdauern.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zum NO-Freisetzungverhalten von aminfunktionalisierten MOFs zeigen, dass Aminfunktionen innerhalb des MOFs in Abhängigkeit der Beladungsmethode sowohl zu höheren Freisetzungsmengen als auch längeren Freisetzungsdauern und damit einhergehend zu langsameren Freisetzungskinetiken führen können. Um den Einfluss der unterschiedlichen Aminfunktionen auf die genannten Freisetzungparameter noch expliziter deuten zu können, sollten Beladungsbedingungen gefunden werden, die eine möglichst vollständige Koordination von NO an die Kupfer(II)-zentren wie auch eine möglichst vollständige Umsetzung der Amine zu NONOaten gewährleisten. Dazu sollten in einem nächsten Schritt NO-Freisetzungsexperimente an den bei 10 bar beladenen Verbindungen vorgenommen werden. Doch sind über die drei in dieser Arbeit gezeigten Beladungsmethoden hinaus auch weitere Variationen der Beladungsbedingungen interessant. Möglicherweise ist eine vollständige Beladung z.B. bereits mit einem Beladungsdruck von 1 bar zu erreichen, wenn die Beladungszeit verlängert wird. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie viel NO in den MOFs tatsächlich gespeichert werden kann und wann sich eine möglichst vollständige Beladung erreichen lässt, sollten zur Ergänzung der Freisetzungsexperimente auch NO-Adsorptionsexperimente an den in dieser Arbeit behandelten MOFs vorgenommen werden.

Neben der Variation der Beladungsbedingungen kann auch die Variation der Freisetzungsbedingungen zu weiteren wichtigen Erkenntnissen führen. Die Wahl anderer Werte für die relative Feuchte führen voraussichtlich zu anderen Freisetzungsdauern, während die Freisetzungsmengen durch diese Veränderung nicht beeinflusst werden sollten. So sind für Gasströme mit höheren RH-Werten schnellere Freisetzungszeiten zu erwarten. Der Vergleich von Messungen bei unterschiedlichen RH-Werten untereinander kann Aufschluss darüber geben, welchen Einfluss die Aminfunktionen auf die Freisetzungsgeschwindigkeit haben und wie diese durch Feuchtigkeit beeinflusst wird. Da die NO-Freigabe aus NO-Donatorsystemen nicht nur durch Feuchtigkeit sondern beispielsweise auch thermisch (wie auch in dieser Arbeit qualitativ gezeigt) oder durch UV-Strahlung induziert werden kann, sind quantitative Freisetzungsstudien bei entsprechenden Be-

dingungen ebenfalls von großem Interesse. Es ist durchaus vorstellbar, dass die unterschiedlichen Freisetzungsmethoden nach gleicher Beladung unterschiedliche Mengen an NO wieder freigeben. So kann auch die Kopplung unterschiedlicher Freisetzungsmodelle eine Möglichkeit darstellen um die Freisetzungsmengen aus einem System zu vergrößern.

Darüber hinaus sind Experimente denkbar, bei denen die Cu(II)-Zentren vor der NO-Beladung blockiert werden. Dadurch sollte die NO-Speicherung ausschließlich über eine NONOat-Bildung erfolgen. Die Ergebnisse der entsprechenden Freisetzungsexperimente würden eine hervorragende Ergänzung zu den Ergebnissen dieser Arbeit darstellen und weiteren Aufschluss auf den Einfluss der Aminfunktionen auf das Freisetzungsverhalten der vorgestellten MOFs geben.

6 SUMMARY AND CONCLUSION

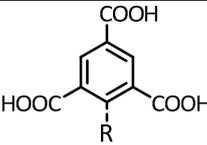
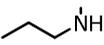
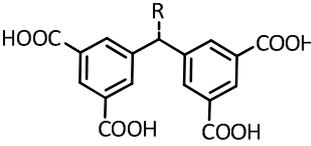
The aim of this Ph. D. thesis was the synthesis of a series of novel amine functionalized MOFs as NO donor materials in which NO is stored both, by the coordination to open metal centers as well as by the reaction with the amine functions to NONOates. The new compounds were supposed to be studied with regard to their NO release properties (release amount, duration and kinetics) and compared to each other.

The synthesis of the new MOFs ought to be carried out according to the reticular synthesis approach based on **HKUST-1** and **PCN-12**. Firstly, twelve new organic linker molecules were synthesized which are functionalized derivatives of the **HKUST-1** and **PCN-12** underlying linkers H₃btc and mdip. Table 40 summarizes these linkers and the corresponding MOFs. The first six linkers are derivatives of the H₃btc linker and carry the following functions on their respective benzene ring: -F, -NH₂, -NHMe, -NH₂t, -NHⁿPr, -NHⁱPr. The reaction of these linkers with copper(II) nitrate was supposed to lead to structures which are isorecticular to **HKUST-1**. The linkers **7** to **12** represent derivatives of the mdip linker carrying an amine function on the central methylene unit. In addition to the primary amine, the secondary amines carrying either a methyl, ethyl, *n*-propyl, *i*-propyl or *tert*-butyl group were synthesized. These linkers were supposed to lead to MOFs isorecticular to **PCN-12**.

The reaction of the twelve new linkers with copper(II) nitrate in DMA or DMF resulted in a total of 17 new MOFs. It turned out that the concept of reticular chemistry did not apply in all cases. While under different reaction conditions H₃NH₂btc always led to **UHM-30**, which is isorecticular to **HKUST-1**, it was possible to obtain three different network structures with H₃Fbtc by varying the synthesis temperature and the molar ratio of linker to copper. **UHM-31** also has the structure of **HKUST-1** and like **UHM-30** it crystallizes in the cubic crystal system of the space group $Fm\bar{3}m$ and shows a **tbo** topology. **UHM-32** crystallizes in the space group $P2_1/n$ and therefore belongs to the monoclinic crystal system; in terms of topology **UHM-32** forms an **rtl** net. This MOF has an interesting SBU which is uncommon for copper-containing MOFs and builds up from four distorted square pyramids. **UHM-33** shows a two-dimensional layer structure in which only two of the three carboxylic acid groups are coordinated to copper centers, while the third group is free standing. This MOF crystallizes in the monoclinic crystal structure of the space group $P2_1/c$ with **sql** topology. **UHM-30** and **UHM-31** were successfully activated by solvent exchange and thermal treatment in vacuum at 120 °C and characterized by gas adsorption experiments (N₂, Ar, H₂, CH₄, CO₂). In Table 41 and Table 42 the corresponding specific surface areas and micropore volumes (determined by N₂ and Ar adsorption at -196 °C or -186 °C) as well as the hydrogen (-196 °C), methane

(25 ° C) and carbon dioxide storage capacities (25 ° C) at 1 bar are shown; for **UHM-30** there were also adsorption experiments carried out at high pressures (for H₂, CH₄ and CO₂) and the results are summarized in Table 42 as well.

Table 40: Overview of the organic linkers synthesized within this thesis, their names, and the resulting MOFs.

R			MOF
	H ₃ Fbtc	1	UHM-31, UHM-32, UHM-33
	H ₃ NH ₂ btc	2	UHM-30
	H ₃ NHMebtc	3	UHM-34, UHM-36
	H ₃ NHEtbtc	4	UHM-35, UHM-37
	H ₃ NH ⁿ Prbtc	5	UHM-38
	H ₃ NH ⁱ Prbtc	6	UHM-39
R			MOF
	dipam	7	UHM-40, UHM-41
	mdipam	8	UHM-44
	edipam	9	UHM-45
	npdipam	10	UHM-46
	ipdipam	11	UHM-47
	tbdipam	12	UHM-49

It was not possible to successfully activate **UHM-32** and **UHM-33**. In the corresponding activation experiments, it was found that both compounds undergo a phase change starting at a temperature of about 120 °C. In the case of **UHM-32** a reversible phase transition takes place, whereas **UHM-33** shows an irreversible behavior.

The four btc linkers $H_3NHRbtc$ ($R = Me, Et, ^nPr, ^iPr$) which are functionalized with secondary amine groups did not lead to **HKUST-1** analog structures even though the syntheses were carried out under the same conditions. For the linkers $H_3NHMebtc$ and $H_3NHETbtc$ porous compounds (**UHM-34** and **UHM-35**) were obtained whose structures could not be solved. N_2 physisorption experiments of these two materials showed an interesting sorption behavior with a wide hysteresis. This suggests that **UHM-34** and **UHM-35** are kind of "closed" structures that need a certain pressure to be opened. In an alternate synthetic approach a mixture of H_3btc and $H_3NHRbtc$ linkers was reacted with copper(II) nitrate. In this way, the four MOFs **UHM-36**, **UHM-37**, **UHM-38**, and **UHM-39**, which are all isorecticular to **HKUST-1**, could be obtained. It was possible to achieve MOFs in which up to approximately 50 % of the linkers are amine functionalized. All four MOFs could be activated in the same way as **UHM-30** and **UHM-31** and were characterized by N_2 and Ar physisorption. The results of specific surface areas and micropore volumes are summarized in Table 41.

Table 41: Overview of the specific surface areas and micropore volumes of all microporous structures synthesized within this thesis. Determination of the values was carried out from the adsorption branch of the N_2 and Ar isotherms for all **HKUST-1** based MOFs, from the desorption branch for **UHM-34** and **UHM-35**, and from the adsorption branch of N_2 isotherms for the MOFs **UHM-41** to **UHM-49**.

MOF	S_{BET} (N_2/Ar) [$m^2 g^{-1}$]	V_{MP} (N_2/Ar) [$cm^3 g^{-1}$]
UHM-30	1806 / 1648	0.69 / 0.59
UHM-31	1808 / 1376	0.71 / 0.49
UHM-34	584 / -	0.09 / -
UHM-35	460 / -	0.12 / -
UHM-36	1385 / 1223	0.54 / 0.44
UHM-37	1305 / 1178	0.51 / 0.43
UHM-38	1264 / 1198	0.49 / 0.43
UHM-39	1213 / 1019	0.48 / 0.38
UHM-41	1385 / -	0.54 / -
UHM-44	425 / -	0.17 / -
UHM-45	887 / -	0.35 / -
UHM-46	820 / -	0.32 / -
UHM-47	1541 / -	0.61 / -
UHM-49	1662 / -	0.65 / -

Table 42: Summary of experimental H₂ (-196 °C), CH₄ (25 °C) and CO₂ storage capacities (25 °C) of **UHM-30** and **UHM-31** at low pressures, as well as for **UHM-30** at high pressures.

MOF	H ₂ / wt.-%	CH ₄ / mmol g ⁻¹	CO ₂ / mmol g ⁻¹
UHM-30 (1834 m ² g ⁻¹)	2.28 (1 bar) / 3.35 (21 bar)	1.04 (1 bar) / 8.66 (43 bar)	5.26 (1 bar) / 11.7 (23 bar)
UHM-31 (1802 m ² g ⁻¹)	2.32 (1 bar)	1.04 (1 bar)	6.56 (1 bar)

By varying the synthesis temperature the reaction of the tetracarboxylic acid linker dipam with copper(II) nitrate led to two different compounds: **UHM-40** was formed at a reaction temperature of 50 °C and is isorecticular to **PCN-12'**. It crystallizes in a hexagonal structure of the space group $P6_3/mmc$ with **sty** topology. Unfortunately, it was not possible to reproduce the synthesis of **UHM-40**. **UHM-41** is isorecticular to **PCN-12** and was formed at a higher synthesis temperature of 65 °C. As no single crystals of **UHM-41** could be obtained, the structure elucidation was carried out by means of homology modeling. This method revealed a pseudo tetragonal structure with **zhc** topology for **UHM-41**. In order to implement the secondary amines **8** to **12**, synthesis conditions analog to those for the synthesis of **UHM-41** were chosen. However, with all linkers an unexpected structure was obtained. All the MOFs crystallize in the cubic system of the space group $Pm\bar{3}m$ and have **ucp** topology. Thus these compounds are isorecticular to the **UHM-25** series. Activation of the tetracarboxylic acid linker based MOFs was more difficult than for the btc based MOFs. A number of different activation strategies were tested for the MOFs **UHM-41** and **UHM-44** to **UHM-49**. However, in all cases (even after super critical drying with CO₂) it could be observed that on the one hand the solvent can be only very poorly or not completely removed from the pores of the MOF, and on the other hand the materials are nearly X-ray amorphous after all activation experiments. SEM micrographs indicated that the structures do not completely collapse – at least the external morphology of the MOFs did not change. Furthermore, some of the compounds exhibited reproducible porosity. The best values concerning the surface areas were achieved by solvent exchange with ethanol and subsequent thermal treatment in vacuum at 120 °C. Under these conditions, specific surface areas of 460 - 1662 m² g⁻¹ were achieved. The values for the N₂ BET surface areas and micropore volumes of all MOFs are listed in Table 41.

The btc based MOFs **UHM-30** and **UHM-36** to **UHM-39** as well as the tetracarboxylic acid based MOFs **UHM-41** and **UHM-44** to **UHM-47** were characterized with regard to their NO release behavior. **HKUST-1** and **UHM-2** were used as non-functionalized reference MOFs. The loading of the MOFs with NO was carried out on three different ways: after thermal activation (120 °C, 10⁻⁵ to 10⁻⁸ bar, 18 h) of the ethanol exchanged materials with a loading pressure of 1 bar for 1 h, after activation of ethanol exchanged MOFs at RT (10⁻³ to 10⁻⁴ bar, 3 h) with a loading pressure of 4 bar for 2 h, and in liquid phase

(chloroform) with a loading pressure of 10 bar for 24 h. After the respective loading procedure the loaded MOFs were characterized by X-ray powder diffraction and IR spectroscopy. For the btc-based MOFs, the structures remained in their original phase after all of the three loading operations. The only exception was the loading of **UHM-30** at 1 bar. Here, the reductive decomposition of the compound to copper(I) oxide and elemental copper was observed. As might be expected from the results of the activation of the MOFs, the tetracarboxylic acid based MOFs became X-ray amorphous by NO loading at 1 bar and 4 bar. Different results were obtained after loading in chloroform, where the initial phase was preserved for all MOFs. IR spectroscopic studies should provide information on the manner in which NO is stored inside the network. For the non-functionalized MOFs **UHM-2** and **HKUST-1**, a band at about 1700 cm⁻¹ was observed after all three loading methods. This band could not clearly be identified as Cu(II)⋯NO stretching vibration, but it is likely to be related to the formation of a Cu(II)-NO species. Since this band was observed in all amine MOFs and after all loading operations, it can be assumed that coordination of NO to the metal centers took place in all MOFs. The formation of NONOate functions can be assumed according to some changes in the IR spectra of the loaded MOFs compared to those of the non-loaded reference compounds. For the MOFs **UHM-30** and **UHM-36** to **UHM-39** similar changes were observed after all three loading methods, all indicating that a NONOate formation was successful (e.g. stronger or new bands for $\nu(\text{N}=\text{O})$ at 1650 – 1620 cm⁻¹, $\nu(\text{N}=\text{N})$ at 1550 - 1590 cm⁻¹, $\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ at 1415 - 1420 cm⁻¹). As already mentioned, the only exception was the loading of **UHM-30** at 1 bar. Both, the effect of NO coordination to the copper(II) centers and the NONOate formation were more pronounced with increasing loading pressure. For the MOFs **UHM-41** and **UHM-44** to **UHM-47** the IR spectra did not give a clear evidence of NONOate formation after loading at pressures of 1 bar and 4 bar. However, the loading at 10 bar led to changes in the IR spectra that clearly indicate a NONOate formation. NO release experiments, induced by a gas stream of 11 % RH, could be carried out for all MOFs after NO loading at 1 bar and 4 bar. Table 43 summarizes the results of these measurements.

Table 43: NO release amounts and durations induced by a gas stream of 11 % RH for all MOFs studied within this work.

MOF	total NO release 1 bar/4 bar [mmol g ⁻¹]	release duration 1 bar/4 bar [h]
HKUST-1	0.002 / 0.226	1 / 2
UHM-30	- / 0.021	- / 2
UHM-36	0.016 / 0.038	2 / 2
UHM-37	0.070 / 0.050	7 / 2
UHM-38	0.026 / 0.134	3 / 7
UHM-39	0.023 / 0.141	11 / 6

UHM-2	0.036 / 0.123	4 / 8
UHM-41	0.002 / 0.068	2 / 100
UHM-44	0.003 / 0.051	2 / 98
UHM-45	0.038 / 0.085	9 / 65
UHM-46	0.023 / 0.054	12 / 63
UHM-47	0.014 / -	9 / -

After loading at 1 bar the **HKUST-1** based mixed-linker MOFs released up to 35 times more NO than the non-functionalized **HKUST-1**, the release time was up to 7 times longer. After loading at 4 bar all btc based amine MOFs release less NO than **HKUST-1**, however, some of the functionalized MOFs show increased release durations. Kinetic studies of the NO release profiles showed that the release does not follow a consistent rate law. The MOFs functionalized with secondary amines, **UHM-36** to **UHM-39**, show increasing rate constants with decreasing electron density at the amines during the second time interval (starting at 50 % of the total release) after loading at 1 bar. The tetracarboxylic acid MOFs released less NO than the btc based amine MOFs after NO loading at 1 bar and there was no significant difference in the released amounts between the functionalized MOFs and **UHM-2**. However, the amine MOFs released NO over a longer period of time and showed significantly slower release kinetics as **UHM-2**. This difference was even more pronounced after loading with NO at 4 bar. Under these conditions **UHM-41** and **UHM-44** to **UHM-46** show NO release over a period of 63 to 100 hours, in comparison **UHM-2** released NO just over a period of eight hours. The rate constants of the release profiles were up to four orders of magnitude smaller than that of **UHM-2**. Showing these properties, the amine functionalized tetracarboxylate MOFs also possess the longest release durations compared to other literature-known MOFs whose release experiments were carried out in a gas stream of 11% RH.

The experiments on the NO release behavior of amine functionalized MOFs carried out in this work show that, in dependency of the loading procedure, amines within a MOF can lead to higher release levels as well as longer release durations and thus, to slower release kinetics. In order to interpret the influence of the different amine functions on the aforementioned release parameters more explicitly, loading conditions should be found which ensure a complete coordination of NO to the copper(II) centers as well as complete conversion of amines to NONOates. In a next step, NO release experiments should be carried out on the compound loaded at 10 bar. Furthermore, additional variations of the loading conditions would be interesting. Possibly, a complete loading could be already achieved with a loading pressure of 1 bar if the loading time is prolonged. To get an idea of how much NO can actually be stored inside the MOFs and at which point a

complete loading can be achieved, NO adsorption experiments should be carried out for the MOFs studied in this work.

In addition to a variation of loading conditions, the variation of the release conditions could also lead to further important findings. Choosing other values of relative humidity will probably lead to other release durations while the total release amounts should not be affected by this change. Gas streams with higher RH values are supposed to lead to faster release times. The comparison of the results derived from measurements with different RH values could provide information about the influence of the amine functions on the release rate and how this is influenced by moisture. As the NO release from NO donor systems can not only be induced by moisture but for example by thermal treatment (as qualitatively shown in this work) or by UV radiation, quantitative release studies under the appropriate conditions are of great interest as well. It is conceivable that the different release methods lead to different release amounts of NO after the same loading procedure. Thus, the coupling of different release models could be a way to increase the total release amounts of a system.

In addition, experiments in which the Cu(II) centers are blocked before the MOF is loaded with NO are possible. In this case, the NO storage should exclusively take place via NONOate formation. The results of the corresponding release experiments would be an excellent supplement to the results of this work and would provide further information on the impact of the amine functions on the NO release behavior of the featured MOFs.

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Verwendete Geräte

Die **IR-Messungen** wurden als FT-IR in Form eines KBr-Presslings oder als ATR an dem Gerät Vertex 70 der Firma Bruker mit Hilfe des Programms OPUS 7.2 durchgeführt.

Die **NMR-Spektren** wurden mit den Spektrometern Bruker Fourier300, Bruker AV 400 und Varian Gemini-2000BB gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova und die Referenzierung der Signale erfolgte anhand von Literaturdaten der Lösungsmittelsignale (DMSO-*d*₆: 2.50 ppm/39.5 ppm, CDCl₃: 7.26 ppm/77.2 ppm).^[290]

Die **ESI-Massenanalysen** wurden an einem Agilent-6224-TOF ESI/MS-Massenspektrometer gemessen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm MestReNova. **EI-Massenanalysen** wurden mit einem VG Analytical VG/70-250 Spektrometer durchgeführt.

Elementaranalysen wurden mit Hilfe eines Carlo Erba CHNS-O EA 1108 Elemental Analyzers durchgeführt.

Die **Röntgenpulverdiffraktogramme** wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) an einem X'Pert Pro PW3040/60 Reflexions-Pulverdiffraktometer der Firma PANalytical (45 kV, 40 mA, Zählzeit 74 s, Schrittweite $0.013^\circ (2\theta)$) und an einem STADI P Transmissions-Pulverdiffraktometer der Firma STOE (40 kV, 30 mA, Zählzeit 20 s, Schrittweite $0.1^\circ (2\theta)$, Vermessung der Proben zwischen zwei Mylar-Folien) aufgenommen. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Programm X'Pert HighScore Plus 2.2.5 der Firma PANalytical. Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme wurden ebenfalls mit dem X'Pert Pro PW3040/60 in der Reaktionskammer XRK 900 unter Argon-Atmosphäre aufgenommen (45 kV, 40 mA, Zählzeit 600 s, Schrittweite $0.013^\circ (2\theta)$, Heizrate: 10 K min^{-1}). Als Probenträger wurde hier eine Glaskeramik (Macor) verwendet.

Die **Einkristallstrukturanalysen** wurden an dem 4-Kreis-Einkristalldiffraktometer SuperNova der Firma Agilent Technologies mit Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) bei -173°C

^[290] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Scholtz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, 29, 2176 - 2179.

durchgeführt. Die Datenreduktion und die Absorptionskorrektur wurden mit dem Programm CrysAlisPro vorgenommen. Anschließend wurden die Strukturen mit Hilfe des Programms SHELXTL gelöst und verfeinert. Die graphische Darstellung erfolgte durch die Software CrystalMaker.

Die **Stickstoff-Physisorptionsmessungen** wurden bei -196 °C an der Quadrasorb SI-MP der Firma Quantachrome durchgeführt. Vor den Messungen wurden die Proben zur thermischen Aktivierung an einer MasterPep Degasser-Station der Firma Quantachrome ausgeheizt, die Heizrate betrug dabei jeweils 5 K/min . Die Auswertung erfolgte mit der Software Quantachrome ASiQwin, die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte anhand der BET-Methode durch den Mikroporen-Assistenten derselben Software, das Mikroporenvolumen wurde bei einem Relativdruck von $0.17 - 0.20$ am Adsorptionsast bestimmt. Die **Wasserstoff-Physisorptionsmessungen** wurden bei 1 bar und -196 °C an einer Quantachrome Autosorb 1-MP (Reinheit von Helium und Wasserstoff: 99.999%) durchgeführt. **Kohlendioxid-** und **Methan-Physisorptionsmessungen** wurden bei 1 bar und 25 °C mit einer Quantachrome Autosorb iQ gemessen (Reinheit von CO_2 : 99.5% , Reinheit von CH_4 : 99.9995%). Die **CO_2 -** und **CH_4 -Hochdruckphysisorbtionen** wurden bei 25 °C und die **H_2 -Hochdruckphysisorptionen** bei -196 °C mit einer BELSORP High Pressure Gas Adsorption gemessen.

Die **TG-DTA-MS-** und **TG-DSC-MS-Analysen** wurden an der STA 449 F3 Jupiter (SiC-Ofen) der Firma NETZSCH gemessen, die über Kapillarkopplung mit einem QMS 403 Aëolos der Firma NETZSCH verbunden ist. Die Messungen wurden in einer Argon/Sauerstoff-Atmosphäre ($80/20$) oder in reiner Argon-Atmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min bis 700 °C und einen Volumenstrom von 20 mL min^{-1} bzw. 40 mL min^{-1} durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Proteus Analysis der Firma NETZSCH.

Das **NO-Freisetzungverhalten** der MOFs wurde mit Hilfe eines Sievers NOA 280i chemiluminescence NO analyzer ermittelt. Das Messgerät wurde kalibriert, indem erst Luft und dann Stickstoffmonoxid (87.6 ppm) durch einen Nullfilter geleitet wurden. Der Volumenstrom des Gases betrug 200 mL min^{-1} mit einem Zelldruck von 11.3 mbar und einem Sauerstoffdruck von 420 mbar . Die zu untersuchenden Materialien wurden einem Stickstofffluss mit 11% RH ausgesetzt und das resultierende Gasgemisch wurde direkt in das Analysegerät geleitet. Die NO Konzentration wurde in ppm bzw. ppb detektiert. Der Abbruch der Messungen erfolgte, wenn die Freisetzungsmenge eine Konzentration von weniger als 20 ppb erreicht hatte.

Die **überkritische Aktivierung** der MOFs erfolgte mit einem Supercritical Autosamdri 815B der Firma Tousimig oder mit dem Jumbo Critical Point Dryer 13200JE AB der Firma SPI Supplies.

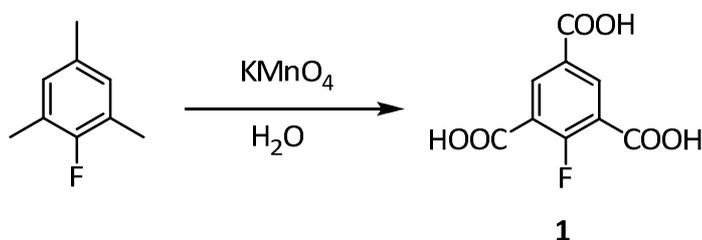
7.2 Trocknung der Lösungsmittel

Die Trocknung von Tetrahydrofuran (THF) erfolgte, indem unter Argon-Atmosphäre für drei Tage bis zum Rückfluss über Kalium erhitzt wurde.

7.3 Synthese und Charakterisierung der Linkermoleküle

Im folgenden Kapitel werden die Synthesen der Tri- und Tetracarbonsäuren beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit als Linkermoleküle für die MOF-Synthesen eingesetzt wurden. Als Charakterisierungsmethoden werden zur Bestätigung der erfolgreichen Durchführung der einzelnen Stufen jeweils ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie herangezogen.

7.3.1 Synthese von 2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäure



Die Synthese von 2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäure wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift durchgeführt.^[291]

2-Fluoro-1,3,5-trimethylbenzol (5.00 mL, 4.78 g, 35.3 mmol) wurde in siedendem Wasser (795 mL) emulgiert. Kaliumpermanganat (143 g, 905 mmol) wurde mit Magnesiumsulfat-Heptahydrat (114 g, 463 mmol) vermischt und in fünf gleiche Portionen aufgeteilt. Die erste Portion wurde zu der Emulsion gegeben, und diese wurde weiter zum Sieden erhitzt. Nach 8 Stunden wurde die zweite Portion des Gemischs hinzugefügt. Nach weiteren 16 Stunden wurde die dritte Portion zusammen mit einer weiteren Portion 2-Fluoro-1,3,5-trimethylbenzol (5.00 mL, 4.78 g, 35.3 mmol) zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Wieder 8 Stunden später erfolgte die Zugabe der vierten Portion des Salzgemischs. Und nach wei-

^[291] F. Micheel, W. Busse, *Chemische Berichte*, 1957, **90**, 2049-2053.

teren 16 Stunden wurde schließlich die letzte Portion zusammen mit einer weiteren Portion 2-Fluoro-1,3,5-trimethylbenzol (5.00 mL, 4.78 g, 35.3 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für weitere 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde dann nach insgesamt 72 Stunden abgebrochen. Das entstandene Mangan(IV)-oxid wurde durch Filtration abgetrennt und zwei Mal mit siedendem Wasser (je 400 mL) für 30 min gewaschen. Die vereinten wässrigen Lösungen wurden im Vakuum auf 400 mL eingengt und anschließend über Nacht bei 6 °C aufbewahrt. Der dabei ausgefallene anorganische Feststoff wurde filtriert und die Lösung im Vakuum weiter auf 300 mL eingengt. Im Anschluss wurde der pH-Wert der Lösung mit Schwefelsäure (50 %) auf pH = 3.5 eingestellt. Dabei wurde ein farbloser voluminöser Feststoff erhalten, welcher filtriert und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 10.4 g (45.6 mmol) H₃Fbtc. Dies entspricht einer Ausbeute von 42 %.

Elementaranalyse: Berechnet: C:47.38 %, H: 2.21 %. Gefunden: C: 40.05 %, H: 1.88 %.

NMR-Spektroskopie

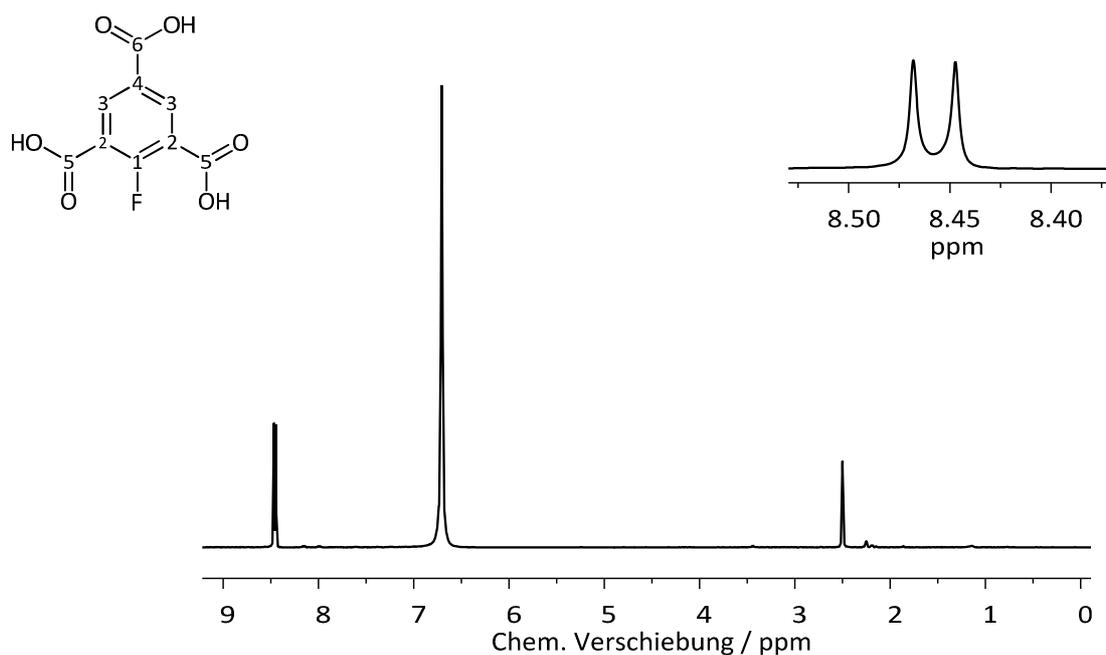


Abbildung 174: ¹H-NMR-Spektrum von H₃Fbtc.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ [ppm] = 8.47 (*d*, $^4J_{\text{H,F}} = 6.2$ Hz, 2H, H-3).

Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (*m*, DMSO); 6.71 (*s*, H₂O).

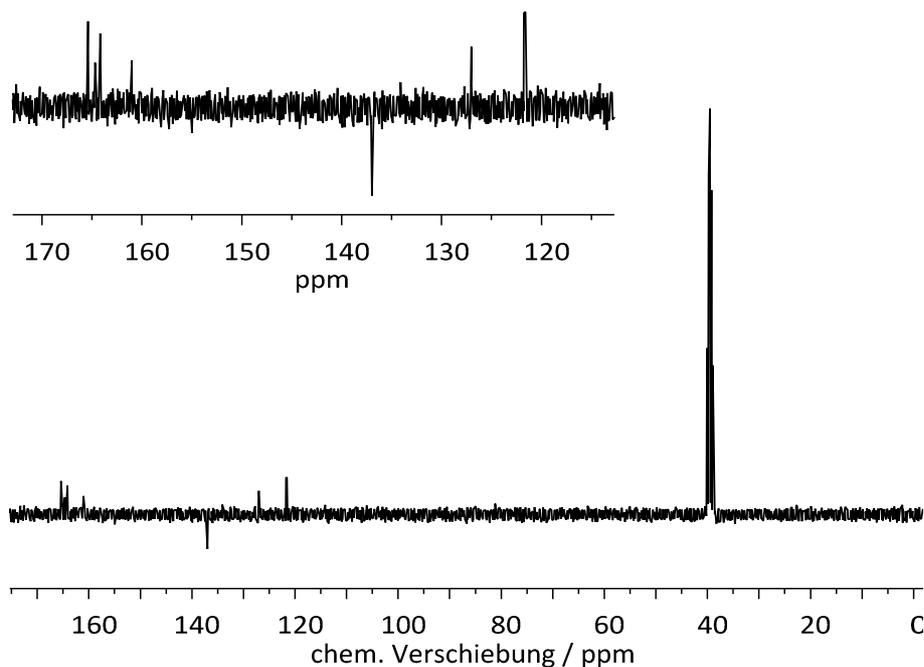


Abbildung 175: ^{13}C -NMR-Spektrum von H_3Fbtc .

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 165.4 (C-6); 164.1 (d , $^3J_{\text{C,F}} = 2.3$ Hz, C-5); 163.2 (164.7/161.0, d , $^1J_{\text{C,F}} = 275$ Hz, C-1); 137.0 (d , $^3J_{\text{C,F}} = 2.5$ Hz, C-3); 127.1 (d , $^4J_{\text{C,F}} = 3.9$ Hz, C-4); 121.7 (d , $^2J_{\text{C,F}} = 11.9$ Hz, C-2). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

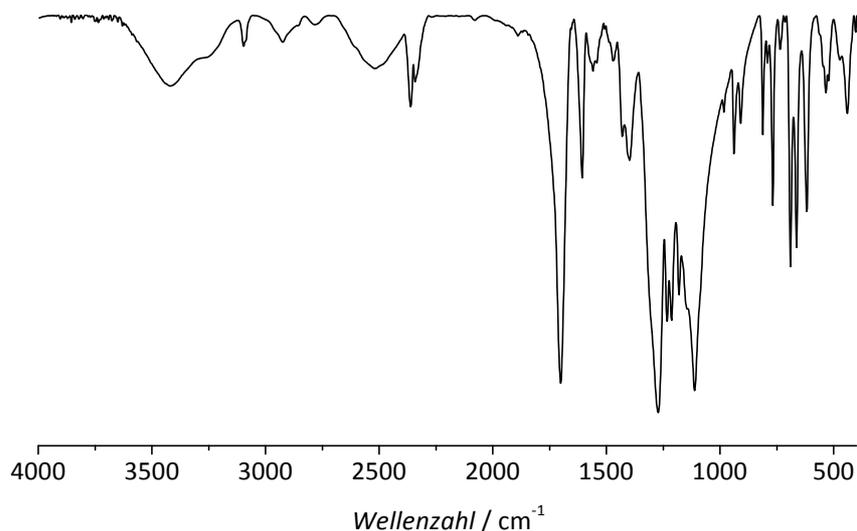


Abbildung 176: FT-IR-Spektrum von H_3Fbtc .

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3421 (w, $\nu(\text{O-H})$), 3096 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2924 (w), 2519 (w), 2361 (w), 2342 (w), 1701 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1607 (m, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1559 (w), 1471 (w, $\delta(\text{C-H})$), 1431 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1398 (m), 1272 (s, $\nu(\text{C-O})$; $\delta(\text{C-F})$), 1233 (m, $\delta(\text{C-F})$), 1214 (m), 1181 (m), 1112 (s, $\delta(\text{C-})$).

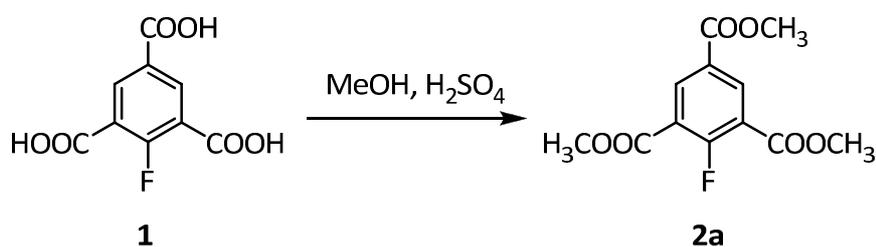
F)), 983 (w), 939 (m), 910 (m), 812 (m), 791 (w), 768 (m), 736(w), 691 (m), 664 (m), 619 (m), 535 (w), 523 (w), 473 (w), 440 (w, $\delta(\text{C-F})$).

Massenspektrometrie

MS (EI): $m/z = 228 [\text{M}]^+$, $211 [\text{M-OH}]^+$, $183 [\text{M-COOH}]^+$.

7.3.2 Synthese von 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure

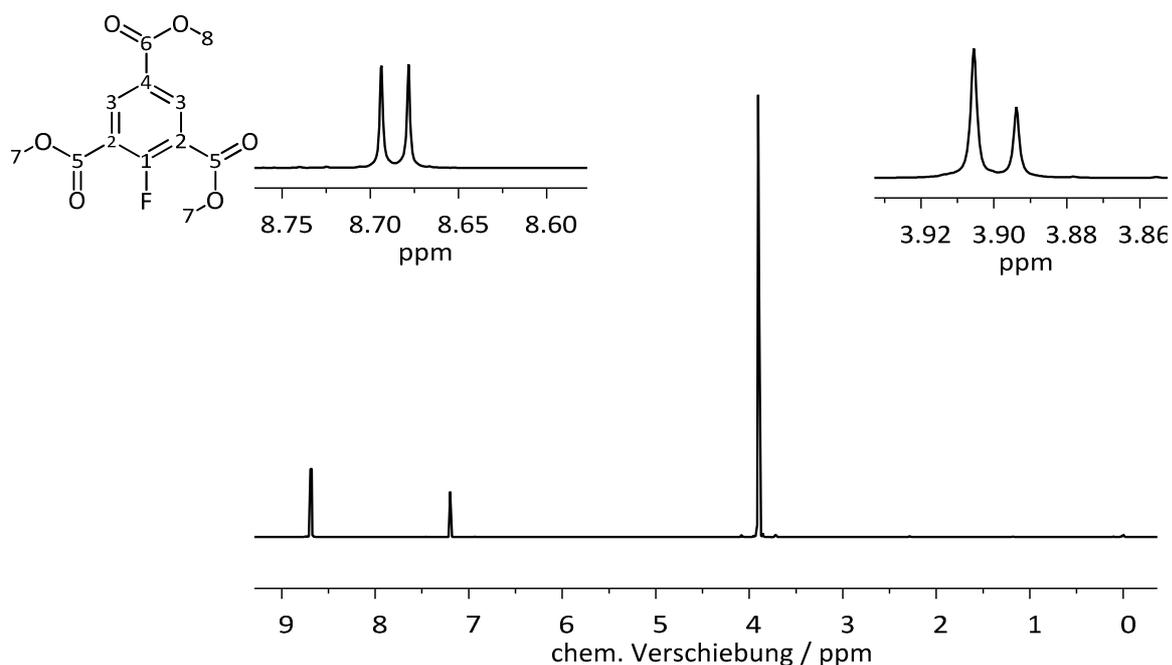
7.3.2.1 Synthese von 2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäureester



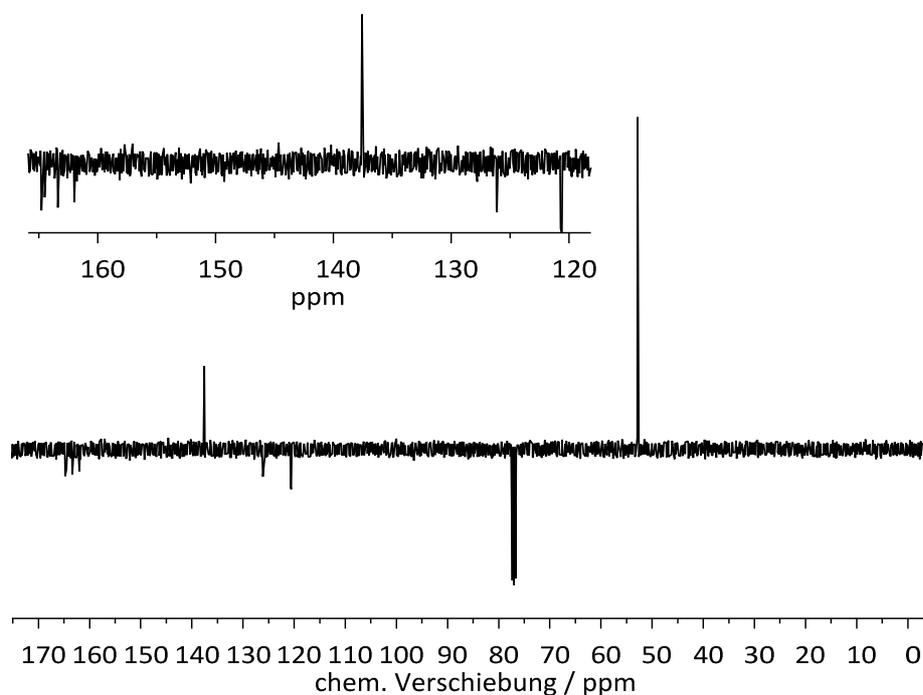
2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäure (6.99 g, 30.6 mmol) wurde in Methanol (80 mL) und konzentrierter Schwefelsäure (1.6 mL, 95 %) für 48 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum bis auf ca. 20 mL eingengt, in Wasser (400 mL) gegossen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Nach Filtration wurde ein farbloses Pulver erhalten, welches an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 4.27 g (15.8 mmol) der Verbindung **2a**. Dies entspricht einer Ausbeute von 52 %.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 177: ^1H -NMR-Spektrum von 2a.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.75 (*d*, $^4J_{\text{H,F}} = 6.2$ Hz, 2H, H-3); 3.97 (*s*, 6H, H-7); 3.96 (*s*, 3H, H-8). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (*s*, CHCl_3).

Abbildung 178: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2a.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 164.8 (C-6); 163.5 (*d*, $^3J_{\text{C,F}} = 3.8$ Hz, C-5); 163.4 (164.6/162.1, *d*, $^1J_{\text{C,F}} = 255$ Hz, C-1); 137.7 (*d*, $^3J = 2.9$ Hz, C-3); 126.3 (*d*, $^4J_{\text{C,F}} = 4.6$ Hz, C-4); 120.8 (*d*, $^2J_{\text{C,F}} = 11.9$ Hz, C-2); 53.0 (C-7); 52.9 (C-8). Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

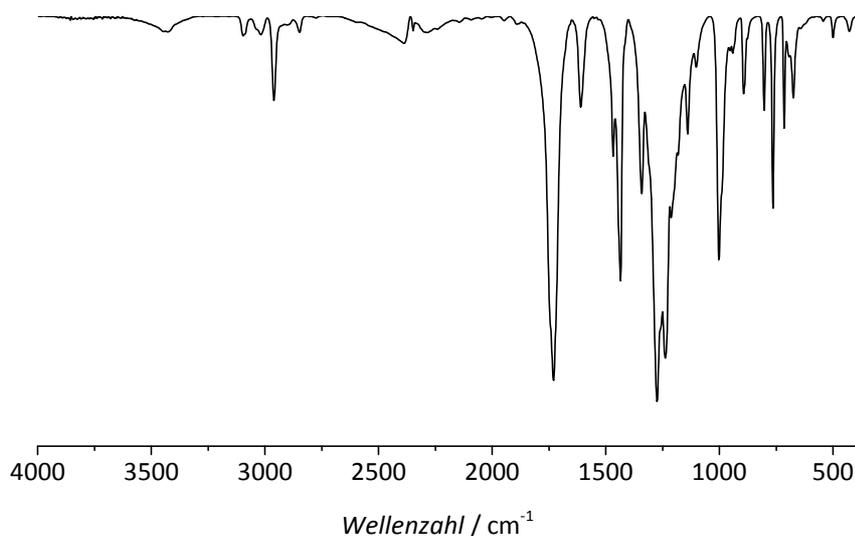


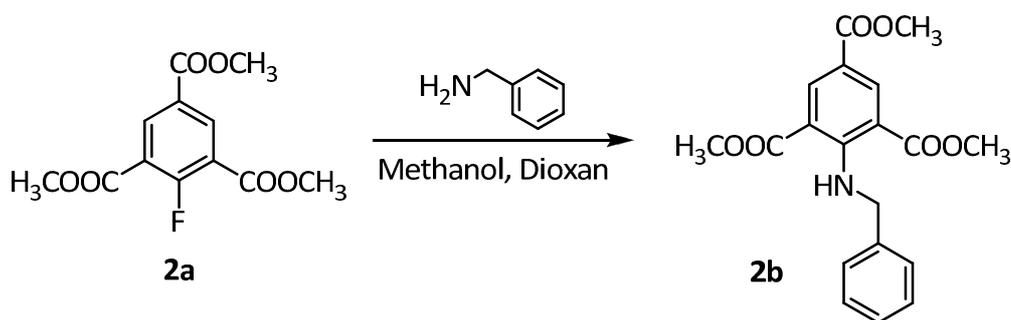
Abbildung 179: FT-IR-Spektrum von 2a.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3426 (w), 3096 (w), 3018 (w), 2960 (m, $\nu(\text{C-H}, -\text{OCH}_3)$), 2847 (w, $\nu(\text{C-H}, -\text{OCH}_3)$), 1730 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1611 (m, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$), 1468 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1435 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1342 (m), 1274 (s, $\nu(\text{C-O})$; $\delta(\text{C-F})$), 1238 (s, $\delta(\text{C-F})$), 1213 (m), 1140 (m), 1102 (m, $\delta(\text{C-F})$), 1002 (m, $\delta(\text{C-H})$), 894 (m), 803 (m), 764 (m), 715 (m), 675 (w), 500 (w), 428 (w, $\delta(\text{C-F})$).

Massenspektrometrie:

MS (EI): m/z = 270 [M]⁺, 239 [M-OCH_3]⁺.

7.3.2.2 Synthese von 2-[(Phenylmethyl)amino]-1,3,5-benzoltricarbonsäureester



2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (4.22 g, 15.7 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (60 mL), Dioxan (30 mL) und Benzylamin (9.27 mL, 9.08 g, 84.7 mmol) gelöst und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 3 Stunden bei 40 °C in einem Syntheseofen erhitzt. Die Lösungsmittel wurden dann im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Salzsäure (1 M) behandelt. Nach Filtration wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 5.37 g (15.0 mmol) der Verbindung **2b**. Dies entspricht einer Ausbeute von 96 %.

NMR-Spektroskopie

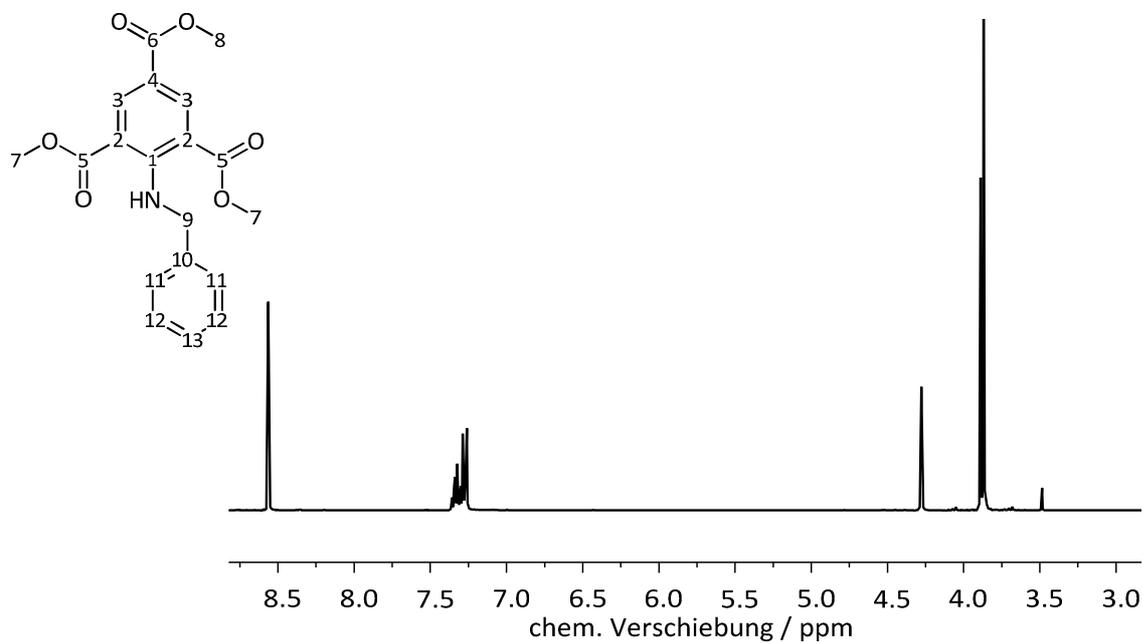


Abbildung 180: ^1H -NMR-Spektrum von **2b**.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.56 (s, 2H, H-3); 7.34-7.26 (m, 5H, H-10 bis H-13); 4.28 (s, 2H, H-9); 3.89 (s, 3H, H-8); 3.87 (s, 6H, H-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl_3).

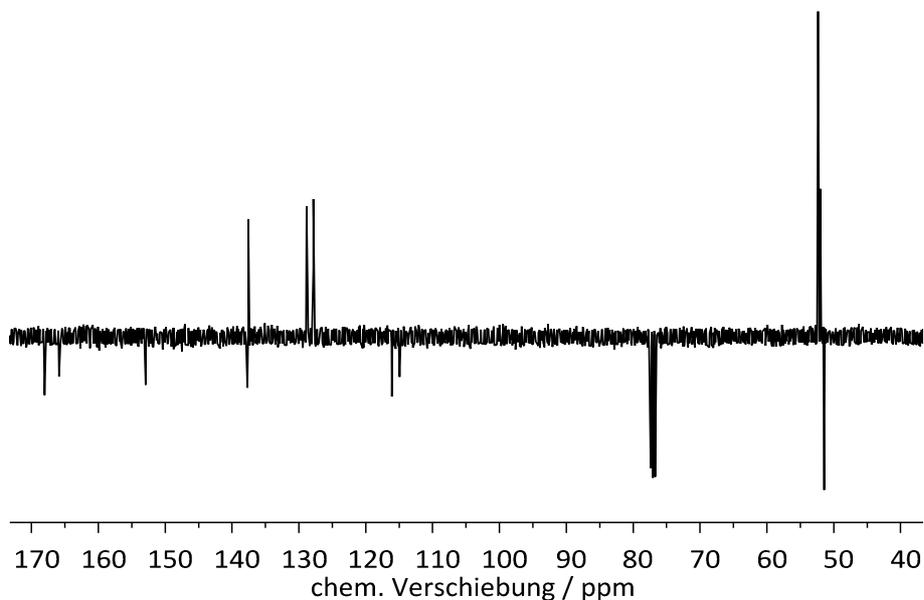


Abbildung 181: ^{13}C -NMR-Spektrum von **2b**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 168.3 (C-5); 166.2 (C-6); 153.1 (C-1); 137.9 (C-10); 137.7 (C-3); 129.0, 128.0, 127.9 (C-10 bis C-13); 116.5 (C-4); 115.1 (C-2); 52.5 (C-7); 52.1 (C-8); 51.6 (C-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

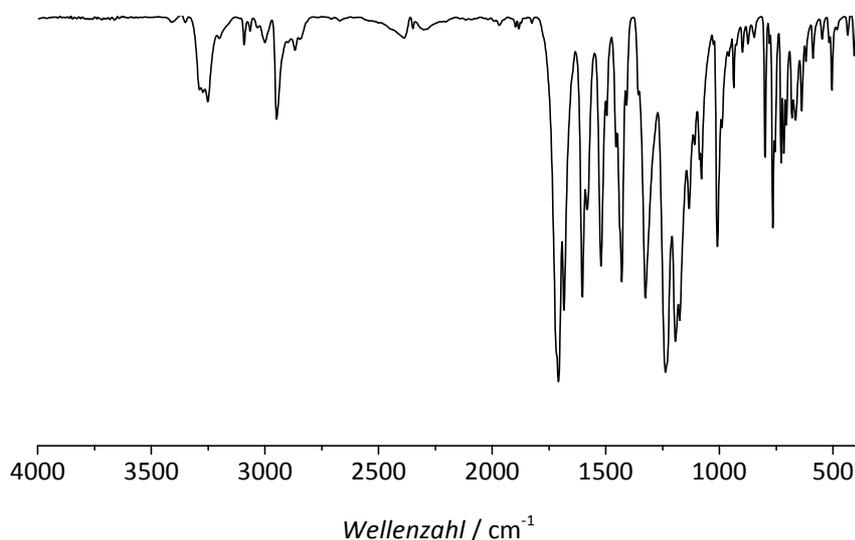


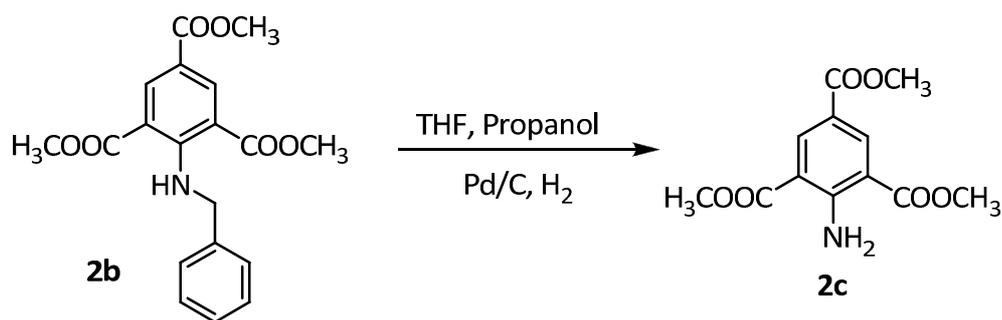
Abbildung 182: FT-IR-Spektrum von **2b**.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3251 (m), 3091 (w), 3000 (w), 2948 (m, $\nu(\text{C-H}, -\text{OCH}_3)$), 2868 (w), 1708 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1684 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1603 (s, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$), 1582 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1522 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1496 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1455 (m), 1430 (s, $\nu(=\text{C-H}$ und $\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$), 1409 (m), 1326 (s), 1238 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1194 (s, $\nu(\text{C-N})$), 1175 (s), 1134 (m), 1079 (w), 1009 (m), 937 (w), 799 (m), 765 (m), 729 (m), 717 (m, $\delta(\text{N-H})$), 705 (m, $\delta(\text{N-H})$), 665 (m), 638 (m), 588 (w), 505 (w).

Massenspektrometrie

MS (EI): m/z = 357 [M] $^+$, 342 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$, 326 [$\text{M}-\text{OCH}_3$] $^+$, 106 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$] $^+$, 91 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$] $^+$.

7.3.2.3 Synthese von 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester



Die Synthese von Verbindung (**2c**) wurde in Analogie zu einer Vorschrift von Manickam *et al.* durchgeführt.^[292] 2-[(Phenylmethyl)amino]-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (5.30 g, 14.8 mmol) wurden in einer Mischung aus Tetrahydrofuran (180 mL) und Propanol (60 mL) gelöst. Es wurde Palladium auf Aktivkohle (1.48 g, 68.8 mmol, 10 Gew.-%) als Katalysator hinzugefügt, und das Reaktionsgemisch wurde einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt (Wasserstoffballon). Nach 48 Stunden wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert, mit Dichlormethan gewaschen, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Auf diese Weise wurde ein farbloses Pulver als Produkt erhalten.

Ausbeute: 3.21 g (12.0 mmol) der Verbindung **2c**. Dies entspricht einer Ausbeute von 71 %.

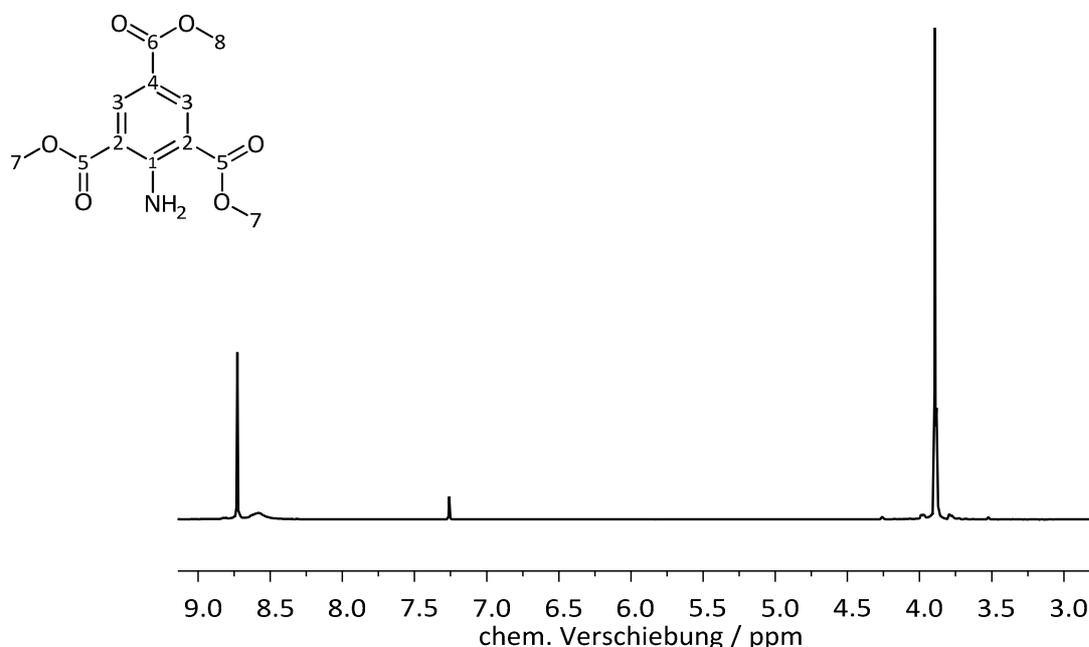
NMR-Spektroskopie

Abbildung 183: ¹H-NMR-Spektrum von **2c**.

^[292] Y. Li, G. Manickam, A. Ghoshal, P. Subramaniam, *Synthetic Communications* **2006**, 36, 925-928.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ [ppm] = 8.72 (s, 2H, H-3); 8.58 (s, 2H, -NH₂); 3.89 (s, 6H, H-7); 3.89 (s, 3H, H-8). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl_3).

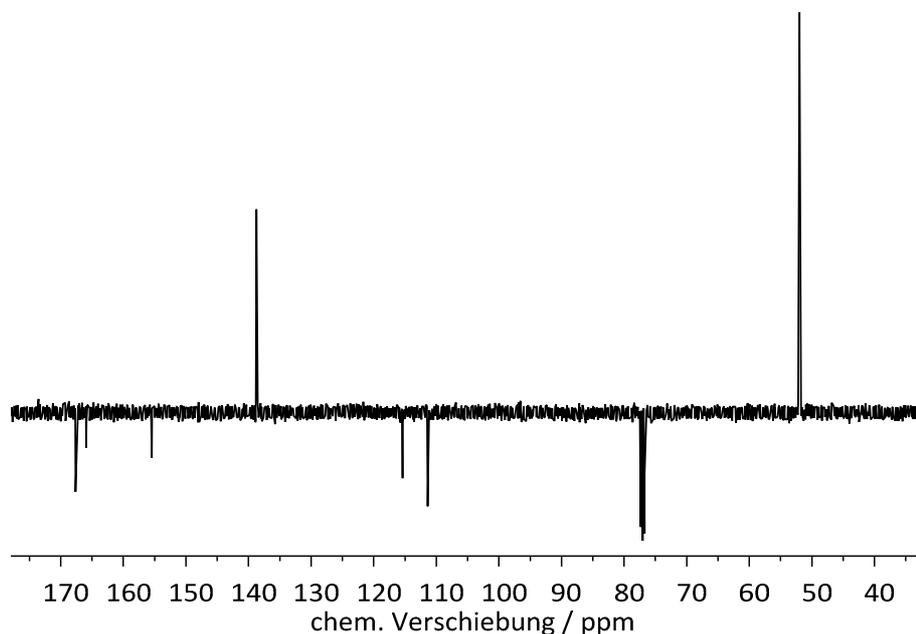


Abbildung 184: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2c**.

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 167.9 (C-5); 166.1 (C-6); 155.6 (C-1); 138.9 (C-3); 115.6 (C-2); 111.6 (C-4); 52.2 (C-7); 52.1 (C-8). Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

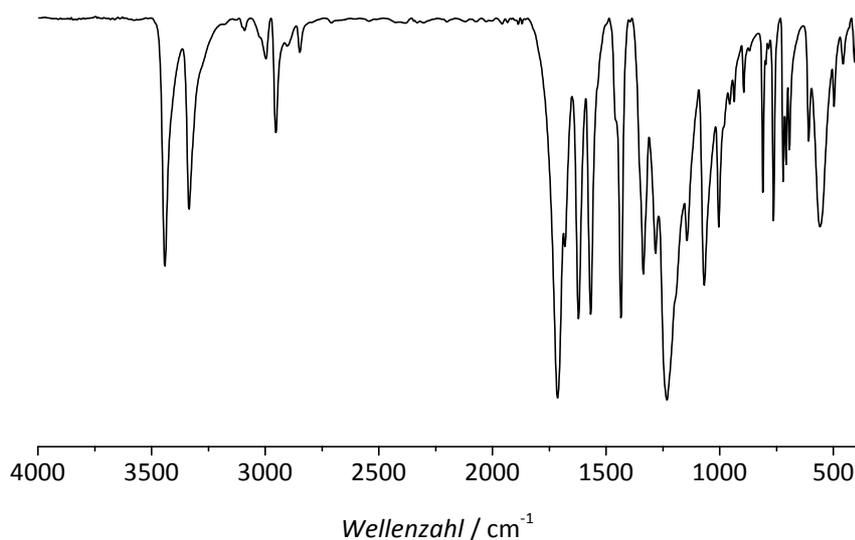


Abbildung 185: FT-IR-Spektrum von **2c**.

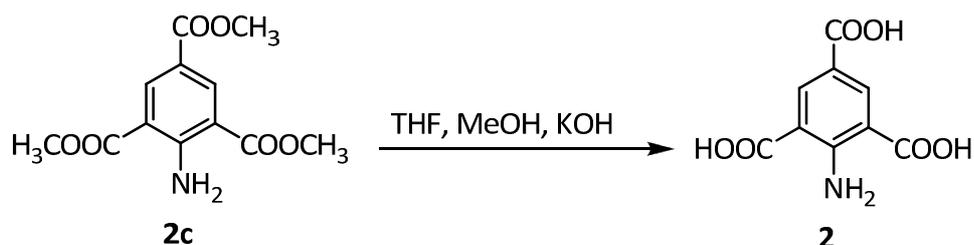
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3442 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3335 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2997 (w), 2953 (m, $\nu(\text{C-H, -OCH}_3)$), 2848 (w), 1714 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1682 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1621 (s, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1568 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1435 (s, $\delta(\text{C-H})$), 1336 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1282 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1233 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1145 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1069

(m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1005 (m), 937 (w), 895 (w), 810 (m), 763 (m), 721 (m, $\delta(\text{N-H})$), 708 (m, $\delta(\text{N-H})$), 694 (m), 609 (m), 559 (m), 497 (w).

Massenspektrometrie

MS (EI): $m/z = 267 [\text{M}]^+$, 236 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, 204 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 177 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]^+$.

7.3.2.4 Synthese von 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure

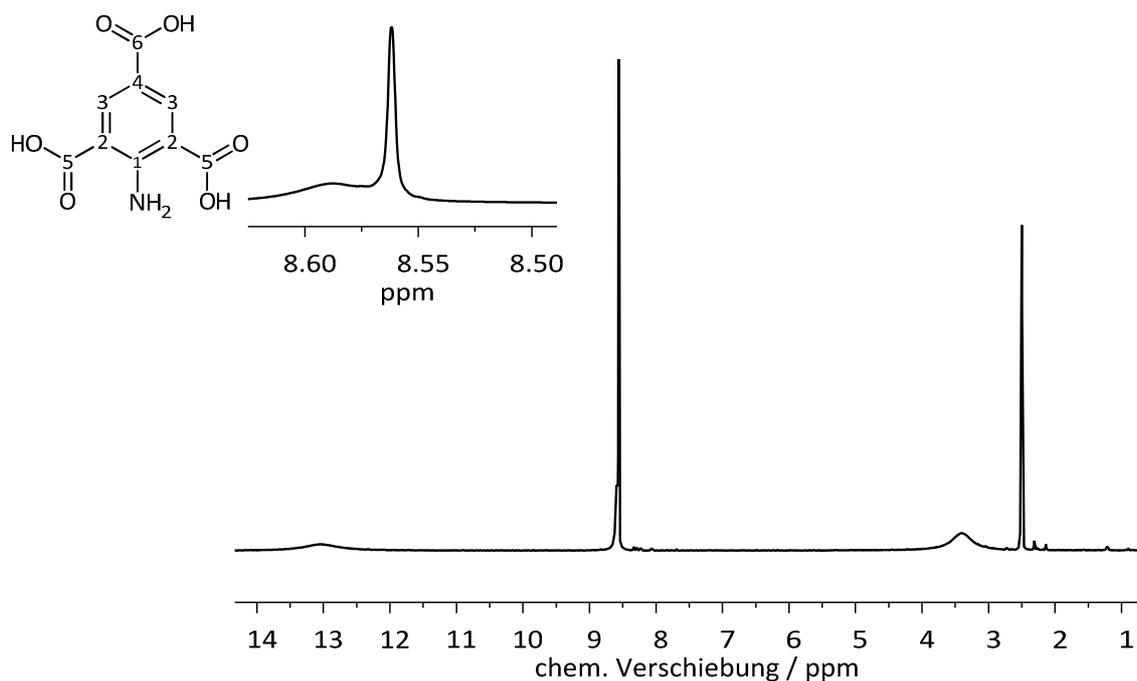


2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (2.95 g, 11.0 mmol) wurde in einer Mischung aus Tetrahydrofuran (30 mL), Methanol (30 mL) und Kaliumhydroxidlösung (30 mL, 3 M) gelöst und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden von dieser die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die wässrige Lösung wurde im Anschluss mit konzentrierter Salzsäure (32 %) versehen, bis das gewünschte Produkt in Form eines hellgelben Pulvers vollständig ausgefallen war. Dieses wurde filtriert und an der Luft getrocknet.

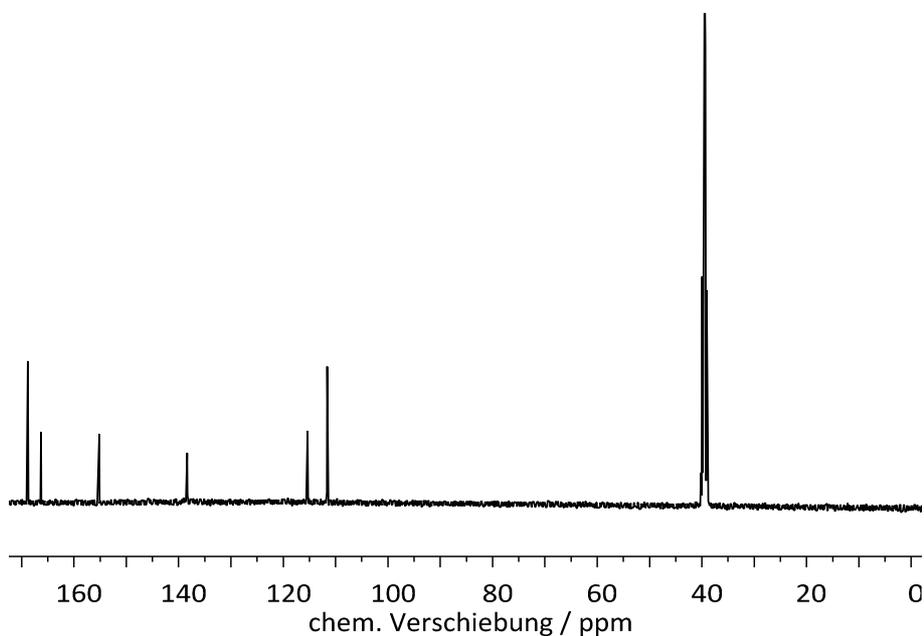
Ausbeute: 2.43 g (10.8 mmol) $\text{H}_3\text{NH}_2\text{btc}$. Dies entspricht einer Ausbeute von 98 %.

Elementaranalyse: Berechnet: N: 6.22 %, C: 48.01 %, H: 3.13 %, O: 42.64 %. Gefunden: N: 4.82 %, C: 39.18 %, H: 3.99 %, O: 44.82 %.

NMR-Spektroskopie

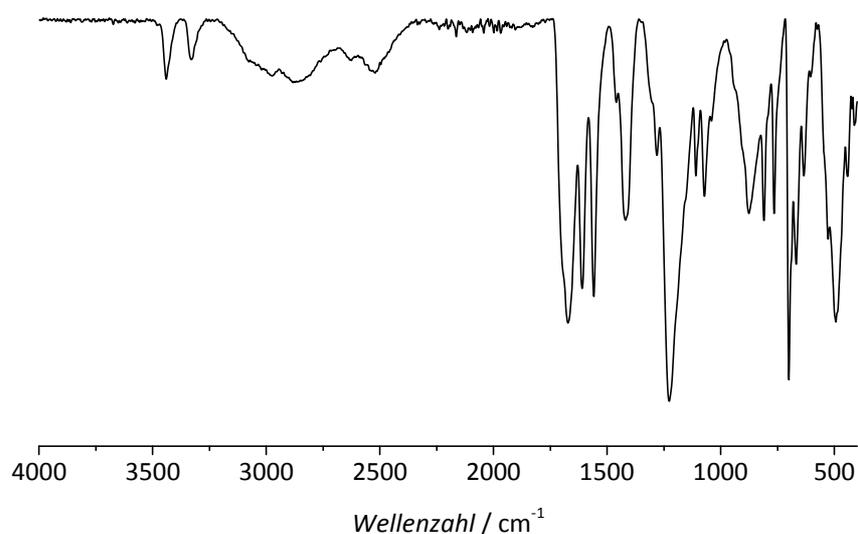
Abbildung 186: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{H}_3\text{NH}_2\text{btc}$.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 13.03 (s, 3H, -OH); 8.58 (s, 2H, -NH₂); 8.56 (s, 2H, H-3).
 Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (m, DMSO); 3.41 (s, H₂O).

Abbildung 187: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{H}_3\text{NH}_2\text{btc}$.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 168.8 (C-5); 166.4 (C-6); 155.3 (C-1); 138.6 (C-3); 115.4 (C-4); 111.6 (C-2). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

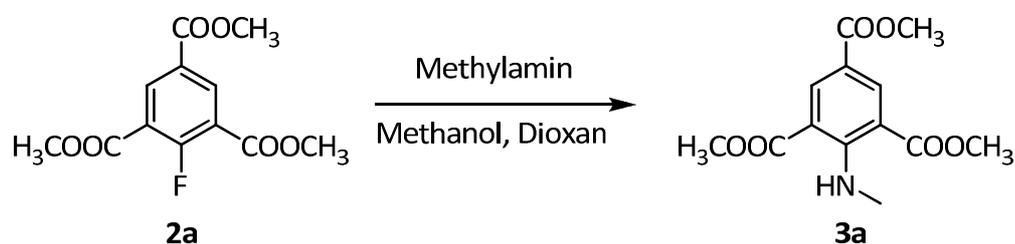
IR-Spektroskopie

Abbildung 188: FT-IR-Spektrum von H₃NH₂btc.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 3440 (w, ν (N-H)), 3329 (w, ν (N-H)), 2884 (w), 2521 (w), 1673 (s, ν (C=O)), 1610 (s, ν (C=C, Ringschwingung)), 1559 (s, δ (N-H)), 1457 (w, ν (C-O)), 1420 (m), 1282 (m, ν (C-O)), 1227 (s, ν (C-O)), 1110 (m, ν (C-O-C)), 1072 (m, ν (C-O-C)), 877 (m), 811 (m), 766 (m), 701 (s, δ (N-H)), 669 (m), 635 (m), 493 (m), 441 (s), 412 (m).

Massenspektrometrie

MS (EI): m/z = 225 [M]⁺, 137 [C₇H₇NO₂]⁺, 119 [C₇H₅N]⁺, 92 [C₆H₆N]⁺.

7.3.3 Synthese von *N*-Methyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure7.3.3.1 Synthese von *N*-Methyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester

2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (2.27 g, 8.38 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (5.6 mL), Dioxan (16 mL) und Methylamin (3.70 mL, 42.9 mmol, 40 %ige Lösung in Methanol) gelöst und gut durchgeschüttelt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für vier Stunden bei 40 °C in einem Synthesofen erhitzt. Die organischen Lösungsmittel wurden daraufhin im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Salzsäure (1 M) be-

handelt. Nach Filtration wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 2.12 g (7.54 mmol) der Verbindung **3a**. Dies entspricht einer Ausbeute von 90 %.

NMR-Spektroskopie

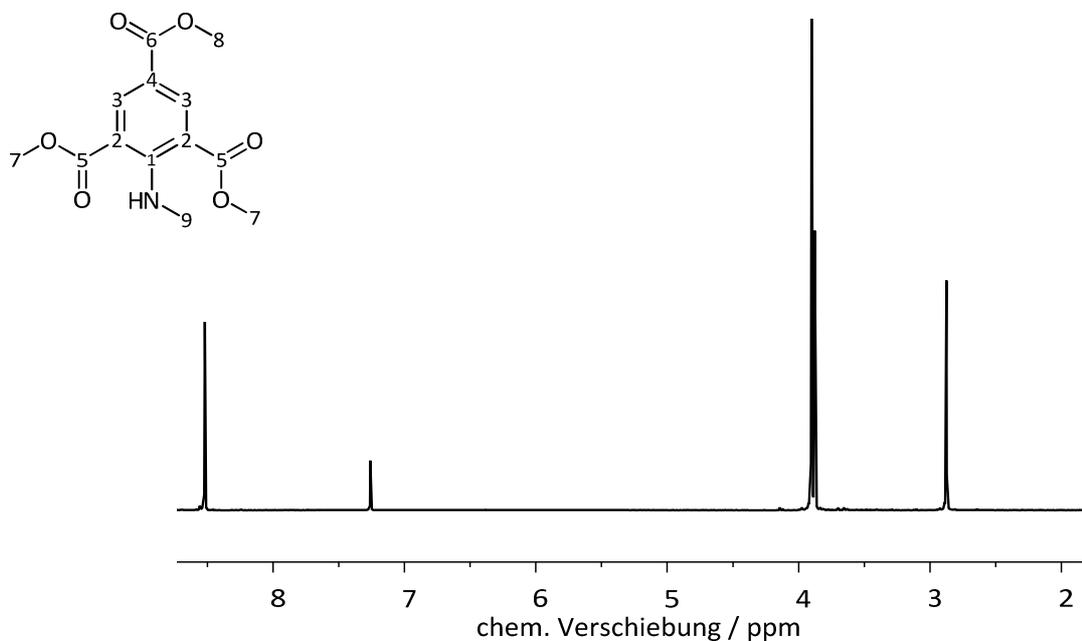


Abbildung 189: ¹H-NMR-Spektrum von **3a**.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.52 (*s*, 2H, H-3); 3.90 (*s*, 6H, H-7); 3.88 (*s*, 3H, H-8); 2.87 (*s*, 3H, H-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (*s*, CHCl₃).

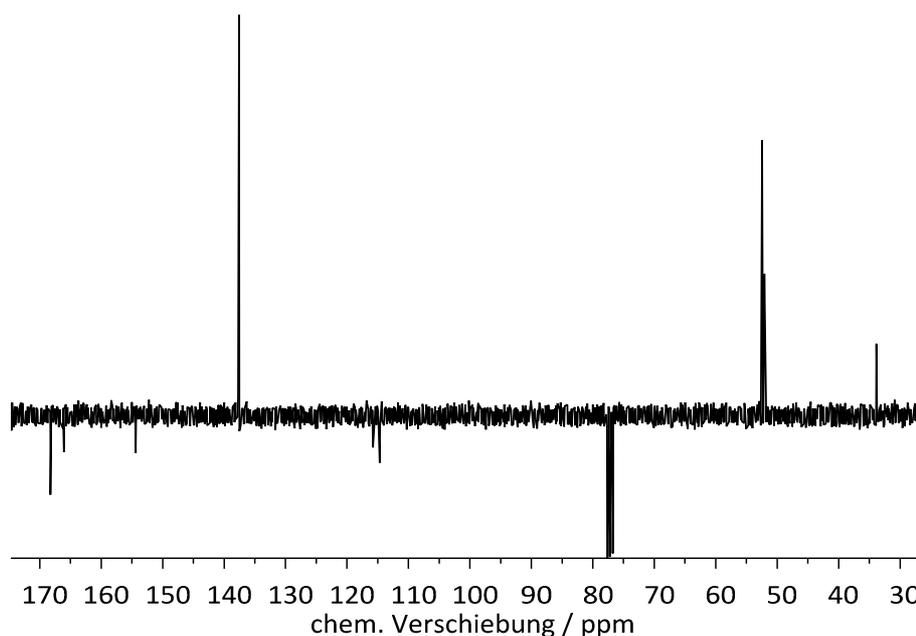


Abbildung 190: ¹³C-NMR-Spektrum von **3a**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 70 MHz): δ [ppm] = 168.2 (C-5); 166.1 (C-6); 154.4 (C-1); 137.6 (C-3); 115.8 (C-4); 114.7 (C-2); 52.4 (C-7); 52.1 (C-8); 33.9 (C-9).

Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

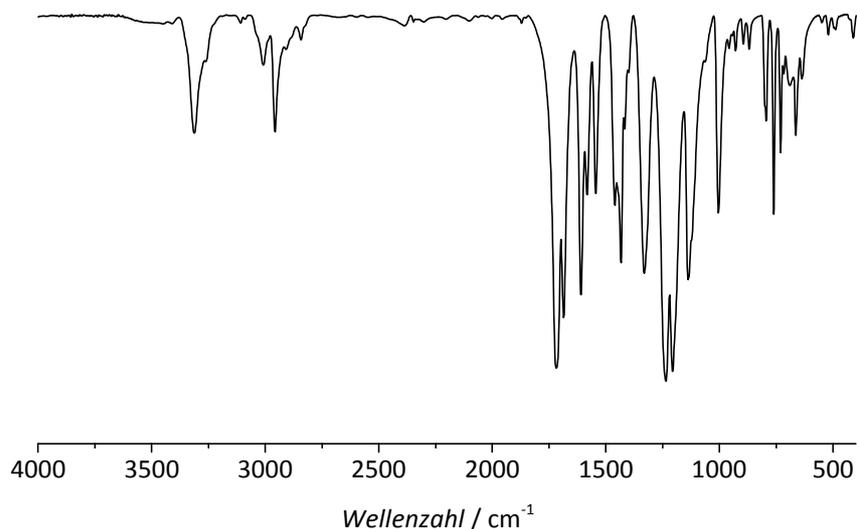


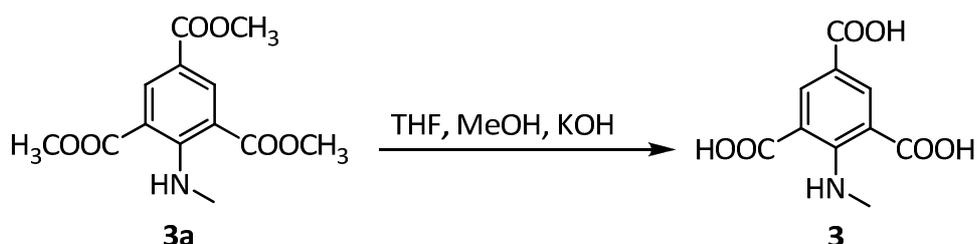
Abbildung 191: FT-IR-Spektrum von **3a**.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3312 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3262 (w), 3008 (w), 2957 (m, $\nu(\text{C-H}, -\text{OCH}_3)$), 2908 (w), 2843 (w), 1717 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1685 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1609 (s, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$), 1582 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1544 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1460 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1433 (s, $\delta(\text{C-H})$), 1417 (m), 1331 (s, $\nu(\text{C-N})$), 1236 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1206 (s), 1138 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 1004 (m), 929 (w), 895 (w), 869 (w), 794 (m), 761 (m), 731 (w), 665 (m), 638 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[\text{MH}+\text{K}]^+$ Isotopenmuster berechnet: m/z = 321.062, 322.065; gefunden: m/z = 320.980, 321.983.

7.3.3.2 Synthese von N-Methyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure



N-Methyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (2.23 g, 7.92 mmol) wurde in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran (20 mL), Methanol (20 mL) und einer wässrigen Kaliumhyd-

roxidlösung (20 mL, 3 M) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die organischen Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die zurückbleibende wässrige Phase wurde mit konzentrierter Salzsäure (32 %) angesäuert bis das gewünschte Produkt als hellgelber Feststoff ausgefallen war.

Ausbeute: 538 mg (2.25 mmol) H₃MeNHbtc. Dies entspricht einer Ausbeute von 66 %.

Elementaranalyse: Berechnet: N: 5.86 %, C:50.22 %, H: 3.79 %, O: 40.14 %. Gefunden: N: 5.76 %, C: 49.59 %, H: 3.83 %, O: 40.73 %.

NMR-Spektroskopie

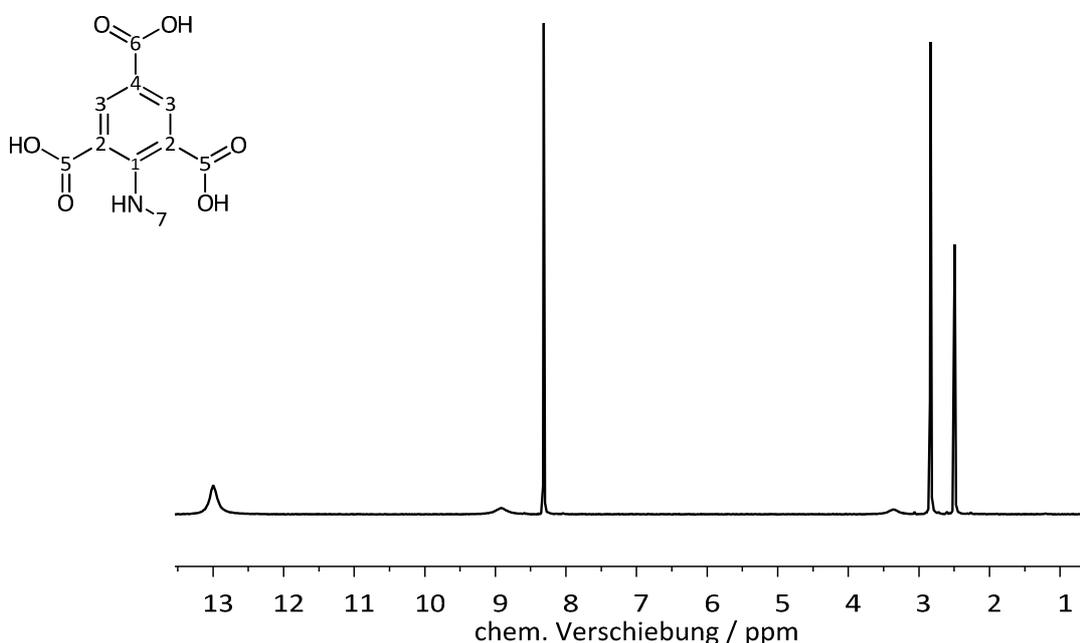


Abbildung 192: ¹H-NMR-Spektrum von H₃MeNHbtc.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ [ppm] = 13.00 (*s*, 3H, -OH); 8.92 (*s*, 1H, -NH); 8.32 (*s*, 2H, H-3); 2.84 (*s*, 3H, H-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (*m*, DMSO); 3.41 (*s*, H₂O).

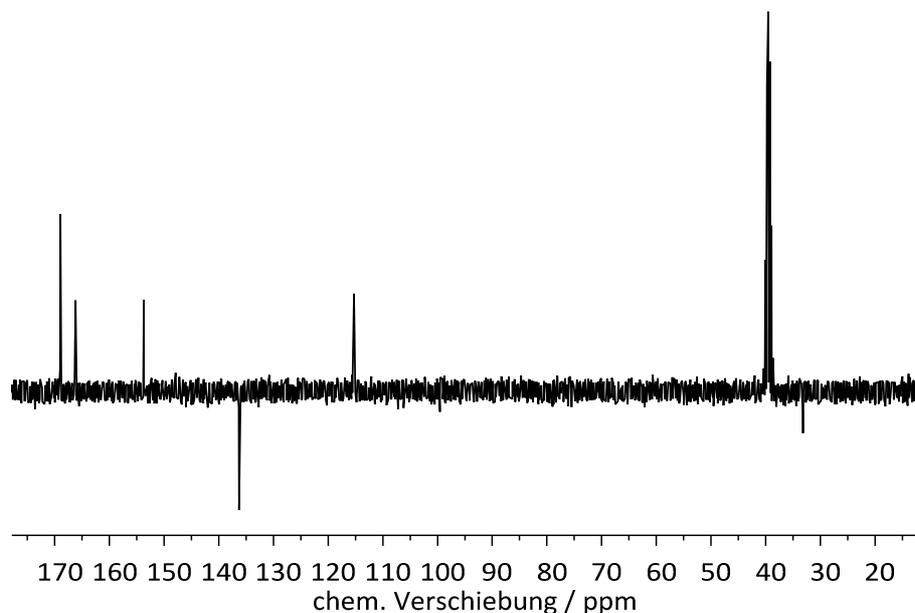


Abbildung 193: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 169.0 (C-5); 166.2 (C-6); 153.7 (C-1); 136.3 (C-3); 115.3 (C-4); 115.1 (C-2); 33.2 (C-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

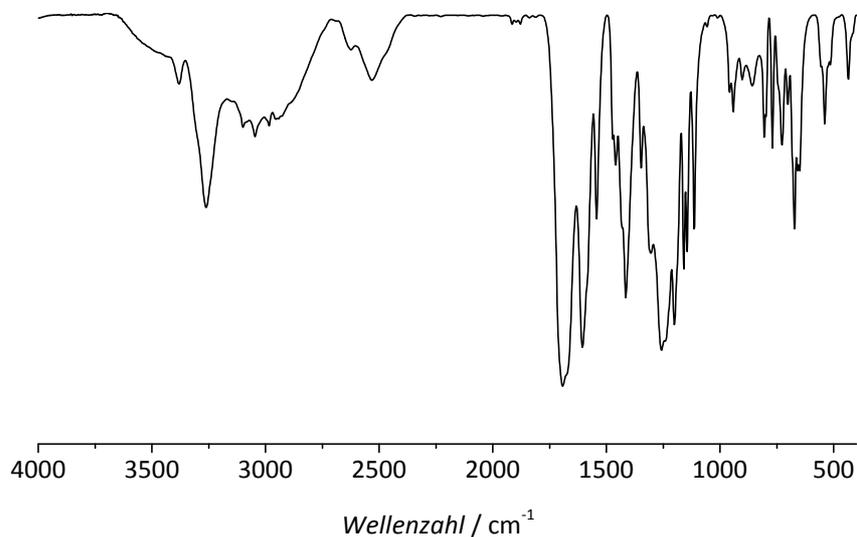
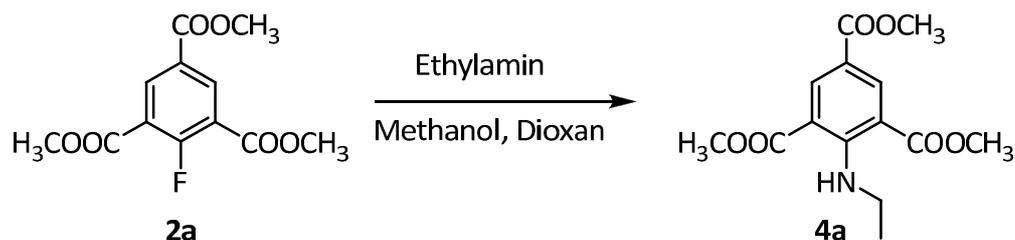


Abbildung 194: FT-IR-Spektrum von $\text{H}_3\text{MeNHbtc}$.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3381 (w, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 3261 (m, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 3099 (w), 3046 (w), 2984 (w), 2624 (w), 2531 (w), 1693 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1606 (s, $\nu(\text{C=C}$, Ringschwingung)), 1543 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1460 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1415 (s), 1347 (w, $\nu(\text{C-N})$), 1305 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1258 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1242 (s, $\nu(\text{C-N})$), 1201 (s), 1160 (m), 1145 (m), 1114 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 959 (w), 942 (w), 902 (w), 858 (w), 806 (w), 770 (w), 728 (w), 702 (w), 673 (m), 659 (w), 540 (w), 436 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[M+H]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 240.051, 241.054$; gefunden: $m/z = 240.055, 241.058$.

7.3.4 Synthese von *N*-Ethyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure7.3.4.1 Synthese von *N*-Ethyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester

2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (2.50 g, 9.25 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (10.0 mL), Dioxan (17.5 mL) und Ethylamin (25.0 mL, 50.0 mmol, 2 M Lösung in Methanol) gelöst und im Reaktionskolben gut durchgeschüttelt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung für vier Stunden bei 40 °C im Syntheseofen erhitzt. Die organischen Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure (1 M) zerrieben. Das farblose Pulver wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.57 g (8.70 mmol) der Verbindung **4a**. Dies entspricht einer Ausbeute von 94 %.

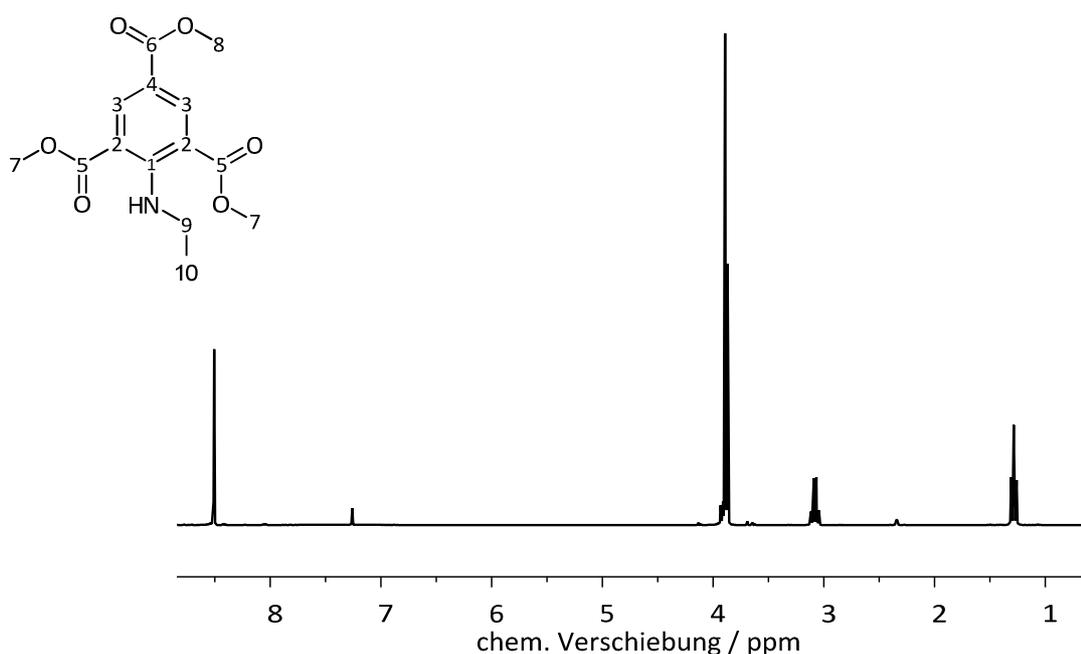
NMR-Spektroskopie

Abbildung 195: ^1H -NMR-Spektrum von **4a**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.51 (s, 2H; H-3); 3.89 (s, 6H, H-7); 3.87 (s, 3H, H-8); 3.08 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, H-9); 1.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 3H, H-10). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl_3).

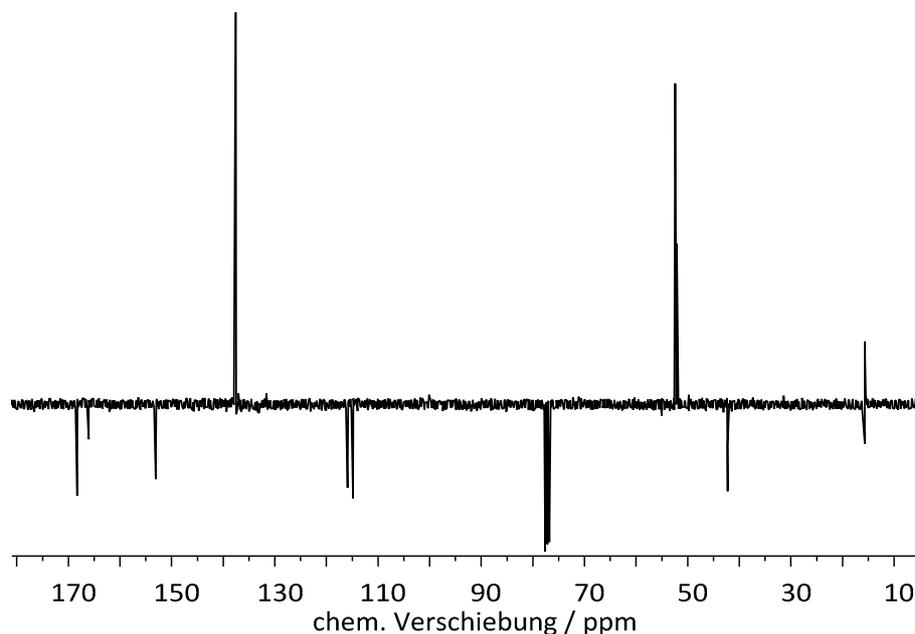


Abbildung 196: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **4a**.

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 70 MHz): δ [ppm] = 168.3 (C-5); 166.1 (C-6); 153.1 (C-1); 137.6 (C-3); 115.9 (C-4); 114.9 (C-2); 52.4 (C-7); 52.1 (C-8); 42.2 (C-9); 15.7 (C-10).
Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

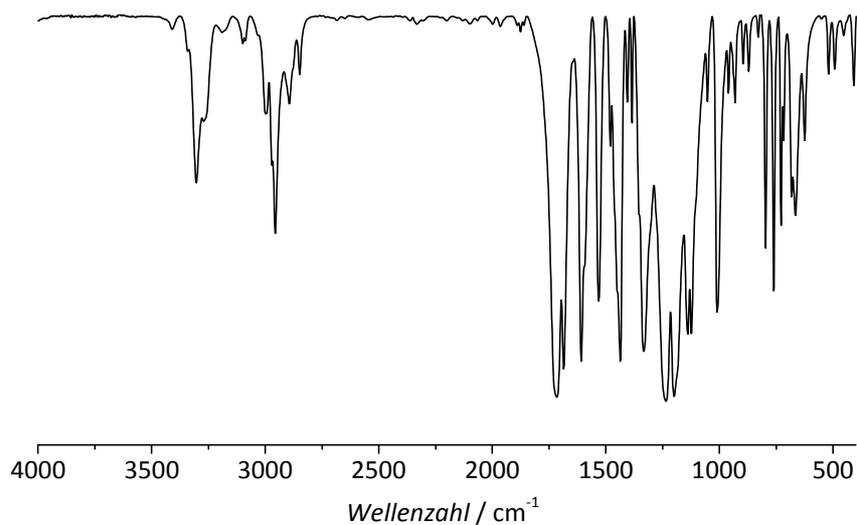


Abbildung 197: FT-IR-Spektrum von **4a**.

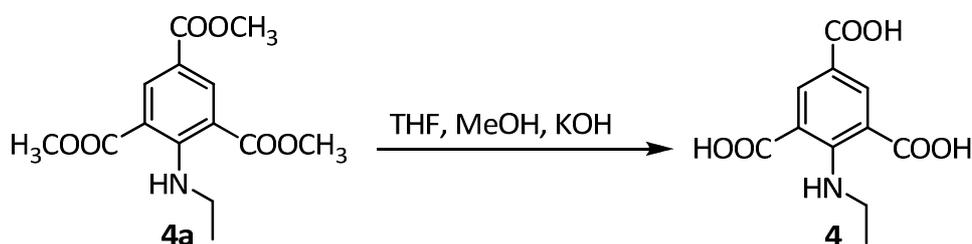
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3409 (w), 3303 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3269 (m), 2998 (m), 2956 (m, $\nu(\text{C-H}, -\text{OCH}_3)$), 2894 (m), 2848 (w), 1716 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1685 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1608 (s, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$),

1561 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1480 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1436 (s, $\delta(\text{C-H})$), 1405 (m), 1385 (m), 1333 (s, $\nu(\text{C-N})$), 1235 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1200 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 1139 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1123 (s), 1053 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1010 (s), 960 (m), 931 (m), 896 (w), 871 (w), 829 (w), 797 (m), 761 (m), 729 (m), 717 (m), 683 (m), 666 (m), 625 (m), 520 (w), 493 (w), 408 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 318.095, 319.099$; gefunden: $m/z = 318.095, 319.099$.

7.3.4.2 Synthese von N-Ethyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure

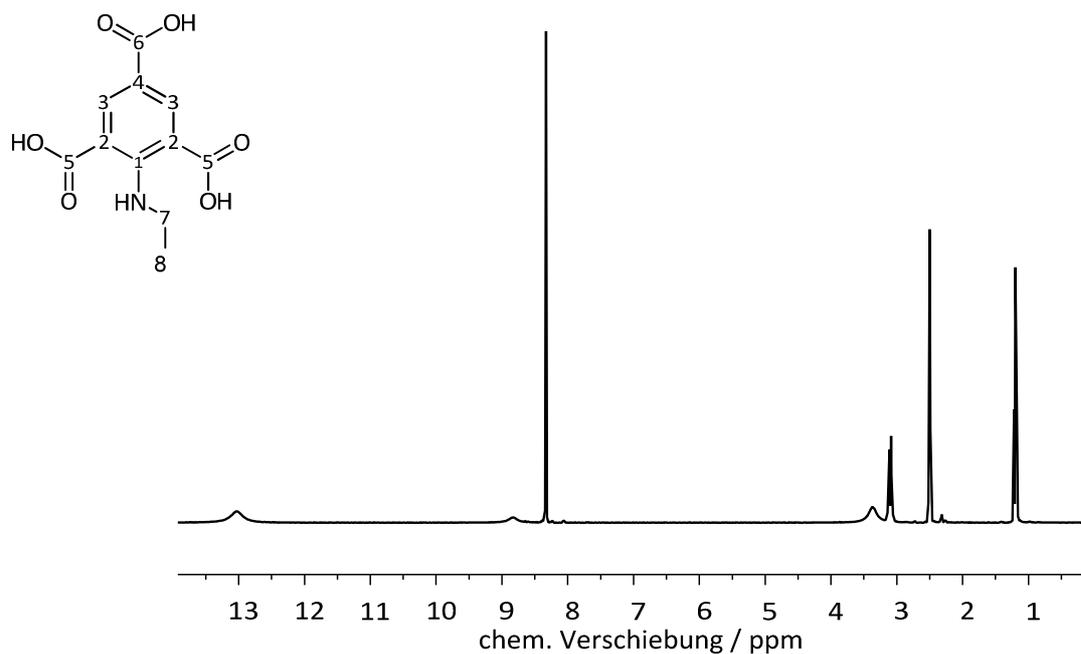


N-Ethyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (2.57 g, 8.70 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (25 mL), Tetrahydrofuran (25 mL) und wässriger Kaliumhydroxidlösung (25 mL, 3 M) gelöst und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedunstet, so dass nur die wässrige Phase zurück blieb. Diese wurde mit konzentrierter Salzsäure (32 %) angesäuert bis ein hellgelber Feststoff ausfiel.

Ausbeute: 2.22 g (8.77 mmol) $\text{H}_3\text{EtNHbtc}$. Dies entspricht einer Ausbeute von 100 %.

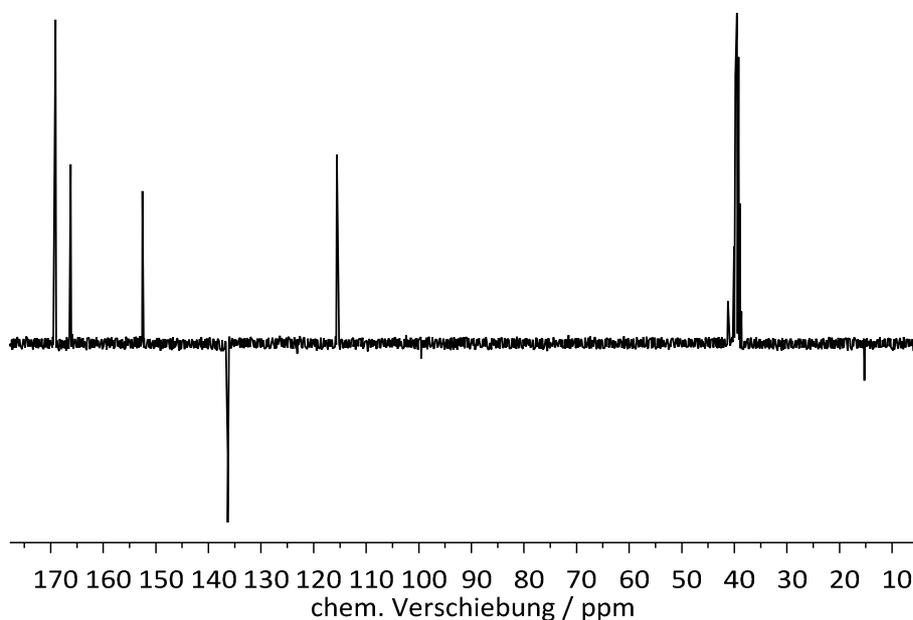
Elementaranalyse: Berechnet: N: 5.53 %, C: 52.18 %, H: 4.38 %, O: 37.91 %. Gefunden: N: 4.92 %, C: 48.63 %, H: 4.82 %, O: 41.81 %.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 198: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{H}_3\text{EtNHbtc}$.

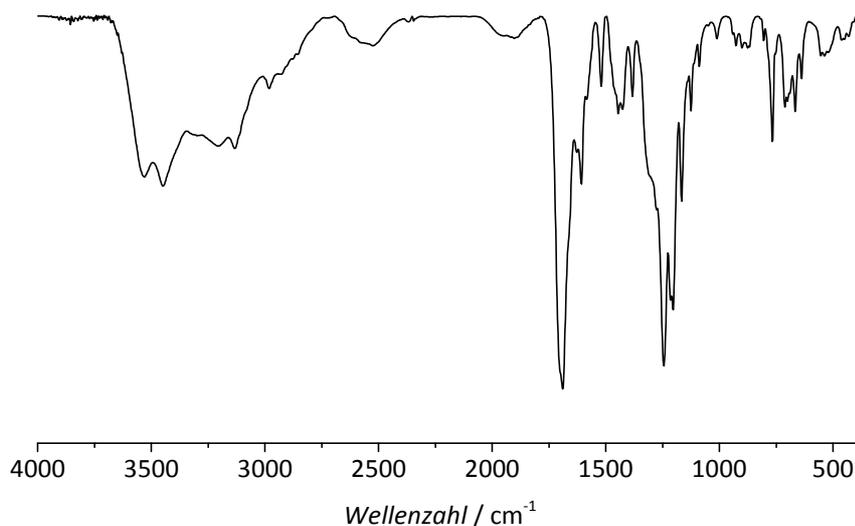
^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 12.99 (s, 3H, -OH); 8.83 (s, 1H, -NH); 8.33 (s, 2H, H-3); 3.10 (q $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H, H-7); 1.20 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, H-8).

Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (m, DMSO); 3.35 (s, H_2O).

Abbildung 199: ^{13}C -NMR-Spektrum $\text{H}_3\text{EtNHbtc}$.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 169.1 (C-5); 166.2 (C-6); 152.6 (C-1); 136.3 (C-3); 115.6 (C-2); 115.3 (C-4); 41.2 (C-7); 15.3 (C-8). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

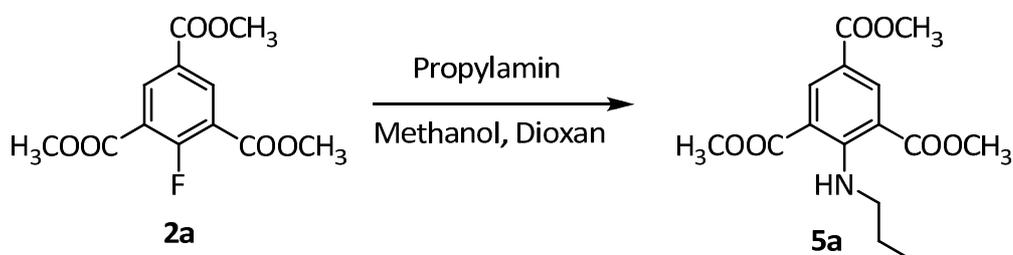
IR-Spektroskopie

Abbildung 200: FT-IR-Spektrum H₃EtNHbtc.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 3529 (m), 3447 (m), 3200 (m, ν (O-H), ν (N-H)), 3132 (m), 2981 (m), 2924 (w), 2523 (w), 1689 (s, ν (C=O)), 1607 (m, s, ν (C=C, Ringschwingung)), 1520 (m, δ (N-H)), 1446 (m, ν (C-H)), 1426 (m), 1383 (m, δ (C-H), δ (O-H)), 1245 (s, ν (C-N)), 1215 (m), 1204 (m), 1167 (m, ν (C-C)), 1125 (m, ν (C-O-C)), 1089 (w), 1012 (m, δ (=C-H)), 927 (m), 901 (m), 876 (m), 805 (m), 767 (m), 712 (m), 701 (w), 667 (m), 639 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): [M+H]⁺ Isotopenmuster berechnet: m/z = 254.067, 255.070; gefunden: m/z = 254.067, 255.071.

7.3.5 Synthese von *N*-Propyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure7.3.5.1 Synthese von *N*-Propyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester

2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (2.11 g, 7.81 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (30 mL), Dioxan (15 mL) und Propylamin (3.40 mL, 41.4 mmol) gelöst und gut vermischt. Die Reaktionslösung wurde dann in einem Syntheseofen bei 40 °C für vier Stun-

den erhitzt. Im Anschluss wurden die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure (1 M) behandelt. Der farblose Feststoff wurde filtriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 2.23 g (7.20 mmol) der Verbindung **5a**. Dies entspricht einer Ausbeute von 92 %.

NMR-Spektroskopie

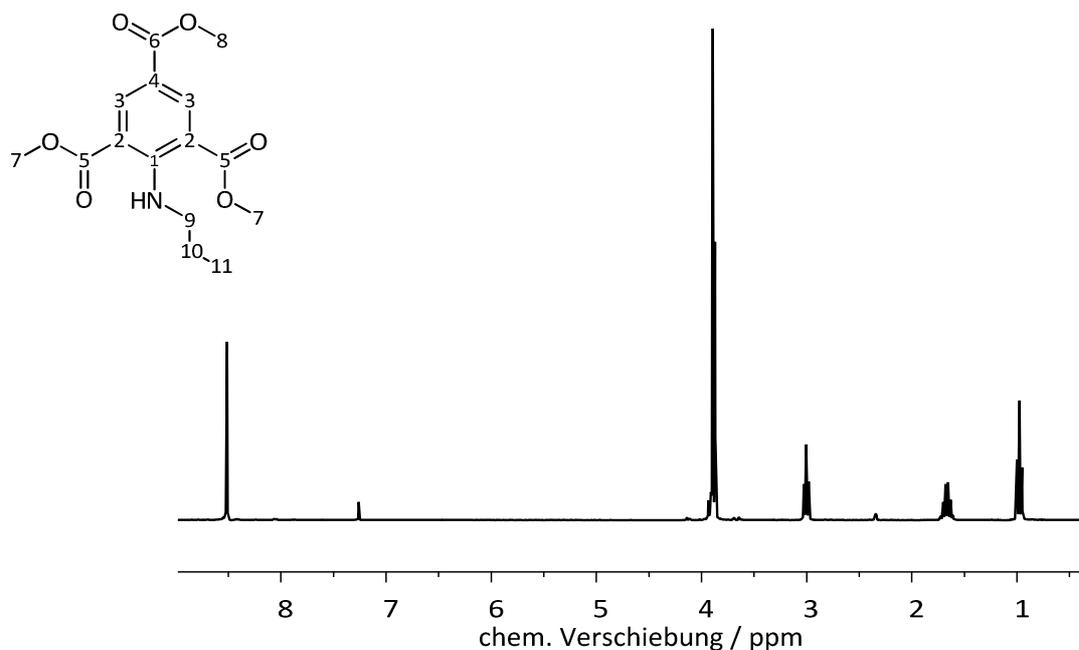


Abbildung 201: ^1H -NMR-Spektrum von **5a**.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.51 (s, 2H, H-3); 3.89 (s, 6H, H-7); 3.87 (s, 3H, H-8); 3.00 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, H-9); 1.67 (m, 2H, H-10); 0.98 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 3H, H-11).
Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl_3).

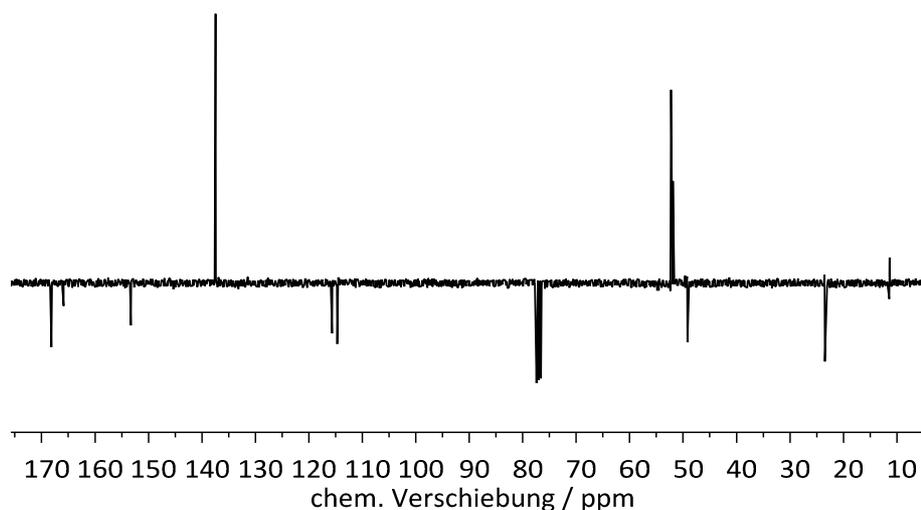


Abbildung 202: ^{13}C -NMR-Spektrum 5a.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 70 MHz): δ [ppm] = 168.1 (C-5); 165.9 (C-6); 153.3 (C-1); 137.4 (C-3); 115.6 (C-4); 114.7 (C-2); 52.2 (C-7); 51.9 (C-8); 49.2 (C-9); 23.5 (C-10); 11.4 (C-11).

Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

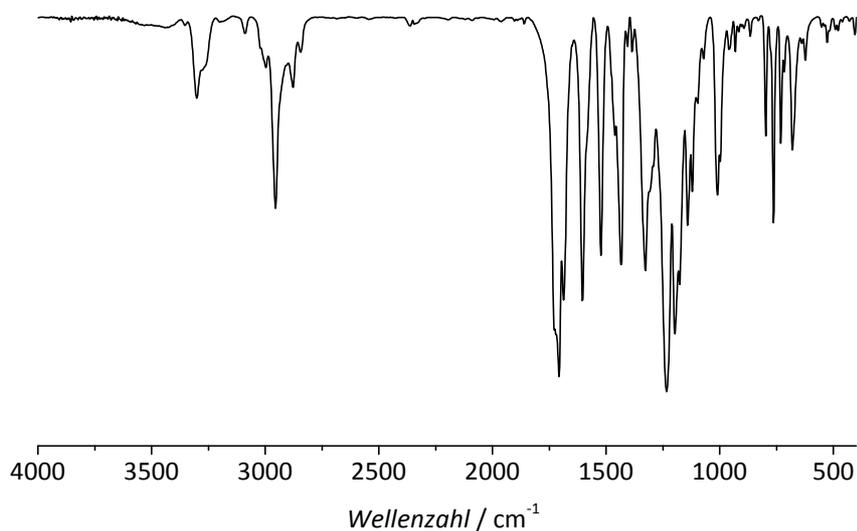


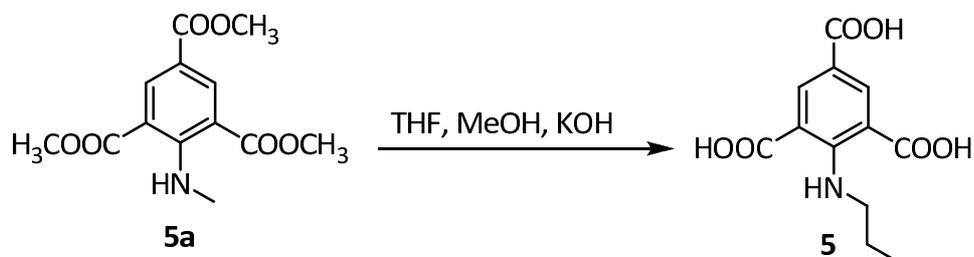
Abbildung 203: FT-IR-Spektrum 5a.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3301 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3089 (w), 2997 (w), 2954 (m, $\nu(\text{C-H, -OCH}_3)$), 2878 (m), 2845 (w), 1707 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1687 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1604 (s, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1523 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1461 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1434 (s, $\delta(\text{C-H})$), 1406 (w), 1386 (w, $\delta(\text{C-H})$), 1327 (s, $\nu(\text{C-N})$), 1234 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1198 (s), 1176 (s, $\nu(\text{C-C})$), 1142 (m), 1121 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1071 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1010 (m, $\delta(\text{C-H})$), 960 (w), 932 (w), 866 (w), 797 (m), 763 (m), 732 (m), 717 (w), 680 (m), 624 (w), 528 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[M+Na]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 332.111, 333.114$; gefunden: $m/z = 332.111, 333.115$.

7.3.5.2 Synthese von N-Propyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure

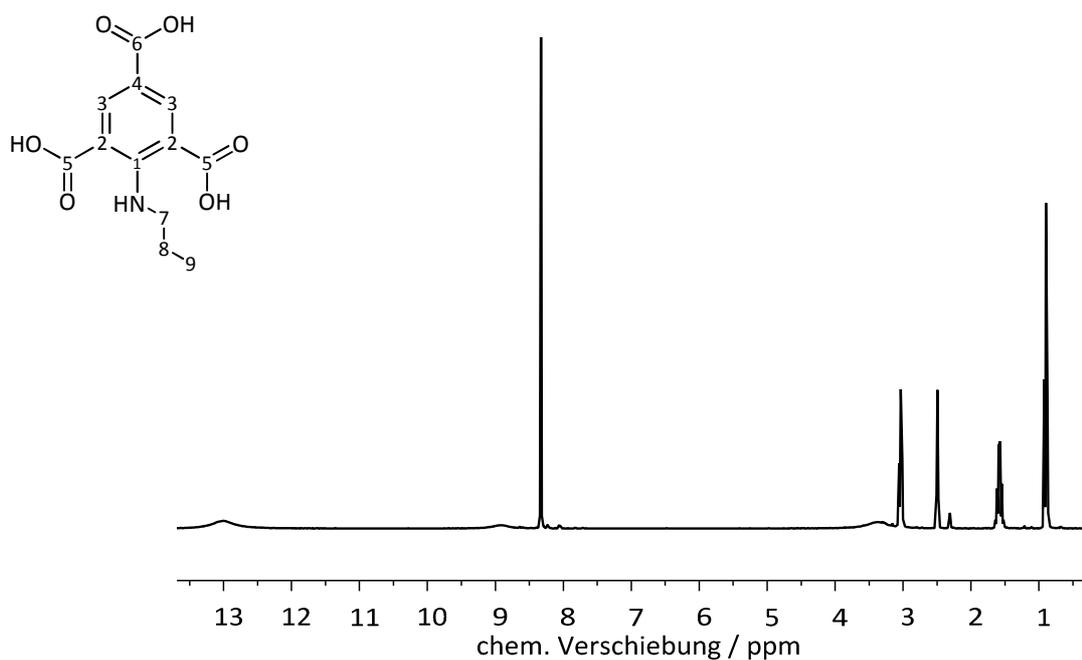


N-Propyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (2.23 g, 7.20 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (26 mL), Tetrahydrofuran (26 mL) und einer wässrigen Kaliumhydroxidlösung (26 mL, 3 M) gelöst und für zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Im Anschluss wurden die organischen Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die verbliebene wässrige Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure (32 %) versehen bis das gewünschte Produkt als hellgelber Feststoff ausgefallen war.

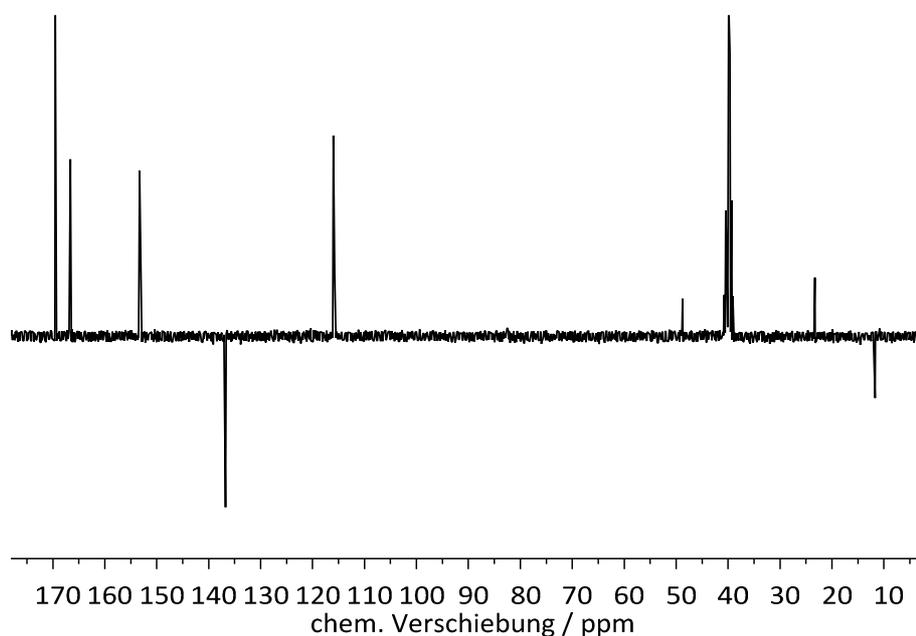
Ausbeute: 1.83 g (6.85 mmol) von $H_3^nPrNHbtc$. Dies entspricht einer Ausbeute von 95 %.

Elementaranalyse: Berechnet: N: 65.24 %, C: 53.93 %, H: 4.90 %, O: 35.92 %. Gefunden: N: 4.57 %, C: 50.28 %, H: 5.23 %, O: 39.72 %.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 204: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{H}_3^n\text{PrNHbtc}$.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 13.01 (s, 3H, -OH); 8.91 (s, 1H, -NH); 8.33 (s, 2H, H-3); 3.03 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, H-7); 1.58 (m, 2H, H-8); 0.90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3H, H-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (m, DMSO); 3.35 (s, H_2O).

Abbildung 205: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{H}_3^n\text{PrNHbtc}$.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 169.5 (C-5); 166.6 (C-6); 153.3 (C-1); 136.6 (C-3); 116.0 (C-2); 115.7 (C-4); 48.7 (C-7); 23.3 (C-8); 11.7 (C-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

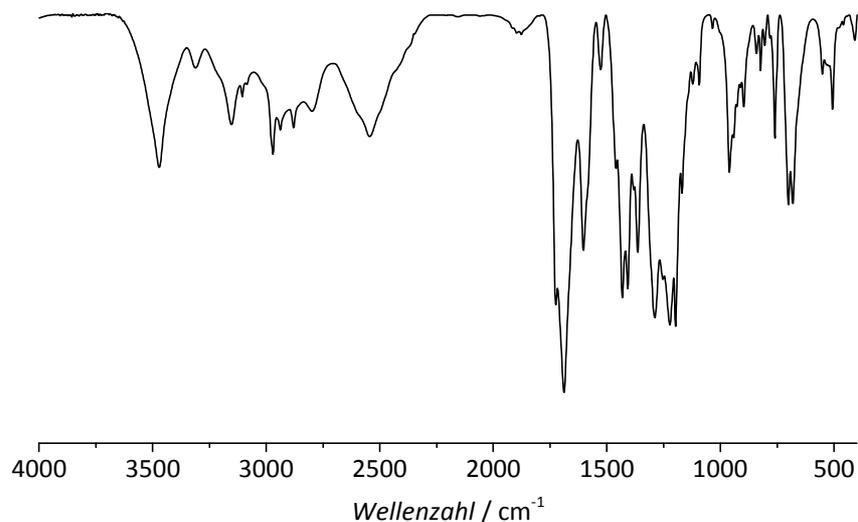


Abbildung 206: FT-IR-Spektrum von $H_3^nPrNHbt$.

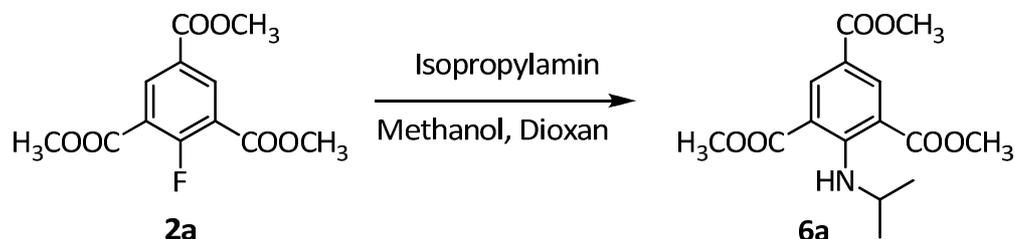
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3470 (m), 3306 (w, $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$), 3152 (m, $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$), 3105 (w), 2970 (m), 2938 (m), 2880 (m), 2796 (m), 2548 (m), 1725 (s, $\nu(C=O)$), 1688 (s, $\nu(C=O)$), 1603 (m, $\nu(C=C, Ringschwingung)$), 1527 (w, $\delta(N-H)$), 1460 (m, $\nu(C-O)$), 1432 (s, $\delta(C-H)$), 1408 (s), 1364 (m, $\delta(C-H)$, $\delta(O-H)$), 1288 (s, $\nu(C-N)$), 1222 (s), 1197 (s, $\nu(C-N)$), 1169 (m, $\nu(C-C)$), 1122 (w, $\nu(C-O-C)$), 1093 (w), 1035 (w, $\delta(=C-H)$), 961 (m), 898 (m), 842 (w), 823 (w), 806 (w), 761 (m), 701 (m), 681 (m), 552 (m), 507 (m).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[M+H]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 268.082, 269.086$; gefunden: $m/z = 268.082, 269.085$.

7.3.6 Synthese von *N*-Isopropyl-2-amino-1,3,5-benzenoltricarbonsäure

7.3.6.1 Synthese von *N*-Isopropyl-2-amino-1,3,5-benzenoltricarbonsäureester



2-Fluoro-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (1.51 g, 5.59 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (21 mL), Dioxan (11 mL) und Isopropylamin (5.60 mL, 65.4 mmol) gelöst und gut durchgeschüttelt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für vier Stunden bei 40 °C in einem Syntheseofen erhitzt. Die organischen Lösungsmittel wurden daraufhin im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Salzsäure (1 M) behandelt. Nach Filtration wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.59 g (5.14 mmol) der Verbindung **3a**. Dies entspricht einer Ausbeute von 92 %.

NMR-Spektroskopie

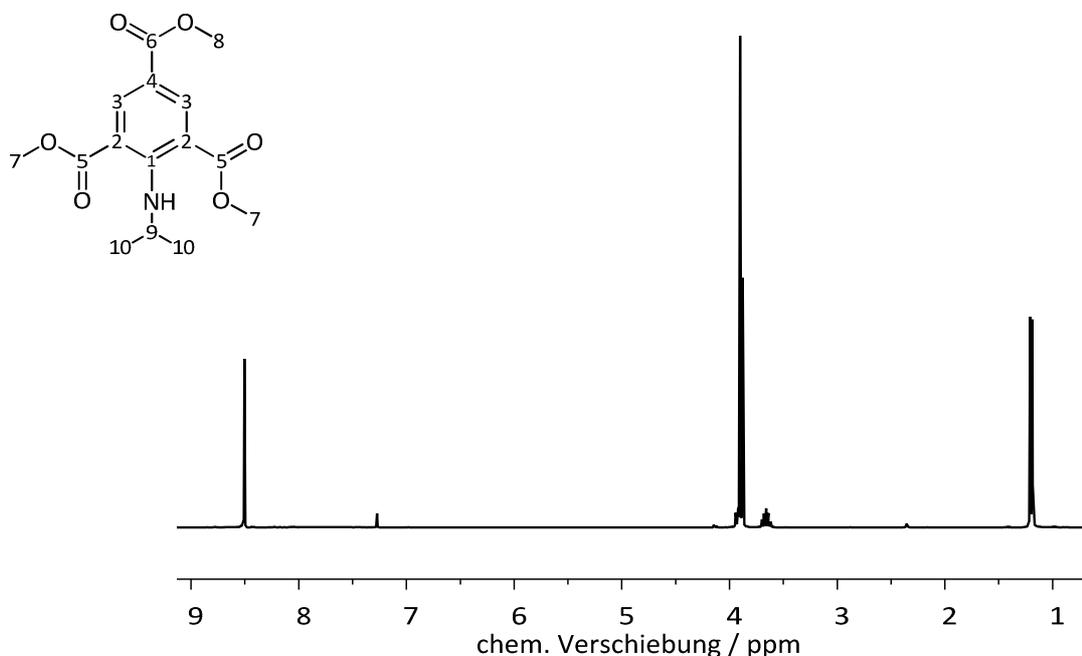


Abbildung 207: ^1H -NMR-Spektrum von **6a**.

^1H -NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.50 (s, 2H, H-3); 3.90 (s, 6H, H-7); 3.88 (s, 3H, H-8); 3.06 (m, 1H, H-9); 1.19 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.3 Hz, 6H, H-10). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl₃).

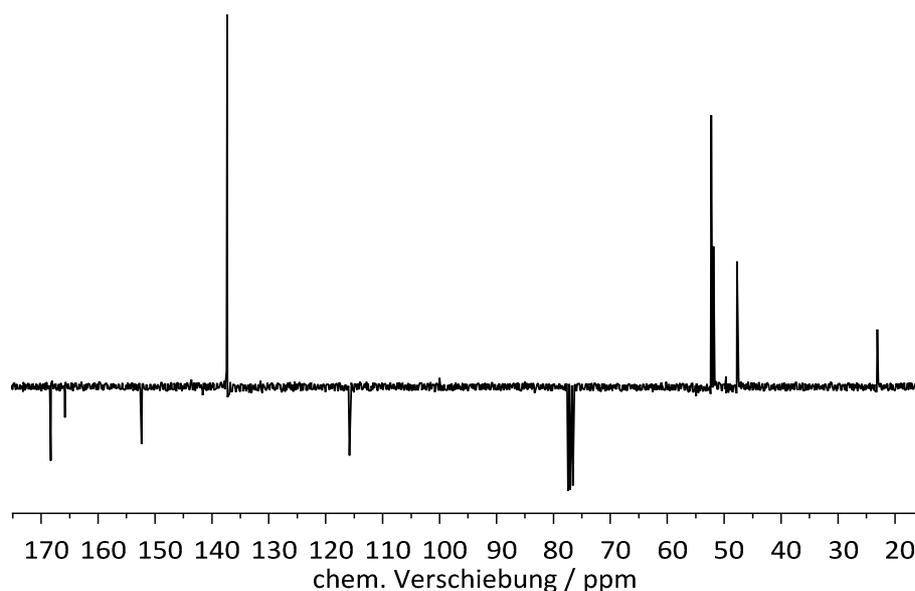


Abbildung 208: ^{13}C -NMR-Spektrum von **6a**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 70 MHz): δ [ppm] = 168.3 (C-5); 165.8 (C-6); 153.3 (C-1); 137.3 (C-3); 116.1 (C-2); 115.8 (C-4); 52.3 (C-7); 51.9 (C-8); 47.7 (C-9); 23.1 (C-10).

Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

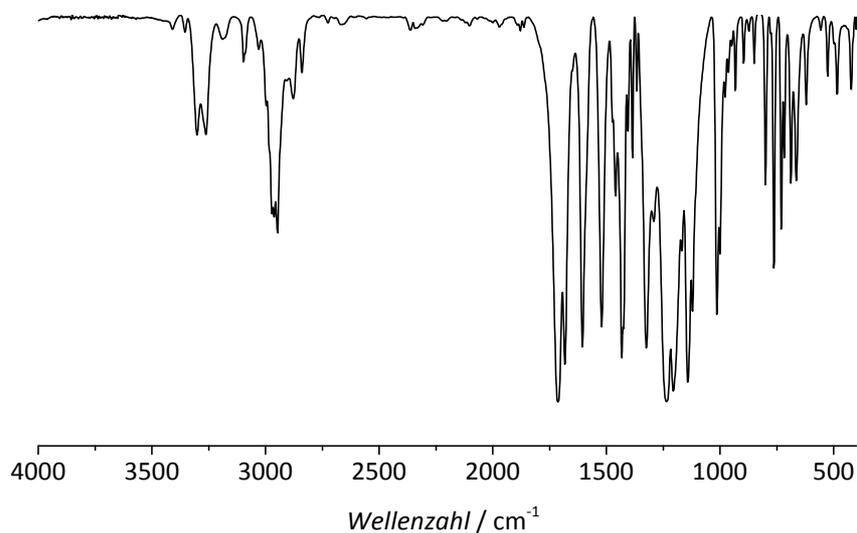


Abbildung 209: FT-IR-Spektrum von **6a**.

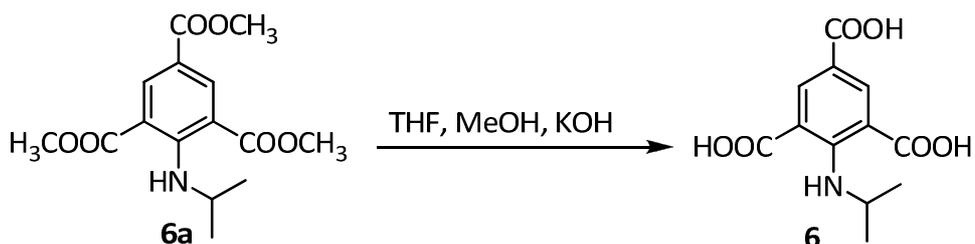
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3409 (w), 3354 (w), 3301 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3262 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3191 (w), 3097 (w), 3030 (w), 2962 (m, $\nu(\text{C-H, -OCH}_3)$), 2947 (m, $\nu(\text{C-H, -OCH}_3)$), 2878 (m), 2840 (m), 1713 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1683 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1606 (s, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1521 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1460 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1433 (s, $\delta(\text{C-H})$), 1405 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1385 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1367 (m), 1325 (s, $\nu(\text{C-N})$), 1292 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1236 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1206 (s), 1169 (m, $\nu(\text{C-C})$), 1143 (s), 1121 (m), 1014 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1000 (m, ,

$\delta(=C-H)$, 978 (w), 964 (w), 933 (m), 896 (w), 850 (w), 801 (m), 763 (m), 731 (m), 718 (m), 688 (m), 665 (m), 621 (m), 527 (m), 485 (m), 423 (m).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[M+Na]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 332.111, 333.114$; gefunden: $m/z = 332.112, 333.116$.

7.3.6.2 Synthese von N-Isopropyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure

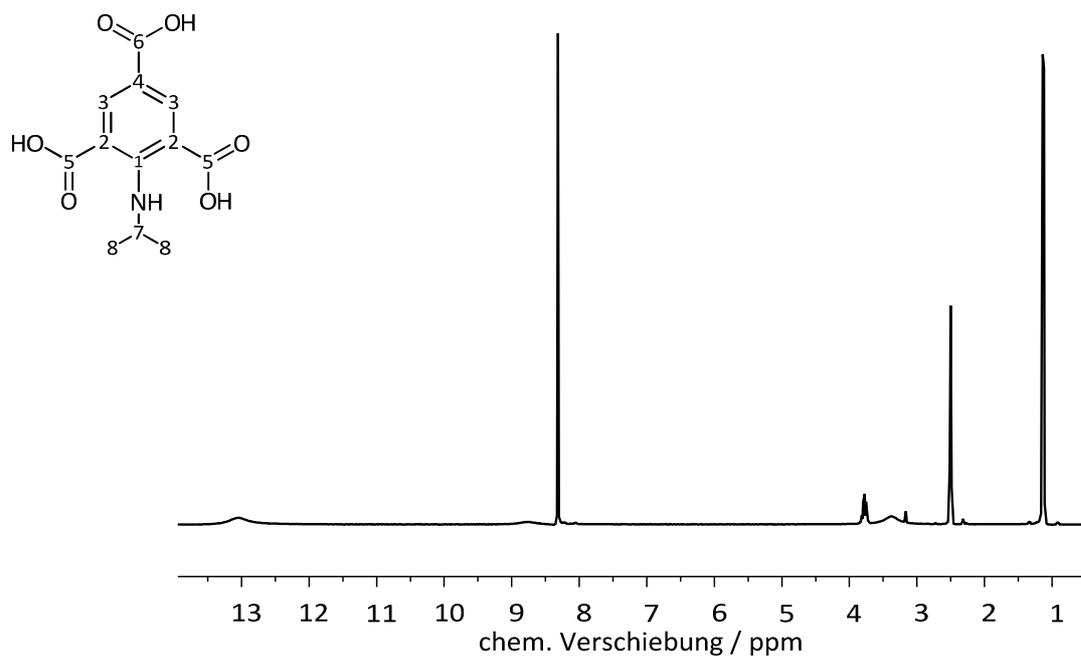


N-Isopropyl-2-amino-1,3,5-benzoltricarbonsäureester (1.59 g, 5.14 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (18 mL), Tetrahydrofuran (18 mL) und wässriger Kaliumhydroxidlösung (18 mL, 3 M) gelöst und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wurde im Vakuum eingeeengt, so dass nur die wässrige Phase zurück blieb. Diese wurde mit konzentrierter Salzsäure (32 %) angesäuert bis ein hellgelber Feststoff ausfiel.

Ausbeute: 1.36 g (5.09 mmol) H₃EtNHbtc. Dies entspricht einer Ausbeute von 95 %.

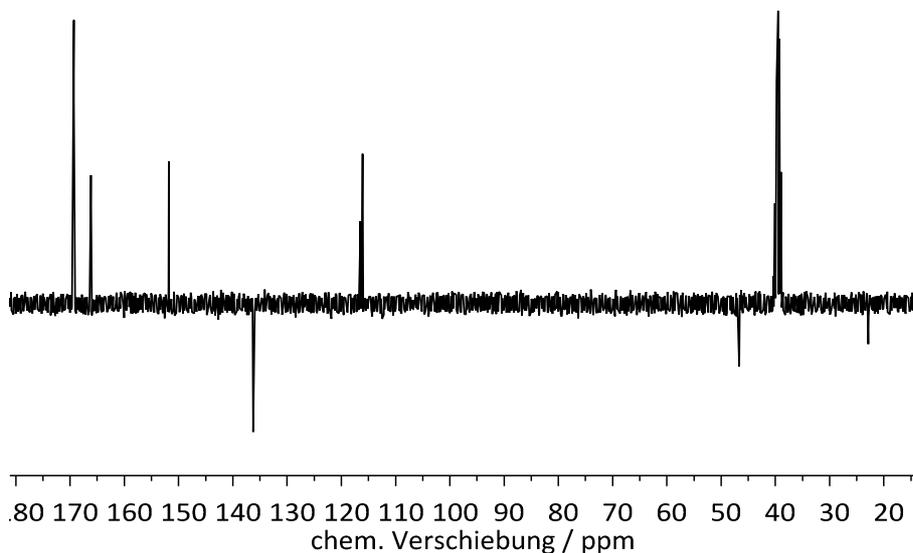
Elementaranalyse: Berechnet: N: 5.24 %, C: 53.93 %, H: 4.90 %, O: 35.92 %. Gefunden: N: 4.36 %, C: 49.18 %, H: 5.18 %, O: 38.81 %.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 210: 1H -NMR-Spektrum von $H_3^iPrNHbtc$.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 13.05 (*s*, 3H, -OH); 8.77 (*s*, 1H, -NH); 8.32 (*s*, 2H, H-3); 3.77 (*m*, 1H, H-7); 1.13 (*d*, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 6H, H-8).

Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (*m*, DMSO); 3.37 (*s*, H₂O).

Abbildung 211: ^{13}C -NMR-Spektrum von $H_3^iPrNHbtc$.

^{13}C $\{^1H\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 169.3 (C-5); 166.2 (C-6); 151.8 (C-1); 136.3 (C-3); 116.5 (C-4); 116.1 (C-2); 46.8 (C-7); 23.0 (C-10). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

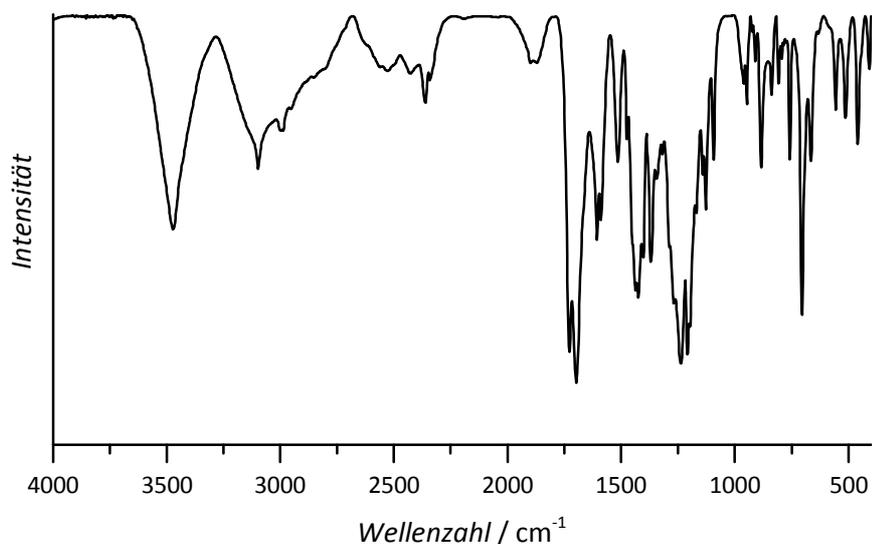


Abbildung 212: FT-IR-Spektrum von H₃'PrNHbtc.

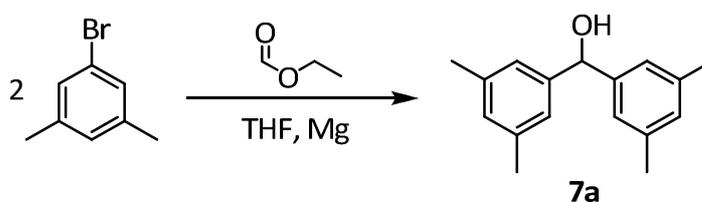
IR (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 3471 (m), 3098 (m, ν (O-H), ν (N-H)), 2987 (m, ν (O-H), ν (N-H)), 2526 (m), 2427 (m), 2363 (m), 1901 (w), 1871 (w), 1728 (s, ν (C=O)), 1698 (s, ν (C=O)), 1606 (m, ν (C=C, Ringschwingung)), 1590 (m), 1515 (m, δ (N-H)), 1474 (m, ν (C-O)), 1438 (m, ν (C-H)), 1424 (m), 1403 (m), 1369 (m, δ (C-H), δ (O-H)), 1344 (m, ν (C-N)), 1318 (m), 1237 (s, ν (C-N)), 1209 (s), 1141 (m), 1128 (m, ν (C-O-C)), 1093 (m), 961 (m,), 947 (m), 923 (w), 910 (w), 884 (m), 838 (m), 807 (m), 793 (w), 758 (m), 704 (s), 665 (m), 556 (m), 513 (m), 459 (m), 407 (m).

Massenspektrometrie

MS (ESI): [M+H]⁺ Isotopenmuster berechnet: m/z = 268.082, 269.086; gefunden: m/z = 268.082, 269.085.

7.3.7 Synthese von Bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan

7.3.7.1 Synthese von Bis(3,5-dimethylphenyl)methanol



Die Synthese von Bis(3,5-dimethylphenyl)methanol basiert auf einer literaturbekannten Synthese von Yamamoto et al. [265]

Die Synthese erfolgte unter Stickstoff-Atmosphäre. Magnesiumspäne (6.00g, 247 mmol) und Jod (2 Kügelchen) wurden in absolutem Tetrahydrofuran (150 mL) vorgelegt. 3,5-Dimethylbrombenzol (20.0 mL, 27.2 g, 147 mmol) wurde zu der orangebraunen Lösung getropft, woraufhin diese zu sieden begann und sich die Farbe zunächst zu farblos und dann zu braunschwarz veränderte. Nach vollständiger Zugabe des 3,5-Dimethylbrombenzols wurde erneut absolutes Tetrahydrofuran (50 mL) hinzugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss erfolgte eine langsame Zugabe von Ethylformiat (6.00 mL, 5.52 g, 81.0 mmol). Die Reaktion wurde für weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, während dieser Zeit wurde die Lösung heller und nahm eine olivgrüne Farbe an. Die entstandenen Magnesiumsalze und nichtumgesetztes Magnesium wurden filtriert und das gelbe Filtrat mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (150 mL) hydrolysiert. Im Anschluss wurde die Lösung dreimal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert und die organischen Phasen anschließend zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (je 60 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene farblose Rohprodukt wurde dann aus *n*-Hexan (220 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 13.0 g (54.1 mmol) der Verbindung **7a**. Dies entspricht einer Ausbeute von 74 %.

NMR-Spektroskopie

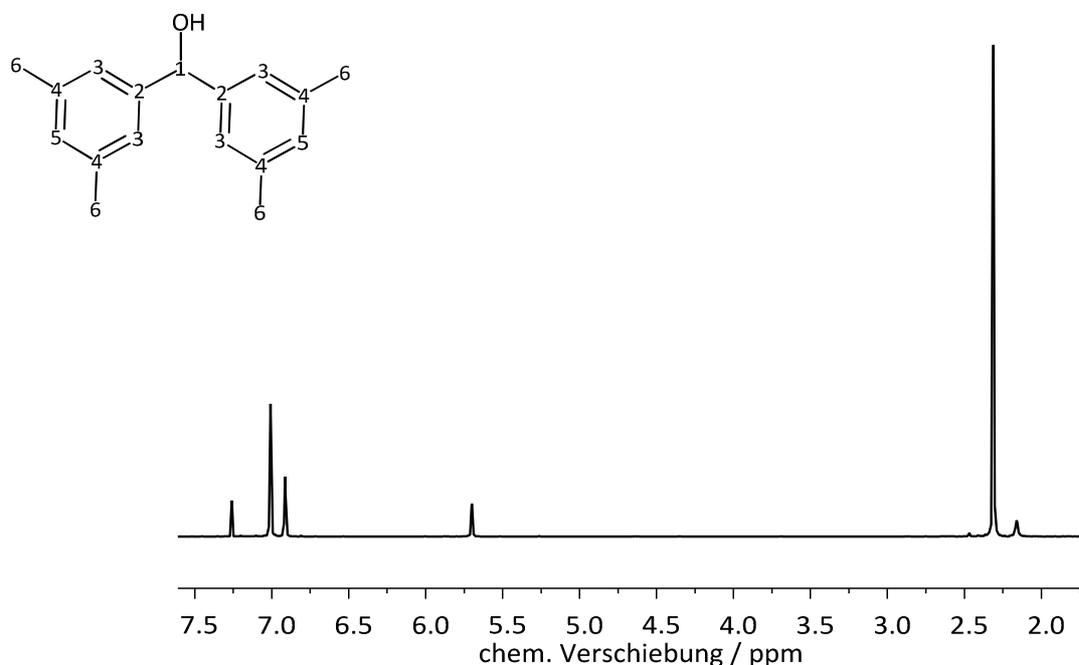


Abbildung 213: ¹H-NMR-Spektrum von **7a**.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.01 (s, 4H, H-3); 6.91 (s, 2H, H-5); 5.70 (s, 1H, H-1); 2.31 (s, 12H, H-6); 2.16 (s, 1H -OH). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl₃).

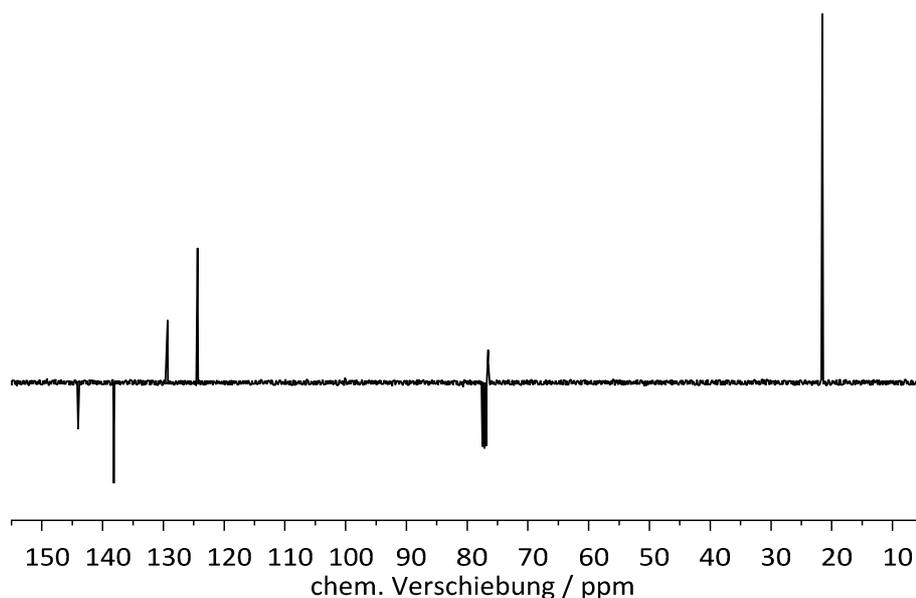


Abbildung 214: ^{13}C -NMR-Spektrum von **7a**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 70 MHz): δ [ppm] = 144. (C-2); 138.1 (C-4); 129.3 (C-5); 124.3 (C-3); 76.5 (C-1); 21.5 (C-6). Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

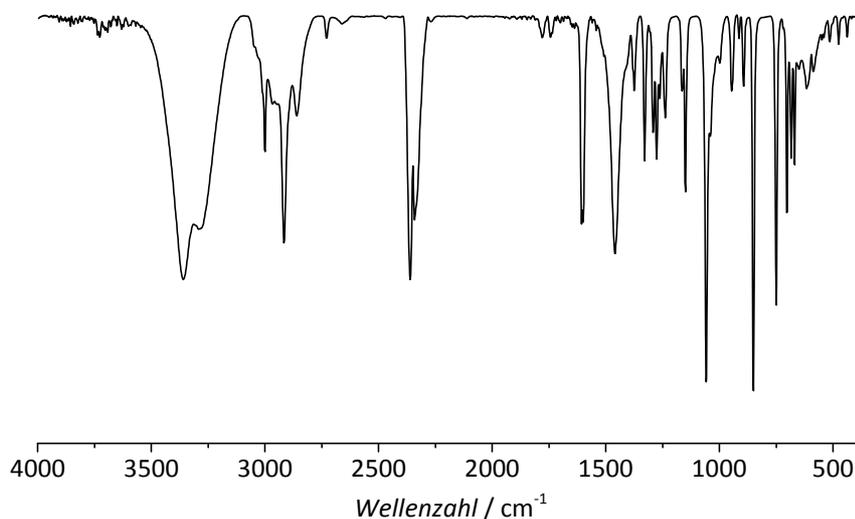


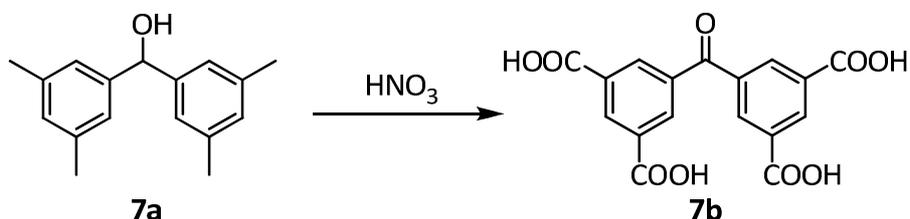
Abbildung 215: FT-IR-Spektrum von **7a**.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3359 (m, $\nu(\text{O-H})$), 3292 (m), 3000 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2916 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2860 (m), 2729 (w, , $\nu(\text{C-H})$), 2361 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2341 (m, $\nu(\text{O-H})$), 1780 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1744 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1607 (m), 1600 (m, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1459 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1375 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1329 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1292 (m, $\delta(\text{O-H})$), 1276 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1238 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1150 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1058 (s, $\nu(\text{C-O})$), 946 (m), 894 (m), 851 (s), 750 (m), 703 (m), 684 (m).

Massenspektrometrie

MS (EI): $m/z = 240 [M]^+$, $225 [M-CH_3]^+$, $133 [M-C_8H_{11}]^+$, $106 [C_8H_{10}]^+$.

7.3.7.2 Synthese von Bis(3,5-dicarboxyphenyl)keton



Bis(3,5-dimethylphenyl)methanol (2.01 g, 8.36 mmol) wurde mit verdünnter Salpetersäure (25.0 mL, 532 mmol, 20 %ig) in einen Autoklaven gegeben und bei 160 °C für 18 Stunden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde filtriert und der gelbe kristalline Rückstand mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 2.62 g (7.31 mmol) der Verbindung **7b**. Dies entspricht einer Ausbeute von 87 %.

NMR-Spektroskopie

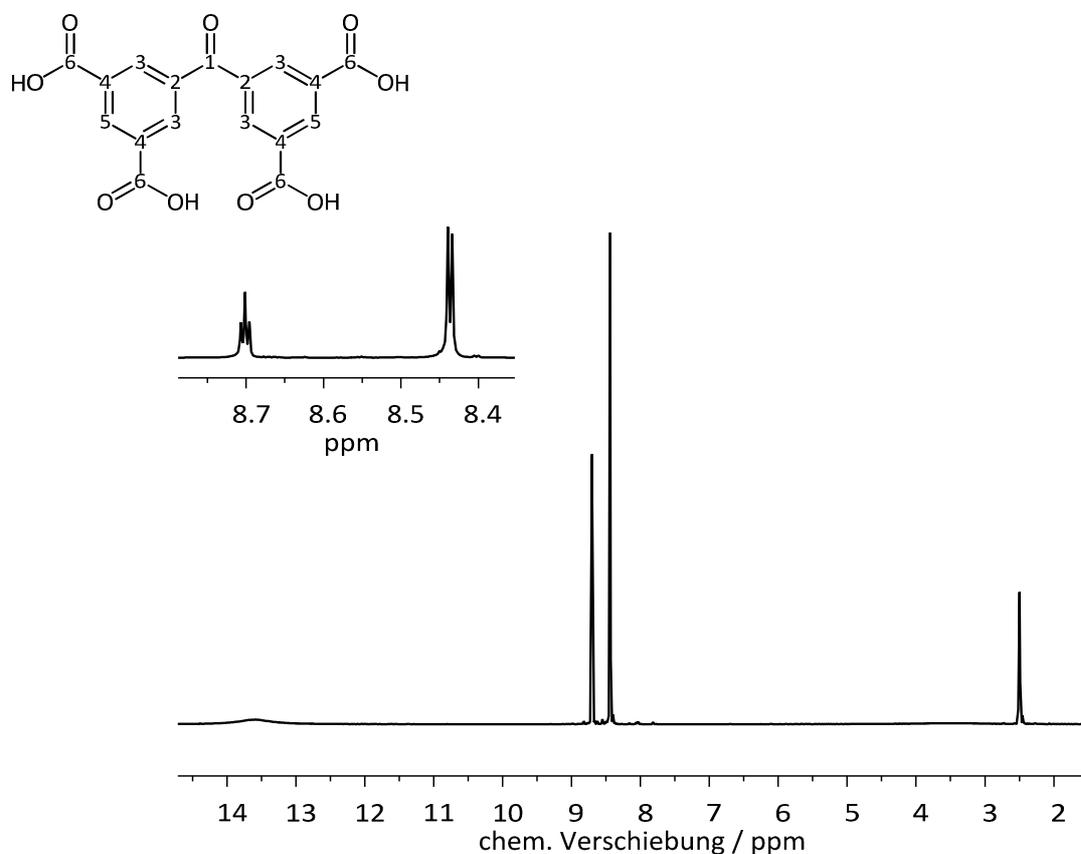


Abbildung 216: 1H -NMR-Spektrum von **7b**.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 13.62 (s, 4H, -OH); 8.70 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 1.63$, 2H, H-5); 8.44 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.67$, 4H, H-3). Weitere Signale: δ [ppm] = 2.5 (m, DMSO).

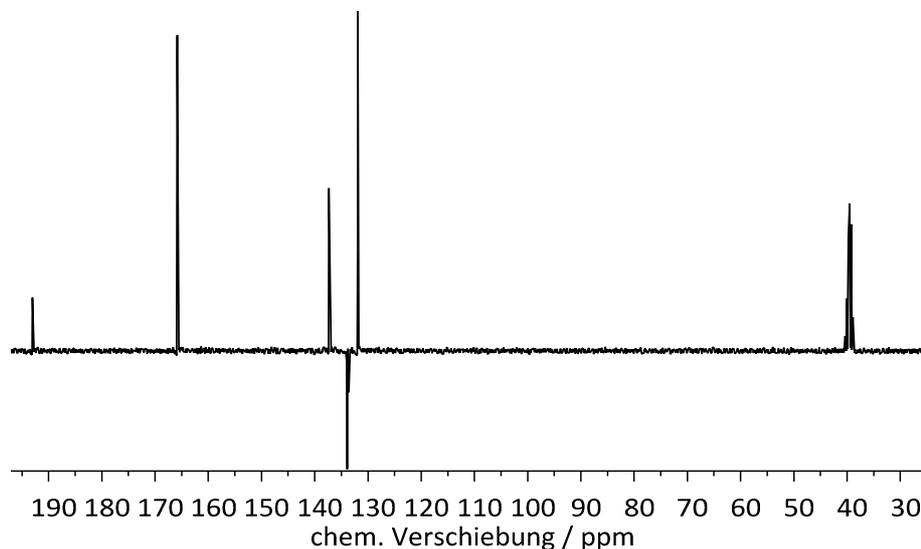


Abbildung 217: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7b**.

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 193.0 (C-1); 165.8 (C-6); 137.3 (C-2); 133.9 (C-3); 133.6 (C-5); 131.9 (C-4). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

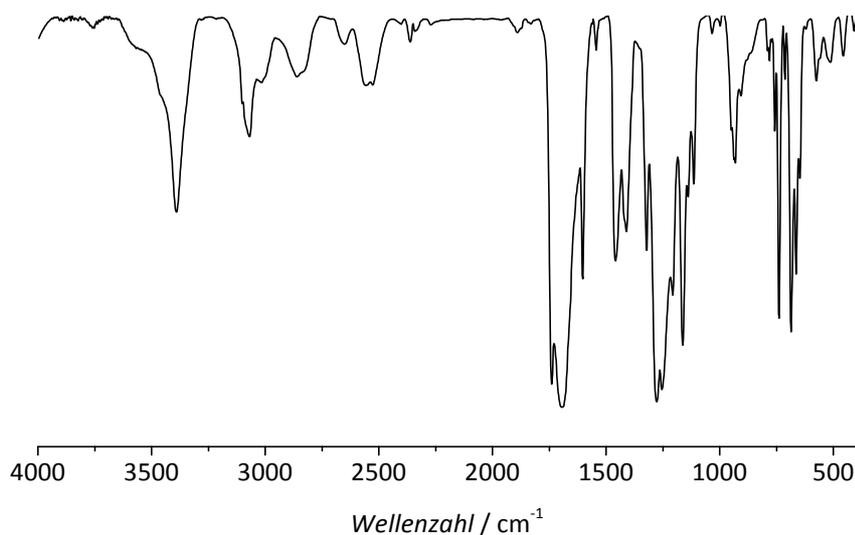


Abbildung 218: FT-IR-Spektrum von **7b**.

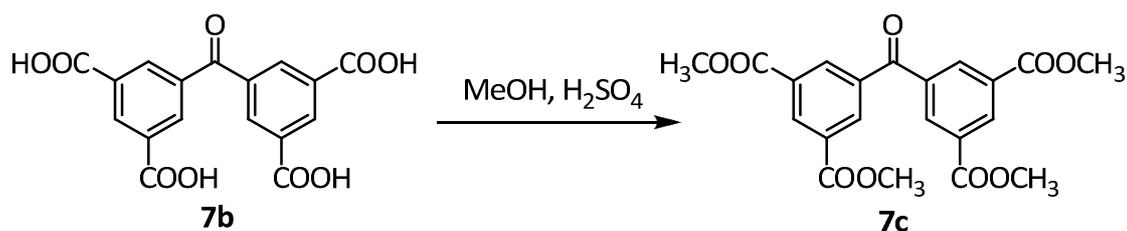
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3391 (m, $\nu(\text{O-H})$), 3069 (m, $\nu(\text{C-H})$), 3016 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2860 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2652 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2557 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2527 (w), 1740 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1695 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1603 (m, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1543 (w), 1459 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1411 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1322 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1277 (s,

$\nu(\text{C-O})$), 1255 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1207 (m), 1163 (s, $\nu(\text{C-C})$), 1140 (m), 1115 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 932 (m, $\delta(\text{O-H})$), 907 (m), 739 (m), 687 (m), 664 (m), 575 (w), 513 (m).

Massenspektrometrie

MS (EI): $m/z = 358 [\text{M}]^+$, 193 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4]^+$, 165 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_5]^+$.

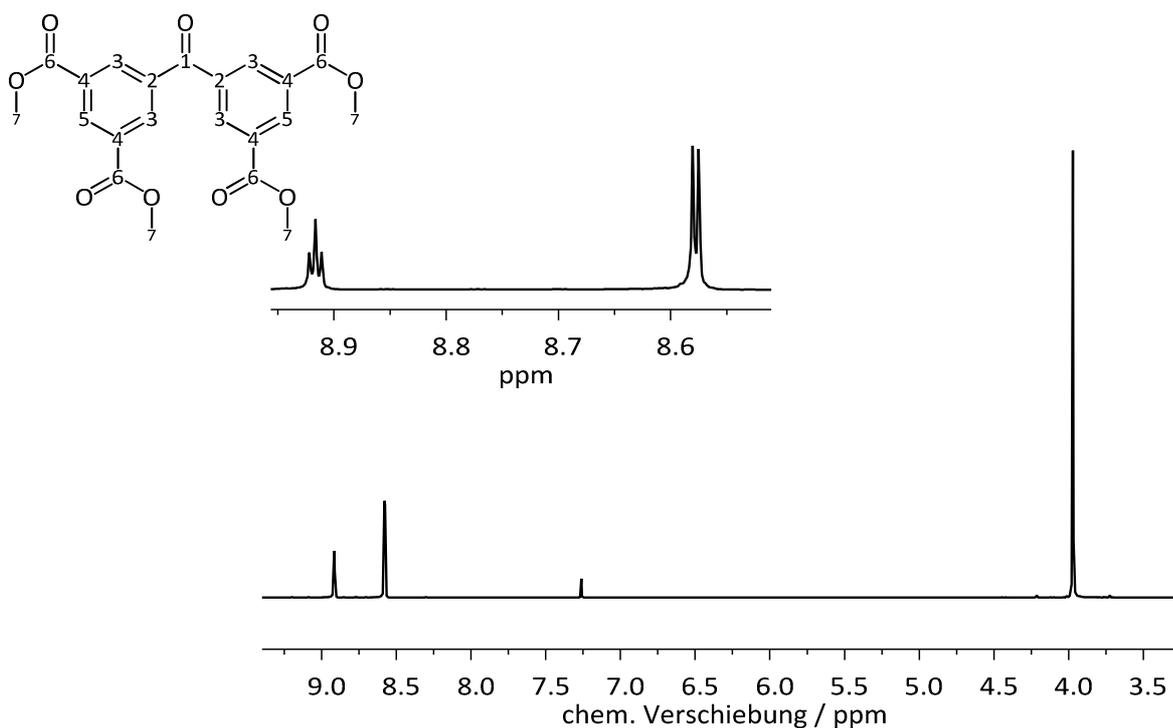
7.3.7.3 Synthese von Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)keton



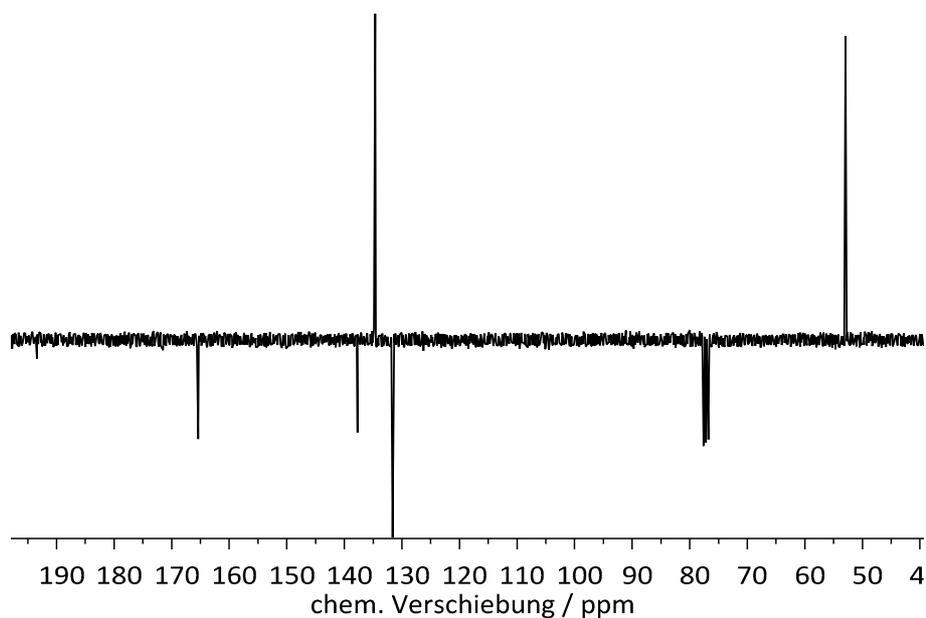
Bis(3,5-dicarboxyphenyl)keton (7.14 g, 19.9 mmol) wurde in Methanol (142 mL) gelöst, und es wurde konzentrierte Schwefelsäure (4.30 mL, 7.87 g, 80.2 mmol, 96 %ig) hinzugefügt. Die klare Lösung wurde für 26 Stunden zum Sieden erhitzt. Während der Reaktion bildete sich das Produkt als feiner, farbloser Feststoff, der nach Abkühlen des Reaktionsgemischs abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Das Rohprodukt wurde im Anschluss aus 130 mL Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 6.96 g (16.8 mmol) der Verbindung **7c** als farbloses Pulver. Dies entspricht einer Ausbeute von 84 %.

NMR-Spektroskopie

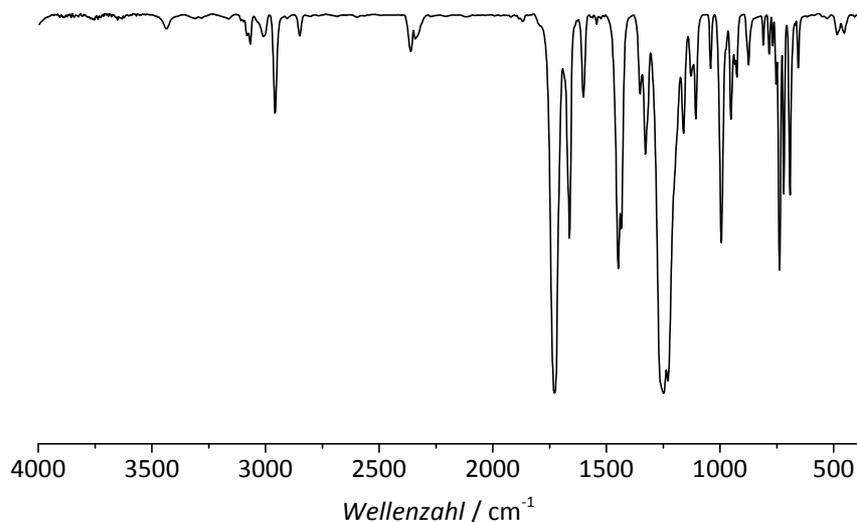
Abbildung 219: ^1H -NMR-Spektrum von **7c**.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.92 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.63$ Hz, 2H, H-5); 8.58 (*d*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.63$ Hz, 4H, H-3); 3.97 (*s*, 12H, H-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (*s*, CHCl_3).

Abbildung 220: ^{13}C -NMR-Spektrum von **7c**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 70 MHz): δ [ppm] = 193.4 (C-1); 165.4 (C-6); 137.7 (C-2); 133.9 (C-3); 134.7 (C-3/ C-5); 131.6 (C-4); 52.9 (C-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

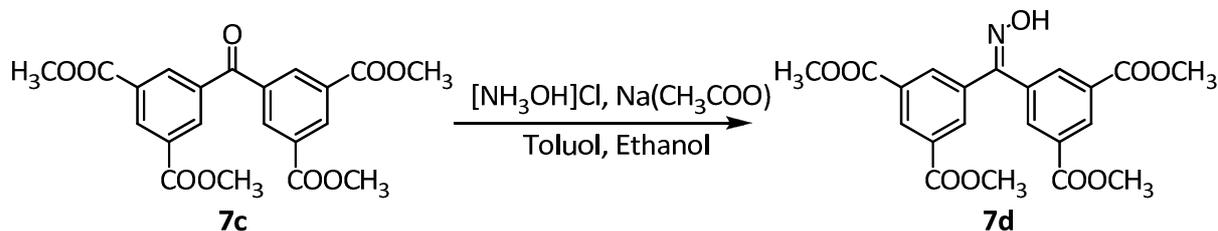
Abbildung 221: FT-IR-Spektrum von **7c**.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3434 (w, $\nu(\text{O-H})$), 3065 (w, $\nu(\text{C-H})$), 3007 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2958 (m), 2551 (w), 2366 (w), 2333 (w), 1729 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1662 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1601 (m, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1448 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1431 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1351 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1328 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1248 (s, $\nu(\text{C-O})$), 1161 (m, $\nu(\text{C-C})$), 1106 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1042 (m, $\delta(\text{C-H})$), 995 (m), 952 (m), 874 (m), 738 (m), 693 (m), 656 (m).

Massenspektrometrie

MS (EI): m/z = 414 [M]⁺, 383 [$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_7$]⁺, 221 [$\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4$]⁺.

7.3.7.4 Synthese von Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)ketoxim



Die Synthese von Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)ketoxim erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese von Zhang *et al.*^[266]

Hydroxylaminchlorid (3.70 g, 53.2 mmol) und Natriumacetat (7.41 g, 90.3 mmol) wurden in Toluol (80 mL) und Ethanol (80 mL) suspendiert. Zu dieser Suspension wurde Verbindung (**7c**) (4.18 g, 10.1 mmol) hinzugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde für 26 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur wurde dieses filtriert, um die überschüssigen nicht umgesetzten Edukte abzutren-

nen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck von den Lösungsmitteln befreit, und es wurde ein cremefarbener Feststoff als Rohprodukt erhalten. Dieses wurde in Wasser zerrieben, gewaschen und nach Filtration im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.16 g (9.69 mmol) der Verbindung **7d** als farbloser Feststoff. Dies entspricht einer Ausbeute von 96 %.

NMR-Spektroskopie

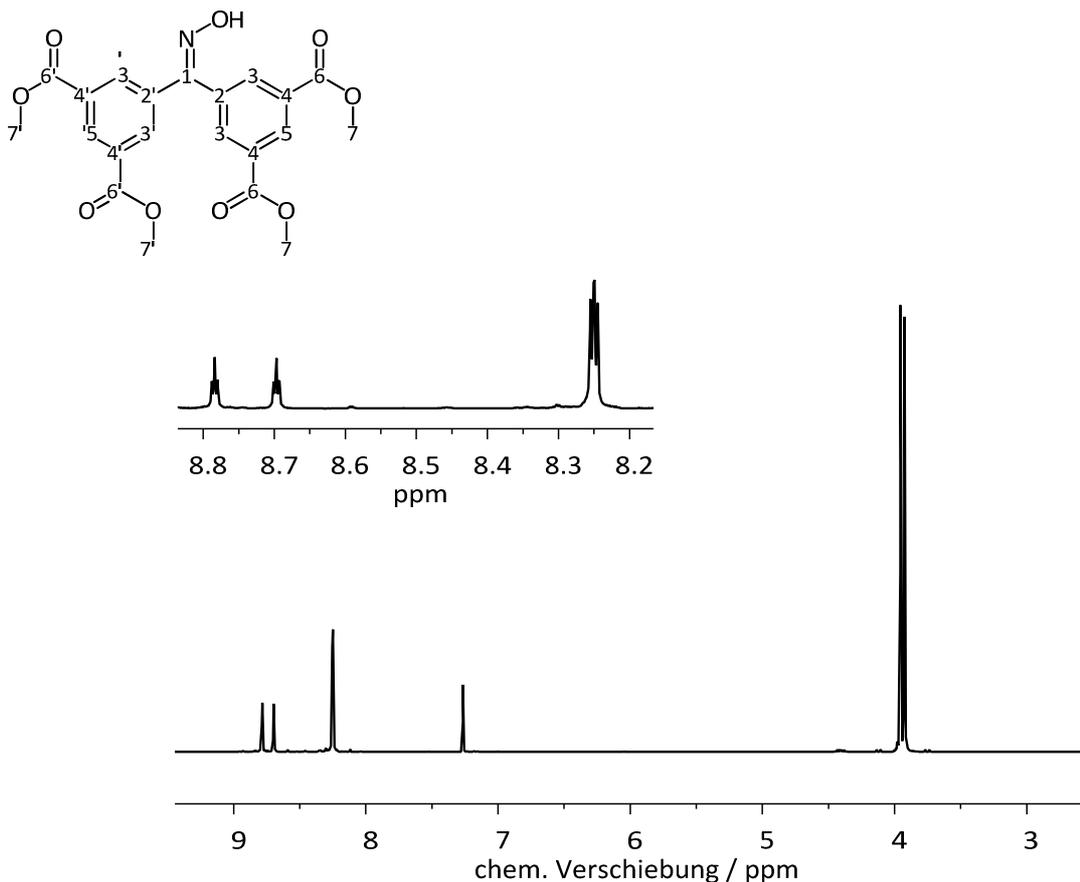


Abbildung 222: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7d**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.78 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.64$ Hz, 1H, H-5/ H-5'); 8.69 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.64$ Hz, 1H, H-5/ H-5'); 8.25 (zwei überlagerte *d*, 4H, H-3/ H-3'); 3.95 (*s*, 6H, H-7/ H-7'); 3.92 (*s*, 6H, H-7/ H-7'). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (*s*, CHCl_3).

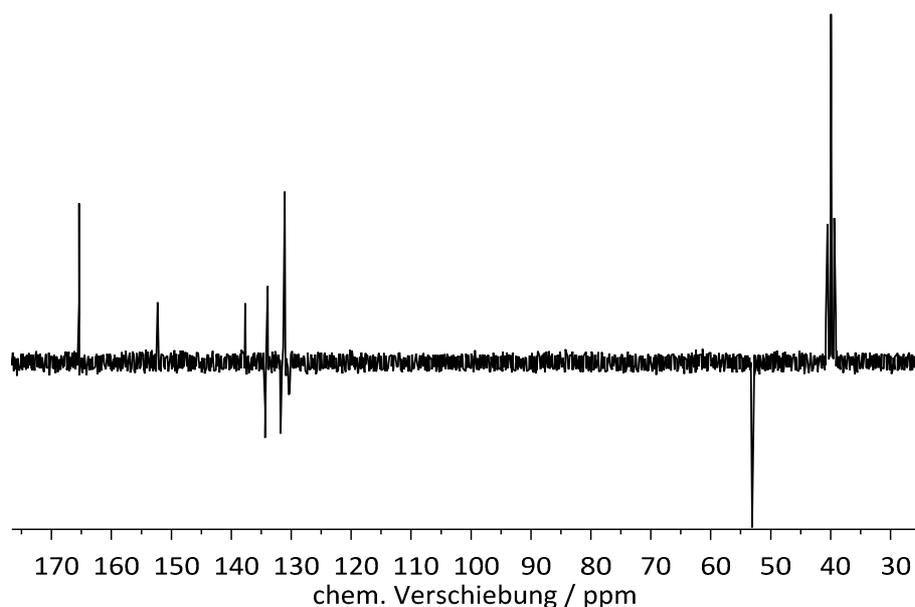


Abbildung 223: ^{13}C -NMR-Spektrum von **7d**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 165.4 (C-6/ C-6'); 152.3 (C-1); 137.7/133.9 (C-2/ C-2'); 134.3/131.8 (C-3/ C-3'); 131.1/131.0 (C-4/ C-4'); 130.4/130.3 (C-5/ C-5'); 53.1 (C-7/ C-7').
Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

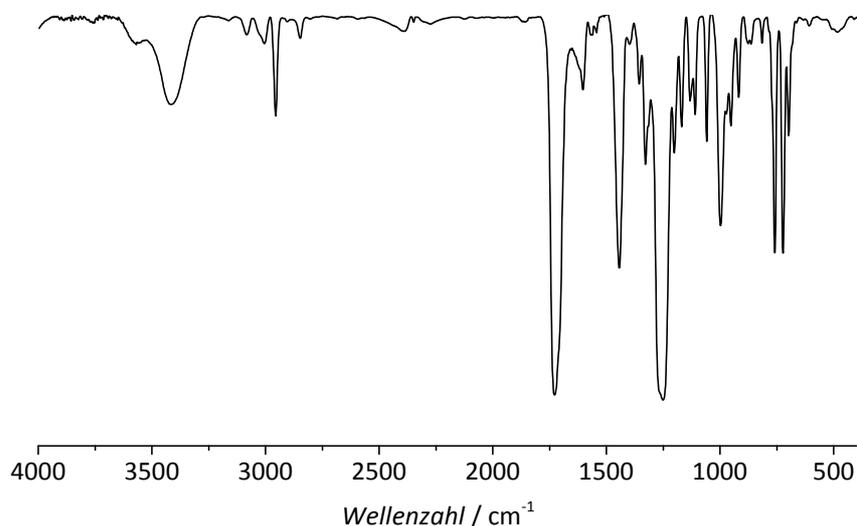


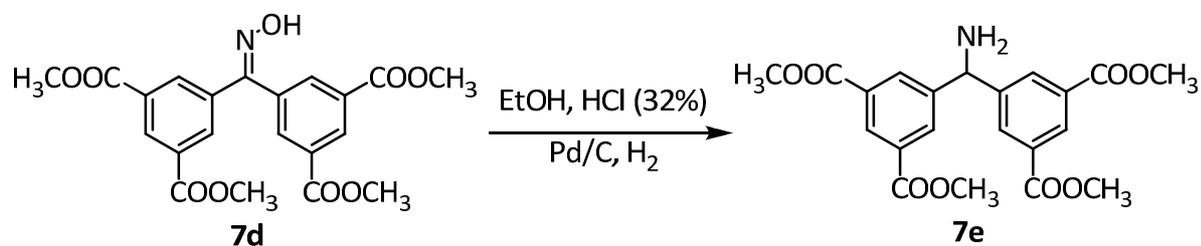
Abbildung 224: FT-IR-Spektrum von **7d**.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3415 (m, $\nu(\text{O-H})$), 3082 (w, $\nu(\text{C-H})$), 3005 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2955 (m, $\nu(\text{C-H, -OCH}_3)$), 2848 (w, $\nu(\text{C-H, -OCH}_3)$), 1729 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1603 (m, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1561 (w, $\nu(\text{C=N})$), 1444 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1356 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1328 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1251 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 1202 (m), 1169 (m, $\nu(\text{C-C})$), 1132 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1110 (m), 1059 (m), 998 (m, $\delta(\text{C-H})$), 952 (m, $\delta(\text{C-H})$), 918 (m), 864 (w), 815 (w), 759 (m), 723 (m), 698 (m).

Massenspektrometrie

MS (EI): $m/z = 429 [M]^+$, $87 [C_4H_9NO]^+$, $60 [HCOOCH_3]^+$.

7.3.7.5 Synthese von Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan

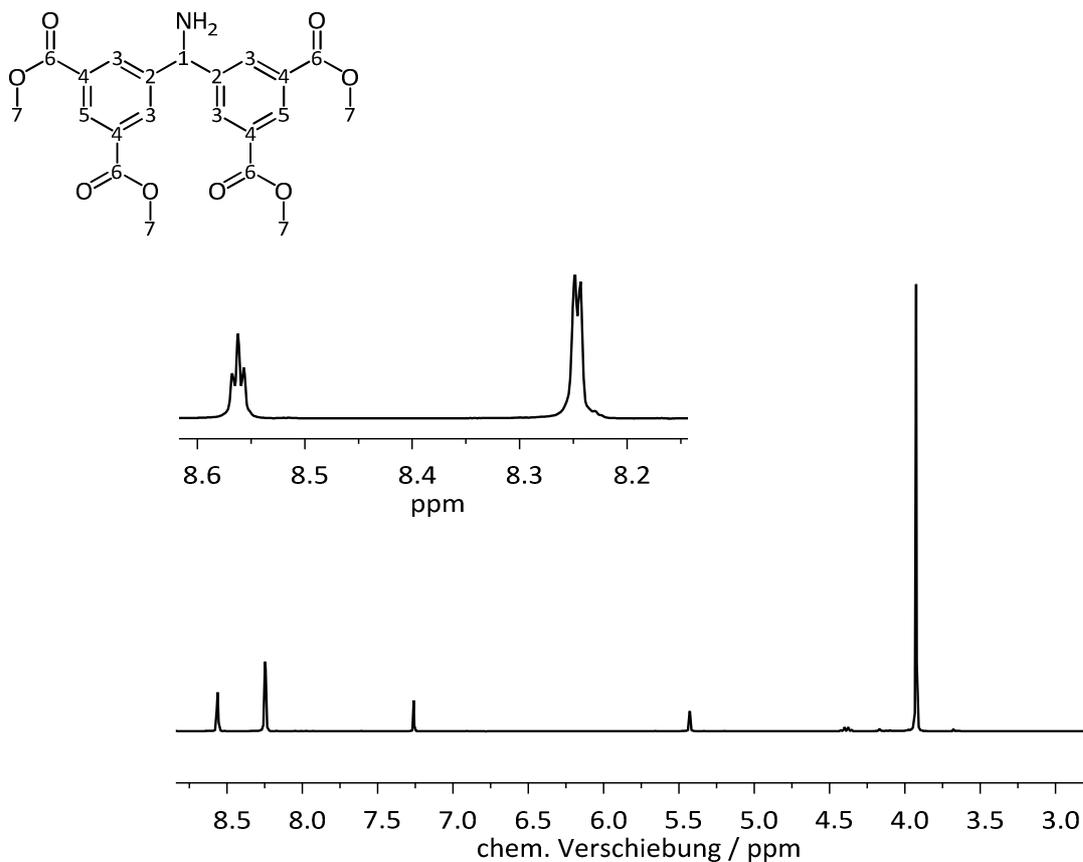


Die Synthese von Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan fand in Anlehnung an eine Vorschrift von Maduskuie statt.^[267]

Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)ketoxim (2.01 g, 4.68 mmol) wurde in Ethanol (200 mL) und Salzsäure (3.13 mL, 3.63 g, 99.6 mmol, 32 %ig) gelöst und mit Palladium auf Aktivkohle (2.00g, 93.0 mmol, 10 Gew.-%) als Katalysator versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einer Wasserstoffatmosphäre für vier Stunden bei 50 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde dabei dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert, und das hellgelbe Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Das erhaltene hellgelbe Rohprodukt wurde im Anschluss säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat (1:2) gereinigt.

Ausbeute: 905 mg (2.17 mmol) der Verbindung **7e** als farbloser Feststoff. Dies entspricht einer Ausbeute von 50 %.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 225: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7e.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.56 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 1.63$ Hz, 2H; H-5), 8.24 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.58, 0.61$ Hz, 4H; H-3), 5.43 (s, 1H; H-1), 3.92 (s, 12H; H-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl_3).

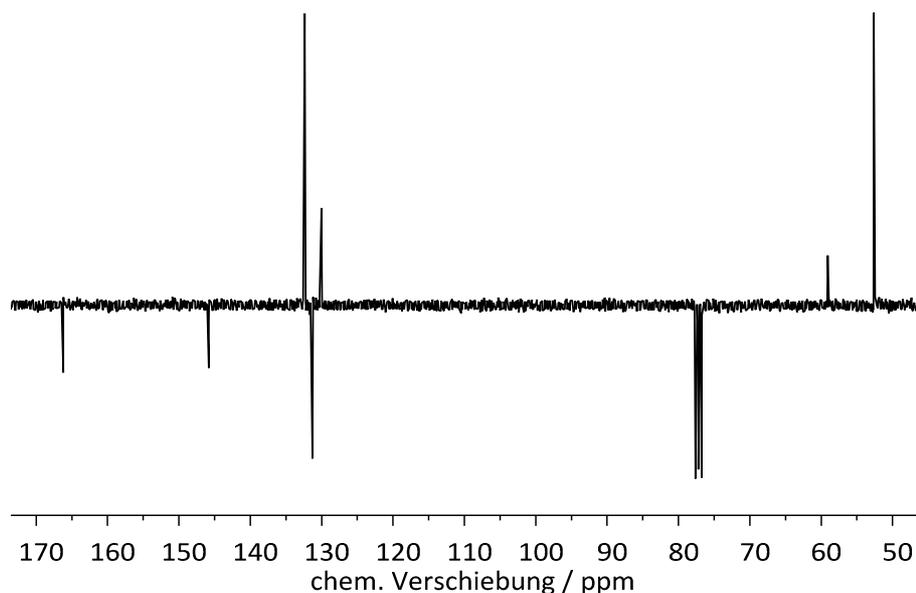


Abbildung 226: ^{13}C -NMR-Spektrum von **7e**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 70 MHz): δ [ppm] = 166.2 (C-6); 145.8 (C-2); 132.4 (C-3); 131.3 (C-4); 130.0 (C-5); 59.1 (C-1); 52.6 (C-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

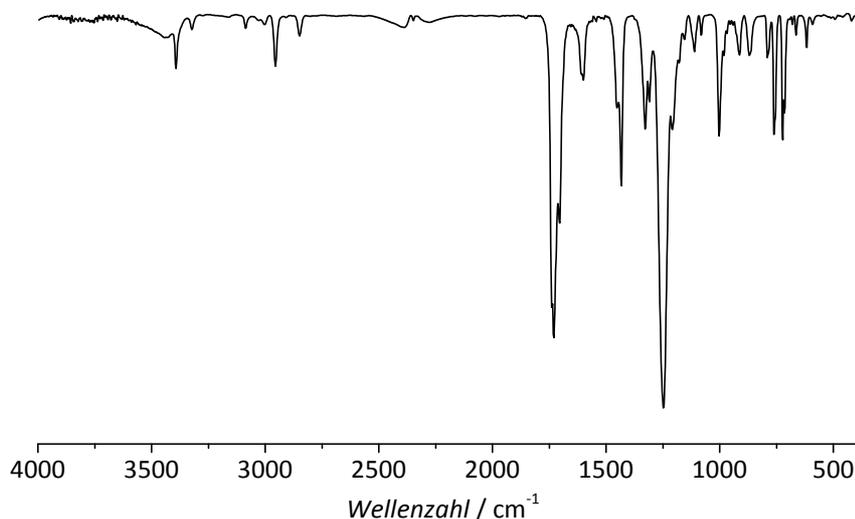


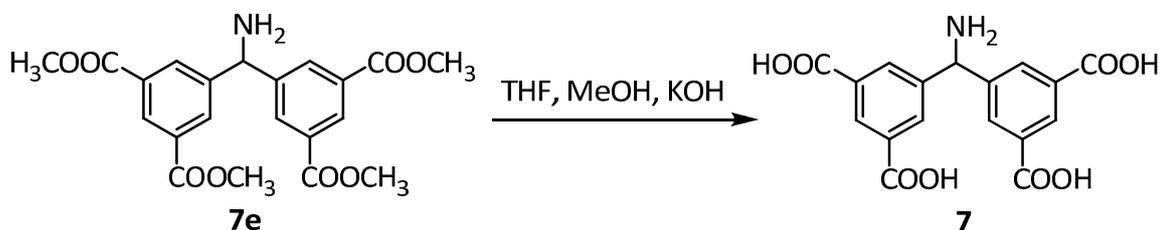
Abbildung 227: FT-IR-Spektrum von **7e**.

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3393 (m, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 3323 (w, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 3086 (w), 3003 (w), 2955 (m, $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{OCH}_3)$), 2849 (w), 1730 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1705 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1600 (m, $\nu(\text{C=C})$, Ring-schwingung), 1433 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1328 (m), 1310 (m), 1248 (s, $\nu(\text{C-N})$), 1209 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1112 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1081 (w), 1003 (m, $\delta(\text{=C-H})$), 913 (w), 870 (w), 790 (w), 761 (m, $\delta(\text{N-H})$), 715 (m, $\delta(\text{N-H})$).

Massenspektrometrie

MS (EI): $m/z = 415 [M]^+$, $384 [M-CH_5N]^+$, $222 [M-C_6H_{11}NO_6]^+$.

7.3.7.6 Synthese von Bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan

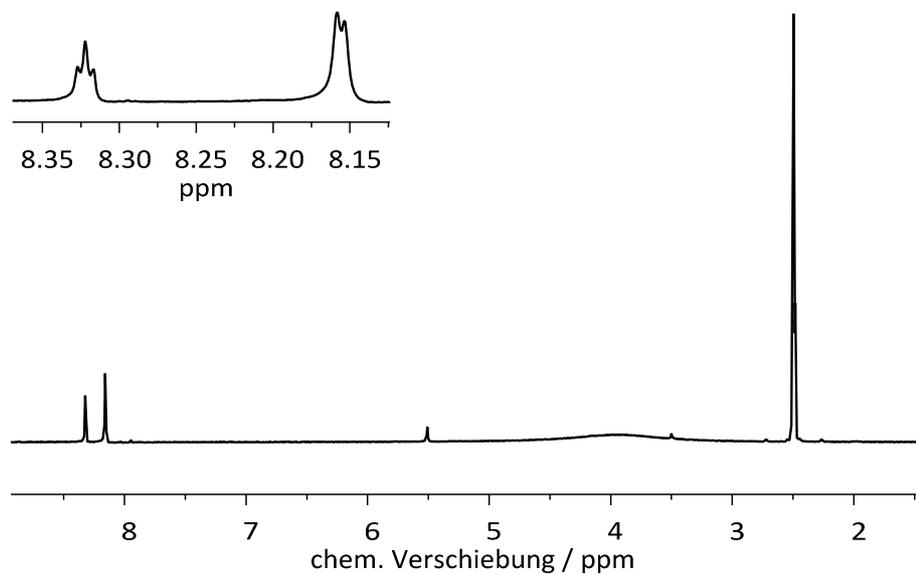
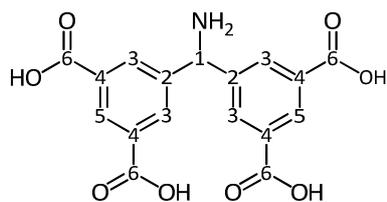


Bis (3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan (905 mg, 2.17 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (16 mL), Tetrahydrofuran (16 mL) und einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung (16 mL, 3 M) gelöst und für zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Im Anschluss wurden die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und das Produkt wurde durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure (32 %) aus der wässrigen Lösung ausgefällt. Es war dabei darauf zu achten, dass ein pH-Wert von 4.1 eingestellt wurde. Der farblose voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet.

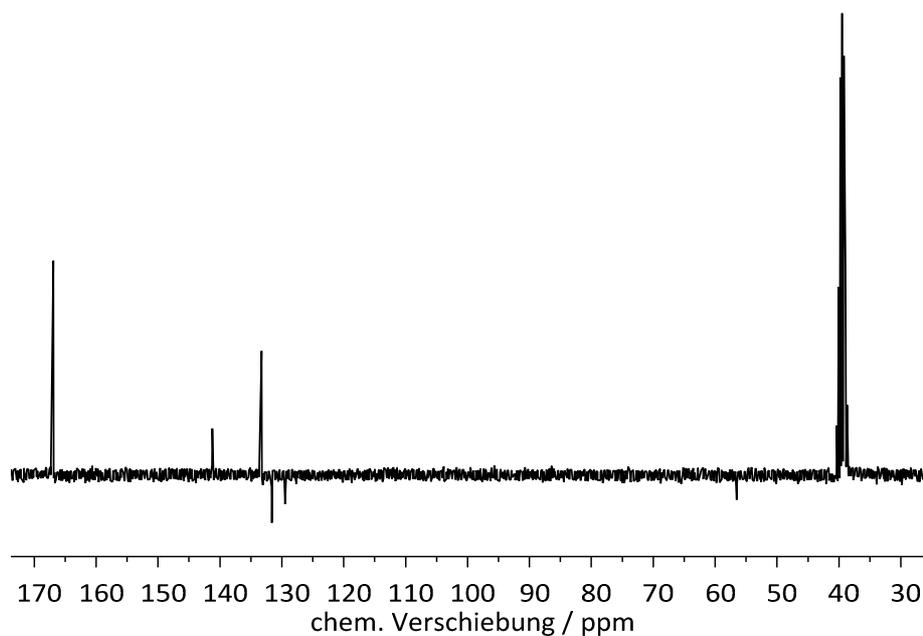
Ausbeute: 761 mg (2.10 mmol) der Verbindung 7. Dies entspricht einer Ausbeute von 96 %.

Elementaranalyse: Berechnet: N: 3.90 %, C: 56.83 %, H: 3.65 %, O: 35.62 %. Gefunden: N: 2.65 %, C: 43.93 %, H: 4.16 %, O: 38.00 %.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 228: ^1H -NMR-Spektrum von dipam.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.33 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.56$ Hz, 2H; H-5); 8.17 (*d*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.65$ Hz, 4H; H-3); 5.53 (*s*, 1H; H-1). Weitere Signale: δ [ppm] = 2.5 (*m*, DMSO); 3.91 (*s*, H_2O).

Abbildung 229: ^{13}C -NMR-Spektrum von dipam.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 166.9 (C-6), 141.2 (C-2), 133.3 (C-4), 131.6 (C-3), 129.5 (C-5), 56.5 (C-1). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

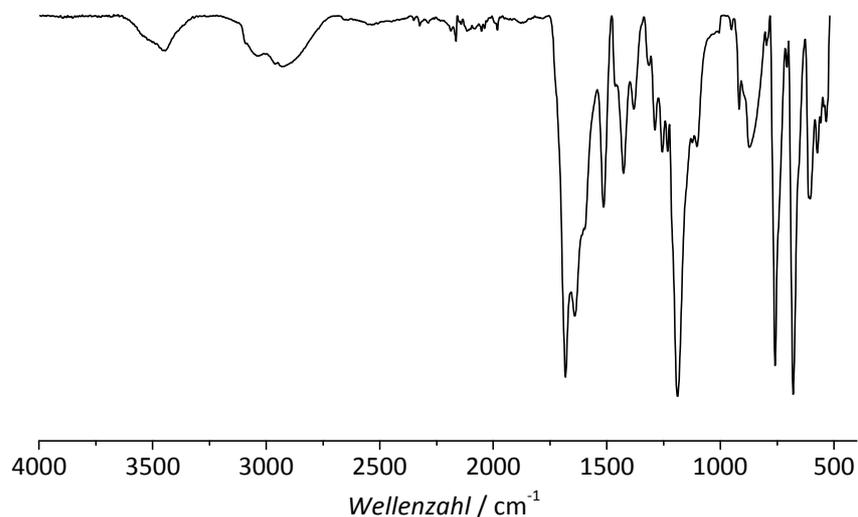
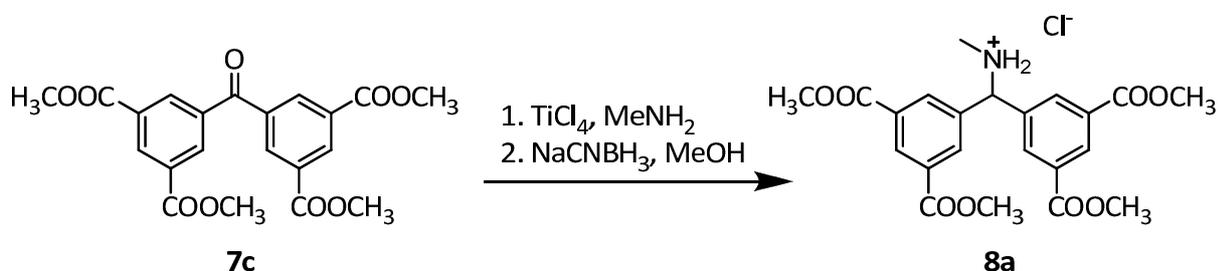


Abbildung 230: FT-IR-Spektrum von dipam.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3444 (w, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 2932 (w), 1682 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1641 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1515 (m, $\nu(\text{=C-H})$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1427 (m), 1381 (m, $\delta(\text{C-H})$, $\delta(\text{O-H})$), 1288 (m), 1256 (m, $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-N})$), 1233 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1109 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 1003 (m, $\delta(\text{=C-H})$), 949 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 918 (m), 873 (m), 759 (s, $\delta(\text{N-H})$), 680 (s), 605 (m), 574 (m), 535 (m).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[\text{M}+\text{H}]^+$ Isotopenmuster berechnet: m/z = 416.130, 417.133, 418.131; gefunden: m/z = 416.100, 417.105, 418.145.

7.3.8 Synthese von *N*-Methyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan7.3.8.1 Synthese von *N*-Methyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan-Hydrochlorid

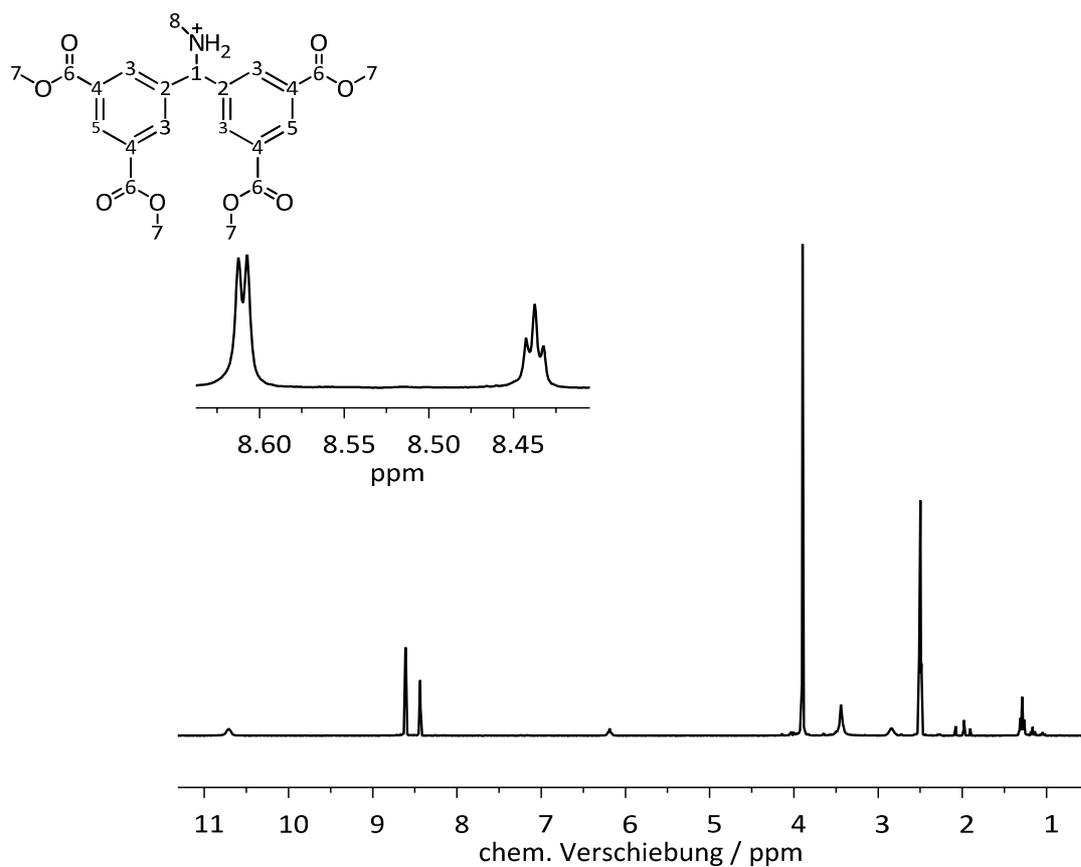
Die Synthese von *N*-Methyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan-Hydrochlorid erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese von Rahman *et al.*^[293]

Es wurde unter Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet. Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)keton (750 mg, 1.81 mmol) wurde unter Erwärmen in absolutem Toluol (19 mL) gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde Titan(IV)tetrachlorid (0.10 mL, 0.17 g, 0.90 mmol) hinzugegeben, dabei fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit wieder löste. Die orangefarbene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und es wurde Methylamin (3.00 mL, 6.00 mmol, 2 M in THF) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann zunächst für zwei Stunden bei Raumtemperatur und im Anschluss für eine Stunde bei 110 °C gerührt. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Natriumcyanoborhydrid (2.50 mL, 2.50 mmol, 1 M in THF) als Hydrierreagenz und absolutes Methanol (4.00 mL) zu der Reaktion gegeben. Das Gemisch wurde weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion durch Einstellen eines pH-Werts auf 10 mit Natriumhydroxid-Lösung (2.00 mL, 1.5 M) beendet. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Filtrierückstand mit wenig Wasser und Ethylacetat gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und dreimal mit Wasser (je 100 mL) und dreimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (je 100 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde konzentrierte Salzsäure (100 mL, 32 %) zu der organischen Phase gegeben und gut durchgeschüttelt, dabei fiel das Produkt als flockiger, farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 450 mg (0.97 mmol) der Verbindung **8a**. Dies entspricht einer Ausbeute von 53 %.

^[293] O. Rahman, T. Kihlberg, B. Långström, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1612-1616.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 231: ^1H -NMR-Spektrum von **8a**.

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 10.48 (s, 2H, -NH₂); 8.59 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.58$ Hz, 4H, H-3); 8.44 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 1.54$ Hz, 2H, H-5); 6.19 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.68$ Hz, 1H, H-1); 3.90 (s, 12H, H-7); 1.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.14$ Hz, 3H, H-8). Weitere Signale: δ [ppm] = 3.38 (s, H₂O); 2.86 (s, Toluol); 2.50 (m, DMSO); 1.98 (s, Ethylacetat); 1.91 (s, Essigsäure).

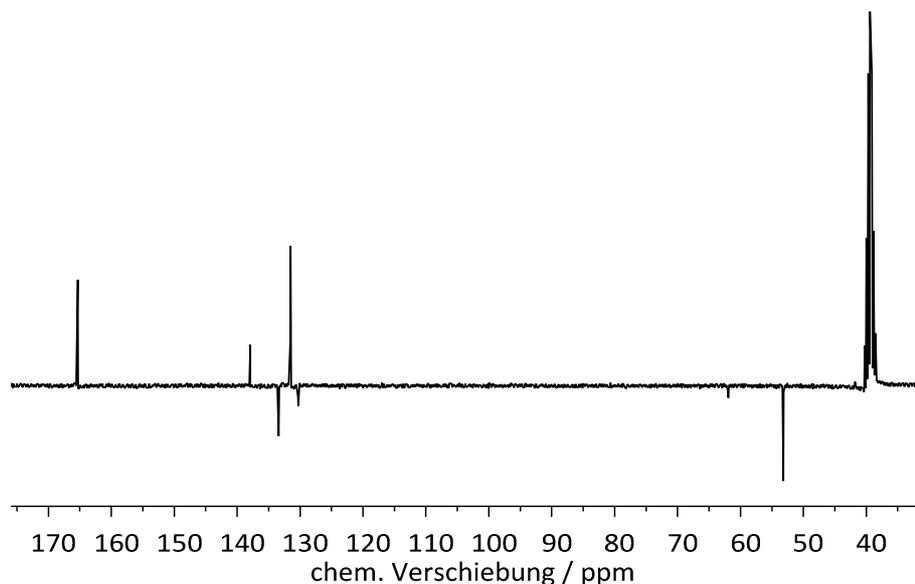


Abbildung 232: ^{13}C -NMR-Spektrum von **8a**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 165.3 (C-6); 138.1 (C-2); 133.4 (C-3); 131.6 (C-4); 130.3 (C-5); 62.0 (C-1); 53.1 (C-7); 11.2 (C-8). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

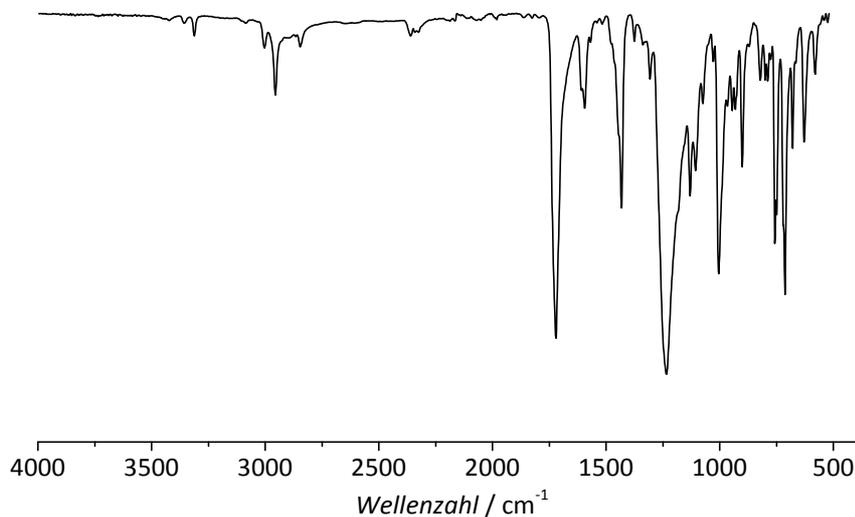


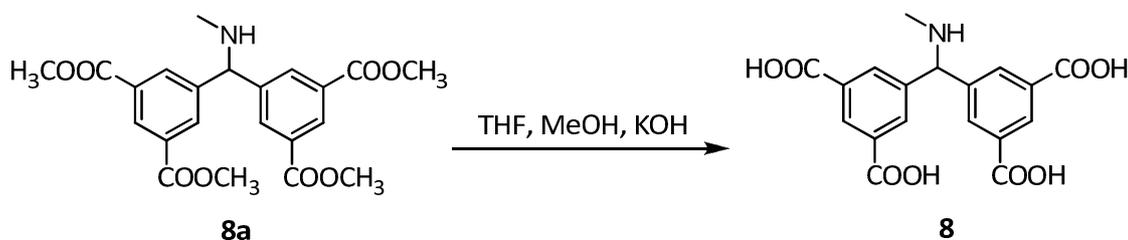
Abbildung 233: FT-IR-Spektrum von **8a**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3313 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3003 (w), 2955 (m, $\nu(\text{C-H}, -\text{OCH}_3)$), 2846 (w, $\nu(\text{C-H}, -\text{OCH}_3)$), 1721 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1594 (m, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$), 1569 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1432 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1307 (w, $\nu(\text{C-O})$), 1235 (s, $\nu(\text{C-N}, \nu(\text{C-O}))$), 1131 (m), 1106 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1075 (w), 1029 (w), 1006 (s, $\delta(\text{C-H})$), 966 (w, $\delta(\text{C-H})$), 945 (w), 932 (w), 901 (m), 822 (w), 800 (w), 789 (w), 776 (w), 757 (m), 713 (s, $\delta(\text{N-H})$), 680 (m), 629 (m), 581 (m).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[M+H]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 430.149, 431.156, 432.163$; gefunden: $m/z = 430.151, 431.154, 432.156$.

7.3.8.2 Synthese von N-Methyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan

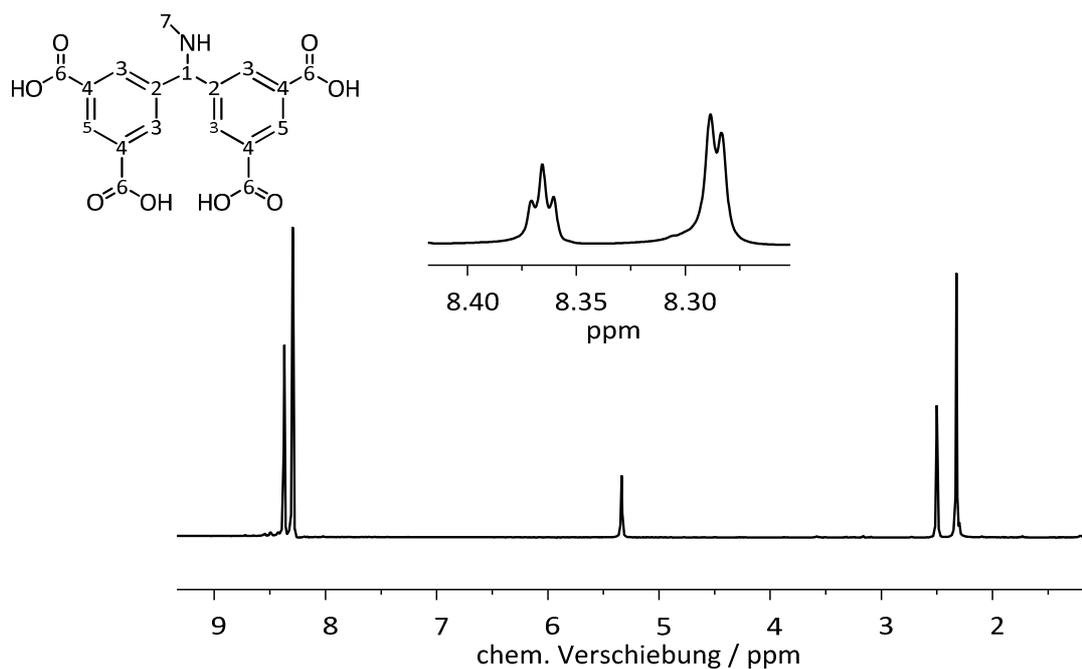


N-Methyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan-Hydrochlorid (1.56 g, 3.35 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (23 mL), Tetrahydrofuran (23 mL) und wässriger Kaliumhydroxid-Lösung (23 mL, 3 M) gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Die organischen Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Aus der wässrigen Phase wurde durch Einstellen des pH-Wertes auf 4.1 mit konzentrierter Salzsäure (32 %) das gewünschte Produkt als voluminöser, farbloser Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

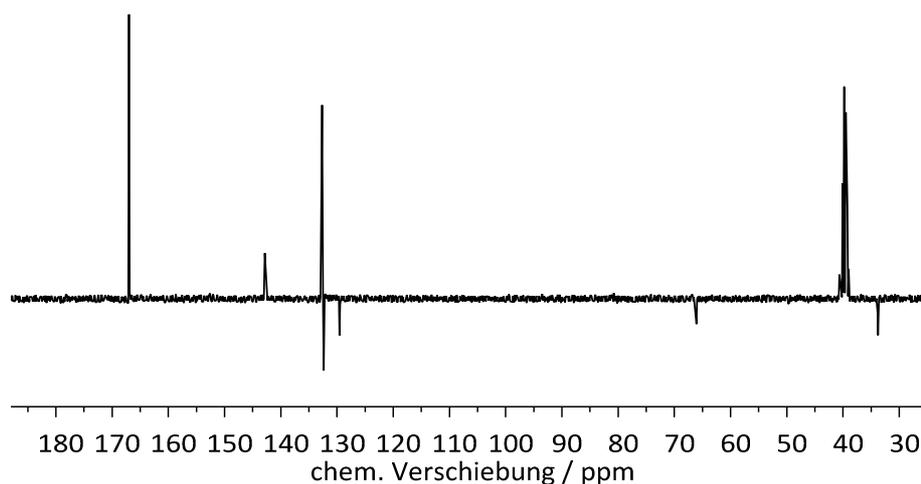
Ausbeute: 1.04 g (2.79 mmol) der Verbindung **8**. Dies entspricht einer Ausbeute von 83 %.

Elementaranalyse: Berechnet: N: 3.75 %, C: 57.91 %, H: 4.05 %, O: 34.29 %. Gefunden: N: 3.47 %, C: 55.29 %, H: 4.39 %, O: 34.58 %.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 234: ^1H -NMR-Spektrum von mdipam.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 8.37 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.59$ Hz, 2H, H-5); 8.29 (*d*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.52$ Hz, 4H, H-3); 5.34 (*s*, 1H, H-1); 2.32 (*s*, 3H, H-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (*m*, DMSO).

Abbildung 235: ^{13}C -NMR-Spektrum von mdipam.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 70 MHz): δ [ppm] = 167.0 (C-6); 142.9 (C-2); 132.7 (C-3); 132.4 (C-4); 129.6 (C-5); 66.1 (C-1); 33.8 (C-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

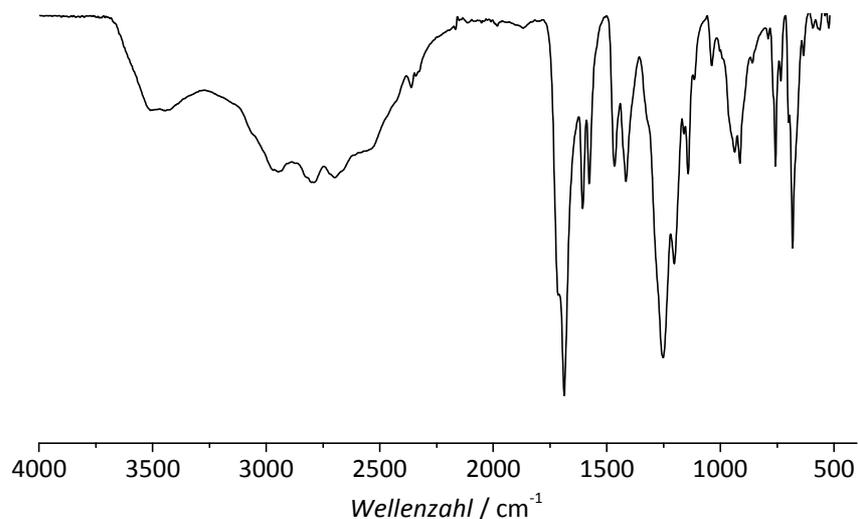


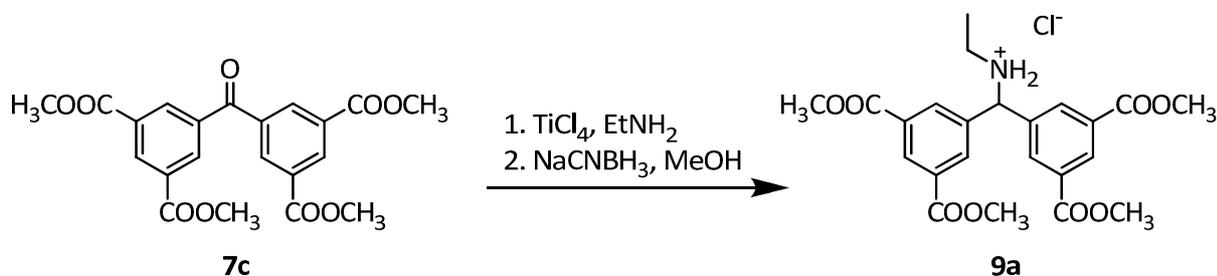
Abbildung 236: FT-IR-Spektrum von mdipam

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3520 (w), 3443 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2942 (w), 2795 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2697 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2357 (w), 1714 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1687 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1604 (m, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1577 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1466 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1416 (m), 1250 (s, $\nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-O})$), 1201 (m), 1161 (w, $\nu(\text{C-C})$), 1140 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1114 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1037 (w, $\delta(=\text{C-H})$), 939 (m), 916 (m), 859 (w), 790 (w), 759 (m, $\delta(\text{N-H})$), 732 (w), 681 (m, $\delta(\text{N-H})$), 634 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[\text{M}+\text{H}]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 416.135, 417.138$; gefunden: $m/z = 416.133, 417.134$.

Für die Probenpräparation wurde (**8**) in Methanol gelöst. Zur vollständigen Lösung war es notwendig HCl, zuzusetzen. Unter diesen Bedingungen findet schnell eine Veresterung der Carbonsäuregruppen statt, sodass im Massenspektrum die Masse des Esters und nicht der Carbonsäure gefunden wurde.

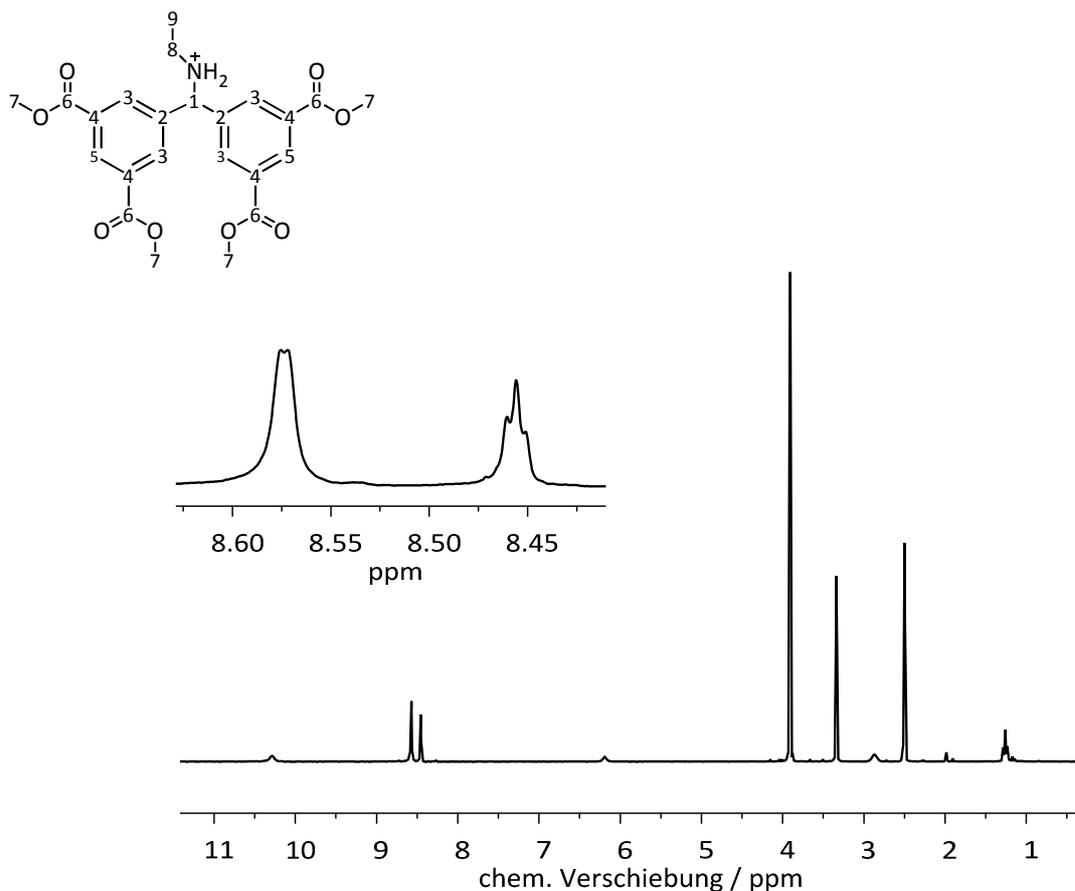
7.3.9 Synthese von *N*-Ethyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan7.3.9.1 Synthese von *N*-Ethyl-bis(3,5-dimethoxycarbonyl-phenyl)aminomethan-Hydrochlorid

Die Synthese von *N*-Ethyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan-Hydrochlorid erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Rahman *et al.*^[293]

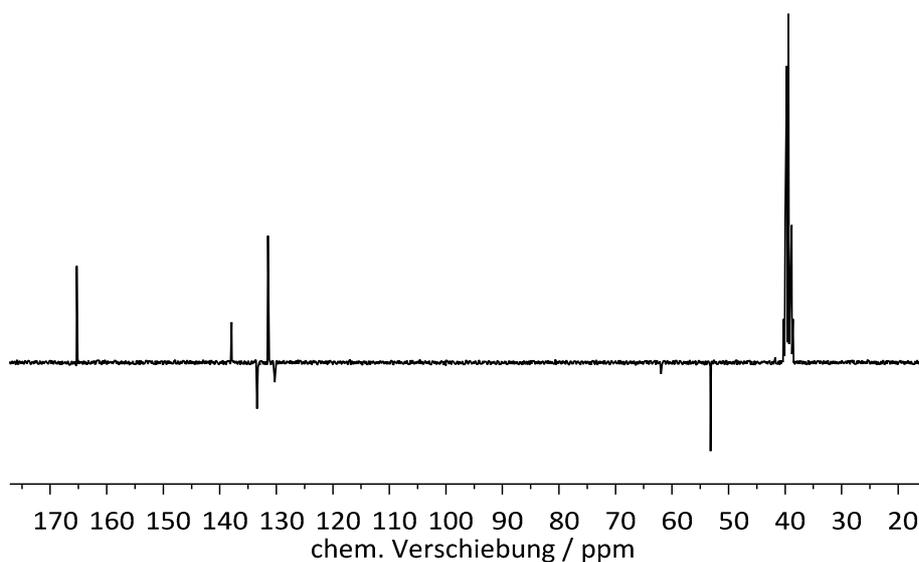
Unter Stickstoffatmosphäre wurde Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)keton (3.50 g, 8.45 mmol) in absolutem Toluol (80 mL) suspendiert und bis zum vollständigen Lösen erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde Titan (IV)tetrachlorid (0.50 mL; 0.87 g, 4.56 mmol) zu der Reaktion gegeben. Dabei entstand ein gelber Niederschlag, der sich mit der Zeit wieder löste. Unter Eiskühlung wurde Ethylamin (14.5 mL, 25.1 mmol, 2 M in THF) zu der gelben Suspension hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur und für weitere drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden dann Natriumcyanoborhydrid (0.75 g, 11.9 mmol) und absolutes Methanol (20 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss erfolgte der Abbruch der Reaktion durch Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung (1.5 M) bis ein pH-Wert von etwa 12 eingestellt war. Der Feststoff wurde durch Filtration entfernt und mit Wasser und Ethylacetat gewaschen (je 100 mL). Die abgetrennte organische Phase wurde sechsmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (je 100 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase mit konzentrierter Salzsäure (32 %) und Wasser versehen (je 100 mL) und gut durchgeschüttelt. Dabei fiel das Produkt als flockiger Feststoff in Form des Hydrochlorids aus. Dieses wurde filtriert, mit Ethylacetat gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.89 g (3.94 mmol) der Verbindung **9a**. Dies entspricht einer Ausbeute von 47 %.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 237: ^1H -NMR-Spektrum von **9a**.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ [ppm] = 10.29 (s, 2H, $-\text{NH}_2$); 8.57 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.52$ Hz, 4H, H-3); 8.46 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 1.58$ Hz, 2H, H-5); 6.19 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.28$ Hz, 1H; H-1); 3.91 (s, 12H, H-7); 2.84 (s, 2H, H-8); 1.26 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.14$ Hz, 3H; H-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 3.34 (s, H_2O); 2.86 (s, Toluol); 2.50 (m, DMSO); 2.03 (s, Ethylacetat); 1.91 (s, Ethylacetat).

Abbildung 238: ^{13}C -NMR-Spektrum von **9a**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 165.3 (C-6); 137.9 (C-2); 133.4(C-3); 131.5 (C-4); 130.3 (C-5); 61.9 (C-1); 53.2 (C-7); 38.5 (C-8); 11.1 (C-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

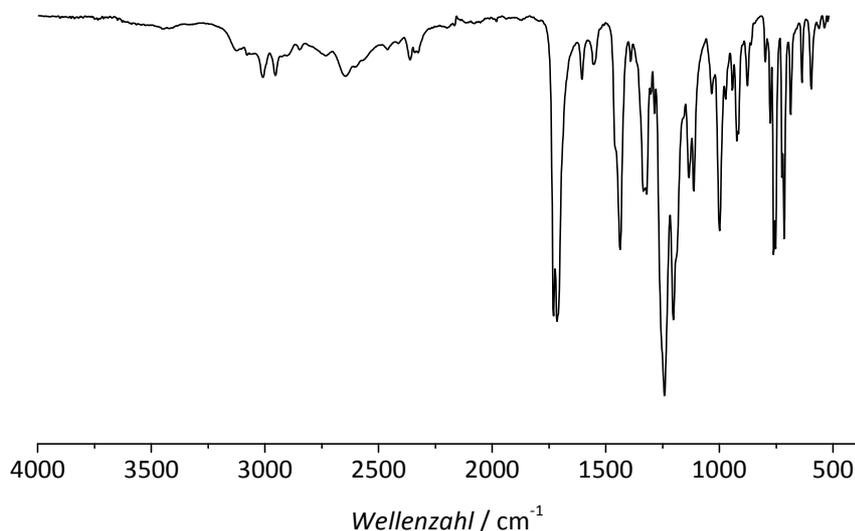


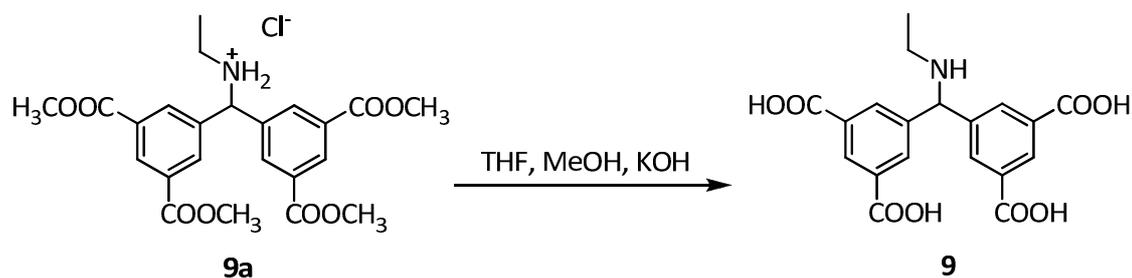
Abbildung 239: FT-IR-Spektrum von **9a**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3009 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2954 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2645 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2361 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1731 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1715 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1605 (w, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1552 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1437 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1390 (w, $\delta(\text{C-H})$), 1320 (m), 1302 (w), 1242 (s, $\nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-O})$), 1203 (s), 1135 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1114 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1034 (w, $\delta(\text{C-H})$), 1000 (m, $\delta(\text{C-H})$), 973 (w), 943 (w), 923 (m), 877 (w), 798 (w), 777 (w), 761 (m, $\delta(\text{N-H})$), 753 (m, $\delta(\text{N-H})$), 724 (m, $\delta(\text{N-H})$), 715 (m, $\delta(\text{N-H})$), 687 (w), 637 (w), 596 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[\text{M}+\text{H}]^+$ Isotopenmuster berechnet: m/z = 444.165, 445.172, 446.179; gefunden: m/z = 444.172, 446.170, 446.172.

7.3.9.2 Synthese von N-Ethyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan



Das *N*-Ethyl-bis(3,5-dimethoxycarbonyl-phenyl)aminomethan-Hydrochlorid (1.14 g, 2.38 mmol) wurde in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran (22 mL), Methanol (22 mL) und einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid (22 mL, 3 M) gelöst und für zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurden die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der pH-Wert der wässrigen Phase wurde mit konzentrierter Salzsäure (32 %) auf einen Wert von 4.1 eingestellt, dabei fiel ein flockiger, farbloser Feststoff aus. Dieser wurde filtriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 765 mg (1.98 mmol) der Verbindung **9** als farbloses Pulver. Dies entspricht einer Ausbeute von 83 %.

Elementaranalyse: Berechnet: N: 3.62 %, C: 58.92 %, H: 4.42 %, O: 33.04 %. Gefunden: N: 3.05 %, C: 49.28 %, H: 4.86 %, O: 35.11 %.

NMR-Spektroskopie

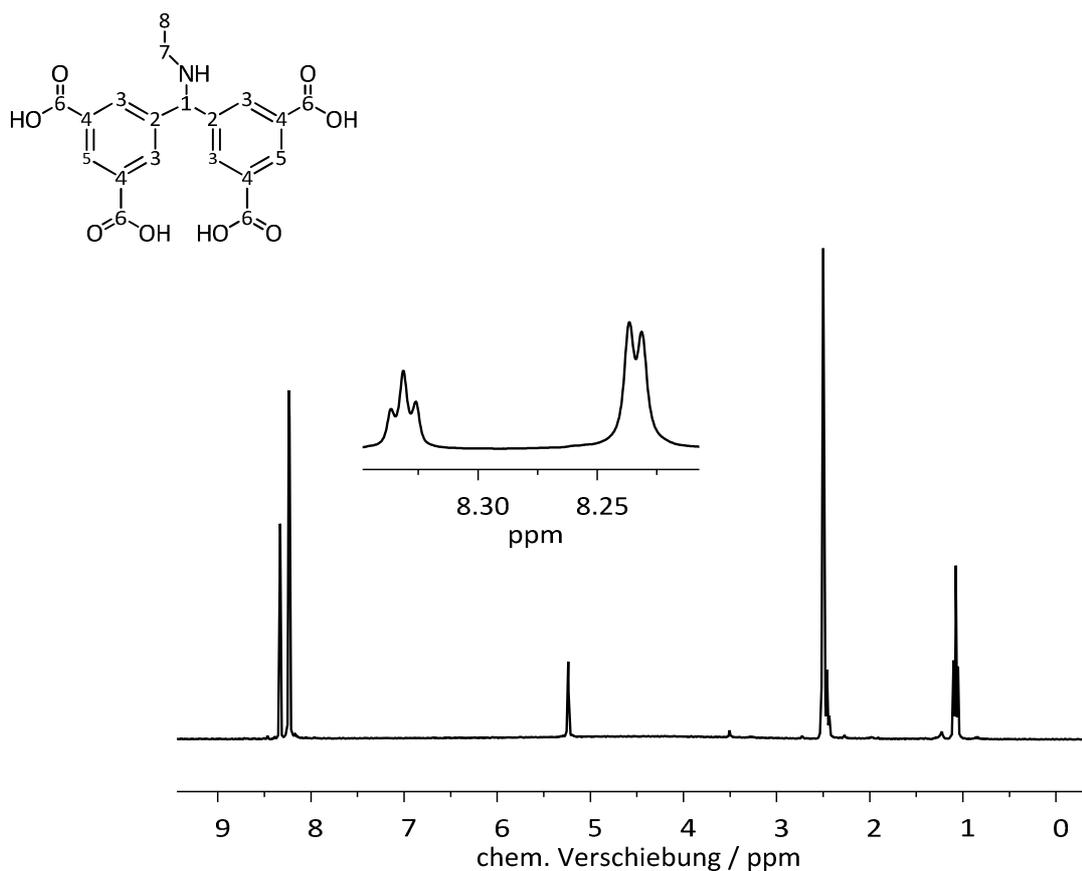


Abbildung 240: ^1H -NMR-Spektrum von edipam.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 8.33 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.59$ Hz, 2H, H-5); 8.23 (*d*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.53$ Hz, 4H, H-3); 5.24 (*s*, 1H, H-1); 2.45 (*m*, 2H, H-7); 1.08 (*t*, $^3J_{\text{H,H}} = 7.19$ Hz, 3H; H-8).

Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (*m*, DMSO).

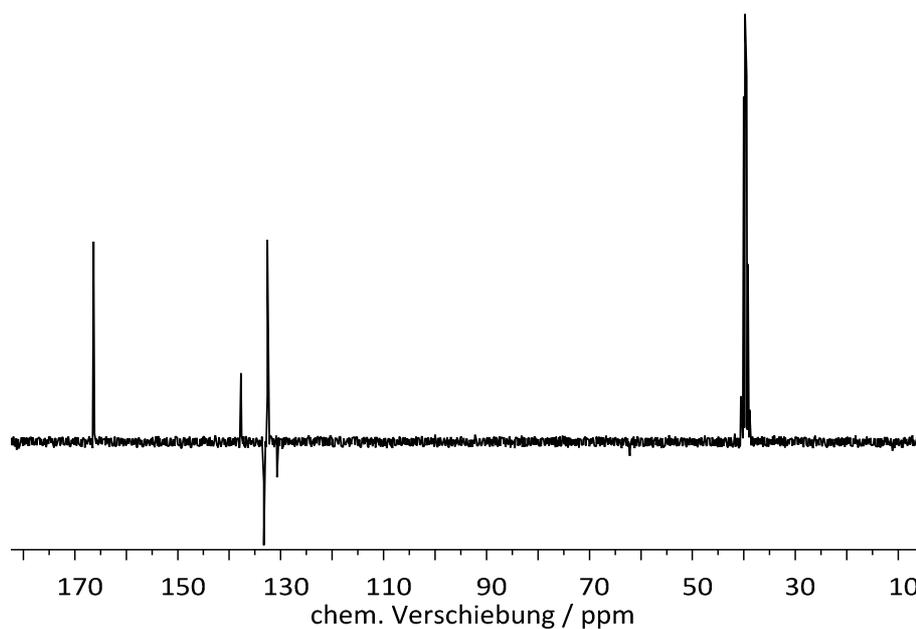


Abbildung 241: ^{13}C -NMR-Spektrum von edipam.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 166.3 (C-6); 137.7 (C-2); 133.3 (C-3); 132.6 (C-4); 130.7 (C-5); 62.2 (C-1); 41.5 (C-7); 11.1 (C-8). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

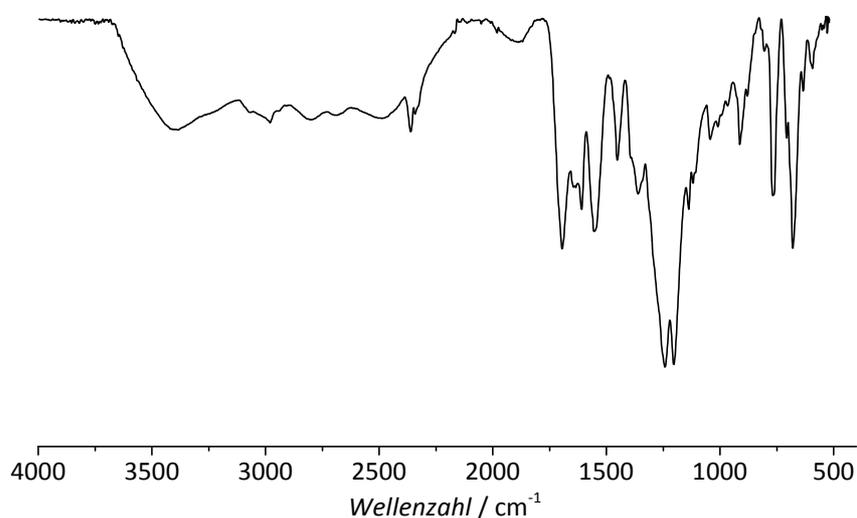
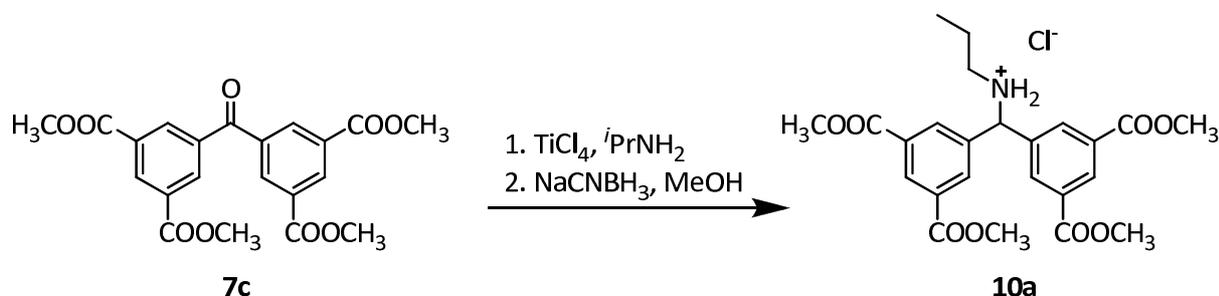


Abbildung 242: FT-IR-Spektrum von edipam.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3395 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2983 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2692 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2474 (w), 2361 (m), 2342 (w), 1698 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1608 (m, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1542 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1454 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1392 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1245 (s, $\nu(\text{C-N})$), 1205 (s, $\nu(\text{C-N}, \nu(\text{C-O}))$), 1138 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1104 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1044 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 967 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 911 (m), 878 (m), 769 (m, $\delta(\text{N-H})$), 712 (m, $\delta(\text{N-H})$), 679 (m), 603 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[\text{M}+\text{H}]^+$ Isotopenmuster berechnet: m/z = 388.102, 389.102, 390.105; gefunden: m/z = 388.103, 389.106, 390.107.

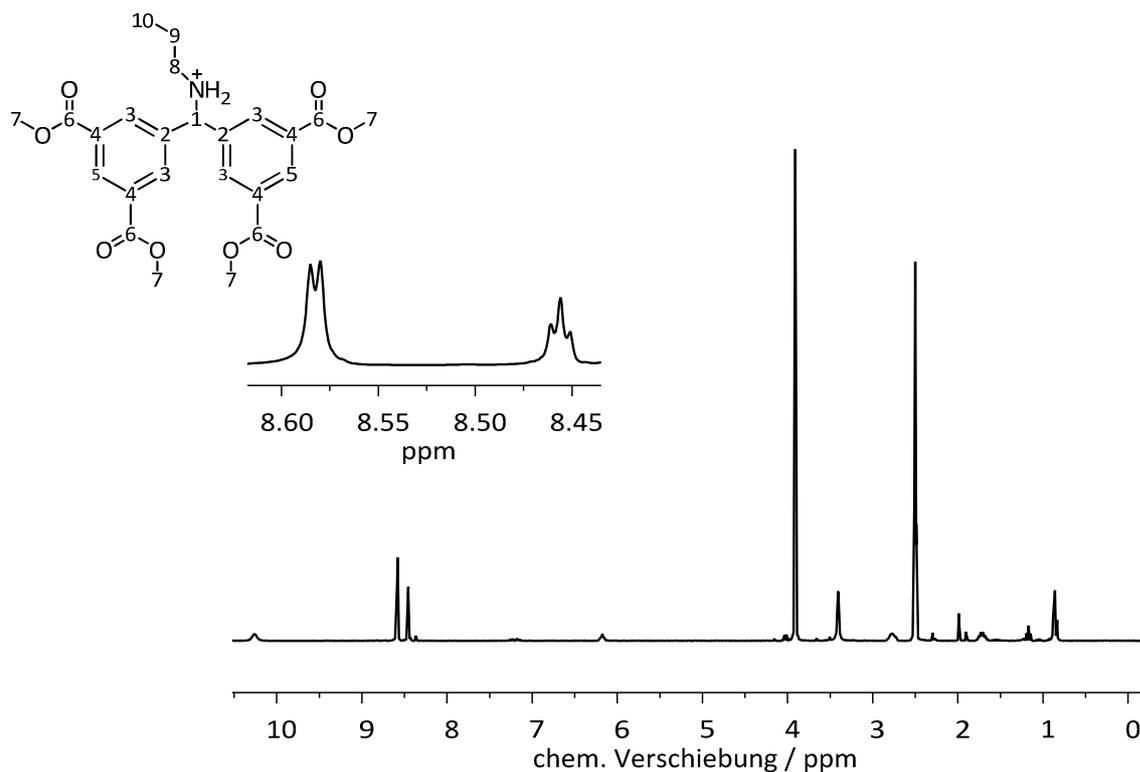
7.3.10 Synthese von *N*-Propyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan7.3.10.1 Synthese von *N*-Propyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan-Hydrochlorid

Die Synthese von *N*-Propyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan-Hydrochlorid erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Rahman *et al.*^[293]

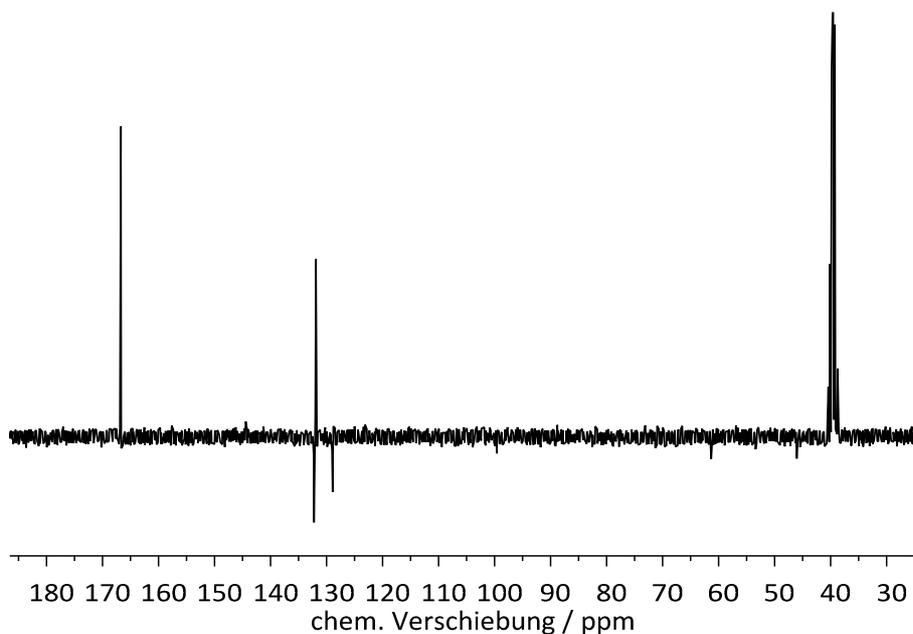
Unter Stickstoffatmosphäre wurde Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)keton (3.00 g, 7.24 mmol) in absolutem Toluol (60 mL) suspendiert. Die Lösung wurde bis zum vollständigen Lösen des Edukts erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde Titan(IV)tetrachlorid (0.40 mL; 0.87 g, 3.65 mmol) hinzugefügt, wobei sich ein gelber Feststoff bildete. Die gelbe Suspension wurde auf 0 °C gekühlt, und es wurde Propylamin (1.87 mL, 23.8 mmol) hinzugefügt. Nachdem die Reaktionslösung zunächst für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde sie für weitere drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur wurden Natriumcyanoborhydrid (0.64 g, 10.1 mmol) und absolutes Methanol (20 mL) zu der Reaktion gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung (1.5 M) bis ein pH-Wert von 12 eingestellt war. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Filterkuchen mit Wasser und Ethylacetat (je 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (6 x 100 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase mit konzentrierter Salzsäure (32 %) und Wasser (je 100 mL) versetzt und gut durchmischt. Dabei fiel das Produkt als flockiger Feststoff aus, welcher durch Filtration abgetrennt, mit wenig Ethylacetat gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.44 g (2.92 mmol) der Verbindung **10a** als farbloses Pulver. Dies entspricht einer Ausbeute von 41 %).

NMR-Spektroskopie

Abbildung 243: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 10a.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 10.26 (s, 2H, -NH₂); 8.58 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.58$ Hz, 4H, H-3); 8.46 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 1.51$ Hz, 2H, H-5); 6.18 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.28$ Hz, 1H, H-1); 3.91 (s, 12H, H-7); 2.75 (m, 2H, H-9); 1.70 (m, 2H, H-8); 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.14$ Hz, 3H, H-10). Weitere Signale: δ [ppm] = 3.42 (s, H₂O); 2.50 (m, DMSO); 2.03 (s, Ethylacetat); 1.91 (s, Ethylacetat).

Abbildung 244: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum 10a.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 166.7 (C-6); 144.5 (C-2); 132.2 (C-3); 131.9 (C-4); 128.9 (C-5); 61.3 (C-1); 46.0 (C-7). Die C-8-, C-9- und C-10-Signale konnten aufgrund zu geringer Intensitäten nicht gefunden werden. Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

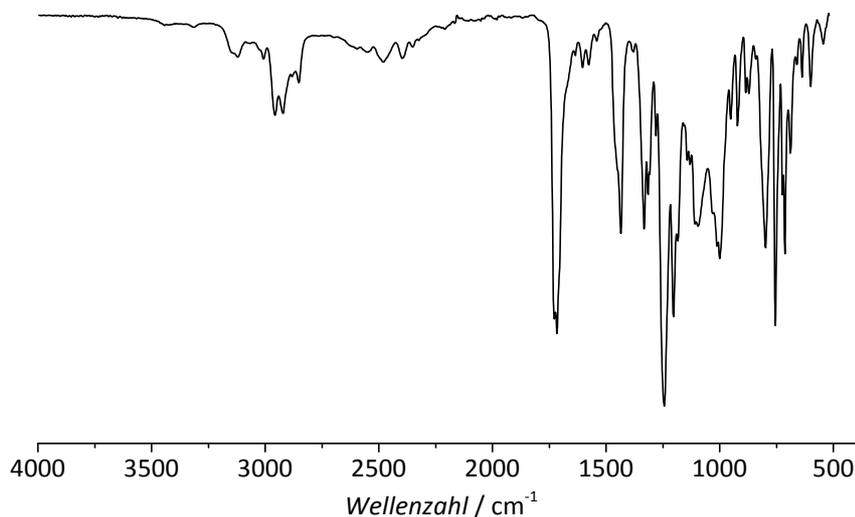


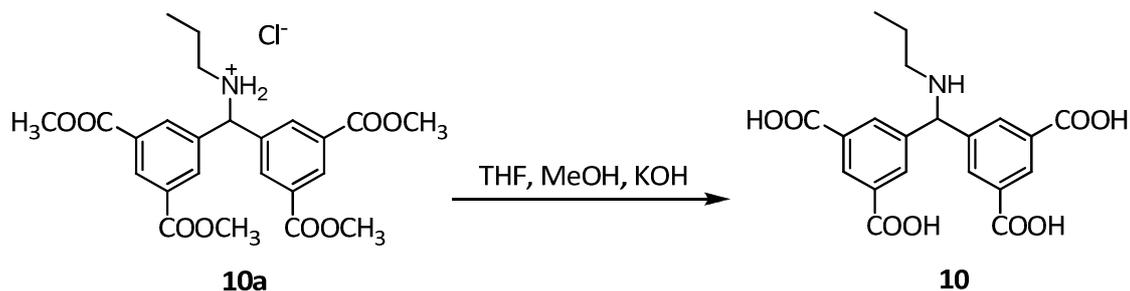
Abbildung 245: FT-IR-Spektrum 10a.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3122 (w, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 3007 (w, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 2957 (m, $\nu(\text{C-H})$, - OCH_3), 2922 (m), 2852 (w), 2480 (w), 2398 (w), 1716 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1604 (w, $\nu(\text{C=C})$, Ringschwingung), 1577 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1435 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1333 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1316 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1316 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1281 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1244 (s, $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-O})$), 1204 (s), 1096 (m), 1000 (m), 952 (m), 922 (m), 886 (m), 872 (m), 799 (m), 756 (s, $\delta(\text{N-H})$), 714 (m, $\delta(\text{N-H})$), 690 (m), 638 (w), 600 (w), 545 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[\text{M}+\text{H}]^+$ Isotopenmuster berechnet: m/z = 458.181, 459.185, 460.188; gefunden: m/z = 458.193, 459.186, 460.188.

7.3.10.2 Synthese von N-Propyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan



Das Hydrochlorid von *N*-Propyl-bis(3,5-dimethoxycarbonyl-phenyl)aminomethan (1.70 g, 3.44 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (42 mL), Tetrahydrofuran (42 mL) und wässriger Kaliumhydroxid-Lösung (42 mL, 3 M) gelöst und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurden die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die wässrige Phase mit konzentrierter Salzsäure (32 %) versetzt. Es wurde ein pH-Wert von 4.1 eingestellt, dabei fiel das gewünschte Produkt als farbloser Feststoff aus. Dieser wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.17g (2.92 mmol) der Verbindung **10**. Dies entspricht einer Ausbeute von 85 %.

Elementaranalyse: Berechnet: N: 3.49 %, C: 59.85 %, H: 4.77 %, O: 31.89 %. Gefunden: N: 3.06 %, C: 52.63 %, H: 5.49 %, O: 32.22 %.

NMR-Spektroskopie

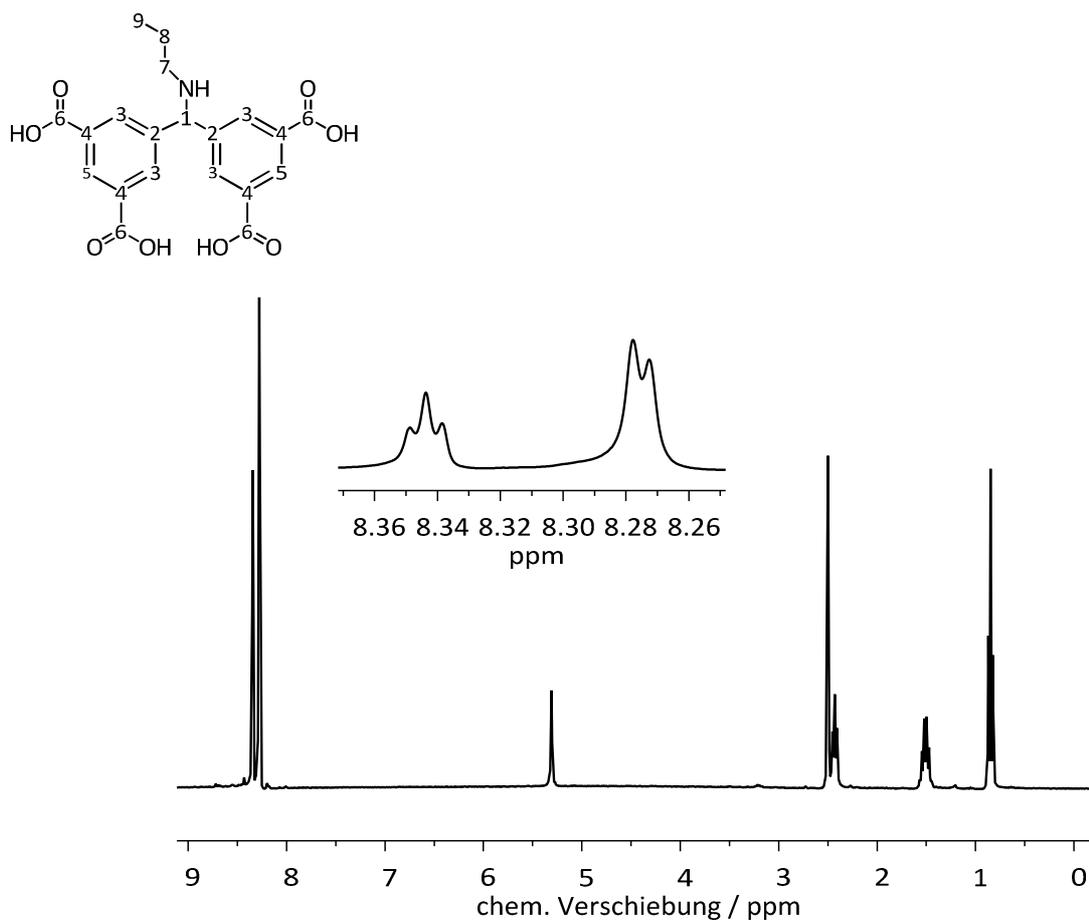


Abbildung 246: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von npdipam.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 8.34 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.59$ Hz, 2H, H-5); 8.28 (*d*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.53$ Hz, 4H, H-3); 5.30 (*s*, 1H, H-1); 2.43 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 7.30$ Hz, 2H, H-7); 1.51 (*m*, 2H, H-8); 0.85 (*t*, $^3J_{\text{H,H}} = 7.19$ Hz, 3H; H-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (*m*, DMSO).

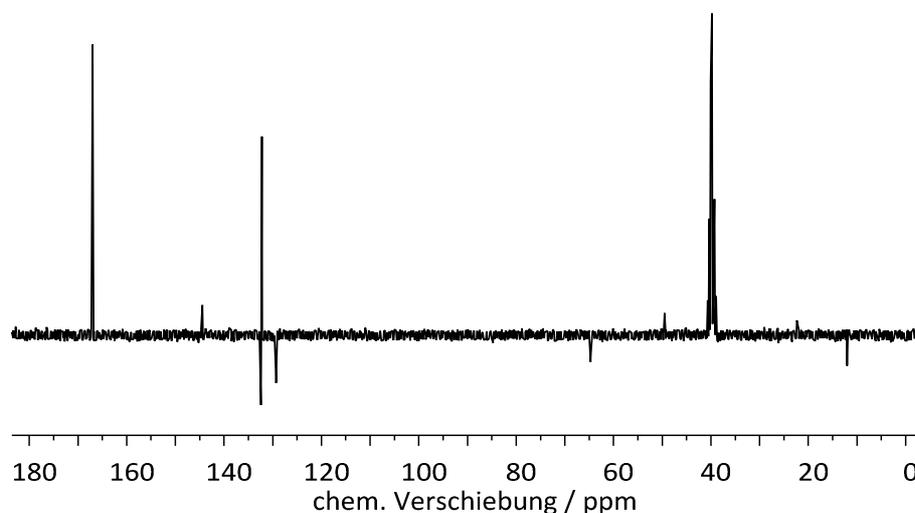


Abbildung 247: ^{13}C -NMR-Spektrum von npdipam.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 166.9 (C-6); 144.4 (C-2); 132.4 (C-3); 132.2 (C-4); 129.3 (C-5); 64.7 (C-1); 49.5 (C-7); 22.4 (C-8); 12.4 (C-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

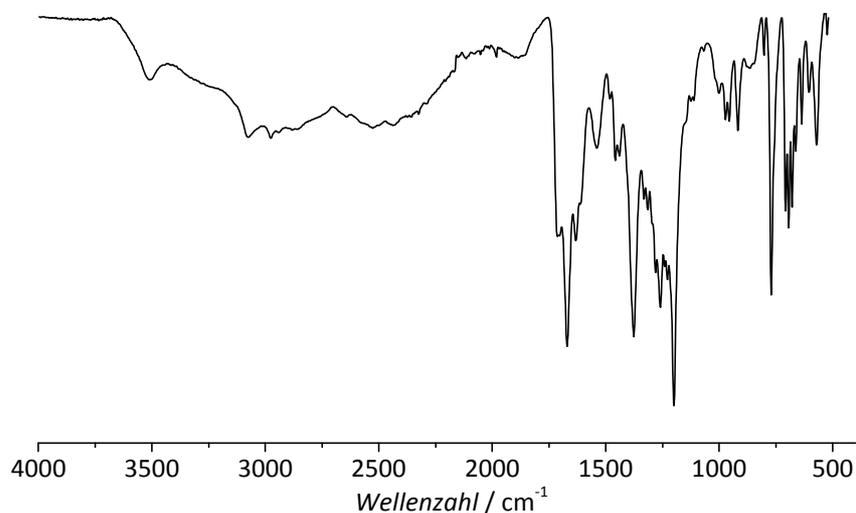


Abbildung 248: FT-IR-Spektrum von npdipam.

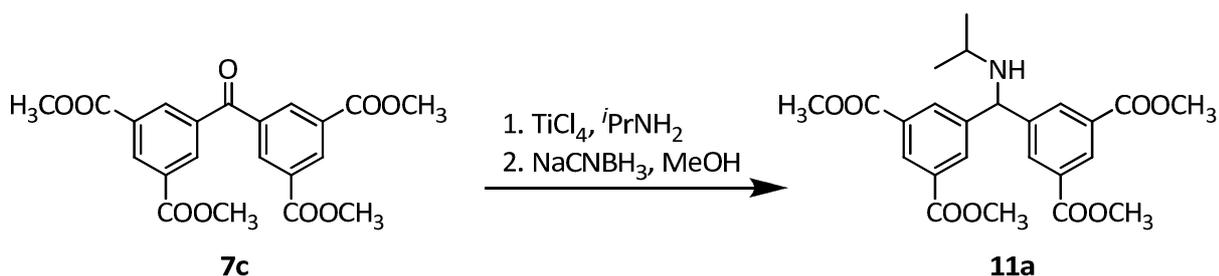
IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3513 (w), 3076 (w, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 2976 (w, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 1713 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1671 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1633 (m, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1541 (m, $\delta(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1458 (m, $\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{C-H})$), 1440 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1377 (s, $\delta(\text{C-H})$, $\delta(\text{O-H})$), 1332 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1315 (m), 1281 (m), 1260 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1229 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1200 (s, $\delta(\text{C-H})$), 972 (m), 955 (m), 917 (m), 864 (w), 803 (w), 771 (m, $\delta(\text{N-H})$), 708 (m, $\delta(\text{N-H})$), 694 (m, $\delta(\text{N-H})$), 679 (m), 663 (m), 637 (m), 571 (m).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[M+H]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 402.119, 403.122, 404.132$; gefunden: $m/z = 402.117, 403.125, 434.123$.

7.3.11 Synthese von *N*-Isopropyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan

7.3.11.1 Synthese von *N*-Isopropyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan



Die Synthese von *N*-Methyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese von Rahman et al.^[293]

Die Reaktion wurde unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)keton (3.00 g, 7.24 mmol) wurde unter Erwärmen in absolutem Toluol (100 mL) gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde Titan(IV)tetrachlorid (0.44 mL, 0.96 g, 4.02 mmol) hinzugegeben, dabei verfärbte sich die Lösung zunächst orange und es entstand schließlich eine gelbe Suspension. Zu dieser wurde unter Eiskühlung Isopropylamin (1.95 mL, 22.77 mmol) hinzugegeben. Dabei wurde die Lösung zunächst klar und verfärbte sich schließlich wieder orange. Nach Rühren der Reaktion bei Raumtemperatur für eine Stunde wurde diese für weitere drei Stunden zum Sieden erhitzt. Es folgte die Zugabe von Natriumcyanoborhydrid (0.64 g, 10.1 mmol) und absolutem Methanol (20 mL), nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war. Im Anschluss wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde der pH-Wert der Lösung mit Kaliumhydroxid-Lösung (2 M) auf 12 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Filtrückstand mit Ethylacetat und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (je 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde aus dem Filtrat abgetrennt und viermal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (je 100 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde diese mit verdünnter Salzsäure dreimal extrahiert (je 100 mL, 1 M) und die wässrige Phase mit Ammoniak (25 %) auf einen pH-Wert von 14 eingestellt. Diese ammoniakalische Phase wurde dann dreimal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert. Die orga-

nische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.80 g (3.93 mmol) der Verbindung **11a**. Dies entspricht einer Ausbeute von 54 %.

NMR-Spektroskopie

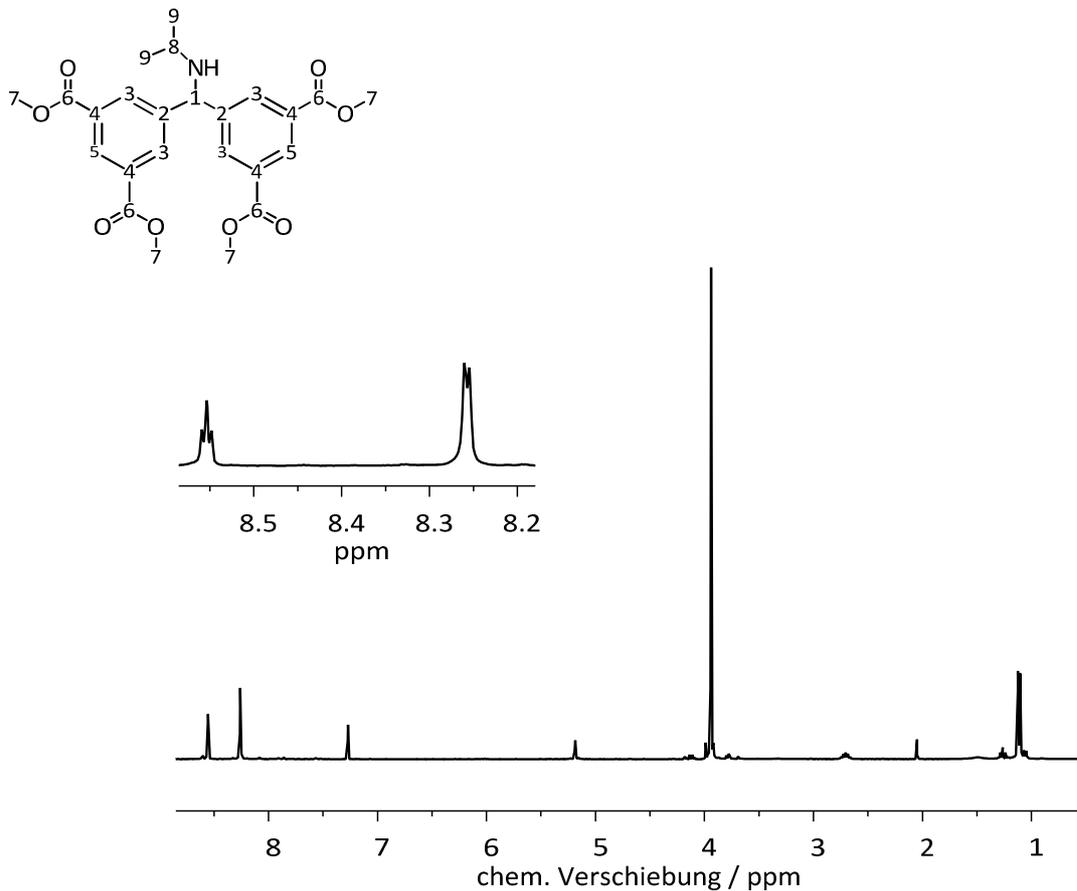


Abbildung 249: ^1H -NMR-Spektrum von **11a**.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.54 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.61$ Hz, 2H, H-5) 8.25 (*d*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.51$ Hz, 4H, H-3); 5.18 (*s*, 1H; H-1); 3.92 (*s*, 12H, H-7); 2.70 (*m*, 2H, H-8); 1.10 (*d*, $^3J_{\text{H,H}} = 6.51$ Hz, 63H; H-9).

Weitere Signale: δ [ppm] = 7.26 (*s*, CHCl_3); 2.03 (*s*, Ethylacetat).

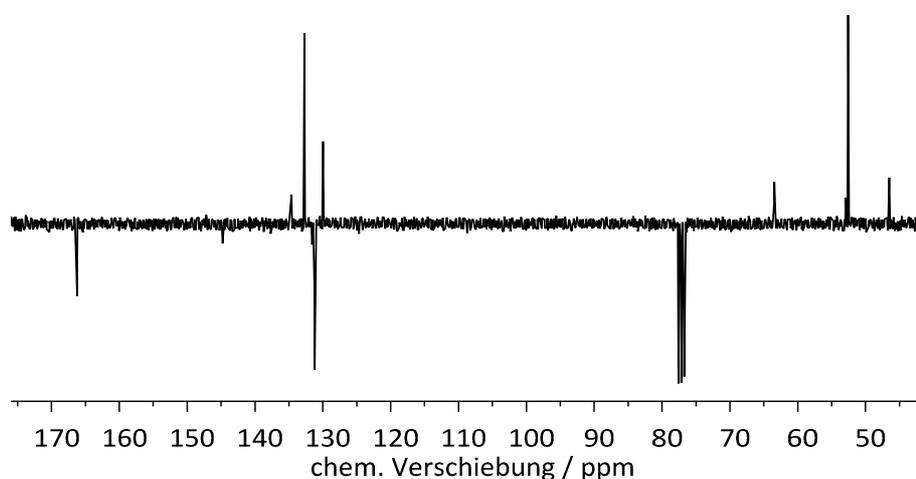


Abbildung 250: ^{13}C -NMR-Spektrum **11a**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 70 MHz): δ [ppm] = 166.3 (C-6); 144.8 (C-2); 132.8 (C-3); 131.3 (C-4); 129.9 (C-5); 63.5 (C-1); 52.9 (C-7); 52.6 (C-8); 46.5 (C-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 77.2 (CDCl_3).

IR-Spektroskopie

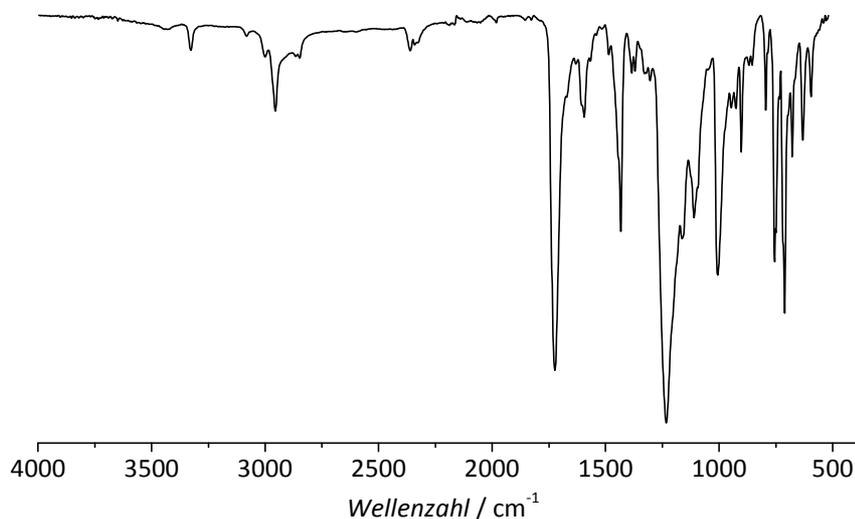


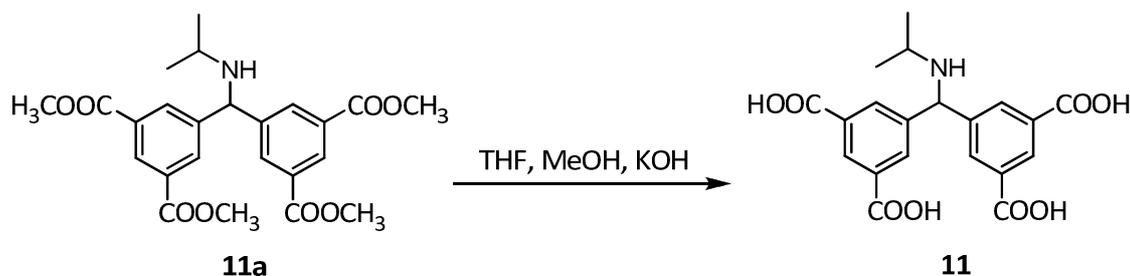
Abbildung 251: FT-IR-Spektrum **11a**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3327 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3001 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2955 (m, $\nu(\text{C-H}, -\text{OCH}_3)$), 2846 (w), 2360 (w), 1724 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1595 (m, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$), 1486 (w, $\nu(\text{C-O}), \delta(\text{C-H})$), 1433 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1385 (w, $\delta(\text{C-H})$), 1370 (w), 1329 (w), 1304 (w), 1233 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1163 (m, $\nu(\text{C-C})$), 1110 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1007 (m, $\delta(\text{C-H})$), 947 (w, $\delta(\text{C-H})$), 926 (w), 902 (m), 869 (w), 855 (w), 795 (w), 756 (m, $\delta(\text{N-H})$), 712 (m, $\delta(\text{N-H})$), 678 (m), 632 (m), 596 (m).

Massenspektrometrie

MS (ESI): [M+H]⁺ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 458.187, 458.187, 460.196$; gefunden: $m/z = 458.194, 459.186, 460.187$.

7.3.11.2 Synthese von N-Isopropyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan

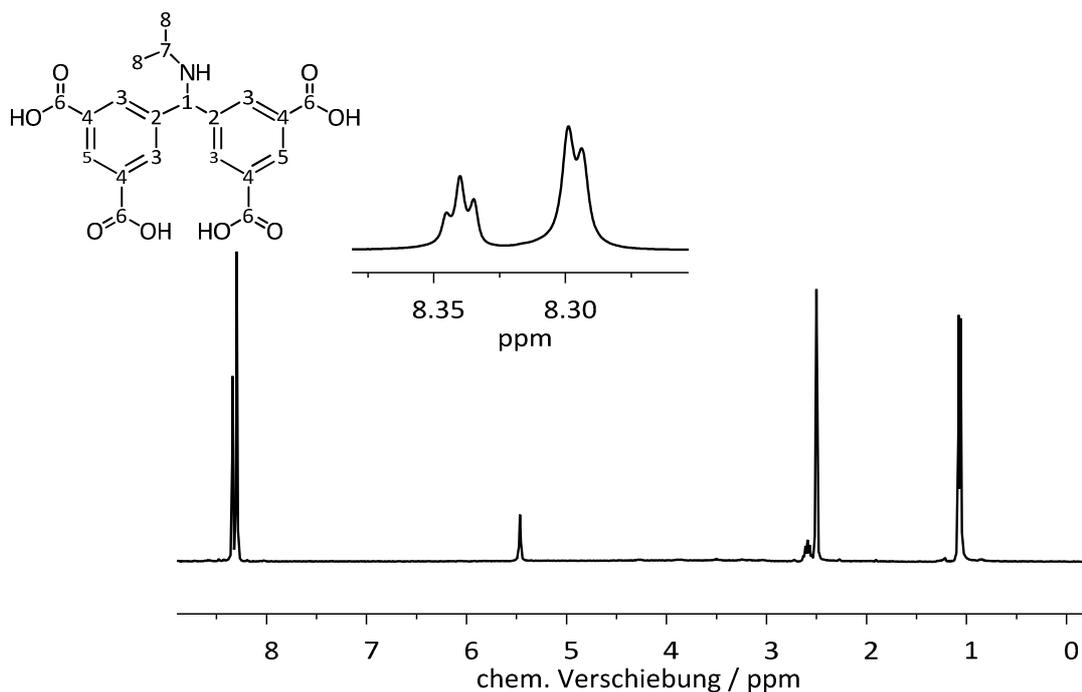


N-Isopropyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan (800 mg, 1.75 mmol) wurde in einer Mischung aus Methanol (20 mL), Tetrahydrofuran (20 mL) und wässriger Kaliumhydroxid-Lösung (20 mL, 3 M) gelöst und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurden die organischen Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und das Produkt konnte aus der wässrigen Phase ausgefällt werden. Dafür wurde diese mit konzentrierter Salzsäure (32 %) versetzt bis ein pH-Wert von 4.1 eingestellt war. Das farblose Pulver wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 532 mg (1.33 mmol) der Verbindung **11**. Dies entspricht einer Ausbeute von 76 %.

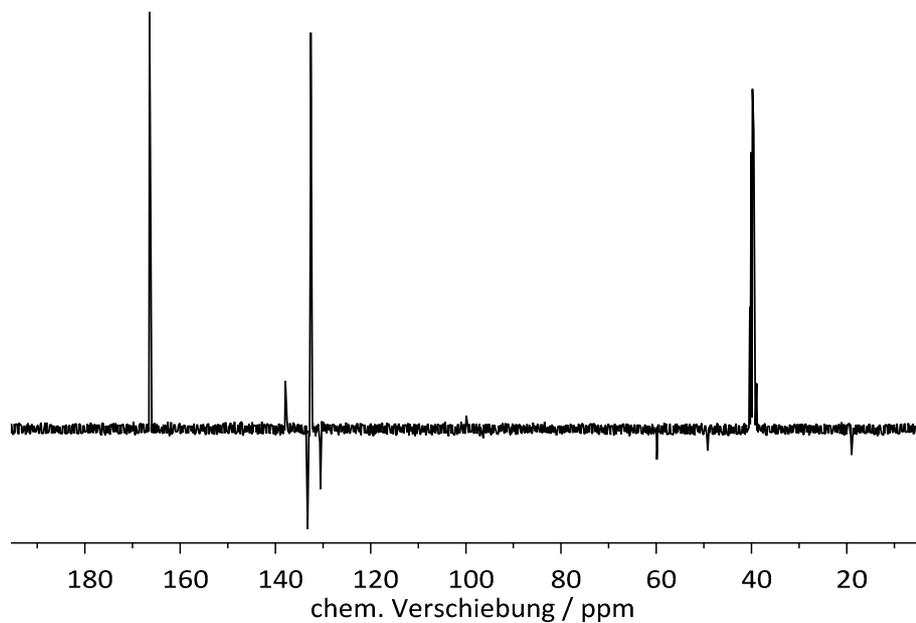
Elementaranalyse: Berechnet: N: 3.49 %, C: 59.85 %, H: 4.77 %, O: 31.89 %. Gefunden: N: 3.12 %, C: 52.57 %, H: 5.65 %, O: 35.60 %.

NMR-Spektroskopie

Abbildung 252: ^1H -NMR-Spektrum von ipdipam.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 8.34 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.58$ Hz, 2H, H-5); 8.30 (*d*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.52$ Hz, 4H, H-3); 5.47 (*s*, 1H, H-1); 2.59 (*m*, 1H, H-7); 1.07 (*d*, $^3J_{\text{H,H}} = 6.42$ Hz, 6H, H-8).

Weitere Signale: δ [ppm] = 2.50 (*m*, DMSO).

Abbildung 253: ^{13}C -NMR-Spektrum ipdipam.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 70 MHz): δ [ppm] = 166.5 (C-6); 137.9 (C-2); 133.3 (C-3); 132.6 (C-4); 130.6 (C-5); 60.0 (C-1); 49.1 (C-7); 19.5 (C-8). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

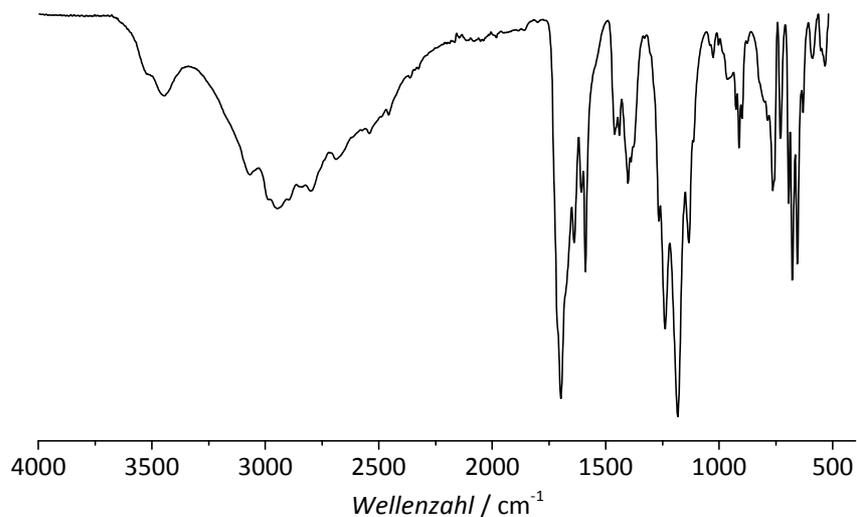


Abbildung 254: FT-IR-Spektrum ipdipam.

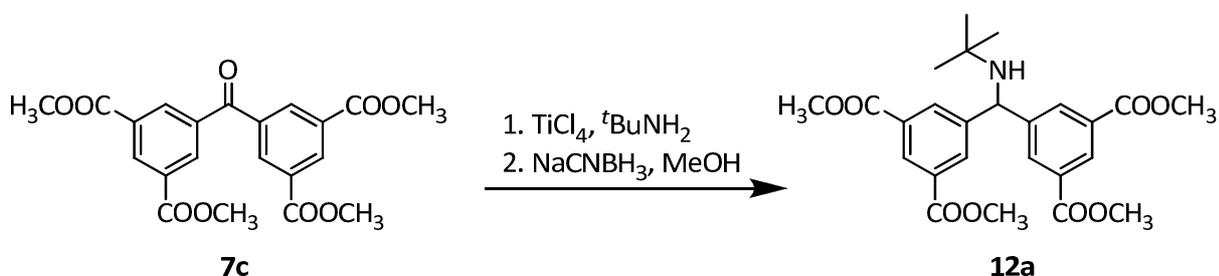
IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3458 (w), 3066 (m, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 2945 (m, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 2799 (m), 2689 (m), 1698 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1639 (m), 1608 (m, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1590 (m, $\delta(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1461 (m, $\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{C-H})$), 1440 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1402 (m), 1267 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1182 (s, $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-C})$), 1133 (m, $\delta(\text{C-C})$), 1026 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 926 (m), 912 (m), 899 (m), 764 (m, $\delta(\text{N-H})$), 730 (m, $\delta(\text{N-H})$), 694 (m, $\delta(\text{N-H})$), 678 (m), 655 (m), 630 (m).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[\text{M}+\text{H}]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 402.119, 403.122, 404.132$; gefunden: $m/z = 402.119, 403.122, 404.124$.

7.3.12 Synthese von *N*-Tertbutyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan

7.3.12.1 Synthese von *N*-Tertbutyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan

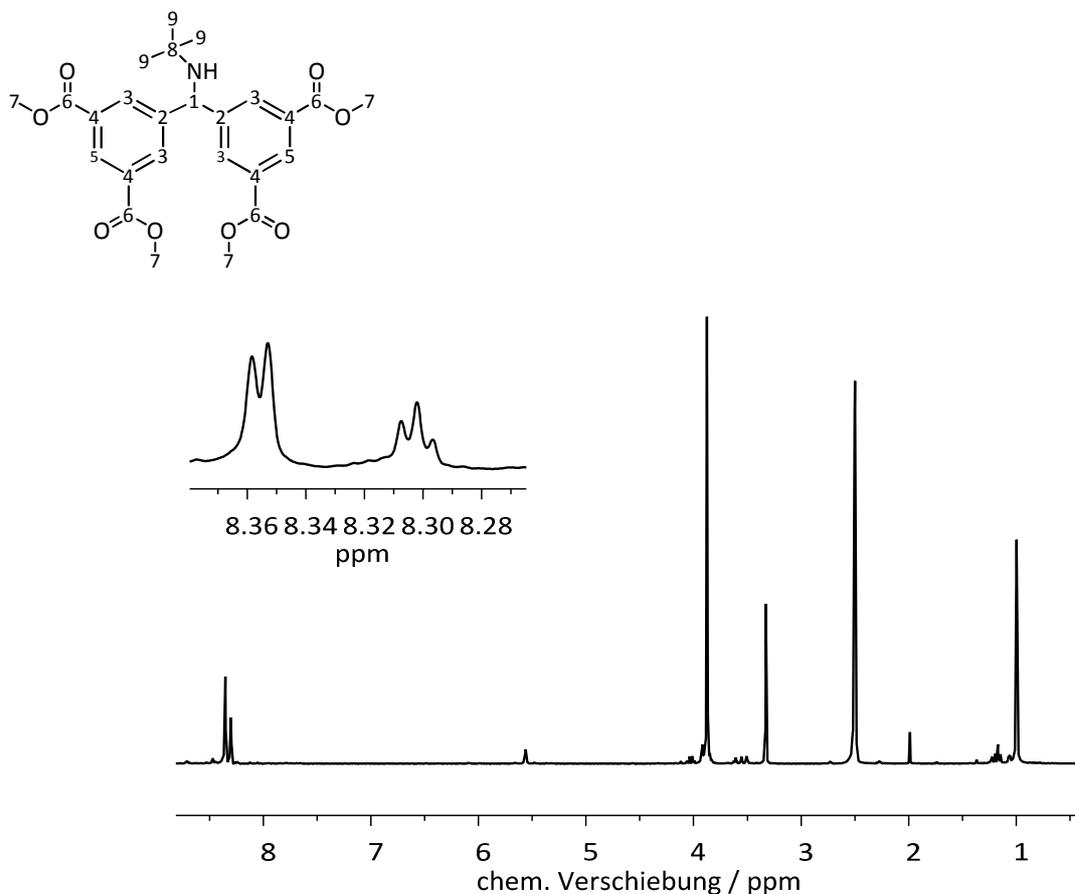


Die Synthese von *N*-Tertbutyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese^[293] durchgeführt.

Unter Stickstoffatmosphäre wurde Bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)keton (3.00 g, 7.24 mmol) in absolutem Toluol (80 mL) suspendiert. Die Lösung wurde bis zum vollständigen Lösen des Edukts erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde Titan(IV)tetrachlorid (0.40 mL; 0.87 g, 3.65 mmol) hinzugefügt, woraufhin sich eine orangefarbene Suspension bildete. Diese wurde auf 0 °C gekühlt, und es wurde Tertbutylamin (2.50 mL, 23.8 mmol) hinzugefügt. Nachdem die Reaktion zunächst für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde sie für weitere 4.5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur wurden Natriumcyanoborhydrid (0.64 g, 10.1 mmol) und absolutes Methanol (20 mL) zu der Reaktion gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung (1.5 M), bis ein pH-Wert von 10 eingestellt war. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Filterkuchen mit Wasser und Ethylacetat (je 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (6 x 100 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase mit verdünnter Salzsäure dreimal extrahiert (je 100 mL, 1 M) und die wässrige Phase mit Ammoniak (25 %) auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Diese ammoniakalische Phase wurde dann dreimal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten, welcher mit wenig Ethylacetat gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 500 mg (1.06 mmol) der Verbindung **12a** als farbloses Pulver. Dies entspricht einer Ausbeute von 14 %).

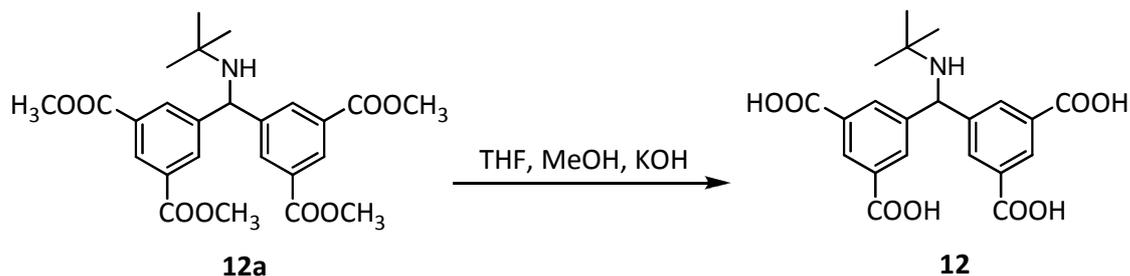
NMR-Spektroskopie

Abbildung 255: ^1H -NMR-Spektrum von 12a.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.36 (*d*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.68$ Hz, 4H; H-3); 8.30 (*t*, $^4J_{\text{H,H}} = 1.67$ Hz, 2H; H-5k); 5.56 (*s*, 1H; H-1); 3.87 (*s*, 12H, H-7), 0.99 (*s*, 9H, H-9). Weitere Signale: δ [ppm] = 4.03 (*q*, Ethylacetat); 3.33 (*s*, H_2O); 2.5 (*m*, DMSO); 1.99 (*s*, Ethylacetat), 1.17 (*t*, Ethylacetat).

N-Tertbutyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan konnte nur mit sehr kleiner Ausbeute und nicht vollständig rein dargestellt werden. Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle direkt weiter gearbeitet, und es war nicht genügend Material für weitere Analytik vorhanden.

7.3.12.2 Synthese von N-Tertbutyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan



N-Tertbutyl-bis(3,5-dimethoxycarbonylphenyl)aminomethan (500 mg, 1.06 mmol) wurde in einer Mischung aus Methanol (12 mL), Tetrahydrofuran (12 mL) und wässriger Kaliumhydroxid-Lösung (12 mL, 3 M) gelöst und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurden die organischen Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und das Produkt konnte aus der wässrigen Phase ausgefällt werden. Dafür wurde diese mit konzentrierter Salzsäure (32 %) versetzt, bis ein pH-Wert von 3.8 eingestellt war. Das farblose Pulver wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 220 mg (0.53 mmol) der Verbindung **12**. Dies entspricht einer Ausbeute von 50 %.

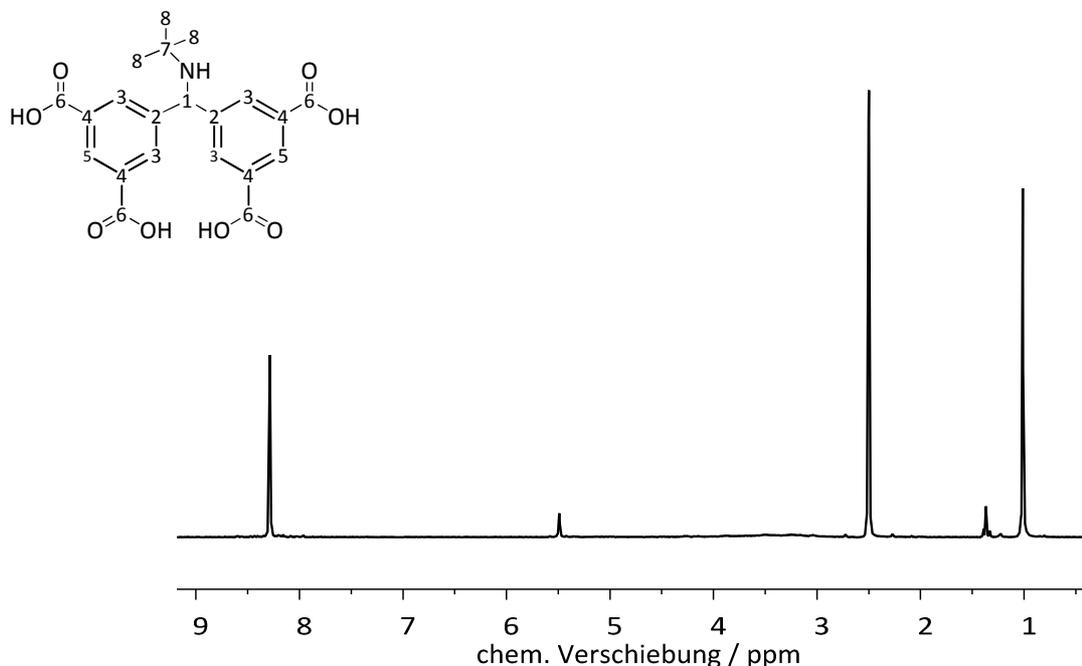
NMR-Spektroskopie

Abbildung 256: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von tbdipam.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.29 (*m*, 6H; H-3/ H-5); 5.49 (*s*, 1H; H-1); 1.01 (*s*, 9H, H-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 3.33 (*s*, H₂O); 1.37 (Silikonfett).

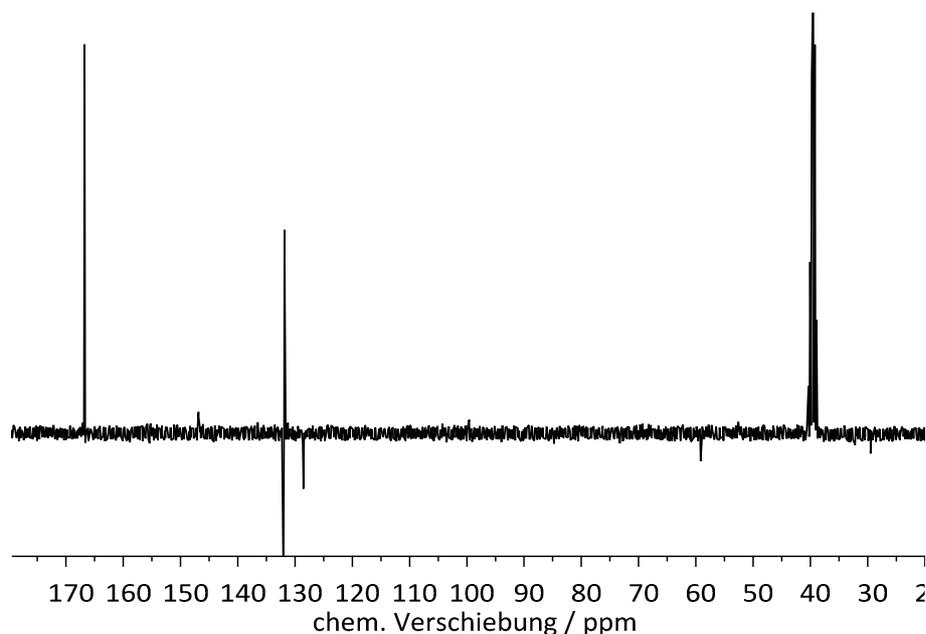


Abbildung 257: ^{13}C -NMR-Spektrum tbdipam.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6 , 70 MHz): δ [ppm] = 166.7 (C-6); 146.9 (C-2); 132.0 (C-3); 131.8 (C-4); 128.6 (C-5); 99.6 (C-7); 59.2 (C-1); 29.5 (C-7). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO).

IR-Spektroskopie

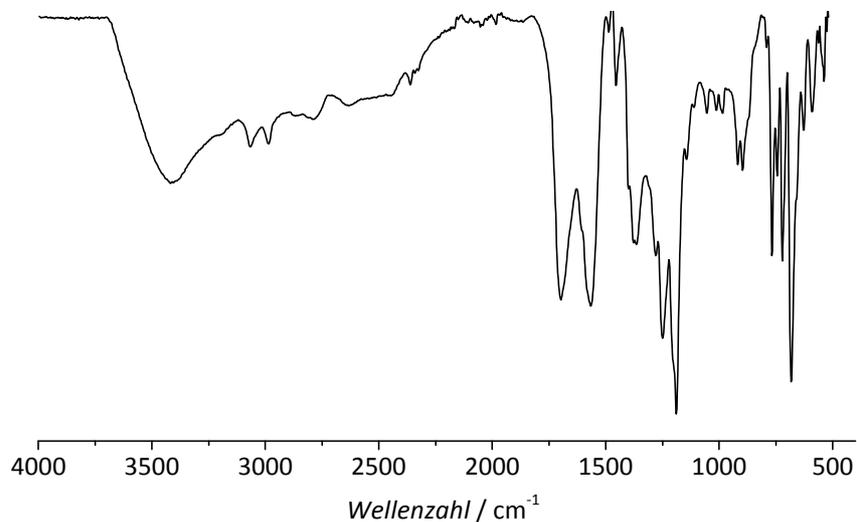


Abbildung 258: FT-IR-Spektrum tbdipam.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3417 (m), 3068 (w, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 2983 (w, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$), 1693 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1564 (s, $\delta(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=C}$, Ringschwingung)), 1485 (w, $\delta(\text{C-H})$), 1457 (w, $\delta(\text{C-H})$), 1379 (m, $\delta(\text{C-H})$, $\delta(\text{O-H})$), 1365 (m), 1280 (m), 1250 (s, $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-N})$), 1188 (s, $\nu(\text{C-C})$, $\delta(\text{C-H})$), 1143 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1054 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 1012 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 984 (w), 920 (m), 897 (m), 768 (m, $\delta(\text{N-H})$), 744 (m, $\delta(\text{N-H})$), 722 (m, $\delta(\text{N-H})$), 681 (w), 627 (w), 591 (w).

Massenspektrometrie

MS (ESI): $[M+H]^+$ Isotopenmuster berechnet: $m/z = 416.134, 417.141, 418.148$; gefunden: $m/z = 416.134, 417.137, 418.140$.

7.4 Synthese der metall-organischen Gerüstverbindungen

7.4.1 Synthese von UHM-30

In einer typischen Synthese wurde H_3NH_2btc (255.7 mg, 1.136 mmol) in DMA (20.0 mL) und verdünnter Salpetersäure (1.40 mL, 20%) in einem 100 mL Schraubdeckelglas gelöst. Um die vollständige Lösung des Linkers zu garantieren, wurde das Gemisch für einige Minuten im Ultraschallbad behandelt. Im Anschluss wurde wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (2.250 mL, 1.860 mmol, 200 mg mL^{-1}) hinzugefügt und die grüne Lösung wurde in einem Syntheseofen für 46 Stunden bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Der pH-Wert der Syntheselösung betrug 3.4. Nach der Synthese hatte sich der pH-Wert der überstehenden grünen Lösung auf 4.7 erhöht, die Lösung wurde dekantiert und frisches DMA auf den entstanden MOF gegeben. Das frische Lösungsmittel nahm eine blaue Farbe an. Dieser Vorgang wurde nach ca. 12 Stunden wiederholt, wobei das Lösungsmittel nun farblos blieb. Nach weiteren 12 Stunden wurde erneut der pH-Wert ermittelt, der nun einen Wert von 6.8 angenommen hatte. Es wurde filtriert und das grüne kristalline Pulver an der Luft getrocknet. Es konnten 428.2 mg **UHM-30** erhalten werden.

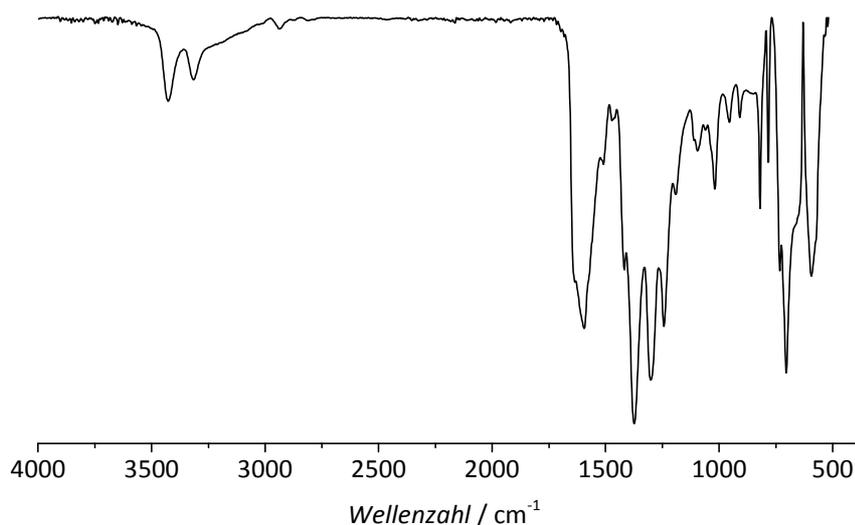


Abbildung 259: FT-IR-Spektrum von **UHM-30**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3427 (m, $\nu(\text{N-H})$); 3315 (m, $\nu(\text{N-H})$), 1595 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$, $\delta(\text{N-H})$, 1508 (w), 1374 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), 1301 (s, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$), 1191 (m, $\nu(\text{C-O})$)

C)), 1110 (w, ν (C-O-C)), 1095 (w,), 1060 (w), 1019 (m, δ (=C-H)), 955 (w), 909 (w), 820 (m), 784 (m), 733 (m), 705 (s, δ (N-H)), 594 (m).

7.4.2 Synthese von UHM-31

In einer typischen Synthese wurde H₃Fbtc (92.5 mg, 0.405 mmol) in DMA (8.00 mL) und verdünnter Salpetersäure (0.56 mL, 20%) durch Behandlung im Ultraschallbad gelöst. Im Anschluss wurde wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (0.800 mL, 0.662 mmol, 200 mg mL⁻¹) hinzugefügt, und die Lösung wurde in einem Syntheseofen für 48 Stunden bei 80 °C erhitzt. Die resultierenden türkisfarbenen Einkristalle wurden filtriert, mit frischem DMA gewaschen und an der Luft getrocknet. Es konnten 127 mg von **UHM-31** erhalten werden.

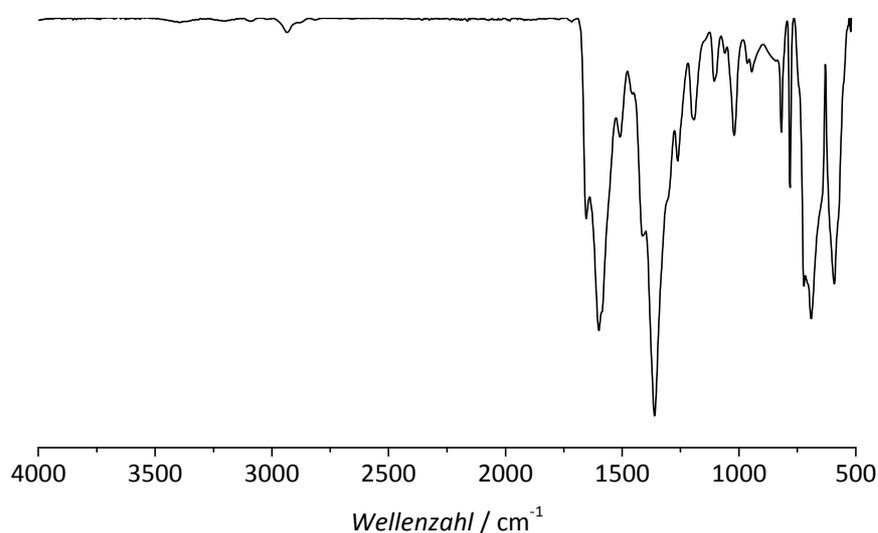


Abbildung 260: FT-IR-Spektrum von **UHM-31**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm⁻¹] = 2937 (w), 1655 (m, ν (C=O)), 1601 (s, ν (C=O, -COO-), ν (C=C, Ring-schwingung)), 1508 (w), 1412 (m), 1361 (s, ν (C=O, -COO-)), 1262 (m, ν (C-F)), 1192 (w, ν (C-O-C)), 1106 (w, ν (C-O-C)), 1060 (w), 1020 (m, δ (=C-H)), 964 (w), 945 (w), 819 (m), 782 (m), 722 (m), 691 (s), 592 (m).

7.4.3 Synthese von UHM-32

H₃Fbtc (45.0 mg, 0.197 mmol) wurde in DMA (4.00 mL) und Salpetersäure (0.28 mL, 20 %) durch Ultraschallbehandlung vollständig gelöst. Es wurde wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (0.400 mL, 0.331 mmol, 200 mg mL⁻¹) hinzugefügt und die Lösung für 48 Stunden bei 100 °C in einem Syntheseofen erhitzt. Die grünen MOF-Kristalle wurden filtriert, mit frischem DMA gewaschen und an der Luft getrocknet. Es wurden 75.7 mg **UHM-32** erhalten.

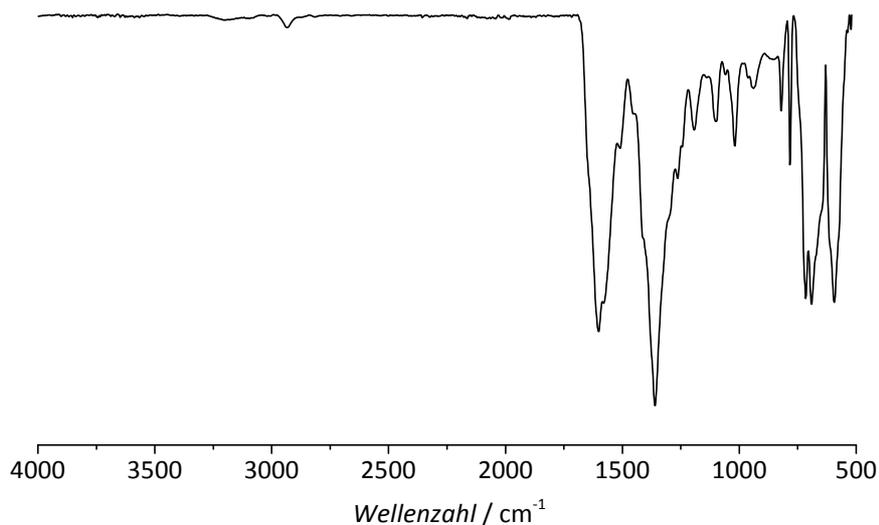


Abbildung 261: FT-IR-Spektrum von **UHM-32**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 2932 (w), 1602 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}, -\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ringschwingung})$), 1577 (m), 1508 (w), 1454 (w), 1361 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}, -\text{COO}^-)$), 1264 (m, $\nu(\text{C}-\text{F})$), 1193 (w, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), 1098 (w), 1060 (w), 1019 (m, $\delta(=\text{C}-\text{H})$), 964 (w), 939 (w), 821 (m), 783 (m), 715 (m), 691 (s), 594 (m).

7.4.4 Synthese von UHM-33

In einer typischen Synthese wurde H_3Fbtc (75.3 mg, 0.330 mmol) in DMA (4.00 mL) und Salpetersäure (0.28 mL, 20 %) durch Ultraschallbehandlung vollständig gelöst. Anschließend wurde wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (0.400 mL, 0.331 mmol, 200 mg mL^{-1}) hinzugefügt und die Lösung bei 65 °C für 48 Stunden in einem Syntheseofen oder für 24 Stunden in einem Synthesemikrowellenofen erhitzt. Das erhaltene türkisfarbene kristalline Pulver wurde filtriert, mit frischem DMA gewaschen und an der Luft getrocknet. Es konnten durch diese Synthese 90 mg **UHM-33** dargestellt werden.

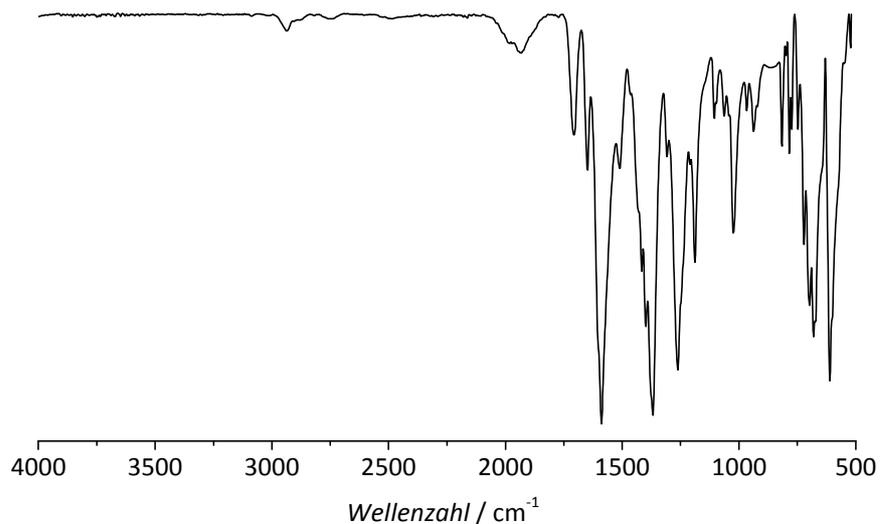


Abbildung 262: FT-IR-Spektrum von **UHM-33**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 2937 (w), 1936 (w), 1707 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1650 (m, $\nu(\text{C}=\text{O}, -\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}=\text{C}$, Ringschwingung)), 1589 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}, -\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}=\text{C}$, Ringschwingung)), 1510 (m), 1416 (m), 1399 (m), 1368 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}, -\text{COO}^-)$), 1308 (w), 1261 (s, $\nu(\text{C}-\text{F})$), 1209 (w), 1188 (m, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), 1106 (w, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), 1063 (w), 1024 (m, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 967 (w), 938 (w), 816 (m), 798 (m), 784 (m), 774 (m), 748 (m), 722 (m), 698 (m), 681 (m), 611 (s).

7.4.5 Synthese von **UHM-34** und **UHM-35**

H_3RNHbtc (R = Me für **UHM-34** und Et für **UHM-35**; 219 μmol) wurde jeweils in DMA (4.00 mL) und Salpetersäure (0.28 mL, 20 %) gelöst. Zur vollständigen Lösung der Linker wurde das Reaktionsgemisch für einige Minuten im Ultraschallbad behandelt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (80.0 mg, 0.331 mmol), und die Reaktionslösung wurde für 48 Stunden bei 85 °C in einem Syntheseofen erhitzt. Das resultierende grüne kristalline Pulver wurde filtriert, mit frischem DMA gewaschen und an der Luft getrocknet.

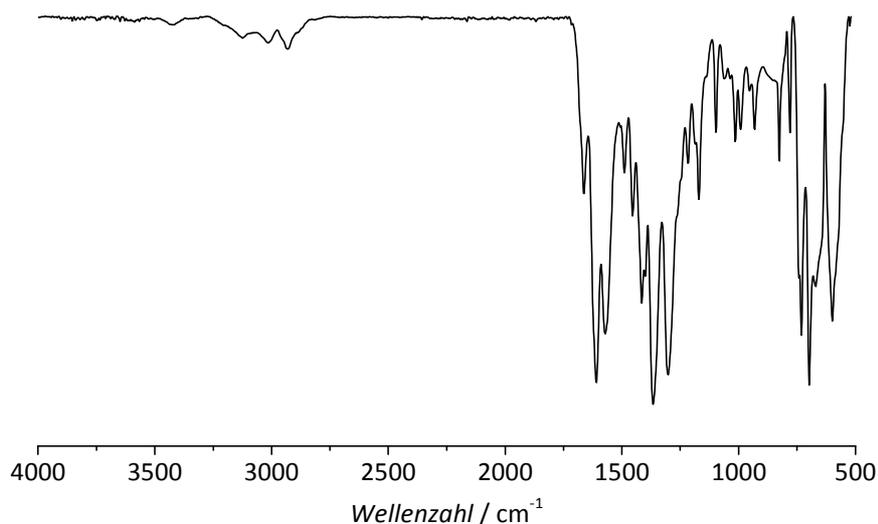


Abbildung 263: FT-IR-Spektrum von **UHM-34**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3125 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3016 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2931 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1663 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1610 (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1571 (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$, $\delta(\text{N-H})$), 1489 (m), 1454 (m), 1415 (m, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$), 1399 (m, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$), 1366 (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$), 1302 (s, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$), 1216 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1170 (m, $\delta(\text{=C-H})$), 1097 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1062 (w), 1036 (w), 1014 (m, $\delta(\text{=C-H})$), 992 (m), 954 (w), 932 (w), 826 (m), 780 (m), 742 (m), 731 (s, $\delta(\text{N-H})$), 698 (s), 670 (m), 599(s).

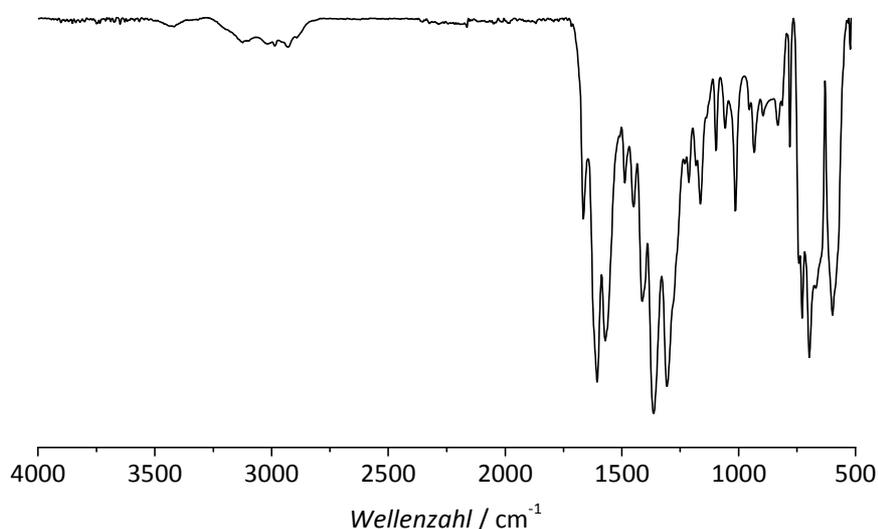


Abbildung 264: FT-IR-Spektrum von **UHM-35**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3125 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2987 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2930 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1666 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1607 (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1570 (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$, $\delta(\text{N-H})$), 1487 (m), 1449 (m), 1413 (m, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$), 1363 (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$), 1307 (s, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$), 1230 (w), 1213 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1182 (m), 1163 (m), 1097 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1058 (w), 1014 (m, $\delta(\text{=C-H})$), 955 (w), 933 (w), 896 (w), 832 (m), 781 (m), 742 (m), 728 (s, $\delta(\text{N-H})$), 698 (s), 670 (m), 598(s).

7.4.6 Synthese von UHM-36, UHM-37, UHM-38 und UHM-39

Kleine Synthese Ansätze unter Variation der molaren Linkerverhältnisse

Für die mixed-Linker MOFs wurden die Menge an sekundärem Amin-Linker im Verhältnis zum reinen btc-Linker zunächst zwischen 30 mol-% und 70 mol-% variiert. Die Angaben der eingesetzten Mengen sind in Tabelle 44 dargestellt. Für eine typische Synthese wurde jeweils die entsprechende Menge $H_3RNHbtc$ ($R = Me, Et, {}^nPr, {}^iPr$) und H_3btc in DMA (8.00 mL) und Salpetersäure (0.56 mL, 20%) gelöst. Die vollständige Lösung der Edukte wurde durch eine Ultraschallbehandlung gewährleistet. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von wässriger Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (0.900 mL, 0.745 mmol, 200 mg mL⁻¹) und die jeweils blaugrünen Reaktionslösungen wurden in einem Syntheseofen für 46 Stunden bei 85 °C erhitzt. Die resultierenden grünen kristallinen Pulver wurden filtriert, mit frischem DMA gewaschen und an der Luft getrocknet. Um DMA in den Poren der MOFs durch niedriger siedendes Ethanol zu ersetzen, wurden die MOFs jeweils für 18 Stunden mit Ethanol im Soxhlet extrahiert. Die thermische Aktivierung der Netzwerkstrukturen erfolgte dann durch Behandlung im Vakuum bei 120 °C für 18 Stunden. Für die ¹H-NMR Studien wurden jeweils 20 mg MOF in DMSO-*d*₆ (0.6 mL) und DCl (3 Tropfen) gelöst.

Tabelle 44: Molare Linkermengen zur *mixed*-Linker-MOF-Synthese von **UHM-36** bis **UHM-39**.

Prozent $H_3RNHbtc$	30%	40%	50%	60%	70%
H_3btc	318 μ mol	273 μ mol	227 μ mol	182 μ mol	137 μ mol
$H_3RNHbtc$	137 μ mol	182 μ mol	227 μ mol	273 μ mol	318 μ mol

Große Synthese Ansätze unter Verwendung von 60 mol-% $H_3RNHbtc$

Für die größeren mixed-Linker MOFs wurden in einer klassischen Synthese jeweils $H_3RNHbtc$ ($R = Me, Et, {}^nPr, {}^iPr$, 686 μ mol) und H_3btc (452 μ mol) in einem 100 mL Schraubdeckelglas in DMA (20.0 mL) gelöst. Für die Linker mit $R = Me, Et$ und nPr wurde außerdem Salpetersäure (1.40 mL, 20 %) hinzugefügt. Eine vollständige Lösung der Edukte erfolgte durch Behandlung im Ultraschallbad. Im Anschluss wurde wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (2.250 mL, 1.860 mmol, 200 mg mL⁻¹) hinzugegeben und die blaugrünen klaren Lösungen wurden für 46 Stunden bei 85 °C in einem Syntheseofen erhitzt. Der pH-Wert der Syntheselösung betrug 4.9 – 5.0. Nach der Synthese hatte sich der pH-Wert der überstehenden Lösungen auf 5.6 – 5.9 erhöht. Es wurde jeweils dekantiert und frisches DMA auf die entstanden MOFs gegeben. Das frische Lösungsmittel nahm dabei blaue Farbe an. Dieser Vorgang wurde nach ca. 12 Stunden wiederholt, wobei das Lösungsmittel nun farblos blieb. Nach weiteren 12 Stunden hatte sich ein pH-Wert der Lösung von 5.9 – 6.2 eingestellt, es wurde filtriert und das kristalline, grüne Pulver an der Luft getrocknet. Es

wurden jeweils zwischen 400 und 500 mg **UHM-36**, **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** erhalten.

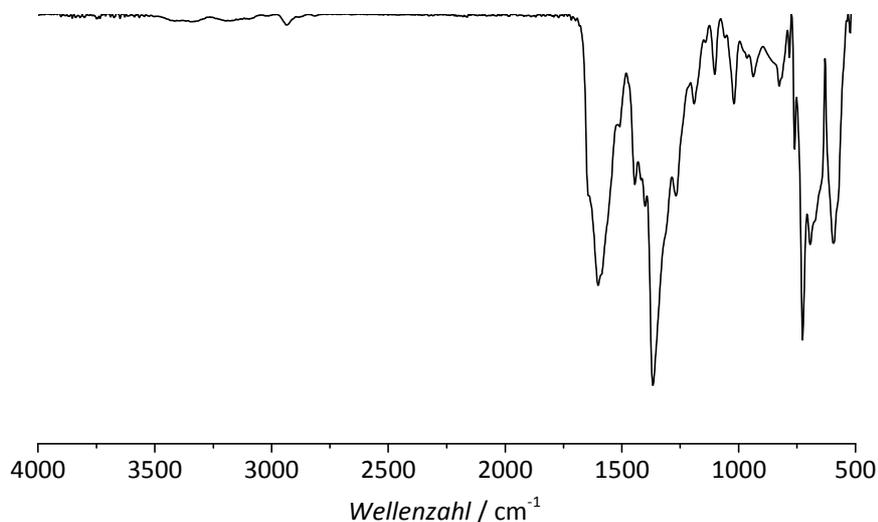


Abbildung 265: FT-IR-Spektrum von **UHM-36**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 2937 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1602 (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1444 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1400 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1367 (s, (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$), 1268 (m, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$), 1190 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1142 (w), 1102 (w), 1020 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 964 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 938 (w), 826 (w), 783 (w), 760 (m), 726 (s, $\delta(\text{N-H})$), 694 (m), 594 (m).

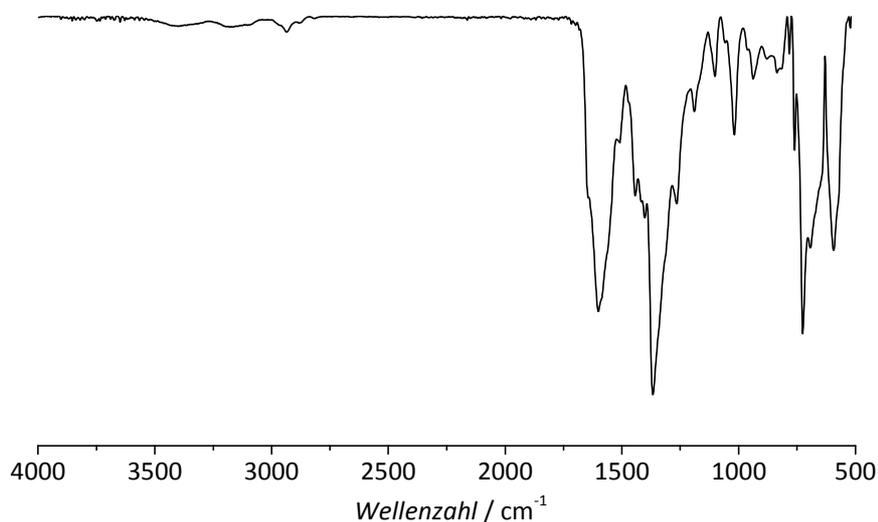


Abbildung 266: FT-IR-Spektrum von **UHM-37**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 2936 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1602 (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1509 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1442 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1401 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1367 (s, (s, $\nu(\text{C=O, -COO}^-)$), 1265 (m, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$), 1189 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1101 (w), 1018 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 963 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 938 (w), 879 (w), 836 (w), 783 (w), 761 (m), 726 (s, $\delta(\text{N-H})$), 693 (m), 593 (m).

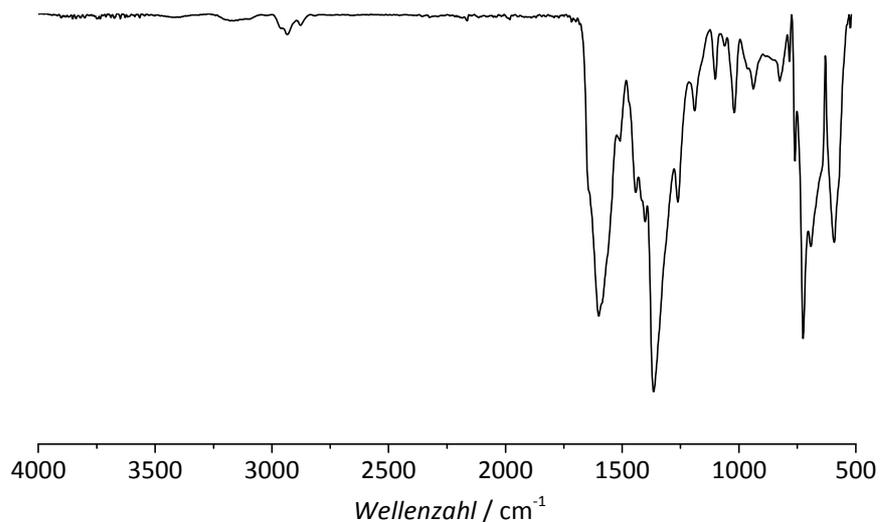


Abbildung 267: FT-IR-Spektrum von **UHM-38**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 2935 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2877 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1601 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$), 1509 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1442 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1401 (m), 1365 (s, (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), 1261 (m, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$), 1189 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1101 (w), 1061 (w), 1020 (w, $\delta(=\text{C-H})$), 963 (w, $\delta(=\text{C-H})$), 939 (w), 825 (w), 784 (w), 760 (m), 725 (s,), 692 (m), 592 (m).

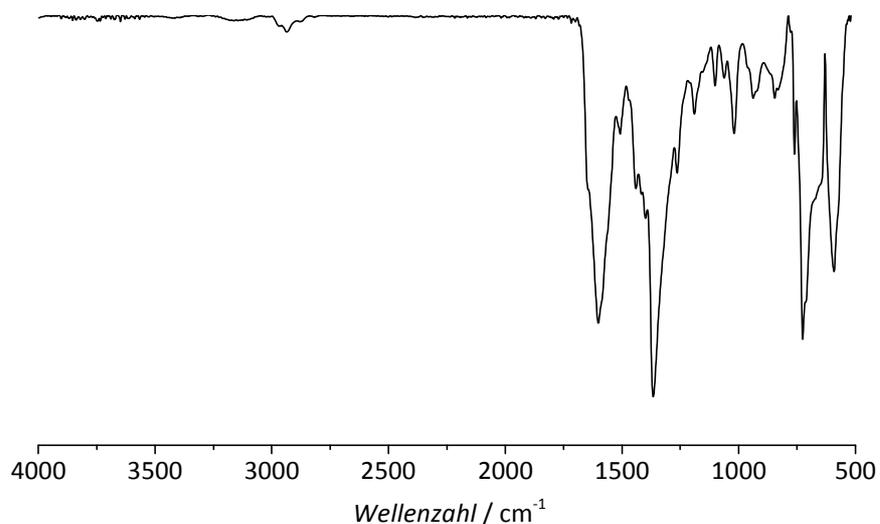


Abbildung 268: FT-IR-Spektrum von **UHM-39**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 2935 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1602 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$), 1508 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1441 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1400 (m), 1367 (s, (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), 1263 (m, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$), 1189 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1101 (w), 1062 (w), 1019 (w, $\delta(=\text{C-H})$), 962 (w, $\delta(=\text{C-H})$), 938 (w), 846 (w), 761 (m), 726 (s, $\delta(\text{N-H})$), 592 (m).

7.4.6.1 Aktivierung von UHM-30 bis UHM-39

Für die weitere Verwendung der MOFs, die auf den modifizierten H₃btc-Linkern basieren, wurde das hochsiedende Syntheselösungsmittel DMA durch niedriger siedendes Ethanol ausgetauscht. Die MOFs wurden dafür jeweils 18 Stunden mit Ethanol in einem Soxhlet extrahiert. Zur Aktivierung der Netzwerkstrukturen wurden die Verbindungen im Anschluss bei 120 °C für 18 Stunden im Vakuum behandelt.

7.4.7 Synthese von UHM-40

Für die Synthese von **UHM-40** wurde Bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan (105.0 mg, 0.292 mmol) in DMF (8.00 mL) und verdünnter Salpetersäure (0.666 mL, 20 %) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für einige Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine vollständige Lösung zu erzielen. Im Anschluss wurde wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (3.00 mL, 1.24 mmol, 100 mg mL⁻¹) hinzugefügt und die blaue Lösung für 72 Stunden bei 50 °C in einem Syntheseofen erhitzt. Die entstandenen türkisfarbenen Kristalle wurden filtriert, mit DMF gewaschen und an der Luft getrocknet. Es konnten 190 mg von **UHM-40** erhalten werden.

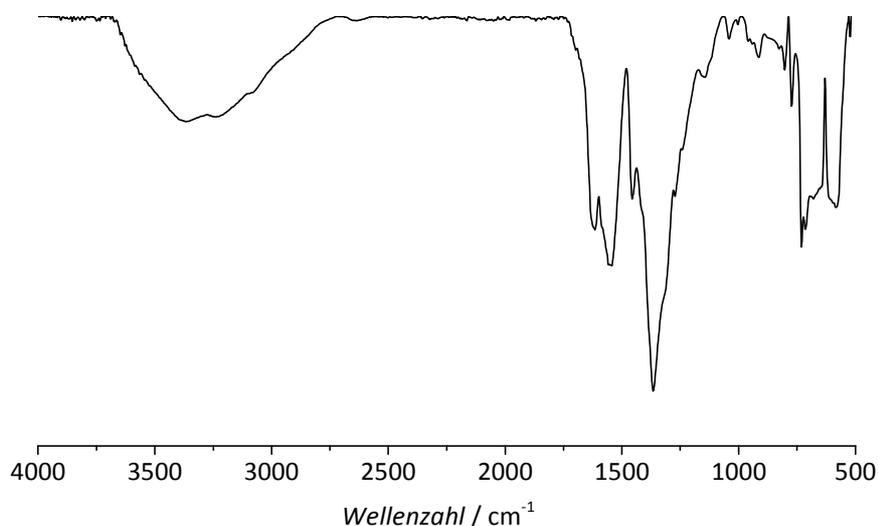


Abbildung 269: FT-IR-Spektrum von **UHM-40**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm⁻¹] = 3367 (m, ν (N-H)), 3239 (m, ν (N-H)), 1616 (m, ν (C=O, -COO-)), ν (C=C, Ringschwingung), δ (N-H)), 1542 (m), 1455 (m, δ (C-H)), 1365 (s, (s, ν (C=O, -COO-)), 1272 (m, ν (C-N)), 1241 (m, ν (C-N)), 1144 (w, ν (C-O-C)), 1041 (w, δ (=C-H)), 959 (w, δ (=C-H)), 941 (w), 914 (w), 827 (w), 803 (w), 731 (m, δ (N-H)), 714 (m, δ (N-H)), 680 (m), 584 (m).

7.4.8 Synthese von UHM-41

In einer typischen Synthese wurde Bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan (208.4 mg, 0.580 mmol) in DMF (16.0 mL) und verdünnter Salpetersäure (1.33 mL, 20 %) gelöst. Die vollständige Lösung des Linkers wurde durch Behandlung im Ultraschallbad gewährleistet. Anschließend wurde wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (6.00 mL, 2.48 mmol, 100 mg mL⁻¹) hinzugefügt und die Reaktionslösung wurde bei 65 °C für 48 Stunden in einem Syntheseofen erhitzt. Nach Reaktionsende wurde die überstehende Lösung dekantiert und zweimal im Zeitraum von 24 Stunden frisches DMF auf den MOF gegeben. Zum Schluss wurde filtriert, und das türkisfarbene kristalline Pulver wurde an der Luft getrocknet. Es wurden 436 mg **UHM-41** erhalten.

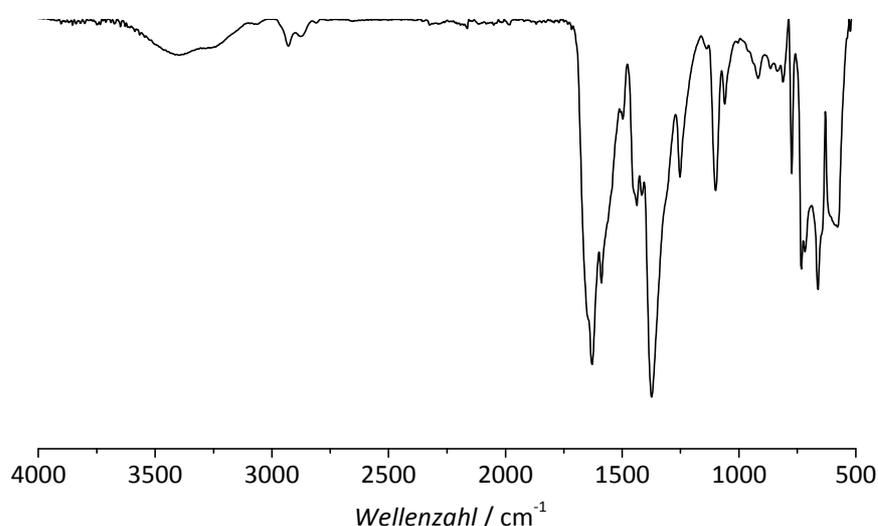


Abbildung 270: FT-IR-Spektrum von **UHM-41**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm⁻¹] = 3392 (w), 3317 (w), 2932 (w, ν (N-H)), 2873 (w, ν (N-H)), 1630 (s, ν (C=O, -COO⁻), ν (C=C, Ringschwingung), δ (N-H)), 1590 (m, ν (C=O, -COO⁻), ν (C=C, Ringschwingung), δ (N-H)), 1497 (w), 1437 (m, δ (C-H)), 1416 (m), 1374 (s, ν (C=O, -COO⁻)), 1252 (m, ν (C-N)), 1138 (w, ν (C-O-C)), 1100 (m), 1061 (w), 1004 (w, δ (=C-H)), 918 (w, δ (=C-H)), 865 (w), 837 (w), 811 (w), 774 (m), 733 (m, δ (N-H)), 717 (m, δ (N-H)), 662 (m), 579 (m).

7.4.9 Synthese von UHM-44, UHM-45, UHM-46, UHM-47 und UHM-49

Für eine klassische Synthese wurde jeweils der Linker **8**, **9**, **10**, **11** oder **12** (0.580 mmol) in DMF (16.0 mL) und verdünnter Salpetersäure (1.33 mL, 20 %) unter Verwendung eines Ultraschallbads gelöst. Im Folgenden wurde wässrige Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat-Lösung (6.00 mL, 2.48 mmol, 100 mg mL⁻¹) hinzugefügt. Der pH-Wert der Reaktionslösungen betrug jeweils 1.6 – 2.0. Die blauen Lösungen wurden in einem Syntheseofen bei 65 °C für

48 Stunden erhitzt. Im Anschluss wurde die überstehende Lösung, die nun einen pH-Wert von 4.4-4.7 besaß, dekantiert, und es wurde frisches DMF auf die MOFs gegeben. Dabei färbte sich das DMF wieder blau. Nach 12 Stunden wurde erneut mit frischem DMF ausgetauscht. In diesem Fall blieb die überstehende Lösung farblos. Nach weiteren 12 Stunden war der pH-Wert der entsprechenden Lösungen 6.5-6.8. Es wurde filtriert und die jeweils türkisfarbenen Kristalle wurden an der Luft getrocknet. Es wurde jeweils zwischen 370 und 400 mg der MOFs **UHM-44**, **UHM-45**, **UHM-46**, **UHM-47** und **UHM-49** erhalten.

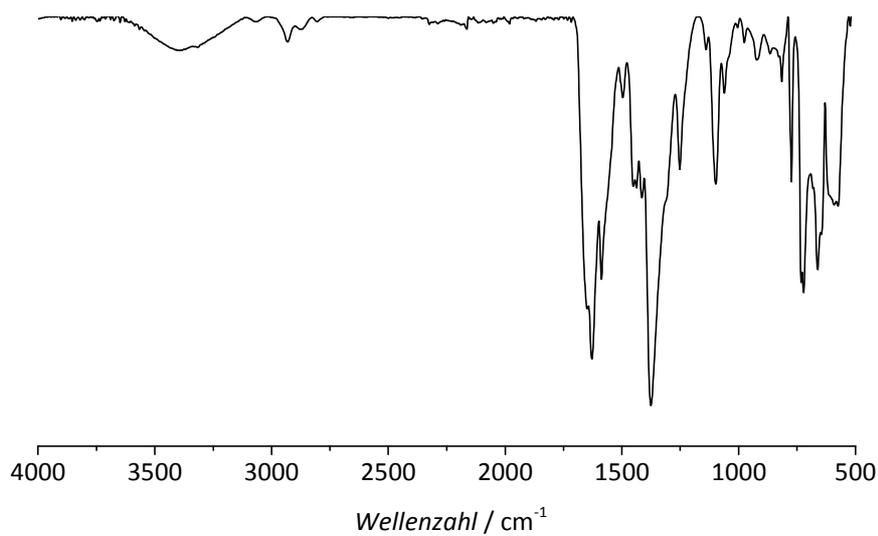


Abbildung 271: FT-IR-Spektrum von **UHM-44**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3393 (w), 3257 (w), 2930 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2877 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1650 (m, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), 1629 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$), 1588 (m, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$, $\delta(\text{N-H})$), 1496 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1450 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1437 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1414 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1375 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), 1252 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1140 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1098 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1061 (w), 1004 (w, $\delta(\text{C-H})$), 976 (w, $\delta(\text{C-H})$), 922 (w), 865 (w), 828 (w), 815 (w), 774 (m), 733 (m, $\delta(\text{N-H})$), 722 (m, $\delta(\text{N-H})$), 682 (w), 662 (m), 646 (m), 592 (m), 575 (m).

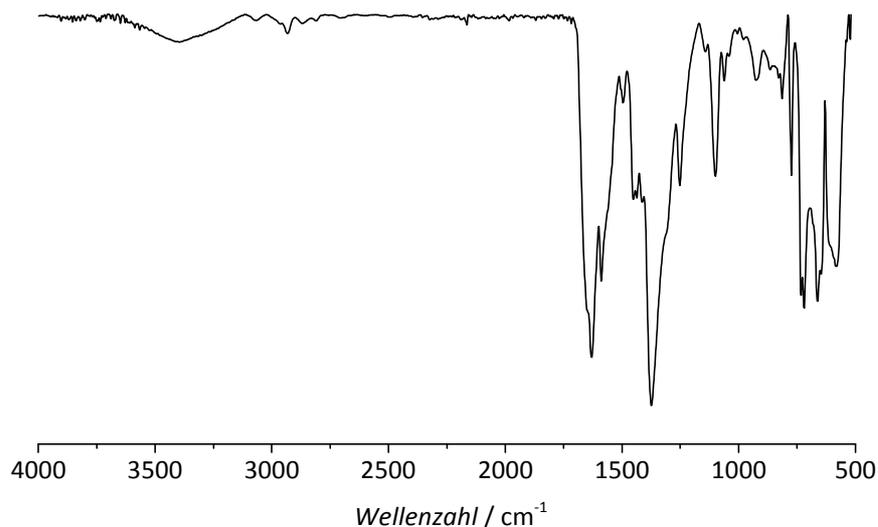


Abbildung 272: FT-IR-Spektrum von **UHM-45**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3398 (w), 2932 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2870 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1630 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), 1589 (m, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$, $\delta(\text{N-H})$), 1496 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1452 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1437 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1414 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1374 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), 1252 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1142 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1099 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1062 (w), 1005 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 980 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 926 (w), 865 (w), 828 (w), 814 (w), 774 (m), 733 (m, $\delta(\text{N-H})$), 720 (m, $\delta(\text{N-H})$), 662 (m), 647 (m), 580 (m).

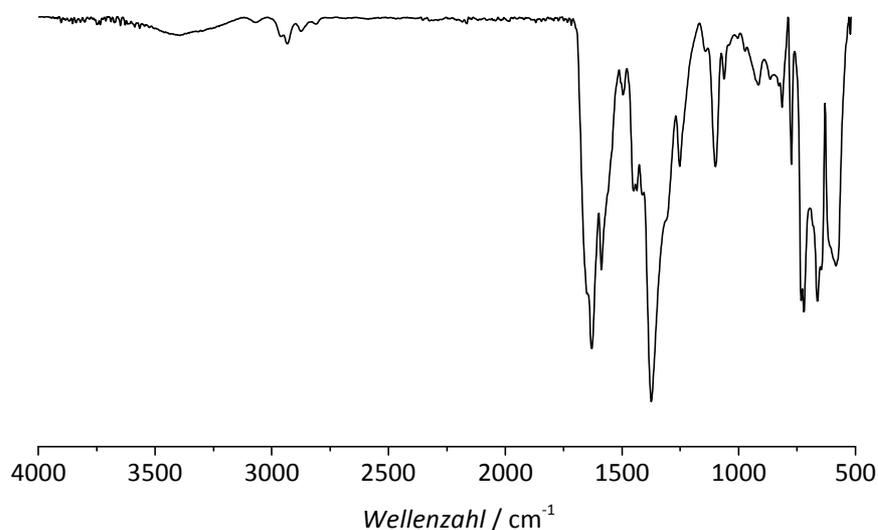


Abbildung 273: FT-IR-Spektrum von **UHM-46**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3393 (w), 2933 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2875 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1630 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), 1588 (m, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=C}, \text{Ringschwingung})$, $\delta(\text{N-H})$), 1496 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1450 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1437 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1412 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1375 (s, $\nu(\text{C=O}, -\text{COO}^-)$), 1252 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1141 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1099 (m, $\nu(\text{C-O-C})$), 1062 (w), 1004 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 972 (w, $\delta(\text{=C-H})$), 915 (w), 865 (w), 828 (w), 814 (w), 774 (m), 733 (m, $\delta(\text{N-H})$), 721 (m, $\delta(\text{N-H})$), 663 (m), 646 (m), 584 (m).

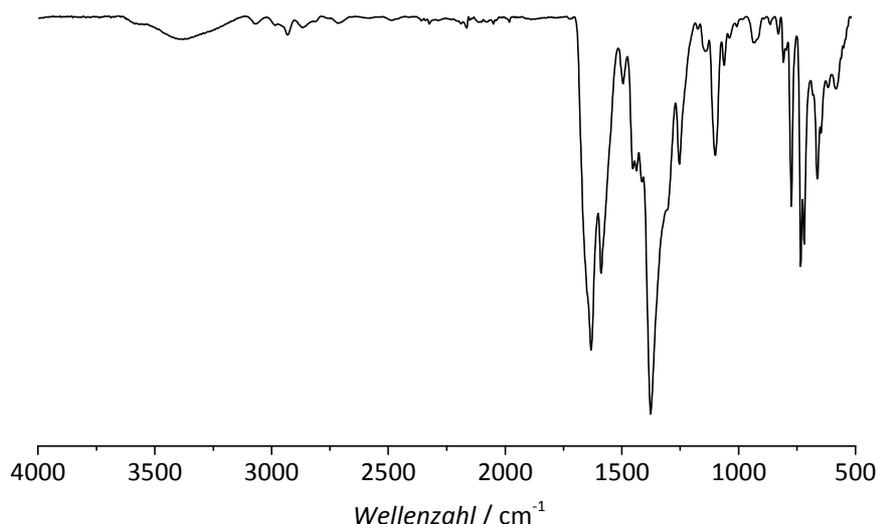


Abbildung 274: FT-IR-Spektrum von **UHM-47**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3379 (w), 2933 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2867 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1633 (s, $\nu(\text{C=O, -COO-})$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1590 (m, $\nu(\text{C=O, -COO-})$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$, $\delta(\text{N-H})$), 1495 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1453 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1437 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1414 (m), 1376 (s, $\nu(\text{C=O, -COO-})$), 1253 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1143 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1100 (m), 1062 (w), 932 (w), 865 (w), 830 (w), 808 (w), 774 (m), 734 (m, $\delta(\text{N-H})$), 720 (m, $\delta(\text{N-H})$), 663 (m), 647 (m), 617 (w), 584 (m).

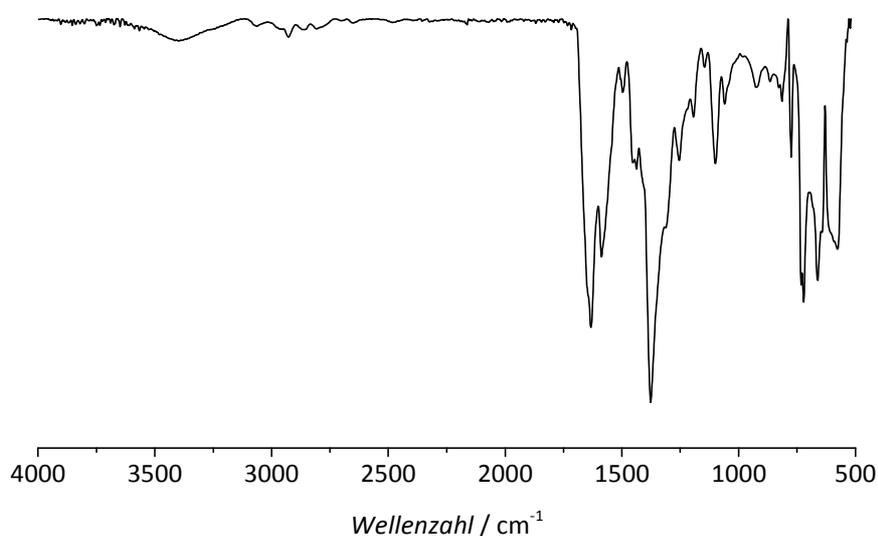


Abbildung 275: FT-IR-Spektrum von **UHM-49**.

IR (FT-IR, ATR): ν [cm^{-1}] = 3399 (w), 2928 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2864 (w, $\nu(\text{N-H})$), 1634 (s, $\nu(\text{C=O, -COO-})$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$), 1588 (m, $\nu(\text{C=O, -COO-})$, $\nu(\text{C=C, Ringschwingung})$, $\delta(\text{N-H})$), 1496 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1452 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1437 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1412 (m), 1376 (s, $\nu(\text{C=O, -COO-})$), 1254 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1146 (w, $\nu(\text{C-O-C})$), 1100 (m), 1060 (w), 925 (w), 865 (w), 828 (w), 815 (w), 775 (m), 733 (m, $\delta(\text{N-H})$), 722 (m, $\delta(\text{N-H})$), 662 (m), 578 (m).

7.4.9.1 Aktivierung von UHM-40 bis UHM-49

Für die weitere Verwendung der MOFs, die auf den modifizierten mdip-Linkern basieren, wurde das hochsiedende Syntheselösungsmittel DMF durch niedriger siedende Lösungsmittel ausgetauscht, welche im Anschluss schonend aus dem Netzwerk entfernt werden sollten. Es wurden unterschiedliche Lösungsmittel sowie unterschiedliche Aktivierungsmethoden ausprobiert.

Ethanol-Austausch

Der Austausch mit Ethanol erfolgte, indem die MOFs für 18 h in einem Soxhlet extrahiert wurden.

Amylacetat-Austausch

Für den Austausch mit Amylacetat wurden die MOFs drei Tage lang jeweils viermal täglich mit frischem Amylacetat versehen.

Thermische Aktivierung

Zur Aktivierung der Netzwerkstrukturen wurden die Lösungsmittel-ausgetauschten MOFs bei 80 °C, 100 °C oder 120 °C für 18 Stunden im Vakuum behandelt.

Überkritische Aktivierung mit CO₂

Die Lösungsmittel-ausgetauschten MOFs wurden im Gerät zur überkritischen Trocknung 10 min bei 10 °C mit flüssigem CO₂ in kontinuierlichem Durchfluss behandelt. Anschließend wurden die Proben für 10 min im flüssigen CO₂ eingeweicht. Dieser Vorgang wurde zwölfmal wiederholt. Nach dem zwölften Zyklus wurde das flüssige CO₂ durch Erhöhen der Temperatur auf 36 °C und des Drucks auf ca. 83 bar in den überkritischen Zustand gebracht und anschließend langsam in einem Zeitraum von ca. 60 min abgelassen. Die Proben wurden dann bis zur weiteren Behandlung unter Argon-Atmosphäre gelagert.

In einem zweiten Trocknungsversuch wurden die Proben in der Probenkammer für 5 Tage mit flüssigem CO₂ behandelt. Während dieser Zeit wurde das flüssige CO₂ insgesamt 21-mal ausgetauscht. Am Ende wurde fortgeföhren wie im ersten Versuch.

7.5 Beladung der MOFs mit Stickstoffmonoxid

Beladung nach thermischer Aktivierung bei einem Druck von 1 bar

Jeweils ca. 25 mg der Ethanol-ausgetauschten MOFs wurden in kleinen Glasampullen, die in einem Schlenckrohr platziert wurden, bei 120 °C im Vakuum (10^{-8} bar) für 18 Stunden aktiviert. Nach Abkühlen auf RT wurde mit NO bei 1 bar stationär für 1 h beladen. Das überschüssige NO wurde durch dreimaliges Evakuieren und Fluten mit Argon entfernt, und die Ampullen wurden mit Hilfe eines Bunsenbrenners geschlossen.

Für die IR-, TG- und XRD-Untersuchungen wurde die Beladung der MOF leicht abgewandelt. Die thermische Aktivierung erfolgte wie bei der Vorbereitung zur Sorption (120 °C, 10^{-5} bar, 18 h), die aktivierten Proben wurden dann in Glasampullen überführt und in einem Autoklaven bei RT und 1 bar (stationär) für 1 h mit NO beladen.

Beladung nach Aktivierung bei Raumtemperatur bei einem Druck von 4 bar

Jeweils ca. 50 mg der Ethanol-ausgetauschten MOFs wurden in kleinen Glasampullen, die in einem Quarz-Schlenckrohr platziert wurden, bei RT im Vakuum ($5 \cdot 10^{-4}$ bar) für 2 Stunden aktiviert. Anschließend wurde das Rohr in flüssigen Stickstoff getaucht und so auf eine Temperatur von -196 °C gebracht, es wurde kurz bei 1 bar mit NO befüllt und dann verschlossen. Durch Erwärmen auf RT stieg der Druck, und es konnte ein Druck von 4 bar eingestellt werden. Dieser Zustand wurde für 2 h gehalten. Das überschüssige NO wurde durch dreimaliges Evakuieren und Fluten mit Argon entfernt, und die Ampullen wurden mit Hilfe eines Bunsenbrenners geschlossen.

Für die IR-, TG- und XRD-Untersuchungen wurde die Beladung der MOFs leicht abgewandelt. Die Aktivierung erfolgte ebenfalls bei RT im Vakuum ($2 \cdot 10^{-3}$ bar, 3 h), die aktivierten Proben wurden dann in einem Autoklaven bei RT und 4 bar (stationär) für 2 h mit NO beladen.

Beladung in Chloroform bei einem Druck von 10 bar

Jeweils ca. 25 mg der MOFs *a.s.* wurden in Glasampullen mit ca. 1.5 mL CHCl_3 versehen und in einem Autoklaven bei RT und 8 - 10 bar (stationär) für 24 h mit NO beladen. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel mit einer Pipette vorsichtig entfernt und das Material bei 10^{-3} bar (Ölpumpenvakuum) für ca. 10 min getrocknet und unter Argon-Atmosphäre versetzt. Die Ampullen wurden mit Hilfe eines Bunsenbrenners geschlossen.

8 ANHANG

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

<i>a.s.</i>	<i>as synthesised</i> (wie synthetisiert)
ads.	adsorbiert
AmyAc	Amylacetat
AT	Austausch
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
bdc	Benzol-1,4-dicarboxylat
BET	Brunauer-Emmett-Teller (Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen anhand von Physisorptionsdaten)
btc	1,3,5- Benzoltricarboxylat
CPO	<i>coordination polymer of Oslo</i>
<i>d</i>	Dublett (NMR)
d	Durchmesser
DFT	<i>density functional theory</i> (Dichtefunktionaltheorie)
dipam	Bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminomethan
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOE	<i>U.S. Department of Energy</i>
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (dynamische Differenzkalorimetrie)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
edipam	<i>N</i> -Ethyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminometan
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl-
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot
Gew.-%	Gewichtsprozent
<i>hept</i>	Heptett (NMR)
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
IBU	<i>inorganic building units</i> (anorganische Baueinheit)
ipdipam	<i>N</i> -Isopropyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminometan
ⁱ Pr	Isopropyl- / <i>i</i> -Propyl
IRMOF	<i>isoreticular metal-organic framework</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Internationalen

	Vereinigung für reine und angewandte Chemie)
<i>k</i>	Geschwindigkeitskoeffizient
<i>m</i>	Multiplett (NMR)
<i>m</i>	<i>medium</i> (mittelstarke Bande, IR)
<i>M</i>	Menge
mdip	5,5'-Methyl-diisophthalat
mdipam	<i>N</i> -Methyl-bis(3,5-dicarboxyphenyl)aminometan
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
MIL	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i>
MO	Molekülorbital
MOF	<i>metal-organic framework</i> (metall-organische Gerüstverbindung)
MP	Mikropore
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanz)
NONOat	<i>N</i> -Diazeniumdiolat
NOS	NO-Synthase
NOTT	<i>University of Nottingham</i>
npdipam	<i>N</i> -Propyl-bis(3,5-dicarboxy-phenyl)aminometan
ⁿ Pr	Propyl-
OMS	<i>open metal sites</i> (offene Metallzentren)
PCN	<i>porous coordination network</i>
PIZOF	<i>porous interpenetrated zirconium-organic frameworks</i>
ppb	<i>parts per billion</i> (Teile von einer Milliarde)
ppm	<i>parts per million</i> (Teile von einer Million)
prim.	primär
<i>q</i>	Quartett (NMR)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RH	<i>relative humidity</i> (relativen Luftfeuchte)
<i>s</i>	Singulett (NMR)
<i>s</i>	<i>strong</i> (starke Bande, IR)
<i>S</i>	Oberfläche
s.o.f.	<i>site occupancy factor</i> (Besetzungsfaktor)
s.o.f.	<i>side occupation factor</i> (Bestzungsfaktor)
SBU	<i>secondary building unit</i> (sekundäre Baueinheit)
sek.	sekundär
STP	<i>standard temperature and pressure</i> , (Standardtemperatur und - Druck)
<i>t</i>	Triplett

<i>T, t</i>	Temperatur
tb dipam	<i>N-tert</i> -Butyl-bis(3,5-dicarb-oxyphenyl)aminometan
<i>tert</i>	tertiär
TG	Thermogravimetrie
therm.	thermisch
THF	Tetrahydrofuran
UHM	<i>University of Hamburg Material</i>
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i>
UMCM	<i>University of Michigan Crystalline Material</i>
<i>V</i>	Volumen
<i>w</i>	<i>weak</i> (schwache Bande, IR)
β	Formfaktor

RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME

Mixed-Linker-MOF-Ansätze mit unterschiedlichen Konzentrationen

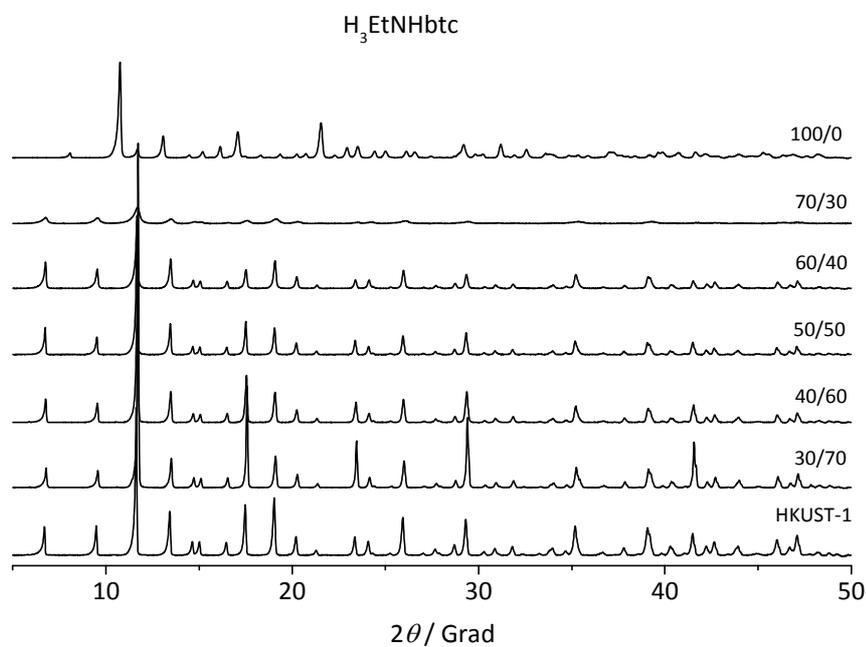


Abbildung 276: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-37** unter Verwendung unterschiedlicher molarer Mengen an $H_3MeNHbtc$ im Vergleich zu **HKUST-1**. Der Einsatz von 70 mol% $H_3EtNHbtc$ führt zu einer Mischphase. Das Diffraktogramm, welches mit 100/0 betitelt ist, gehört zu der Synthese, bei der 100 mol% $H_3EtNHbtc$ verwendet wurden.

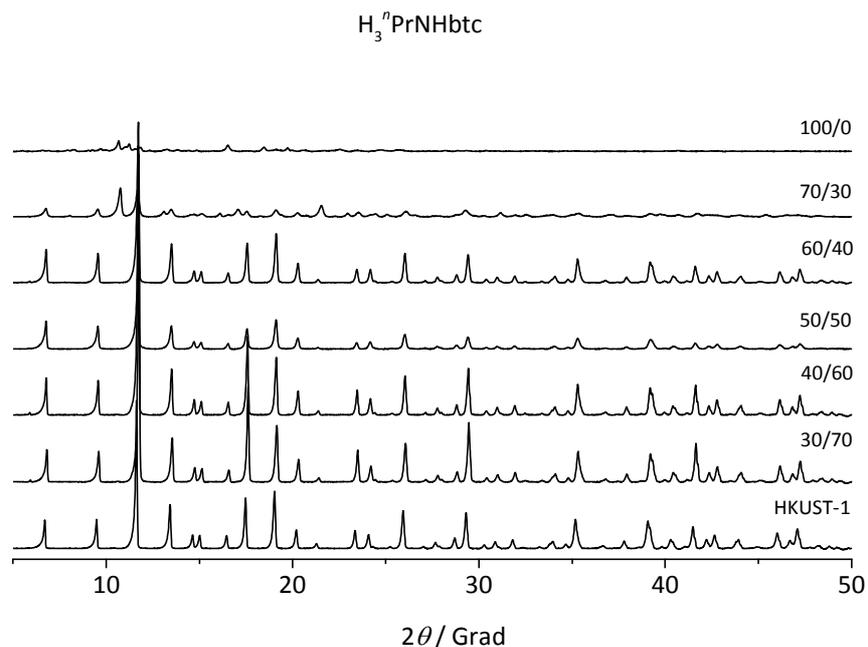


Abbildung 277: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-38** unter Verwendung unterschiedlicher molarer Mengen an $H_3^nPrNHbtc$ im Vergleich zu **HKUST-1**. Der Einsatz von 70 mol% $H_3^nPrNHbtc$ führt zu einer Mischphase. Das Diffraktogramm, welches mit 100/0 betitelt ist, gehört zu der Synthese, bei der 100 mol% $H_3^nPrNHbtc$ verwendet wurden.

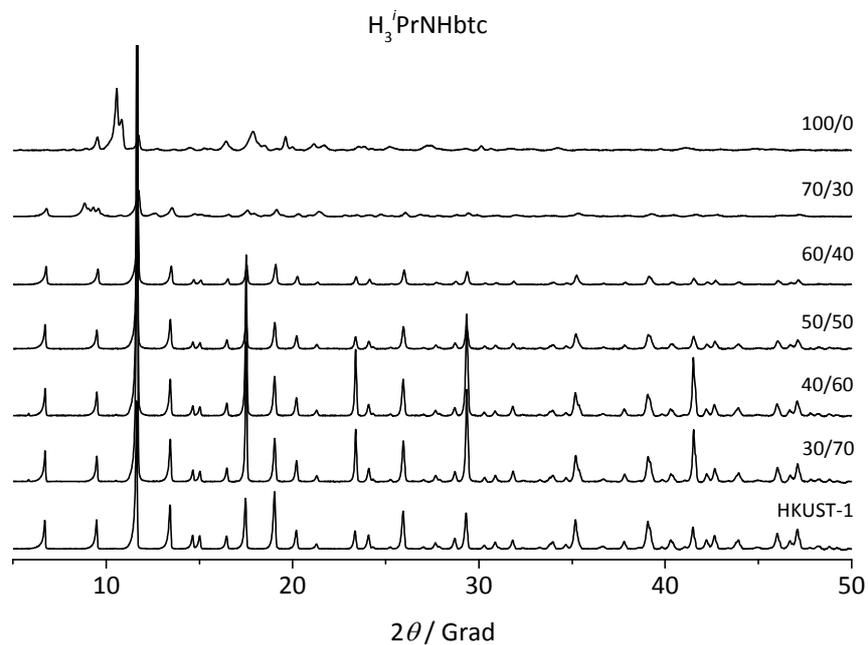


Abbildung 278: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-39** unter Verwendung unterschiedlicher molarer Mengen an $H_3^iPrNHbtc$ im Vergleich zu **HKUST-1**. Der Einsatz von 70 mol% $H_3^iPrNHbtc$ führt zu einer Mischphase. Das Diffraktogramm, welches mit 100/0 betitelt ist, gehört zu der Synthese, bei der 100 mol% $H_3^iPrNHbtc$ verwendet wurden.

Tetracarbonsäure-MOFs, die sekundäre Aminfunktion tragen

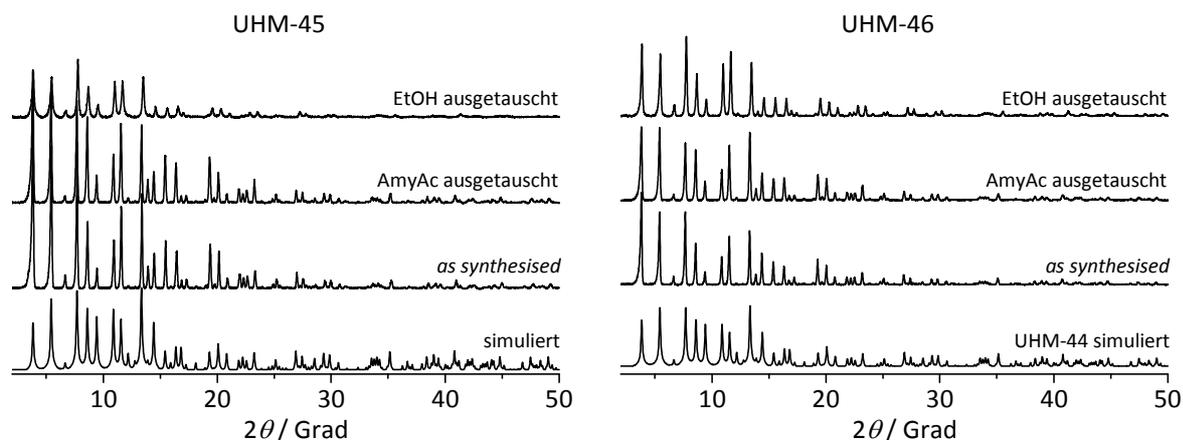


Abbildung 279: Vergleich des aus der Einkristallstruktur simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von **UHM-45** (links) und von **UHM-46** (rechts) mit den experimentellen Diffraktogrammen der MOFs *a.s.* sowie nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und Amylacetat.

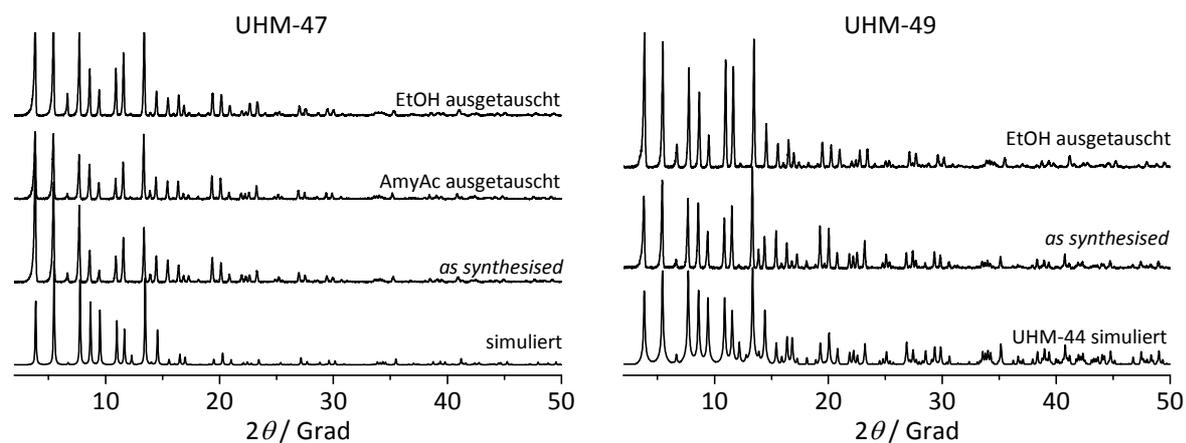


Abbildung 280: Vergleich des aus der Einkristallstruktur simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms von **UHM-47** (links) und von **UHM-49** (rechts) mit den experimentellen Diffraktogrammen der MOFs *a.s.* sowie nach Lösungsmittelaustausch mit Ethanol und Amylacetat.

Mixed-Linker-MOFs nach NO-Beladung

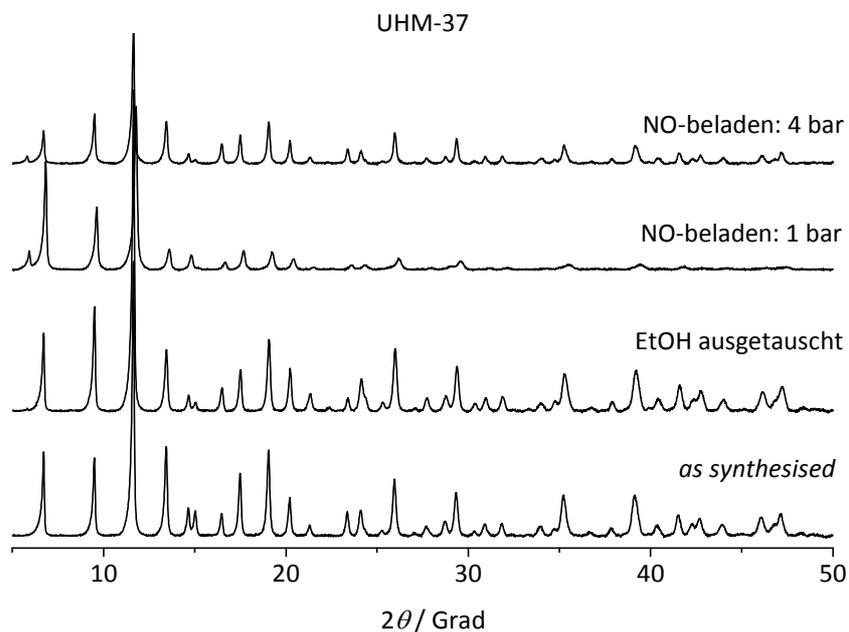


Abbildung 281: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-37** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanolaustausch.

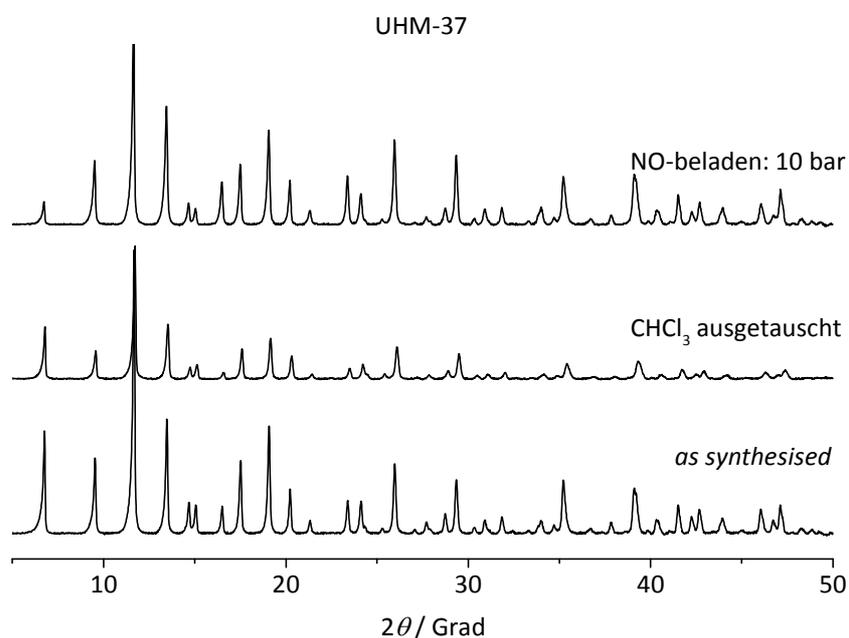


Abbildung 282: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-37** nach der Beladung mit 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogrammen von **UHM-37** *a.s.* und nach CHCl₃-Austausch.

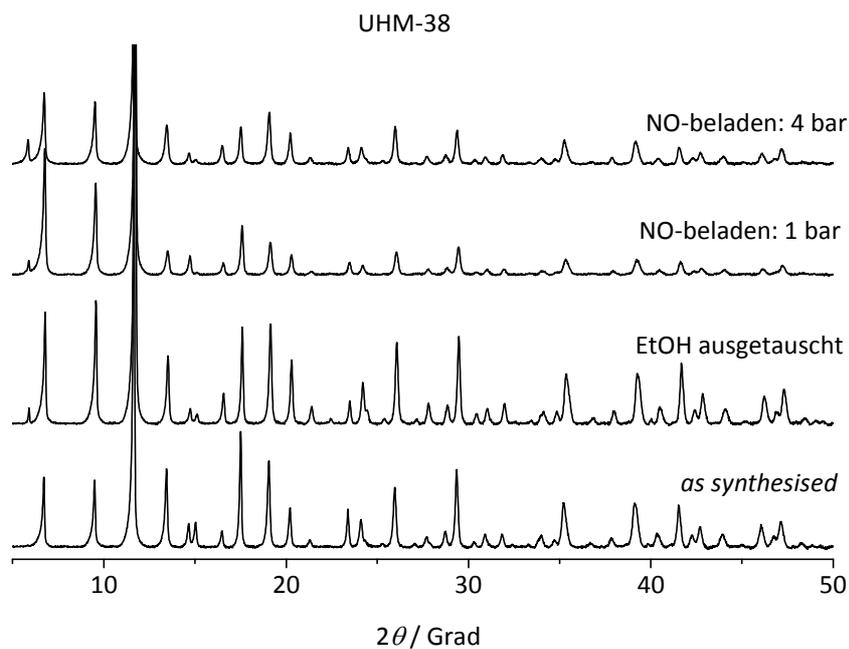


Abbildung 283: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-38** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanolaustausch.

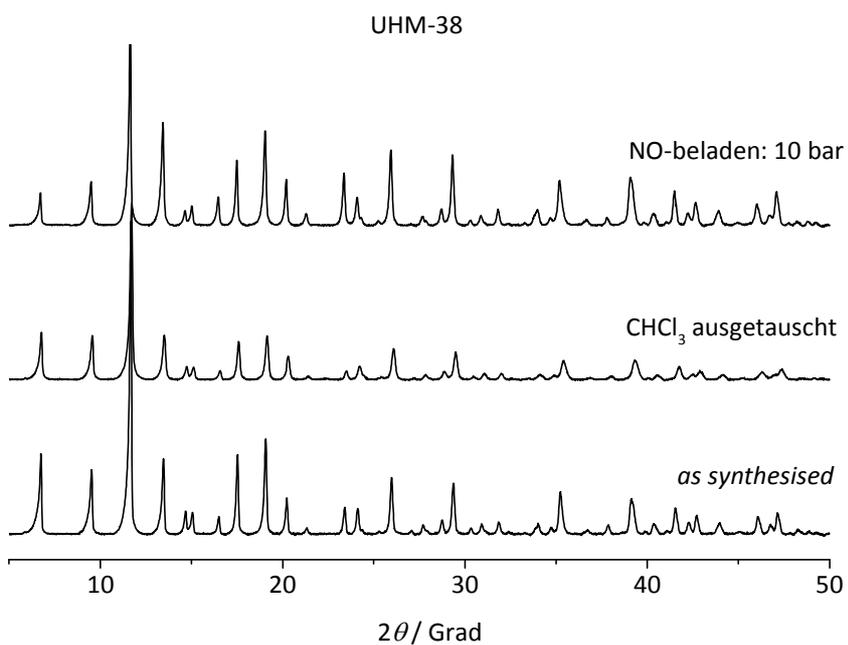


Abbildung 284: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-38** nach der Beladung mit 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogrammen von **UHM-38** *a.s.* und nach CHCl₃-Austausch.

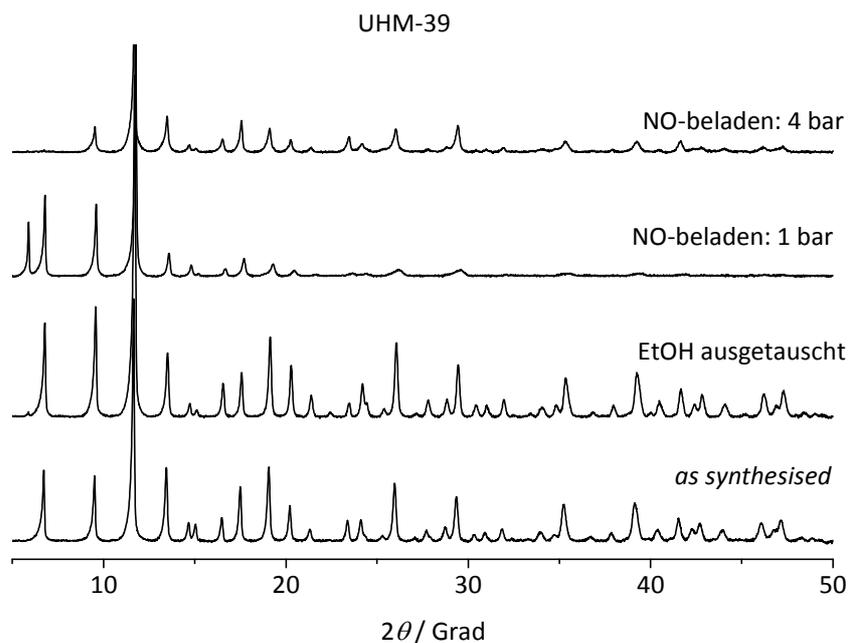


Abbildung 285: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-39** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanolaustausch.

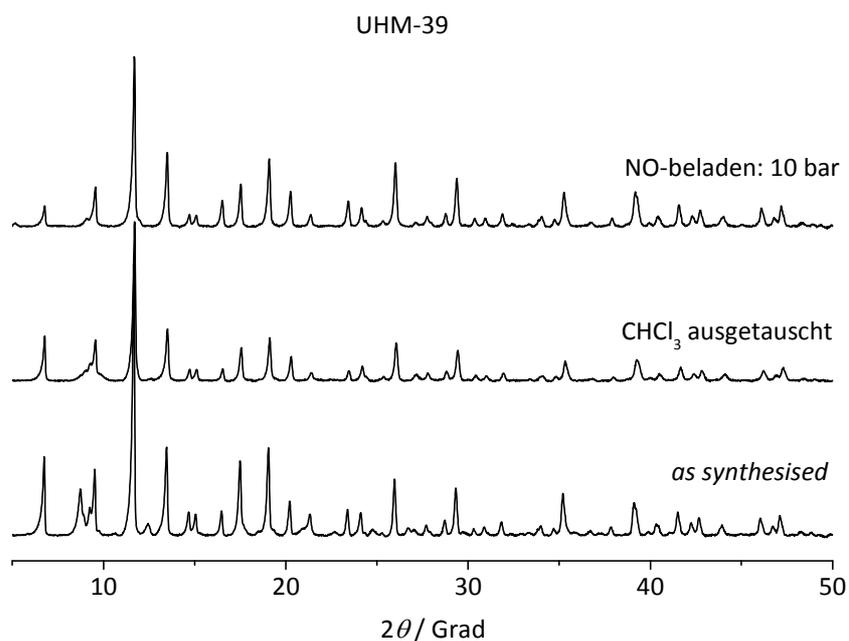


Abbildung 286: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-39** und nach der Beladung mit 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogrammen von **UHM-39** *a.s.* und nach CHCl₃-Austausch.

Tetracarbonsäure-MOFs nach NO-Beladung

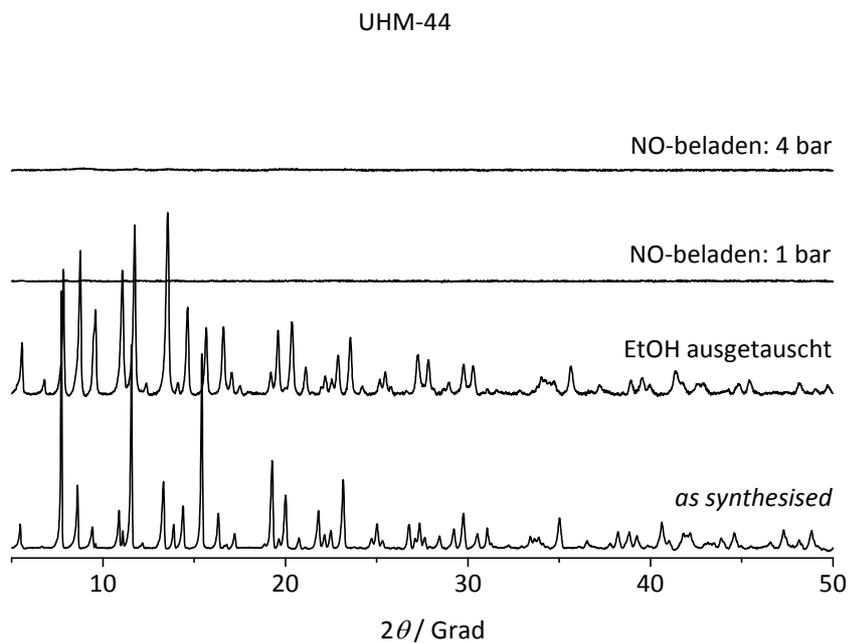


Abbildung 287: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-44** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanolaustausch.

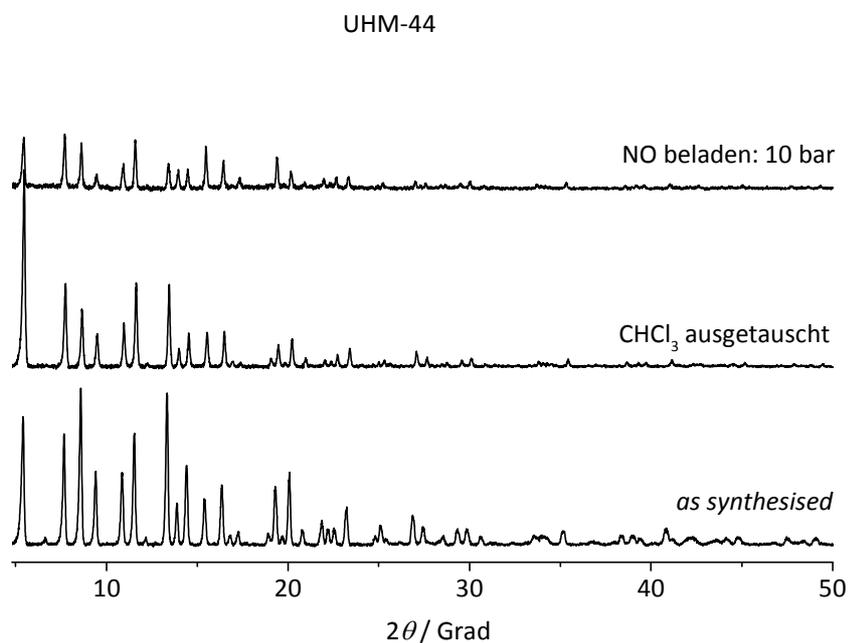


Abbildung 288: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-44** und nach der Beladung mit 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogramm von **UHM-44** *a.s.* und nach CHCl₃-Austausch.

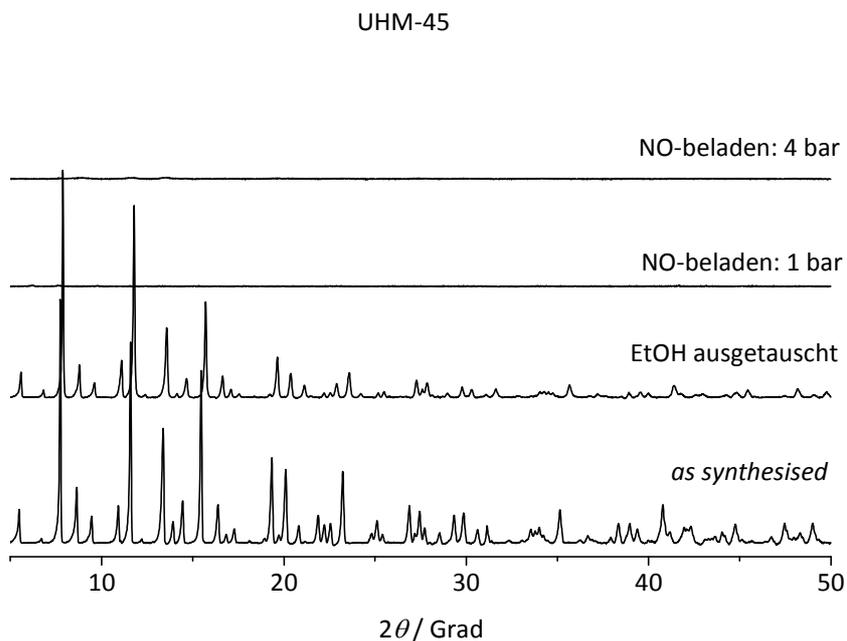


Abbildung 289: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-45** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanolaustausch.

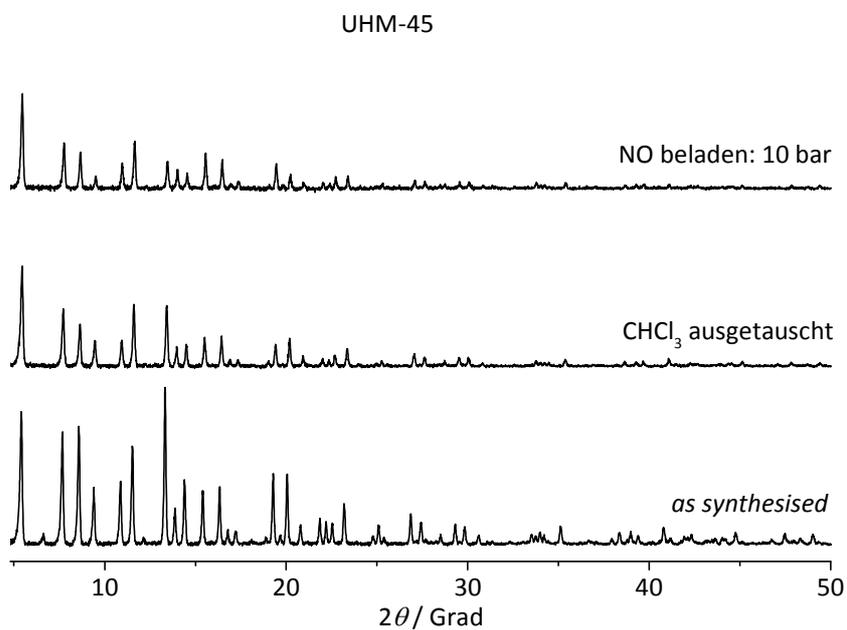


Abbildung 290: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-45** nach der Beladung mit 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogrammen von **UHM-45** *a.s.* und nach CHCl_3 -Austausch.

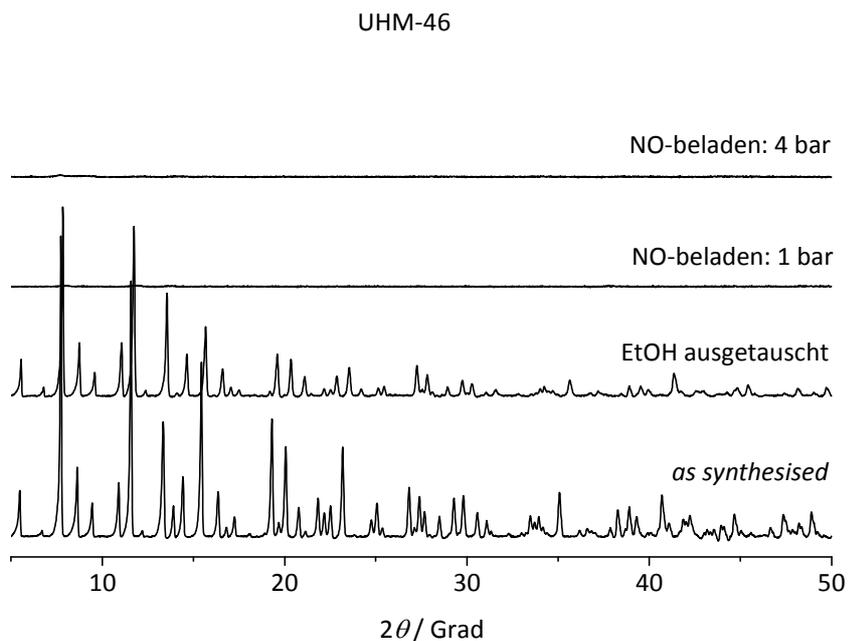


Abbildung 291: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-46** nach der Beladung mit NO bei 1 bar und 4 bar im Vergleich zu den Diffraktogrammen des MOFs *a.s.* und nach Ethanolaustausch.

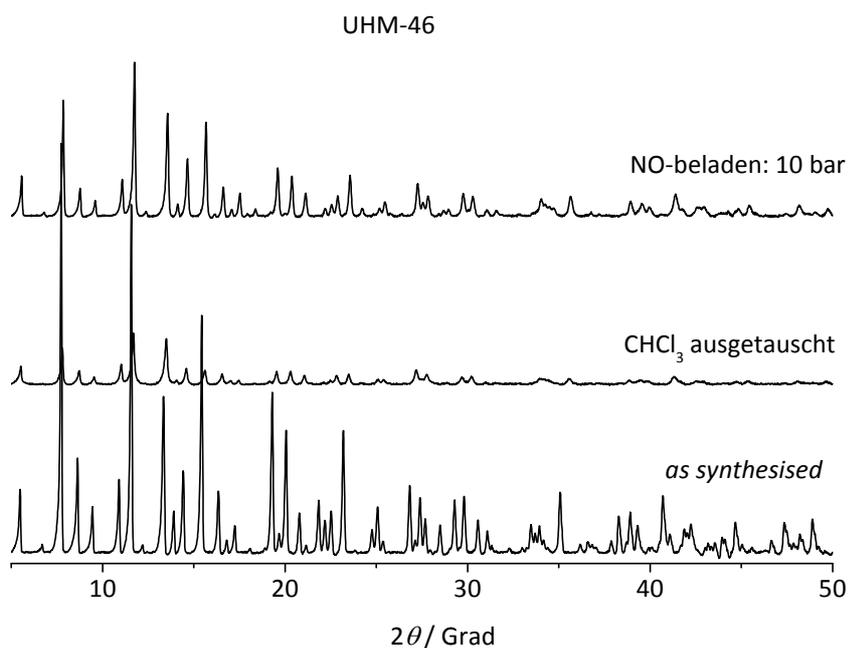


Abbildung 292: Röntgenpulverdiffraktogramme von **UHM-46** nach der Beladung mit 10 bar in Chloroform im Vergleich zu den Diffraktogrammen von **UHM-46** *a.s.* und nach CHCl₃-Austausch.

IR-SPEKTREN

IRs der mixed-Linker-MOFs nach NO-Beladung

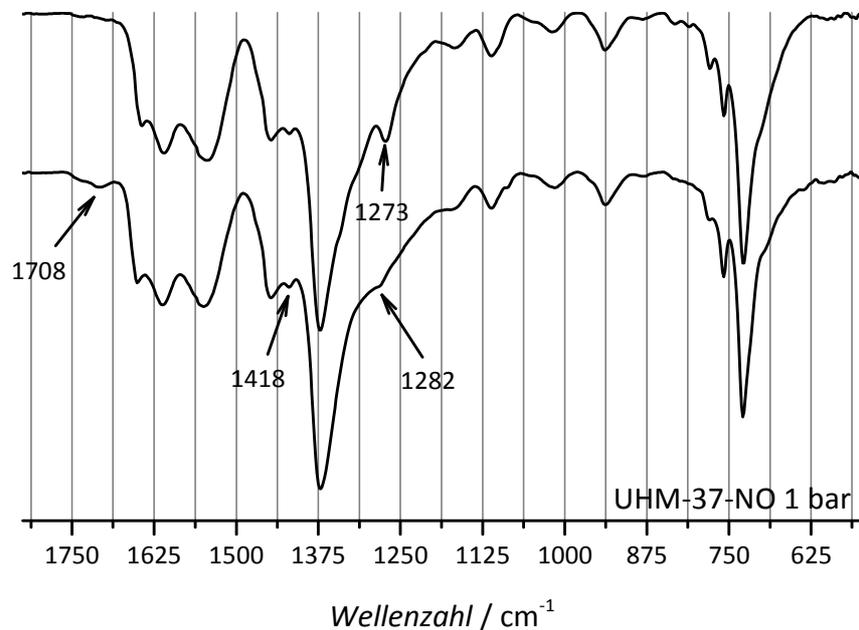


Abbildung 293: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-37** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

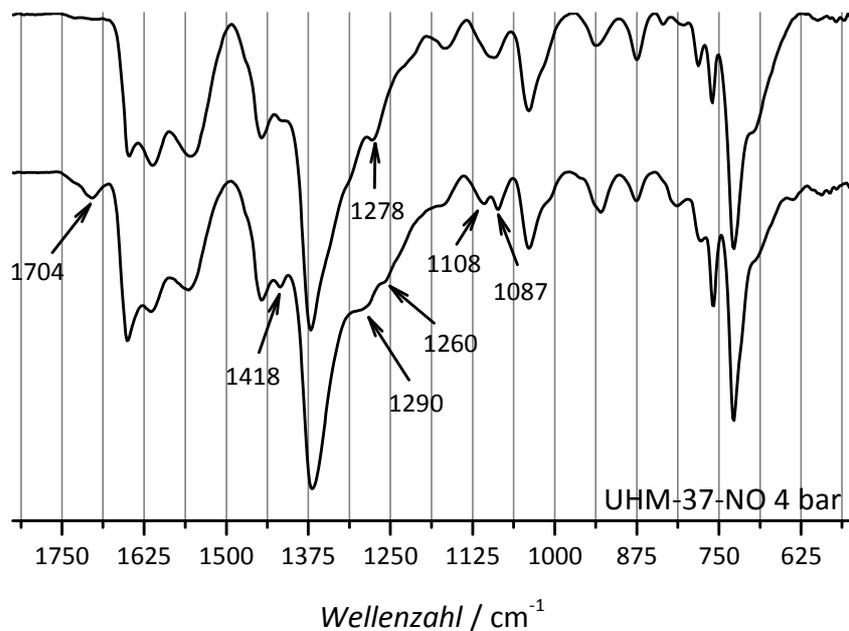


Abbildung 294: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-37** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

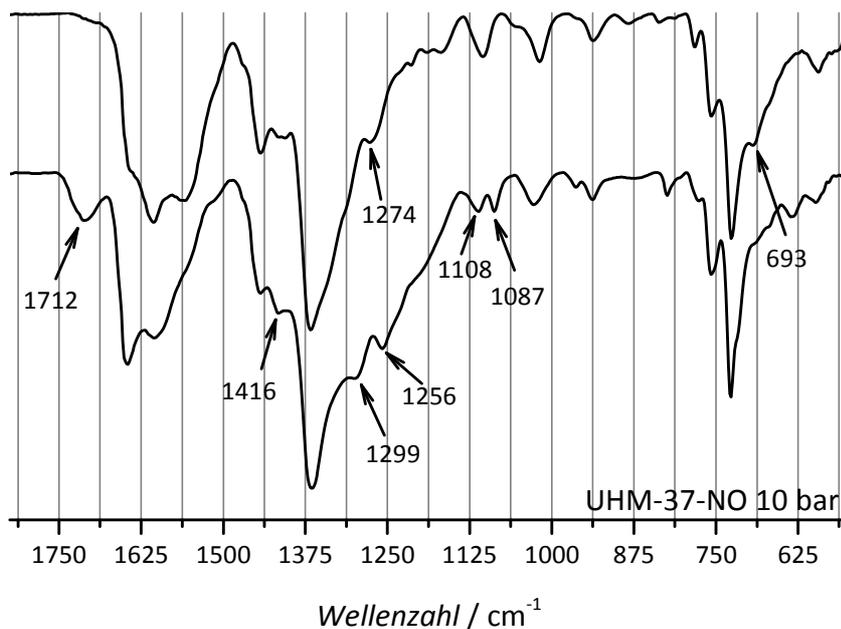


Abbildung 295: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-37** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

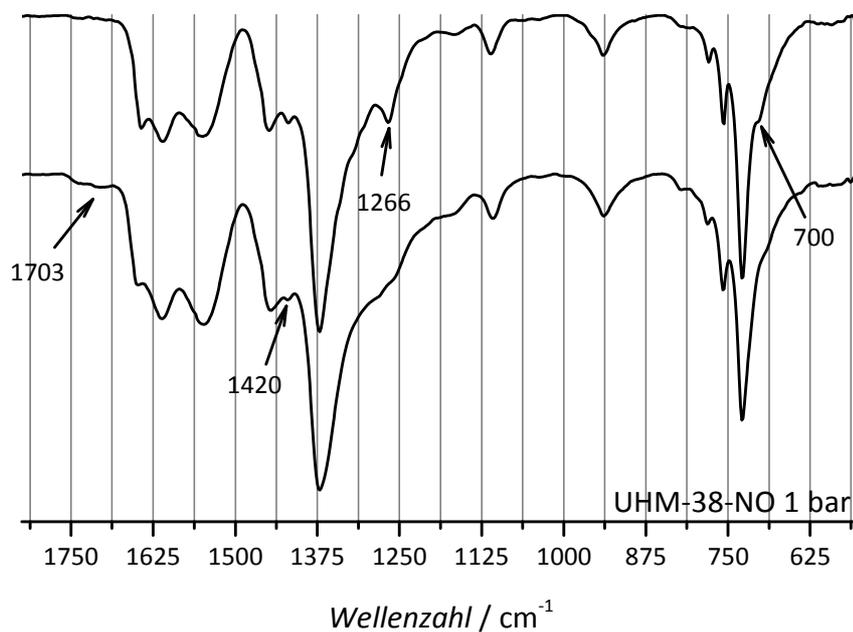


Abbildung 296: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-38** nach thermischer Aktivierung bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

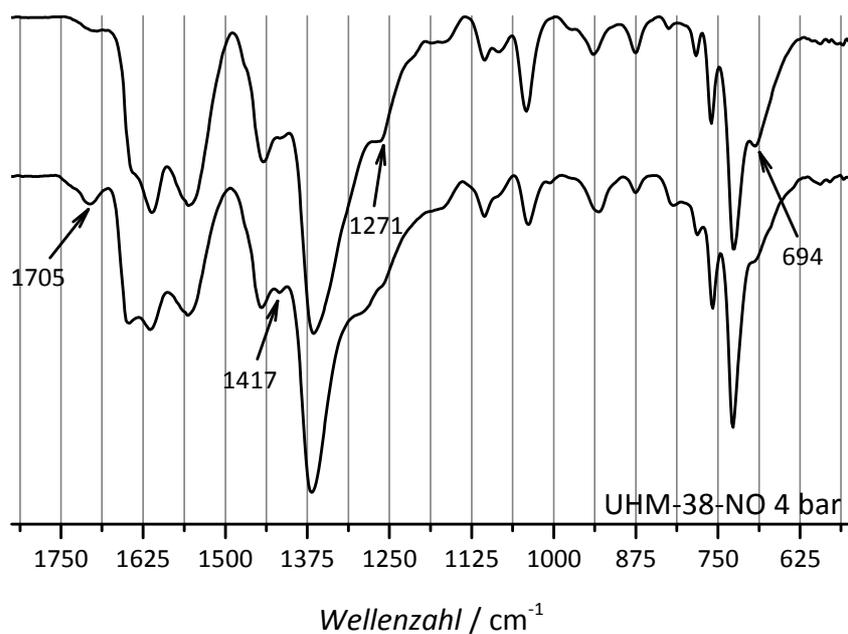


Abbildung 297: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-38** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

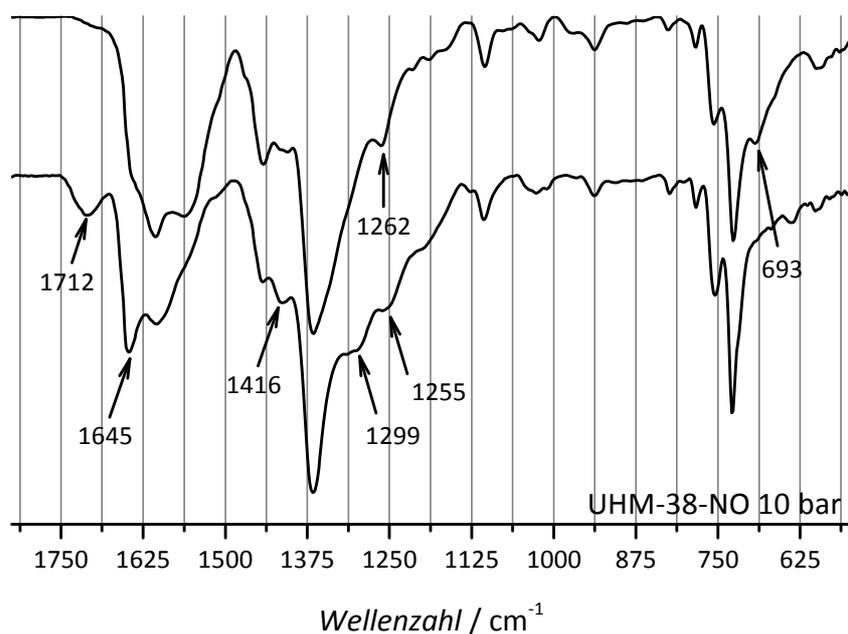


Abbildung 298: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-38** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

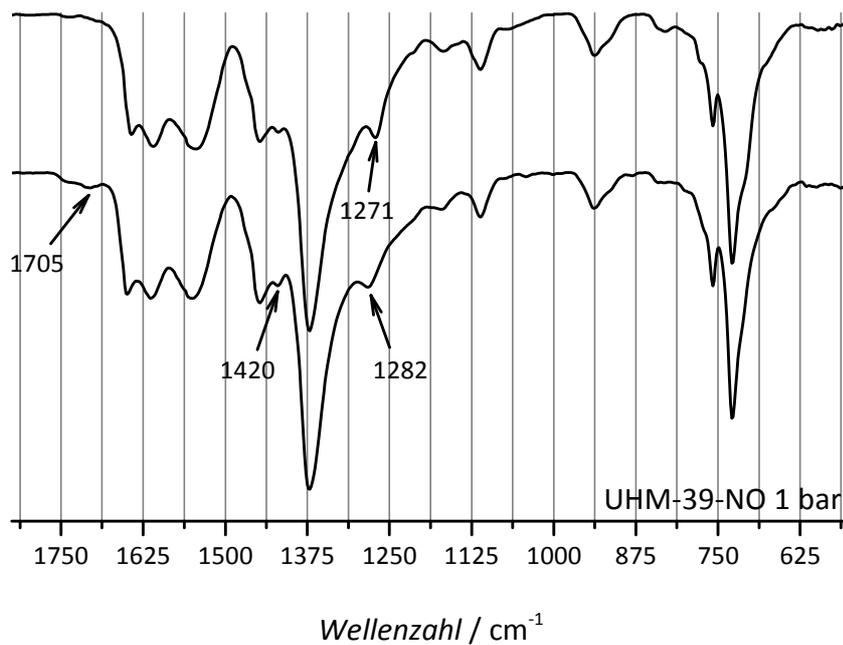


Abbildung 299: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-39** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm⁻¹) normiert.

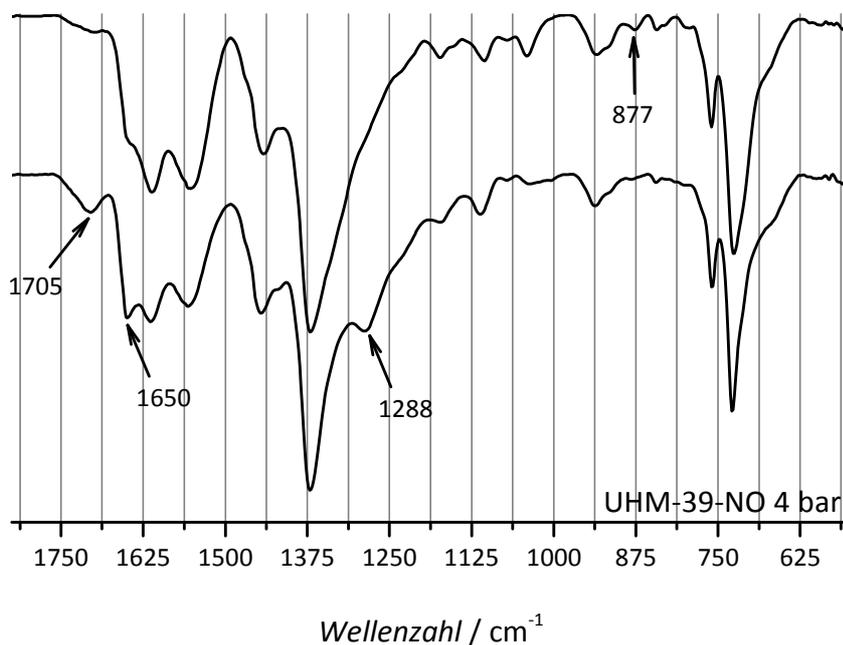


Abbildung 300: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-39** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm⁻¹) normiert.

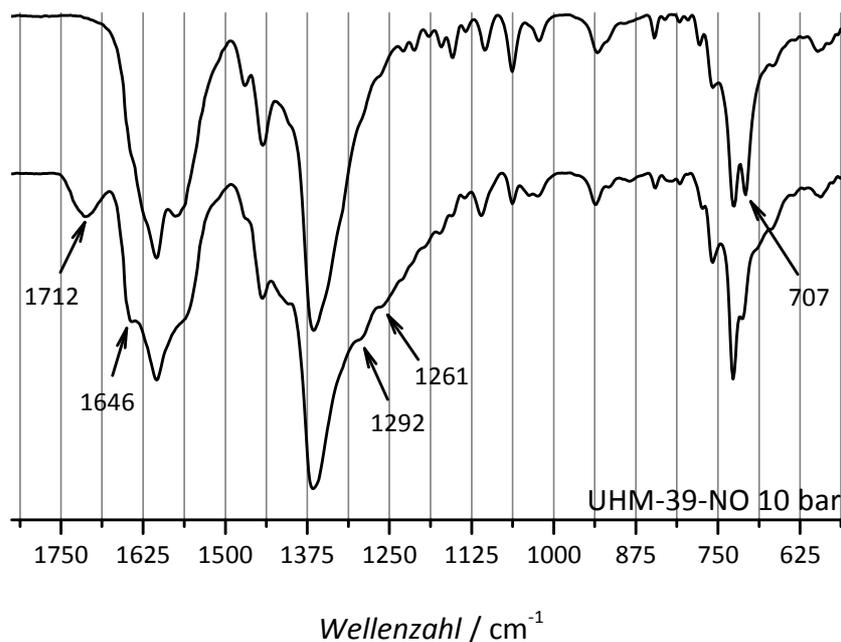


Abbildung 301: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-39** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

Tabelle 45: Zusammenfassung der Änderungen, die sich im IR-Spektrum von **UHM-37**, **UHM-38** und **UHM-39** nach der Beladung mit NO bei einem Druck von 1 bar, 4 bar bzw. 10 bar ergeben. Es ist jeweils die Änderung in Bezug auf das IR-Spektrum des unbeladenen MOFs dargestellt. Falls möglich, wurde eine Zuordnung der Schwingungsart, die in diesem Wellenzahlbereich vorliegt, gemacht, wobei sich hier jeweils auf die entsprechenden Banden im beladenen Zustand bezogen wird.

Schwingungsart	UHM-37 1 bar	UHM-37 4bar	UHM-37 10 bar
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1708 neu	1704 stärker	1712 neu
$\nu(\text{N}=\text{O})$	1642 -> 1649 + stärker	1647 -> 1649 + stärker	1647 neu
	1609 -> 1612	1612 -> 1615	1607 schwächer
	1543 -> 1549	1554 -> 1558	1559 weg
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1418	1418	1408 -> 1416
	1273 -> 1282	1278 weg	1274 weg
$\nu(\text{N}-\text{O})$		1290, 1260 neu	1299, 1265 neu
$\nu(\text{N}-\text{N})$		1108 neu	1107 -> 1113
$\nu(\text{N}-\text{N})$		1092 -> 1087 + stärker	1087 neu
$\delta(\text{N}-\text{H})$	700 weg		693 weg
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$		638	633

Schwingungsart	UHM-38 1 bar	UHM-38 4bar	UHM-38 10 bar
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1703 neu	1705 stärker	1712 neu
$\nu(\text{N}=\text{O})$	1642 -> 1649 + stärker	1646 stärker	1645 stärker
	1610 -> 1611	1612 schwächer	1607 schwächer
		1555 schwächer	1561 schwächer
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1420	1417	1405 -> 1416 stär- ker
	1266 -> 1282	1271 -> 1293	1262 weg
$\nu(\text{N}-\text{O})$			1299, 1255 neu
$\nu(\text{N}-\text{N})$			1104 -> 1106
$\delta(\text{N}-\text{H})$	700 weg	694 weg	693 weg
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$			638
Schwingungsart	UHM-39 1 bar	UHM-39 4bar	UHM-39 10 bar
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1705 neu	1705 stärker	1712 neu
$\nu(\text{N}=\text{O})$	1642 -> 1650 + stärker	1650 + stärker	1646 stärker
	1609 -> 1613	1612 -> 1614	1607 schwächer
	1543 -> 1550		1575 schwächer
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1420	1417 neu	1411 stärker
	1271 -> 1282		
$\nu(\text{N}-\text{O})$		1288 neu	1292, 1261 neu
$\nu(\text{N}-\text{N})$			1103 -> 1110
$\nu(\text{N}-\text{N})$			1036 neu
$\delta(\text{N}-\text{H})$	700 weg	877 weg	707 weg
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$			633

IRs der Tetracarbonsäure-MOF nach NO-Beladung

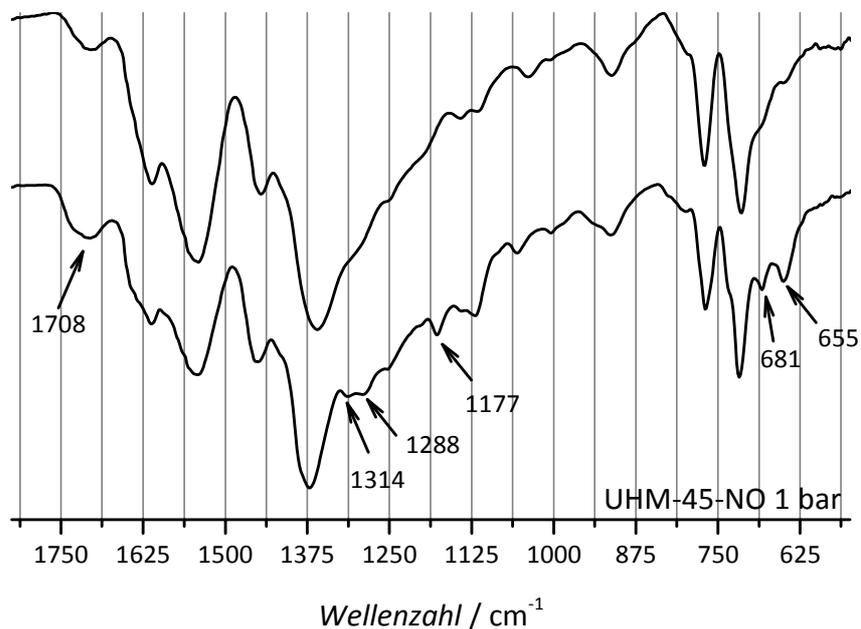


Abbildung 302: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-45** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

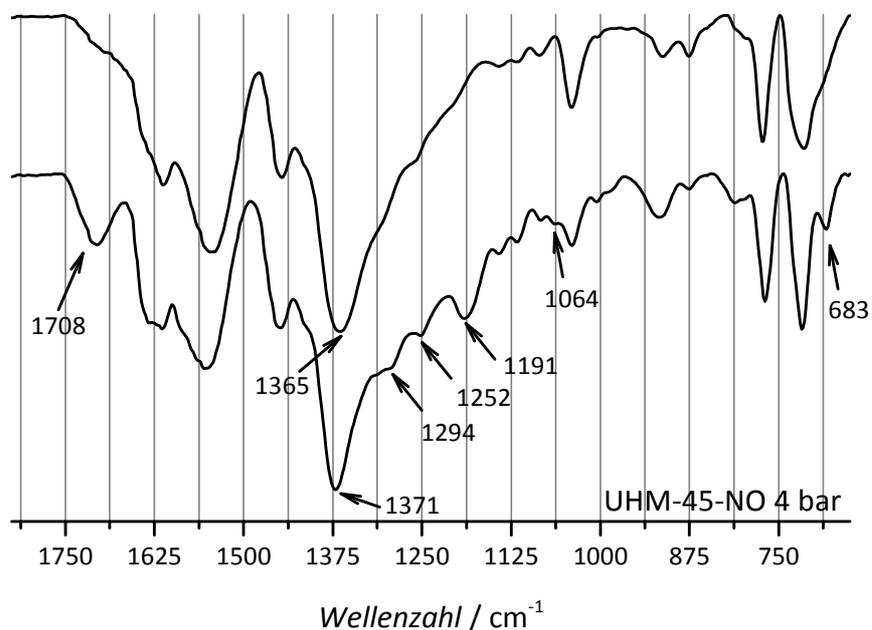


Abbildung 303: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-45** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

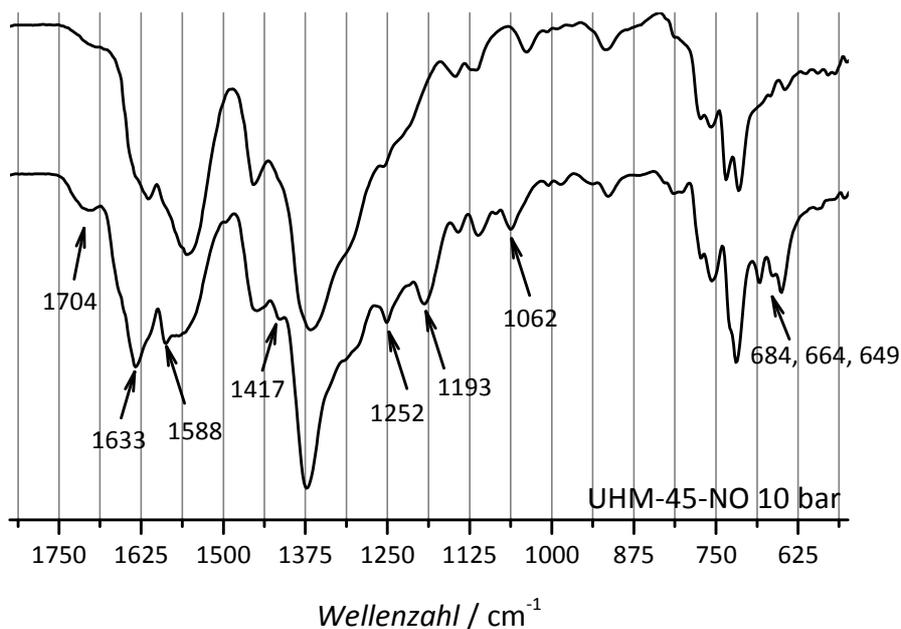


Abbildung 304: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-45** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

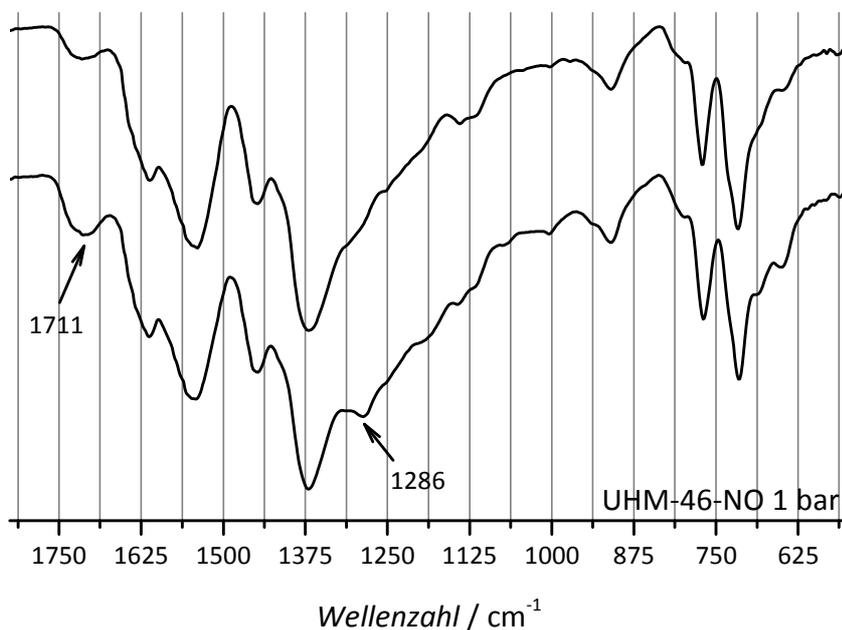


Abbildung 305: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-46** nach thermischer Aktivierung bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

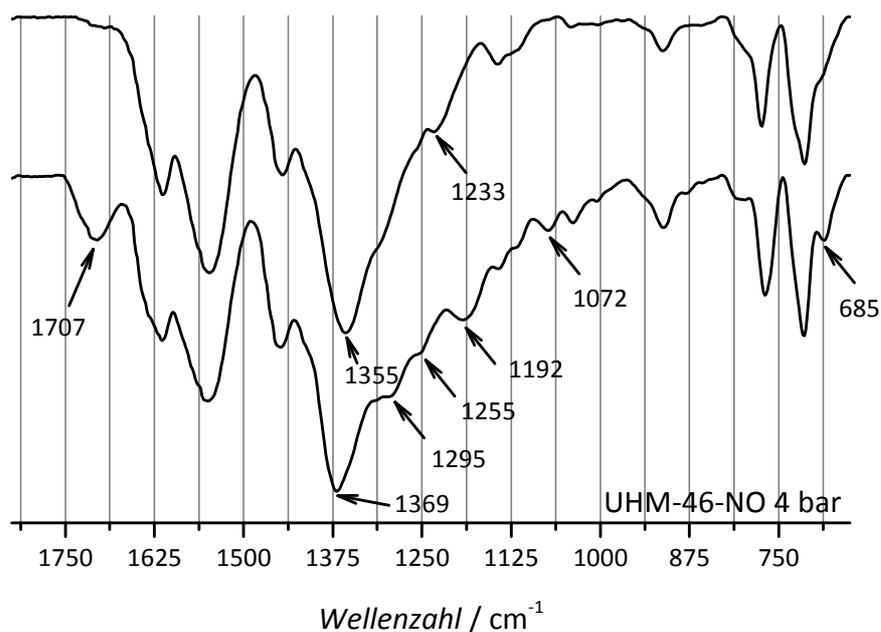


Abbildung 306: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-46** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

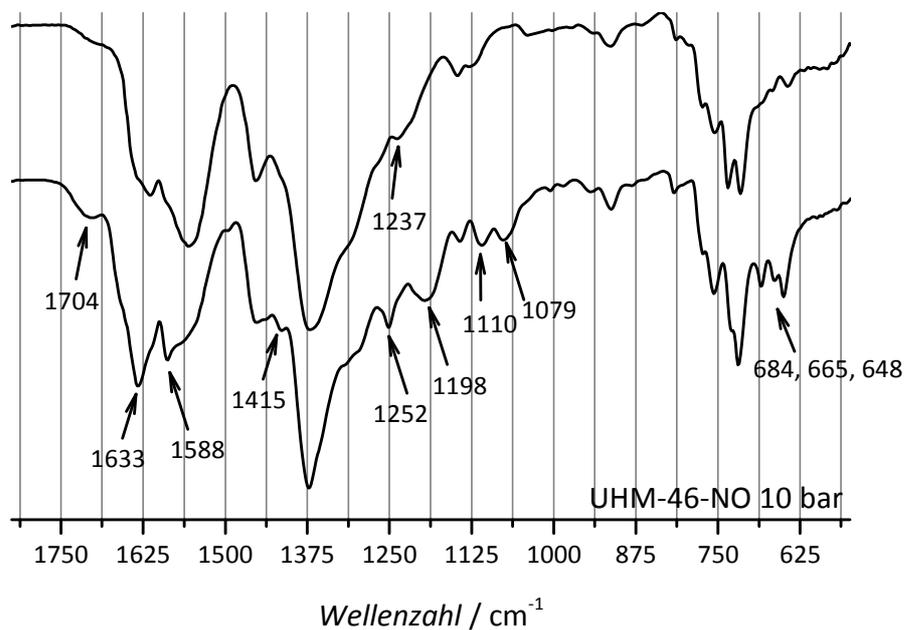


Abbildung 307: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-46** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

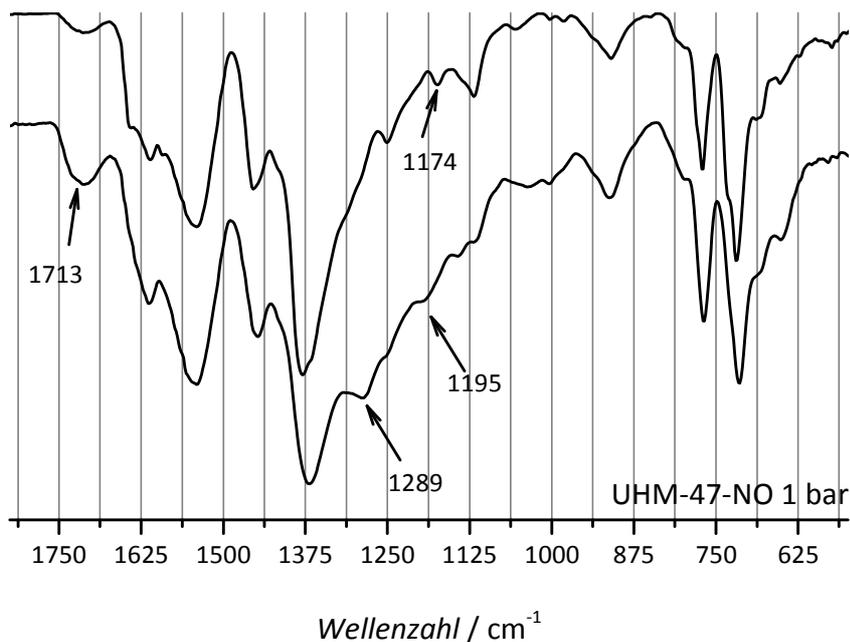


Abbildung 308: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-47** nach thermischer Aktivierung bei 120 °C im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 1 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

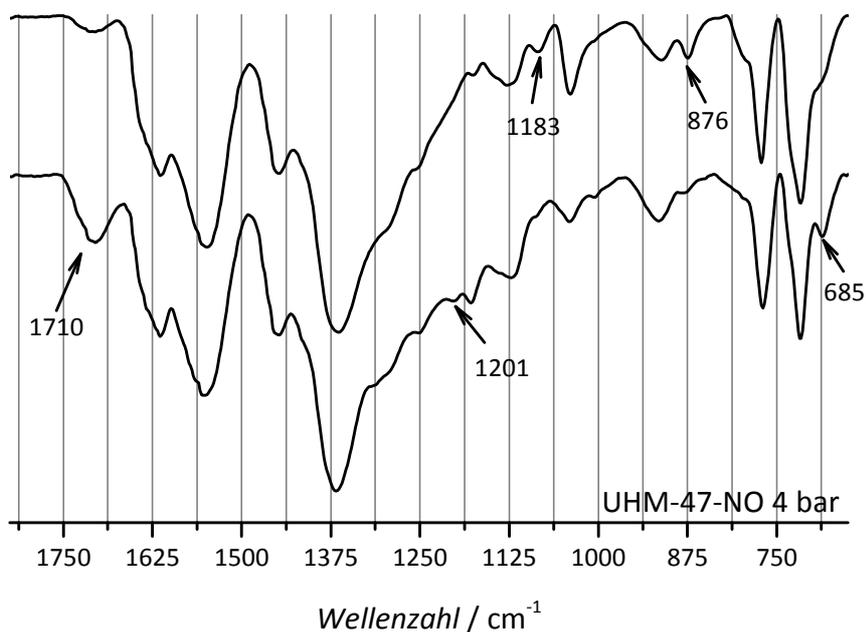


Abbildung 309: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-47** nach Aktivierung RT im Vakuum (oberes Spektrum) und nach der Beladung mit NO bei 4 bar (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (1375 cm^{-1}) normiert.

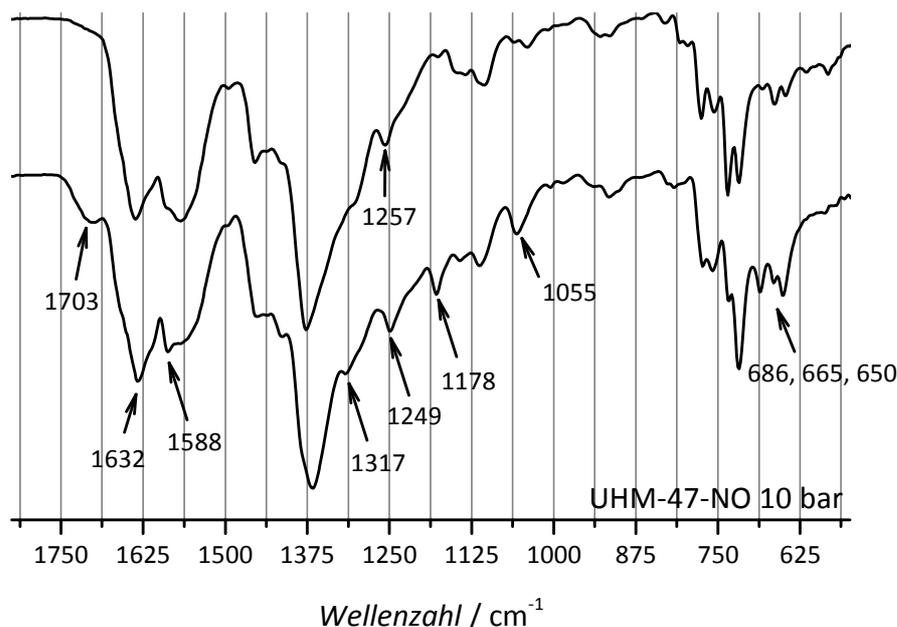


Abbildung 310: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren von **UHM-47** nach Behandlung mit CHCl_3 für 24 h (oberes Spektrum) und nach der NO-Beladung bei 10 bar in CHCl_3 (unteres Spektrum). Die Spektren wurden jeweils auf die ihre intensivste Bande (ca. 1375 cm^{-1}) normiert.

Tabelle 46: Zusammenfassung der Änderungen, die sich im IR-Spektrum von **UHM-45**, **UHM-46** und **UHM-47** nach der Beladung mit NO bei einem Druck von 1 bar, 4 bar bzw. 10 bar ergeben. Es ist jeweils die Änderung in Bezug auf das IR-Spektrum des unbeladenen MOFs dargestellt. Falls möglich, wurde eine Zuordnung der Schwingungsart, die in diesem Wellenzahlbereich vorliegt, gemacht, wobei sich hier jeweils auf die entsprechenden Banden im beladenen Zustand bezogen wird.

Schwingungsart	UHM-45 1 bar	UHM-45 4 bar	UHM-45 10 bar
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1708 stärker	1708 neu	1704 stärker
$\nu(\text{N}=\text{O})$			1633 neu
$\nu(\text{N}=\text{N})$			1588 neu
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$			1417 neu
		1365 \rightarrow 1371	
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1314, 1288 neu	1294 neu	
$\nu(\text{N}-\text{O})$		1252 neu	1252 stärker
$\nu(\text{N}-\text{O})$	1177 neu	1191 neu	1193 neu
$\nu(\text{N}-\text{N})$		1064 neu	1062 neu
$\delta(\text{N}-\text{O})$	681 neu	683 neu	684, 664 neu
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	655 neu		649 neu

Schwingungsart	UHM-46 1 bar	UHM-46 4 bar	UHM-46 10 bar
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1711 stärker	1707 neu	1704 stärker
$\nu(\text{N}=\text{O})$			1633 neu
$\nu(\text{N}=\text{N})$			1588 neu
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$			1415 neu
		1355 -> 1369	
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1286 neu	1295 neu	
$\nu(\text{N}-\text{O})$		1233 -> 1255	1237 -> 1252
$\nu(\text{N}-\text{O})$		1192 neu	1198 neu
$\nu(\text{N}-\text{N})$			1110 stärker
$\nu(\text{N}-\text{N})$		1072 neu	1079 neu
$\delta(\text{N}-\text{O})$	683 neu	685 neu	684, 665 neu
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	650 neu		648 neu
Schwingungsart	UHM-47 1 bar	UHM-47 4 bar	UHM-47 10 bar
evtl. $\nu(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$	1713 stärker	1710 neu	1703 stärker
$\nu(\text{N}=\text{O})$			1632 neu
$\nu(\text{N}=\text{N})$			1588 neu
$\nu(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$	1289 neu		
$\nu(\text{N}-\text{O})$			1257 -> 1249
$\nu(\text{N}-\text{O})$	1174 -> 1195	1201 neu	1178 neu
		1083 weg	
$\nu(\text{N}-\text{N})$			1055 neu
		876 weg	
$\delta(\text{N}-\text{O})$		685 neu	686, 665 neu
$\delta(\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{O})$ o. $\delta(\text{Cu}\cdots\text{N}=\text{O})$			650 neu

THERMISCHE ANALYSE

TGs der aktivierten Mixed-Linker-MOFs

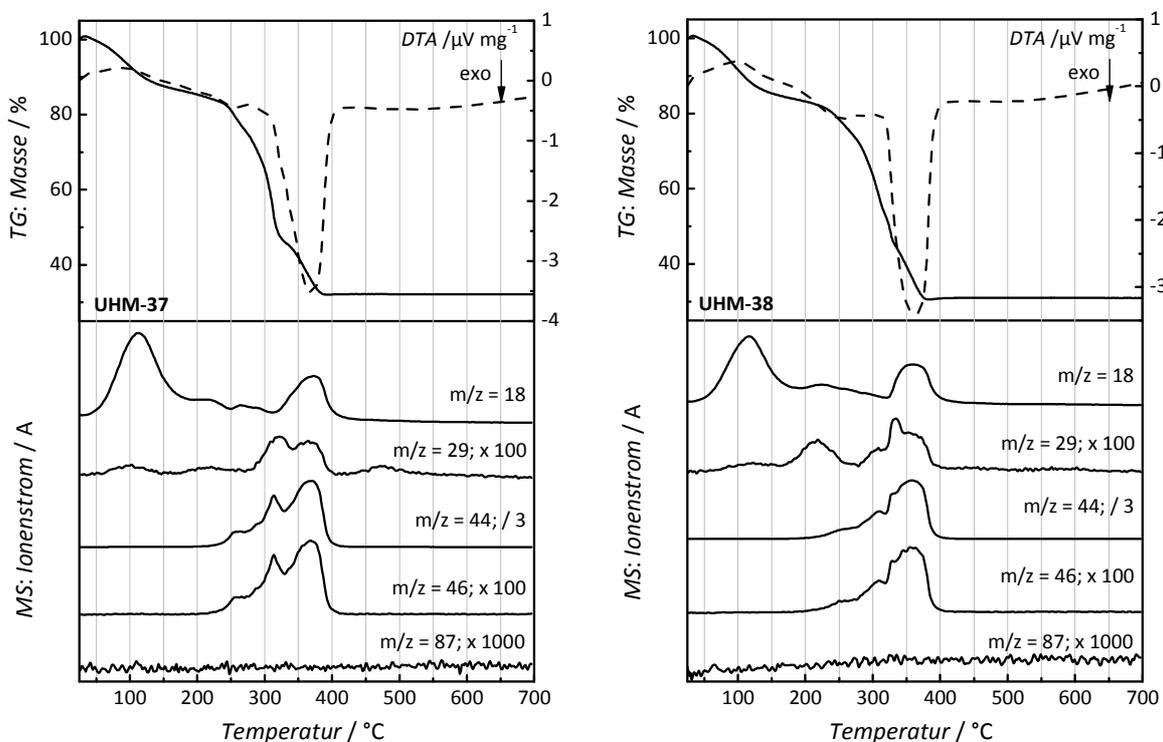


Abbildung 311: TG/DTA/MS Ergebnisse von **UHM-37** (links) und **UHM-38** (rechts), gemessen in Ar/O₂ (80/20, Heizrate 5 K min⁻¹).

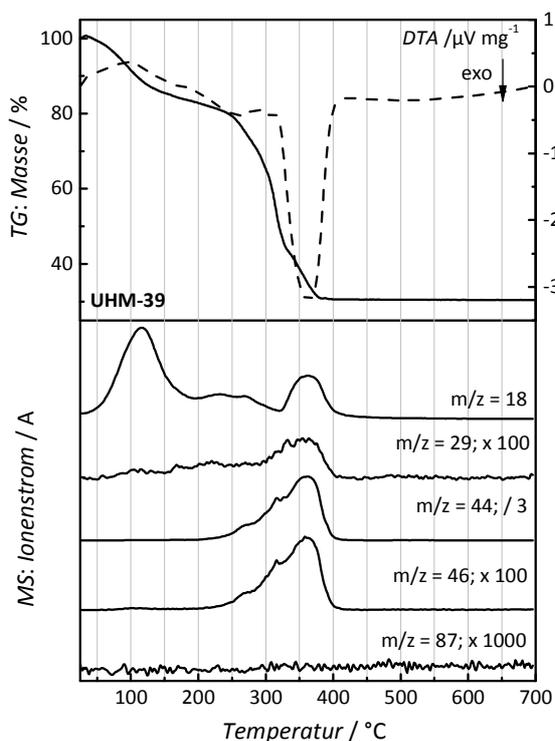


Abbildung 312: TG/DTA/MS Ergebnisse von **UHM-39**, gemessen in Ar/O₂ (80/20, Heizrate 5 K min⁻¹).

TGs der Tetracarbonsäure-MOFs

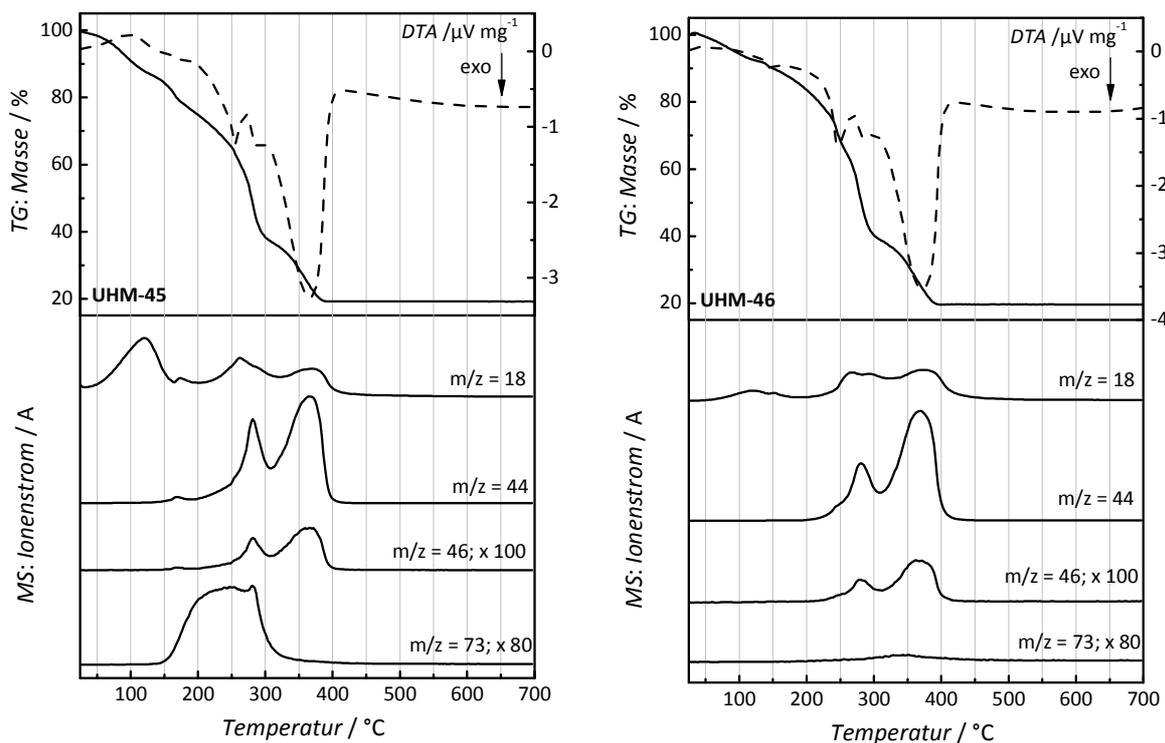


Abbildung 313: TG/DSC/MS Ergebnisse von UHM-45 a.s. (links) und UHM-46 a.s. (rechts), gemessen in Ar/O_2 (80/20, Heizrate 5 K min^{-1}).

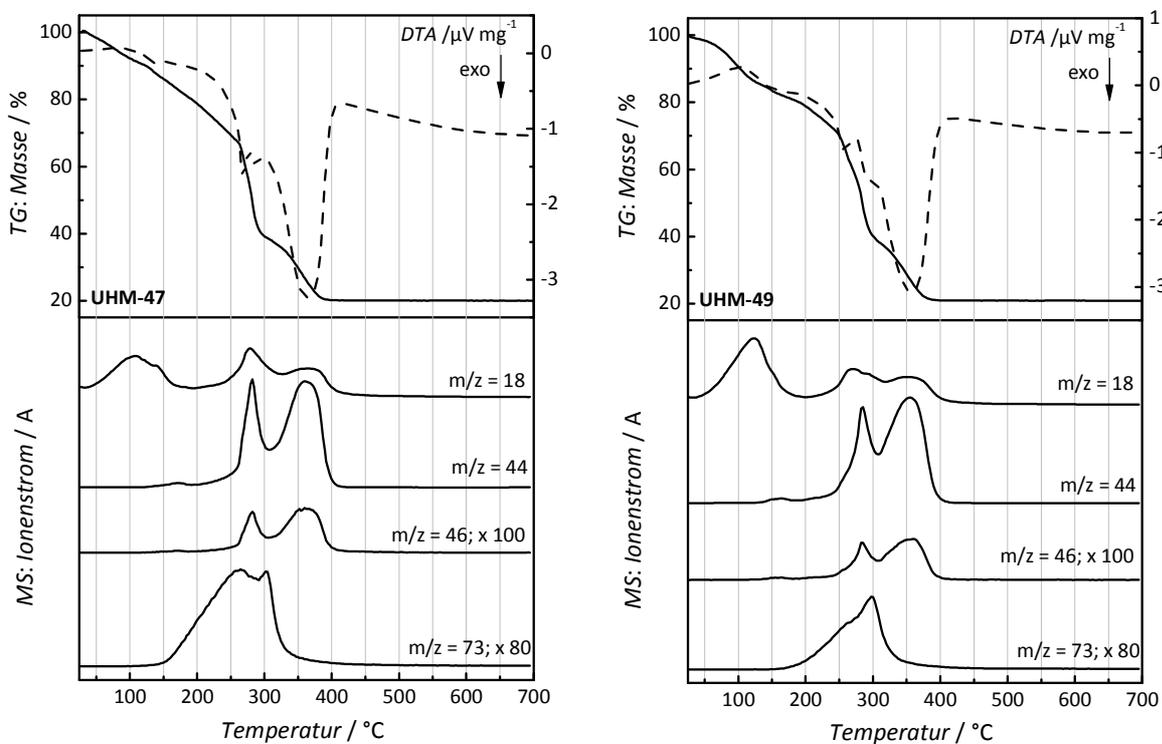


Abbildung 314: TG/DSC/MS Ergebnisse von UHM-47 a.s. (links) und UHM-49 a.s. (rechts), gemessen in Ar/O_2 (80/20, Heizrate 5 K min^{-1}).

TGs der mixed-Linker-MOFs nach NO-Beladung

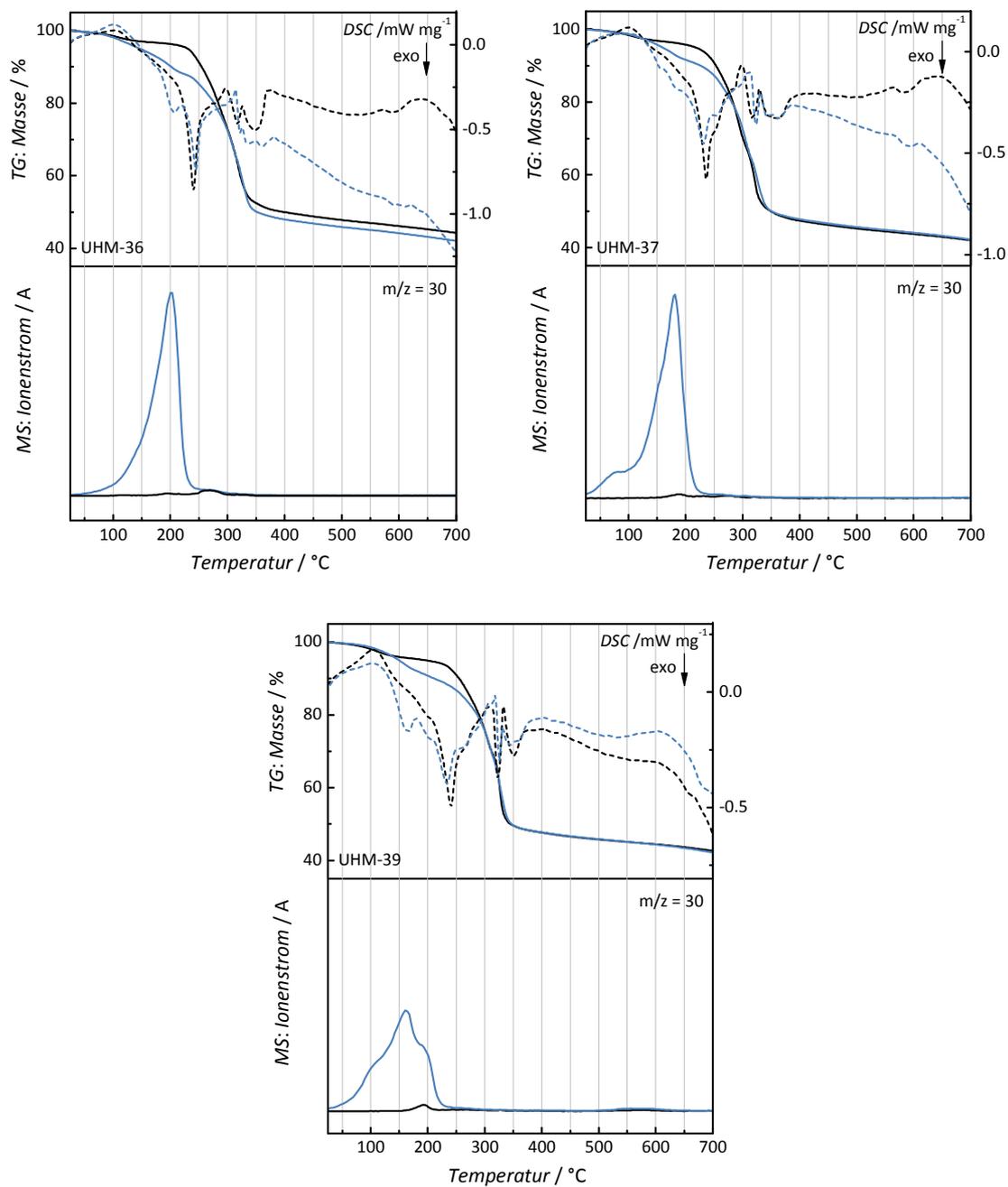


Abbildung 315: Ergebnisse der TG/DSC/MS-Analyse von **UHM-36** (oben links), **UHM-37** (oben rechts) und **UHM-39** (unten) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 1 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

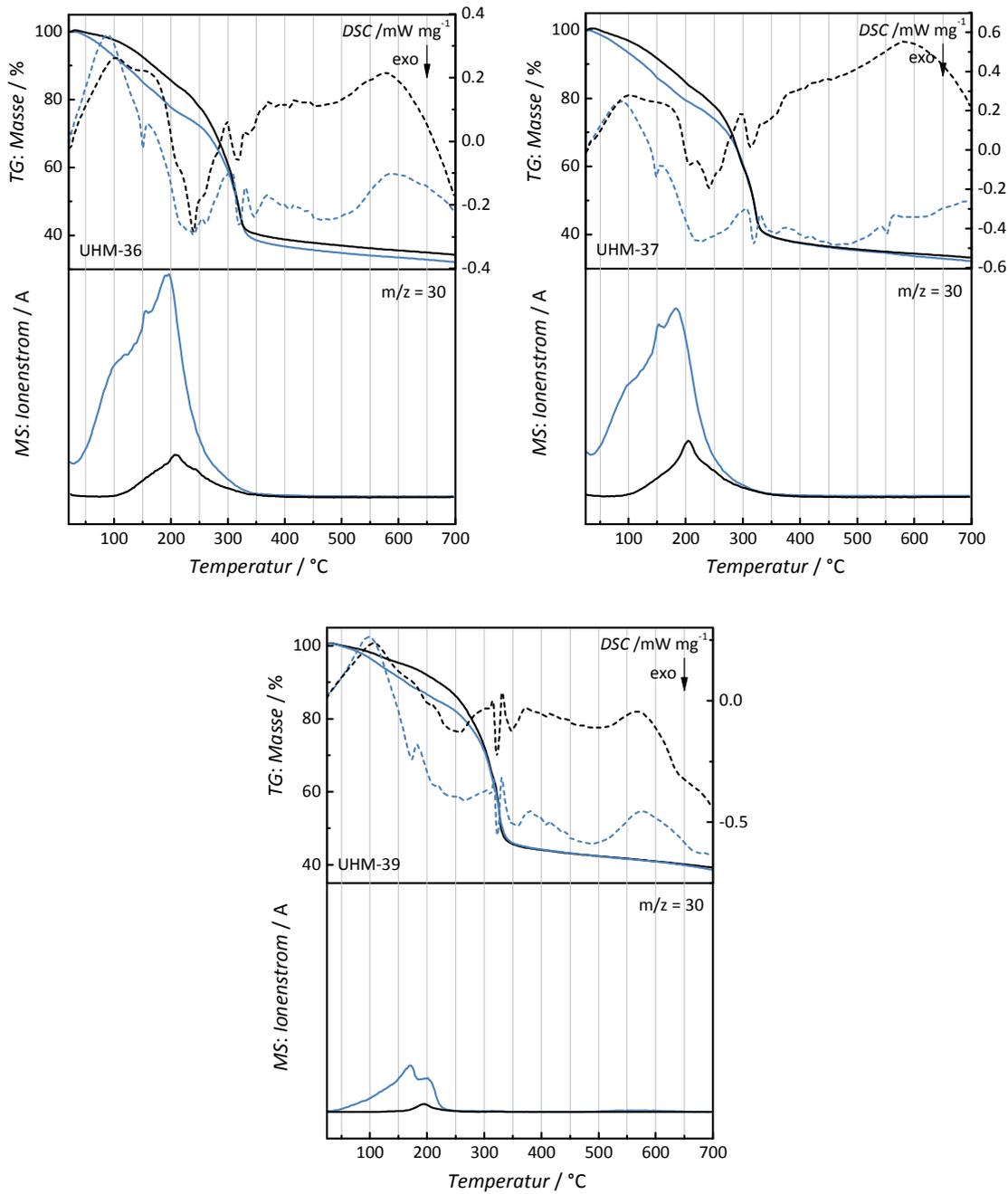


Abbildung 316: Ergebnisse der TG/DSC/MS-Analyse von **UHM-36** (oben links), **UHM-37** (oben rechts) und **UHM-39** (unten) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 4 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

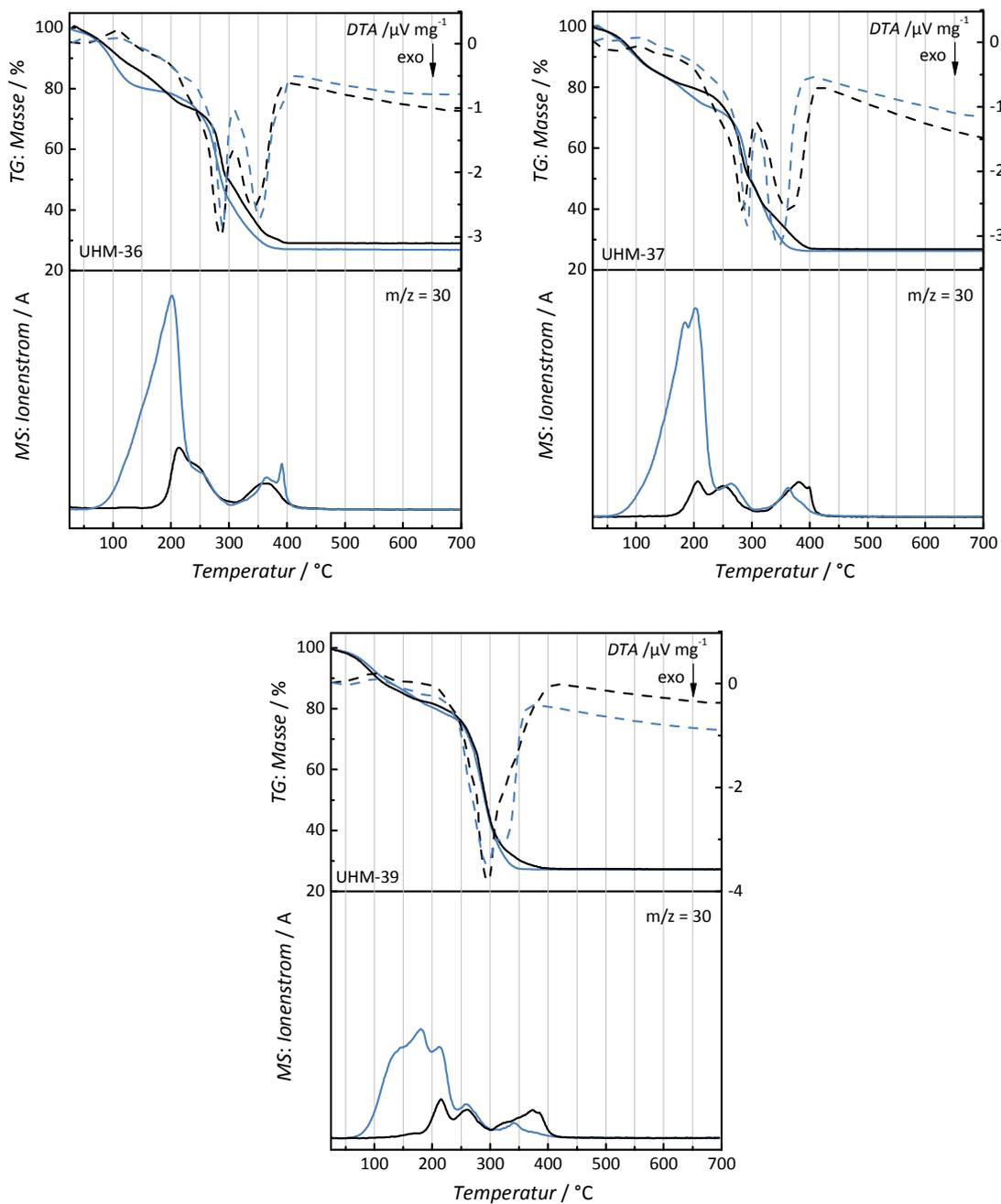


Abbildung 317: Ergebnisse der TG/DTA/MS-Analyse von **UHM-36** (oben links), **UHM-37** (oben rechts) und **UHM-39** (unten) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 10 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

TGs der Tetracarbonsäure-MOFs nach NO-Beladung

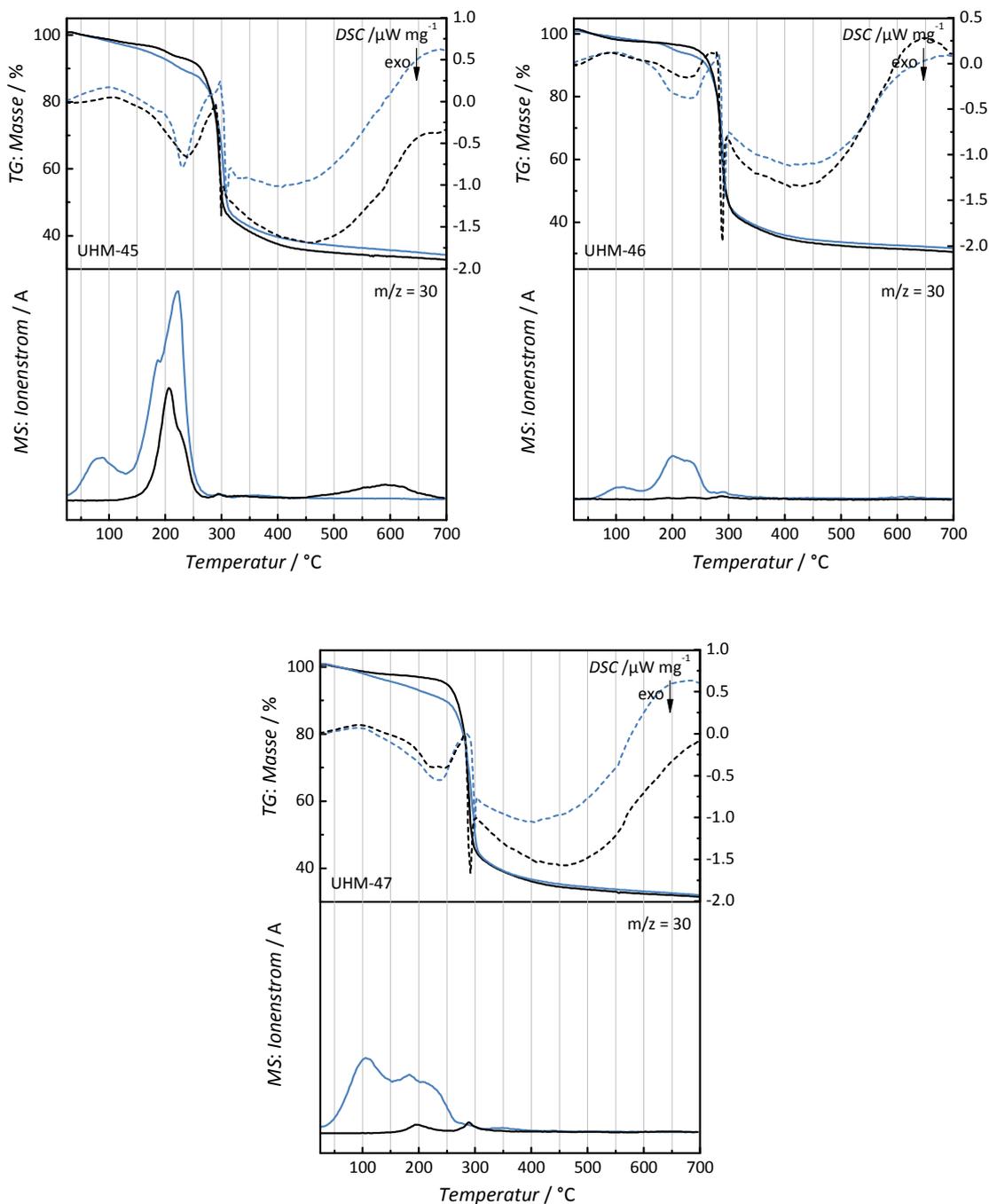


Abbildung 318: Ergebnisse der TG/DSC/MS-Analyse von **UHM-45** (oben, links), **UHM-46** (oben, rechts) und **UHM-47** (unten) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 1 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

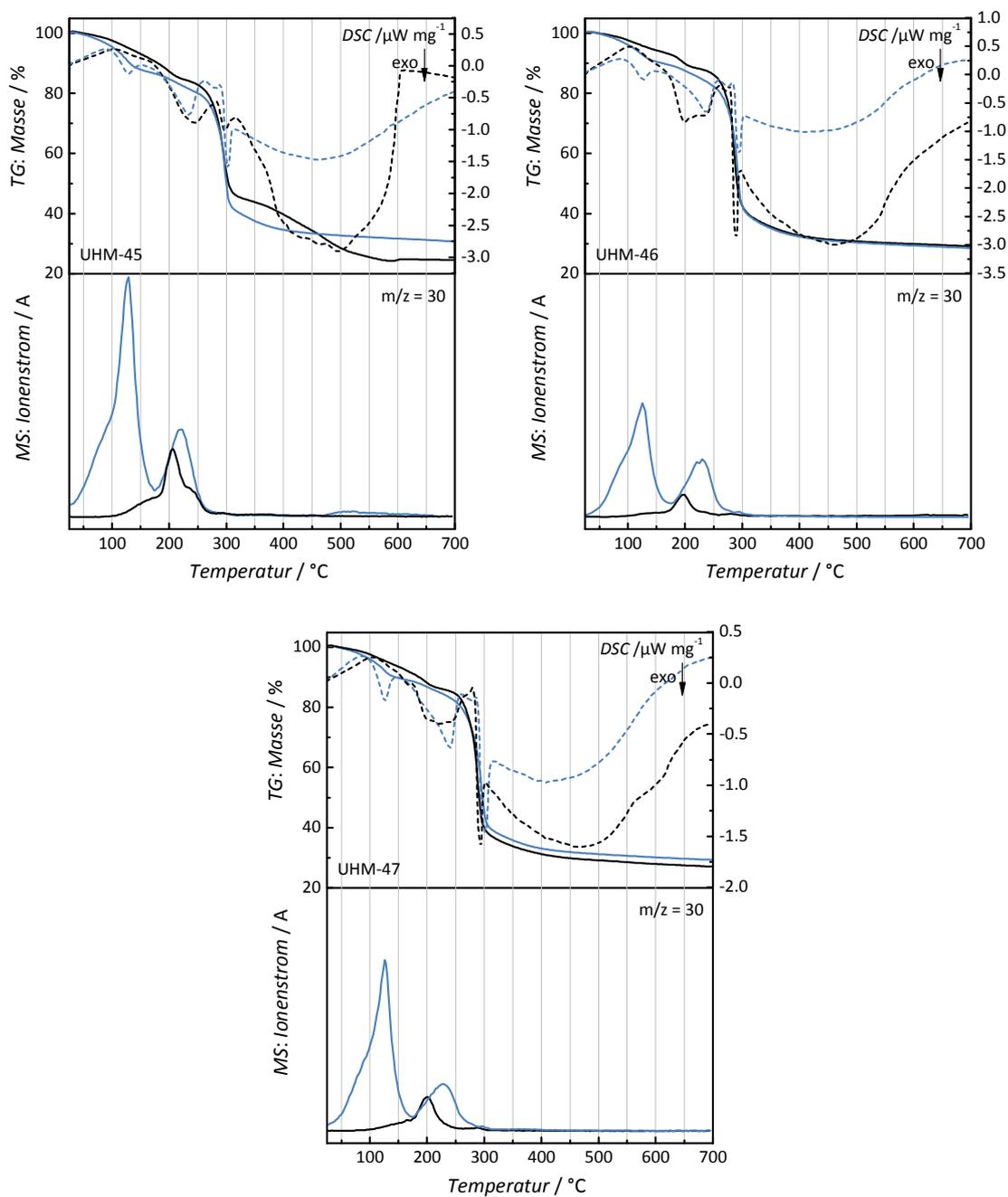


Abbildung 319: Ergebnisse der TG/DSC/MS-Analyse von **UHM-45** (oben, links), **UHM-46** (oben, rechts) und **UHM-47** (unten) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 4 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

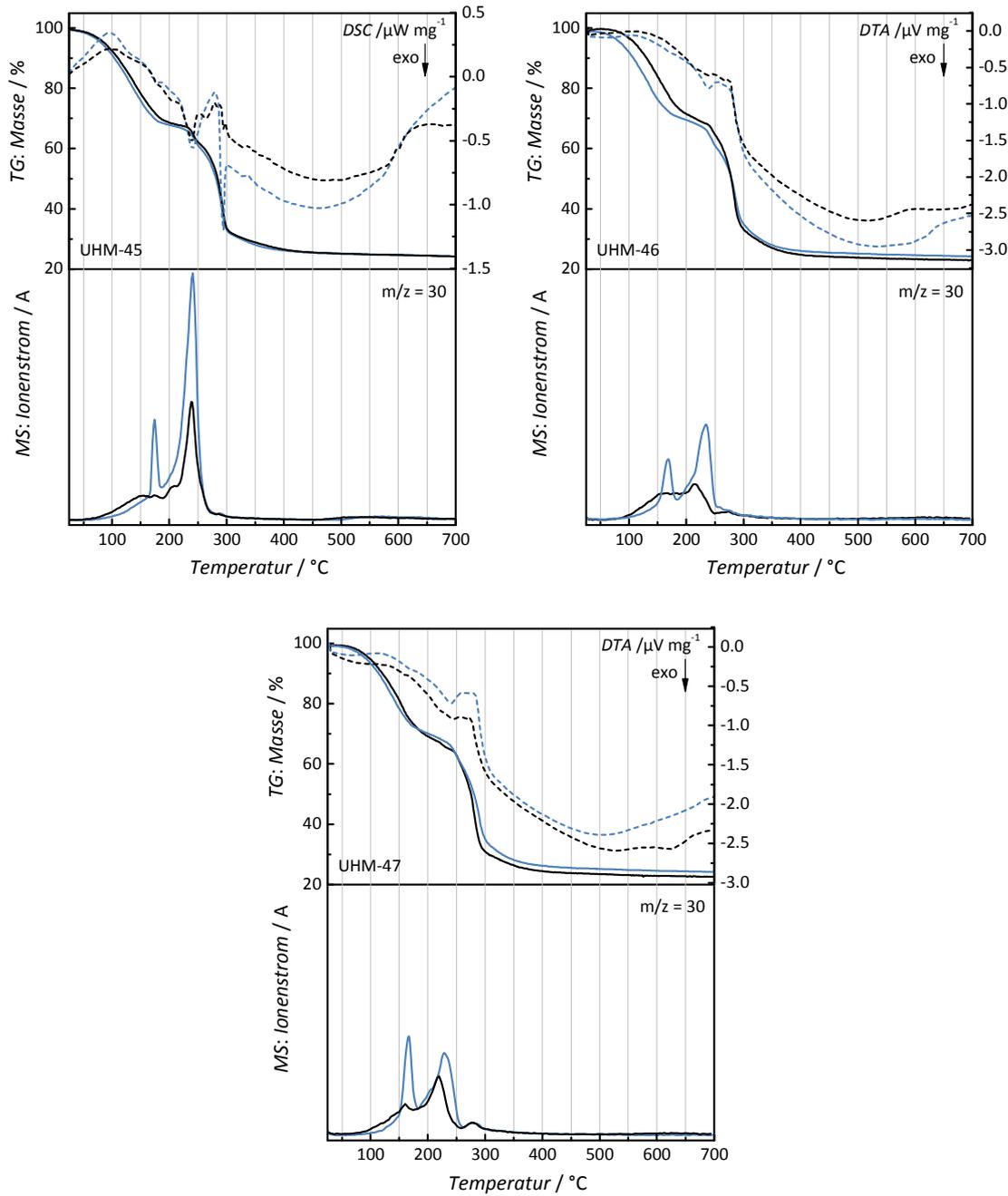


Abbildung 320: Ergebnisse der TG/DSC bzw. DTA/MS-Analyse von **UHM-45** (oben, links), **UHM-46** (oben, rechts) und **UHM-47** (unten) vor (schwarz) und nach (blau) NO-Beladung bei 10 bar. Die Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

NO-FREISETZUNG

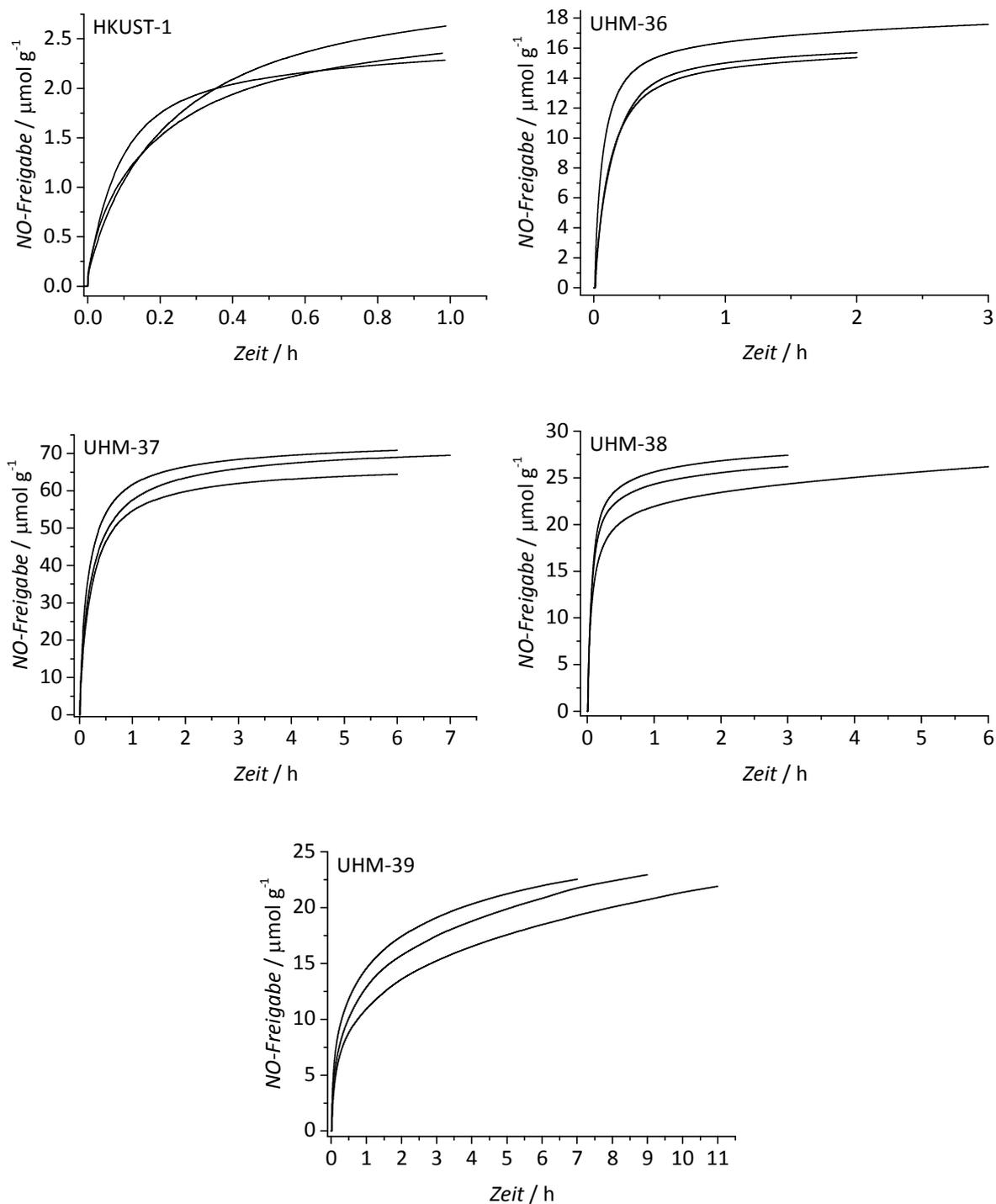


Abbildung 321: Kumulative Auftragung der NO-Freigabe in μmol pro Gramm MOF gegen die Zeit für die einzelnen Messungen der MOFs **HKUST-1** (oben, links), **UHM-36** (oben, rechts), **UHM-37** (mitte, links), **UHM-38** (mitte, rechts), **UHM-39** (unten) nach einer Beladung mit NO bei 1 bar.

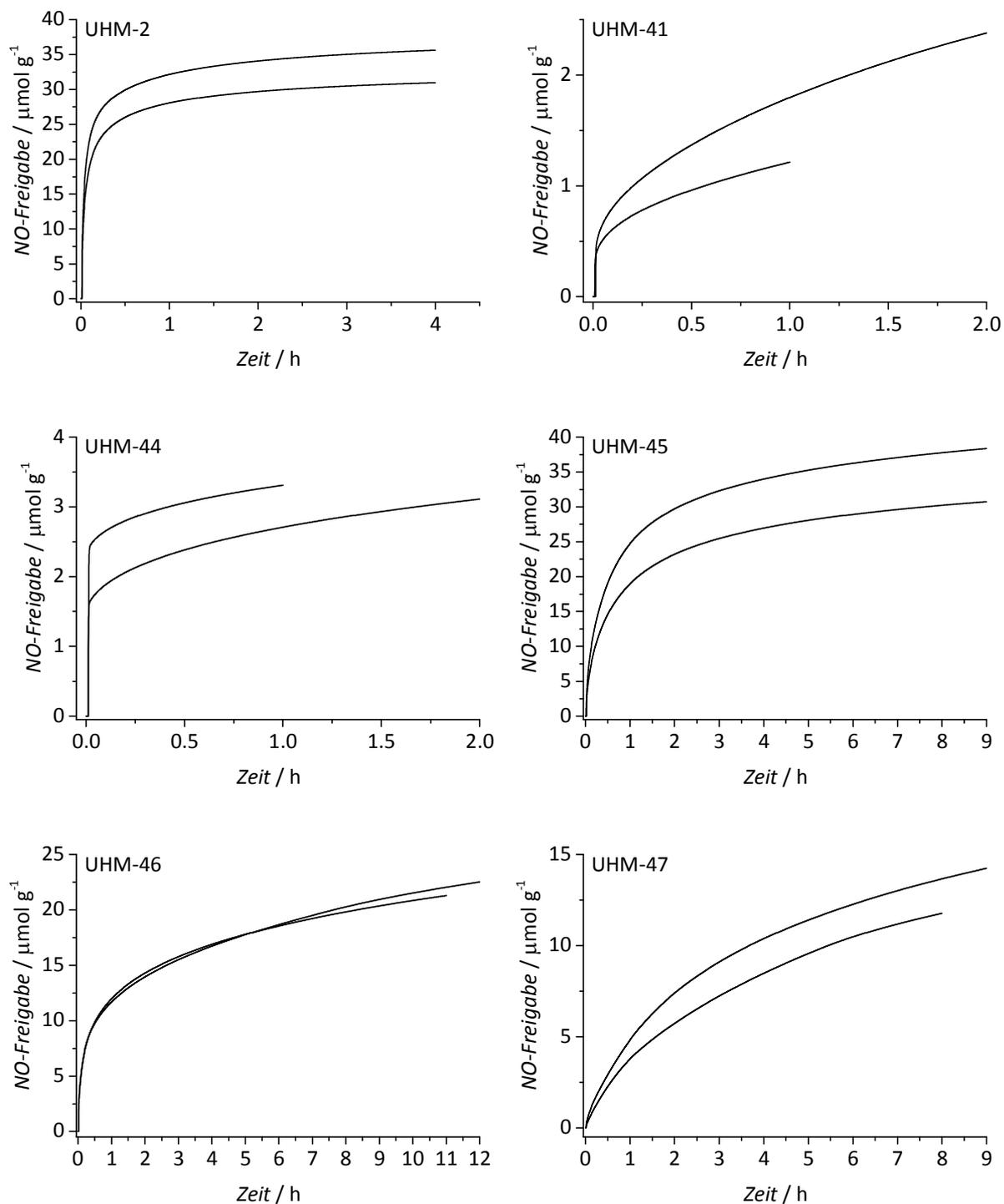


Abbildung 322: Kumulative Auftragung der NO-Freigabe in μmol pro Gramm MOF gegen die Zeit für die einzelnen Messungen der MOFs **UHM-2** (oben, links), **UHM-41** (oben, rechts), **UHM-44** (mitte, links), **UHM-45** (mitte, rechts), **UHM-46** (unten, links), und **UHM-47** (unten, rechts) nach einer Beladung mit NO bei 1 bar.

NO-KINETIK

Mixed-Linker-MOFs nach NO-Beladung bei 1 bar

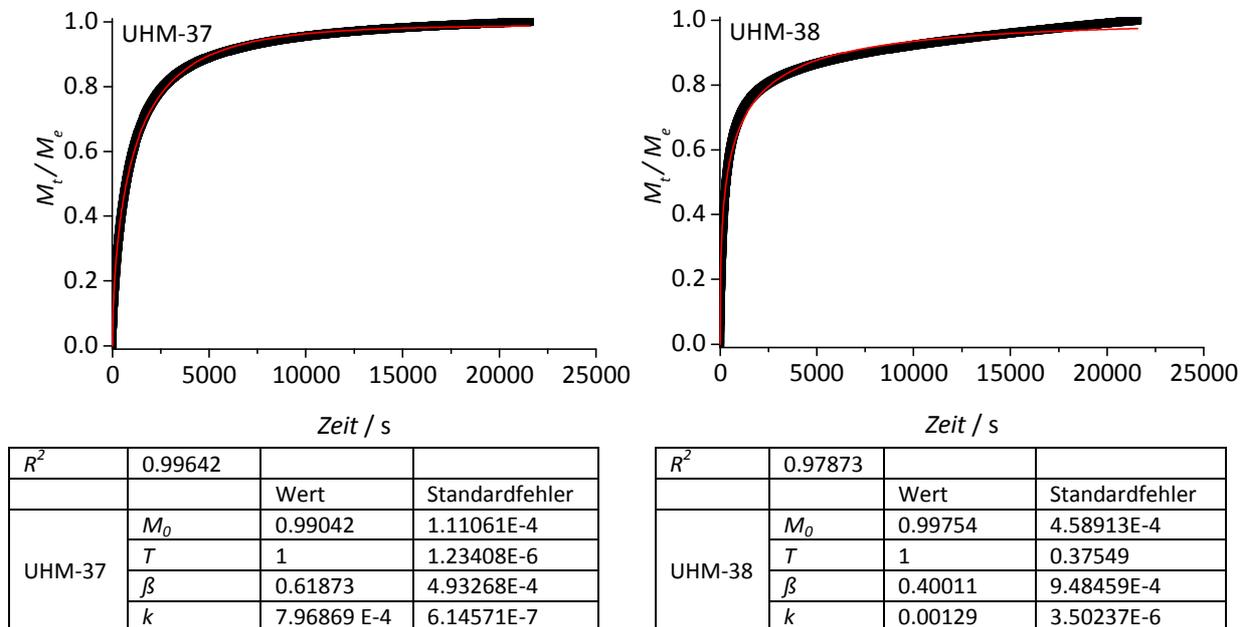


Abbildung 323: Normierte NO-Freisetzungsp Profile für **UHM-37** (links) und **UHM-38** (rechts) und angewendeter Weibull-Fit nach einer NO-Beladung bei 1 bar.

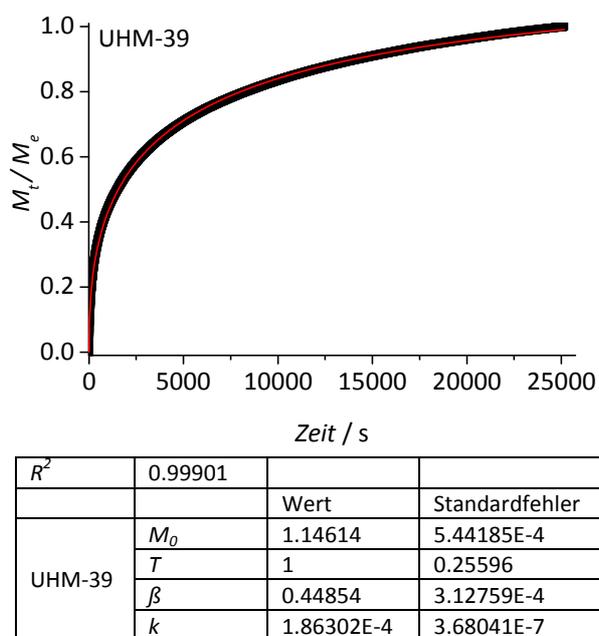


Abbildung 324: Normiertes NO-Freisetzungsp Profile für **UHM-39** und angewendeter Weibull-Fit nach einer NO-Beladung bei 1 bar.

Mixed-Linker-MOFs nach NO-Beladung bei 4 bar

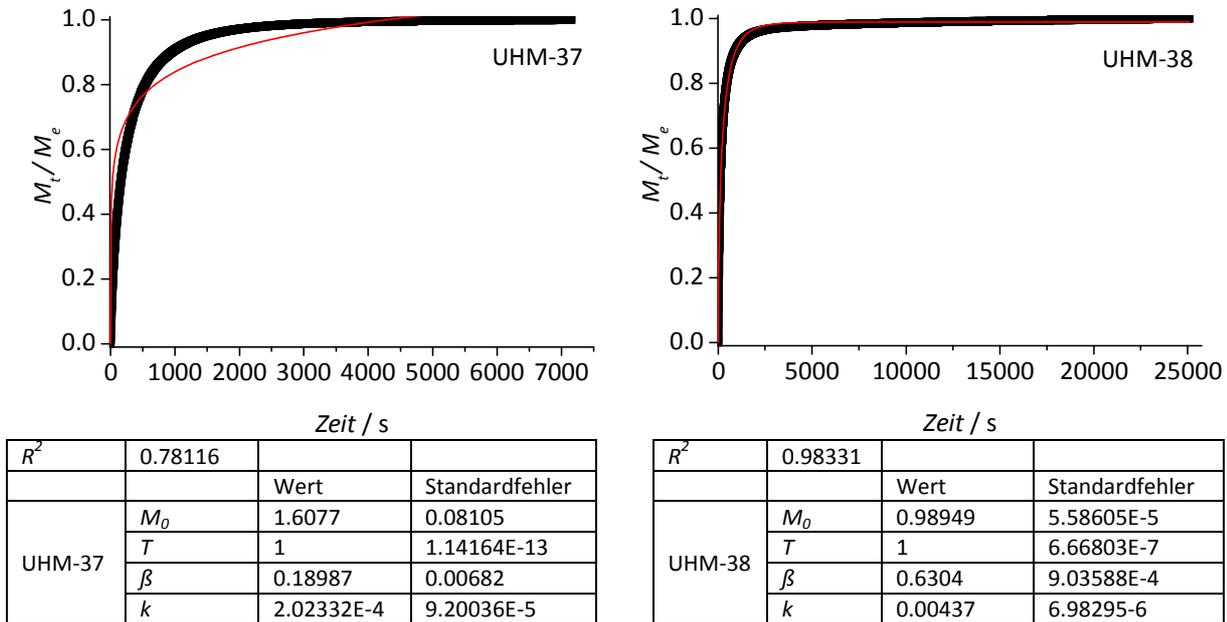


Abbildung 325: Normierte NO-Freisetzungsp Profile für UHM-37 (links) und UHM-38 (rechts) mit angewendetem Weibull-Fit nach NO-Beladung bei 4 bar.

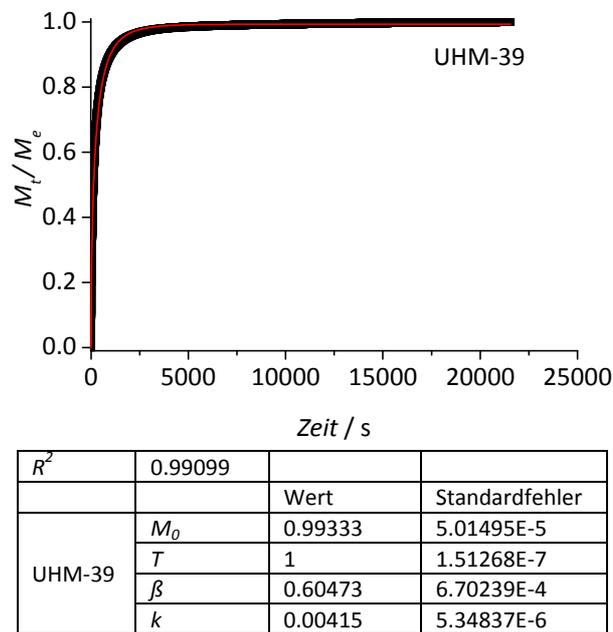


Abbildung 326: Normierte NO-Freisetzungsp Profile für UHM-39 und angewendeter Weibull-Fit nach NO-Beladung bei 4 bar.

Tetracarbonsäure-MOFs nach NO-Beladung bei 1 bar

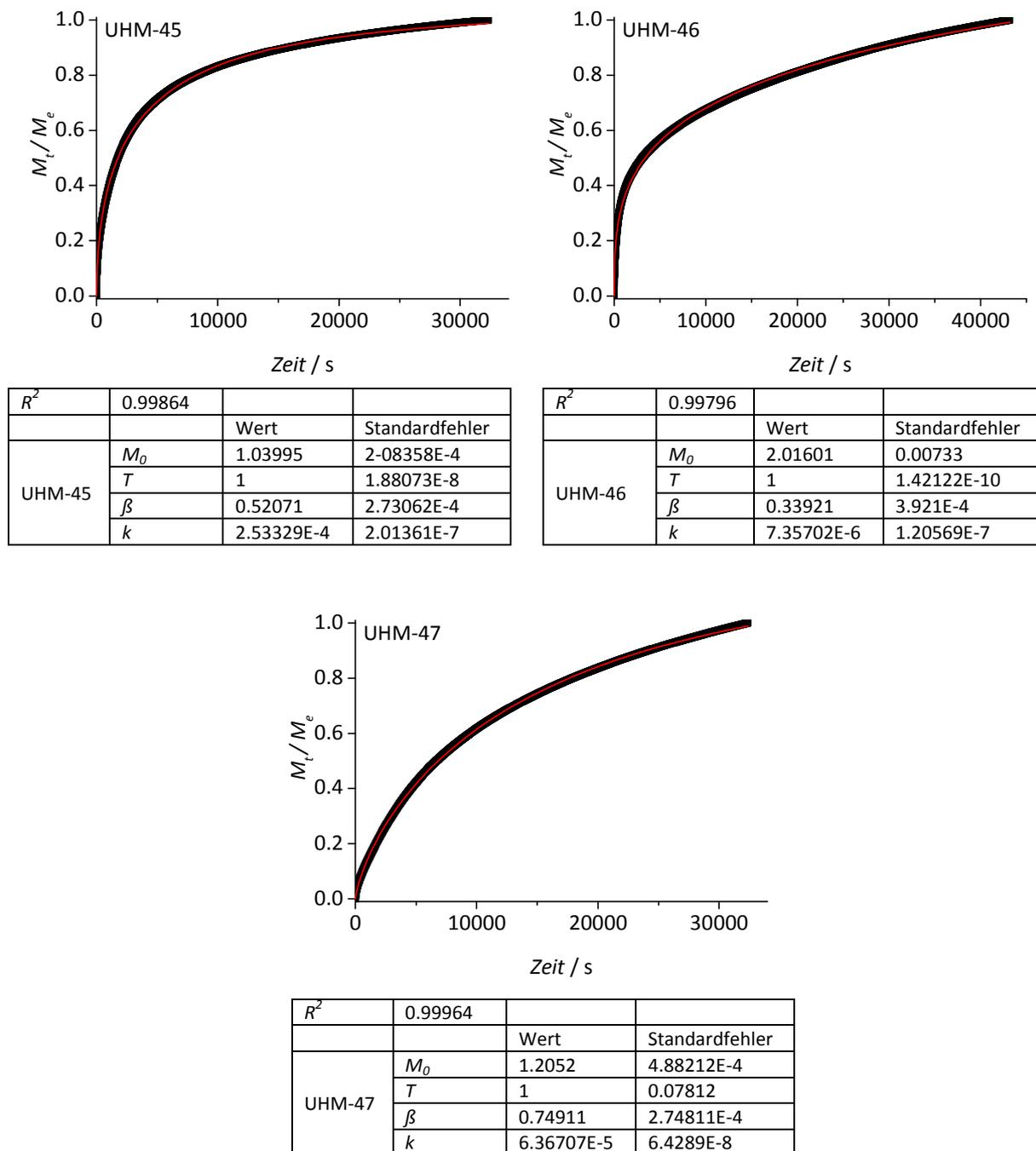
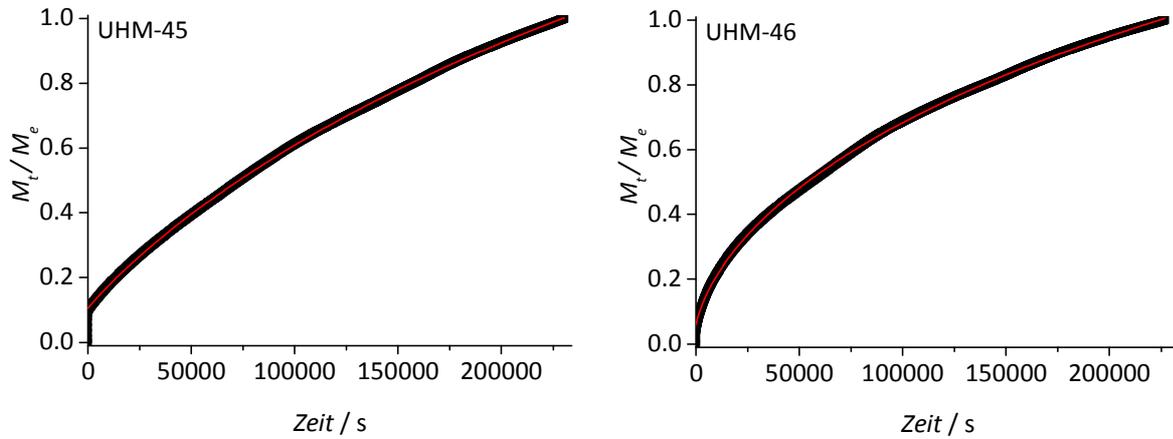


Abbildung 327: Normierte NO-Freisetzungsprofile für **UHM-45** (oben links), **UHM-46** (oben rechts) und **UHM-47** (unten) nach Beladen mit NO bei 1 bar mit angewendetem Weibull-Fit.

Tetracarbonsäure-MOFs nach NO-Beladung bei 4 bar



R^2	0.99991	Wert	Standardfehler
UHM-45	M_0	2.06157	0.00144
	T	-11376.31553	9.84608
	β	0.83068	2.24383E-4
	k	2.53614E-6	3.22325E-9

R^2	0.99975	Wert	Standardfehler
UHM-46	M_0	2.53706	0.00322
	T	-1254.73981	4.30653
	β	0.58545	1.73726E-4
	k	1.36418E-6	4.2443E-9

Abbildung 328: Normierte NO-Freisetzungprofile für **UHM-45** (links) und **UHM-46** (rechts) nach Beladen mit NO bei 4 bar mit angewendetem Weibull-Fit.

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

UHM-30

Freie Lösungsmittelmoleküle (DMF und Wasser) im MOF-Netzwerk lagen ungeordnet vor und konnten in der Struktur nicht lokalisiert werden. Die diffuse Elektronendichte, die sich aus diesen Lösungsmittelmolekülen ergab, wurde mit der SQUEEZE-Routine des Programms PLATON aus dem Datensatz entfernt. Die SQUEEZE-Routine hat einen Hohlraum von insgesamt 10794 Å³ und eine darin befindliche Elektronendichte von 2805 Elektronen pro Elementarzelle berechnet, die auf drei Moleküle DMA und drei Moleküle Wasser pro Formeleinheit schließen lässt.

Tabelle 47: Kristallographische Daten, Datenerfassung und -verfeinerung von **UHM-30**.

empirische Summenformel	C ₁₈ H _{7.96} Cu ₃ N ₂ O ₁₅
molare Masse	$M_r = 682.85$ g/mol
Temperatur	$T = 100(2)$ K
Wellenlänge	Cu K α -Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten	$a = 26.3336(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 26.3336(2)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 26.3336(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 18261.3(2)$ Å ³
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 16$
Dichte (berechnet)	$D_x = 0.993$ Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	$\mu = 2.010$ /mm
$F(000)$	8764
Kristallgröße	0.05 x 0.05 x 0.05 mm ³
Messbereich	$\theta_{\min} = 4.75^\circ$, $\theta_{\max} = 59.99^\circ$
Bereich der Indizes	$0 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 20$, $2 \leq l \leq 29$
erfasste Reflexe	64761
unabhängige Reflexe	742
unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	582
Vollständigkeit zu $\theta = 59.99^\circ$	99.7 %
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	742 / 1 / 39
Goodness-of-fit an F^2	$S = 2.407$
endgültige R-Indizes ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0985$, $wR2 = 0.2979$
R-Indizes (alle Reflexe)	$R1 = 0.1144$, $wR2 = 0.3104$
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 0.473$ e/Å ³ , $\Delta\rho_{\min} = -0.367$ e/Å ³

UHM-31

Auch in diesem Fall wurde mithilfe der SQUEEZE-Routine von PLATON die Elektronendichte von freien ungeordneten Lösungsmittelmolekülen im MOF ermittelt. Es wurden 2334 Elektronen aus der Elementarzelle entfernt, die auf drei Moleküle DMA pro Formeleinheit schließen lassen.

Tabelle 48: Kristallographische Daten, Datenerfassung und -verfeinerung von **UHM-31**.

empirische Summenformel	$C_{34}H_{37}Cu_3F_2O_{19}$
molare Masse	$M_r = 978.26 \text{ g/mol}$
Temperatur	$T = 153(2) \text{ K}$
Wellenlänge	Cu K_α -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten	$a = 26.31360(10) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 26.31360(10) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$ $c = 26.31360(10) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 18219.68(12) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 16$
Dichte (berechnet)	$D_x = 1.427 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 2.306/\text{mm}$
$F(000)$	7968
Kristallgröße	$0.10 \times 0.10 \times 0.07 \text{ mm}^3$
Messbereich	$\theta_{\min} = 4.75^\circ, \theta_{\max} = 68.74^\circ$
Bereich der Indizes	$0 \leq h \leq 18, 0 \leq k \leq 22, 2 \leq l \leq 31$
erfasste Reflexe	46126
unabhängige Reflexe	908
unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	732
Vollständigkeit zu $\theta = 68.74^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	908 / 0 / 42
Goodness-of-fit an F^2	$S = 1.146$
endgültige R-Indizes ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0599, wR_2 = 0.2127$
R-Indizes (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0668, wR_2 = 0.2212$
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 0.352 \text{ e/\AA}^3, \Delta\rho_{\min} = -0.324 \text{ e/\AA}^3$

UHM-32

Tabelle 49: Kristallographische Daten, Datenerfassung und -verfeinerung von **UHM-32**.

empirische Summenformel	$C_{17}H_{21}Cu_2FN_2O_9$
molare Masse	$M_r = 543.44 \text{ g/mol}$
Temperatur	$T = 153(2) \text{ K}$
Wellenlänge	Cu K_α -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 10.83040(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.99850(10) \text{ \AA}$ $\beta = 95.2270(10)^\circ$ $c = 15.4960(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 2005.31(4) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$D_x = 1.800 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 3.204/\text{mm}$
$F(000)$	1104
Kristallgröße	$0.20 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Messbereich	$\theta_{\min} = 4.67^\circ$, $\theta_{\max} = 76.39^\circ$
Bereich der Indizes	$-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 15$, $-19 \leq l \leq 19$
erfasste Reflexe	36617
unabhängige Reflexe	4186 ($R_{\text{int}} = 0.0503$)
unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3907
Vollständigkeit zu $\theta = 76.39^\circ$	99.5 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4186 / 1 / 289
Goodness-of-fit an F^2	$S = 1.026$
endgültige R-Indizes ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0461$, $wR2 = 0.1144$
R-Indizes (alle Reflexe)	$R1 = 0.0488$, $wR2 = 0.1168$
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 1.368 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\min} = -0.951 \text{ e/\AA}^3$

UHM-33

Tabelle 50: Kristallographische Daten, Datenerfassung und -verfeinerung von **UHM-33**.

empirische Summenformel	$C_{17}H_{21}CuFN_2O_8$
molare Masse	$M_r = 463.90 \text{ g/mol}$
Temperatur	$T = 153(2) \text{ K}$
Wellenlänge	Cu K_α -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 11.89060(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.62620(10) \text{ \AA}$ $\beta = 91.6710(10)^\circ$ $c = 14.50100(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 2003.80(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$D_x = 1.538 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 2.054/\text{mm}$
$F(000)$	956
Kristallgröße	$0.20 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.72^\circ$, $\theta_{\max} = 76.31^\circ$
Bereich der Indizes	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-18 \leq l \leq 18$
erfasste Reflexe	39591
unabhängige Reflexe	4185 ($R_{\text{int}} = 0.0208$)
unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4105
Vollständigkeit zu $\theta = 76.31^\circ$	99.6 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4185 / 0 / 308
Goodness-of-fit an F^2	$S = 1.052$
endgültige R-Indizes ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0430$, $wR2 = 0.1095$
R-Indizes (alle Reflexe)	$R1 = 0.0436$, $wR2 = 0.1099$
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 0.744 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\min} = -0.932 \text{ e/\AA}^3$

UHM-40

Für **UHM-40** wurde mithilfe der SQUEEZE-Routine von PLATON die Elektronendichte von freien ungeordneten Lösungsmittelmolekülen im MOF ermittelt. Es wurden 1116 Elektronen aus der Elementarzelle entfernt, die auf vier Moleküle DMF und zwei Moleküle Wasser pro Formeleinheit schließen lassen.

Tabelle 51: Kristallographische Daten, Datenerfassung und -verfeinerung von **UHM-40**.

empirische Summenformel	$C_{17}H_{13}Cu_2NO_8$
molare Masse	$M_r = 486.36 \text{ g/mol}$
Temperatur	$T = 100 \text{ K}$
Wellenlänge	Cu K_α -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$
Gitterkonstanten	$a = 18.4370 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 18.4370 \text{ \AA} \quad \beta = 120^\circ$ $c = 18.9151 \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 5568.08(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 6$
Dichte (berechnet)	$D_x = 0.940 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 2.98/\text{mm}$
$F(000)$	2684
Kristallgröße	$0.12 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.62^\circ, \theta_{\max} = 76.62^\circ$
Bereich der Indizes	$-23 \leq h \leq 23, -23 \leq k \leq 23, -19 \leq l \leq 23$
erfasste Reflexe	94661
unabhängige Reflexe	2211
unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2084
Vollständigkeit zu $\theta = 76.62^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	multi-scan
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2211 / 0 / 80
Goodness-of-fit an F^2	$S = 1.98$
endgültige R-Indizes ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R1 = 0.053, wR2 = 0.230$
R-Indizes (alle Reflexe)	$R1 = 0.055, wR2 = 0.234$
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 0.73 \text{ e/\AA}^3, \Delta\rho_{\min} = -0.97 \text{ e/\AA}^3$

UHM-44

Auch in diesem Fall wurde mithilfe der SQUEEZE-Routine von PLATON die Elektronendichte von freien ungeordneten Lösungsmittelmolekülen im MOF ermittelt. Es wurden 2119 Elektronen aus der Elementarzelle entfernt, die auf ein Molekül DMF pro Formeleinheit schließen lassen.

Tabelle 52: Kristallographische Daten, Datenerfassung und -verfeinerung von **UHM-44**.

empirische Summenformel	$C_3H_{4.75}Cu_{0.50}N_{1.25}O_{3.75}$
molare Masse	$M_r = 150.10 \text{ g/mol}$
Temperatur	$T = 100 \text{ K}$
Wellenlänge	Cu K_α -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$
Gitterkonstanten	$a = 22.96651(17) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 22.96651(17) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$ $c = 22.96651(17) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 12113.93(15) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 48$
Dichte (berechnet)	$D_x = 1.0732 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 1.73/\text{mm}$
$F(000)$	3956
Kristallgröße	$0.09 \times 0.09 \times 0.09 \text{ mm}^3$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.33^\circ, \theta_{\max} = 40.8^\circ$
Bereich der Indizes	$-19 \leq h \leq 19, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 19$
erfasste Reflexe	48370
unabhängige Reflexe	840 ($R_{\text{int}} = 0.053$)
unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	768
Vollständigkeit zu $\theta = 40.8^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	multi-scan
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	751 / 15 / 93
Goodness-of-fit an F^2	$S = 1.067$
endgültige R-Indizes ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R1 = 0.0897, wR2 = 0.2530$
R-Indizes (alle Reflexe)	$R1 = 0.0947, wR2 = 0.2590$
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 0.64 \text{ e/\AA}^3, \Delta\rho_{\min} = -0.50 \text{ e/\AA}^3$

UHM-45

Auch in diesem Fall wurde mithilfe der SQUEEZE-Routine von PLATON die Elektronendichte von freien ungeordneten Lösungsmittelmolekülen im MOF ermittelt. Es wurden 1971 Elektronen aus der Elementarzelle entfernt, die auf ein Molekül DMF pro Formeleinheit schließen lassen.

Tabelle 53: Kristallographische Daten, Datenerfassung und -verfeinerung von **UHM-45**.

empirische Summenformel	$C_{6.25}H_{10.75}Cu_{0.50}N_{0.5}O_{4.23}$
molare Masse	$M_r = 192.34 \text{ g/mol}$
Temperatur	$T = 100 \text{ K}$
Wellenlänge	Cu K_{α} -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$
Gitterkonstanten	$a = 22.9575(1) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 22.9575(1) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$ $c = 22.9575(1) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 12099.747(18) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 48$
Dichte (berechnet)	$D_x = 1.267 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 1.855/\text{mm}$
$F(000)$	4804
Kristallgröße	$0.08 \times 0.16 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.8477^\circ, \theta_{\max} = 76.43^\circ$
Bereich der Indizes	$-28 \leq h \leq 28, -28 \leq k \leq 28, -28 \leq l \leq 28$
erfasste Reflexe	262372
unabhängige Reflexe	2532 ($R_{\text{int}} = 0.0286$)
unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2452
Vollständigkeit zu $\theta = 76.43^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	multi-scan
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2510/ 10/103
Goodness-of-fit an F^2	$S = 1.105$
endgültige R-Indizes ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R1 = 0.0498, wR2 = 0.1607$
R-Indizes (alle Reflexe)	$R1 = 0.051, wR2 = 0.1628$
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 0.96 \text{ e/ \AA}^3, \Delta\rho_{\min} = -0.39 \text{ e/ \AA}^3$

UHM-47

Auch in diesem Fall wurde mithilfe der SQUEEZE-Routine von PLATON die Elektronendichte von freien ungeordneten Lösungsmittelmolekülen im MOF ermittelt. Es wurden 1899 Elektronen aus der Elementarzelle entfernt, die auf zwei Moleküle DMF pro Formeleinheit schließen lassen.

Tabelle 54: Kristallographische Daten, Datenerfassung und -verfeinerung von **UHM-47**.

empirische Summenformel	$C_{17}H_9Cu_2NO_8$
molare Masse	$M_r = 482.33 \text{ g/mol}$
Temperatur	$T = 100 \text{ K}$
Wellenlänge	Cu K_α -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$
Gitterkonstanten	$a = 22.747 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 22.747 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$ $c = 22.747 \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 11769.4 \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 24$
Dichte (berechnet)	$D_x = 1.633 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 3.08/\text{mm}$
$F(000)$	5760
Kristallgröße	$0.08 \times 0.12 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.8834^\circ, \theta_{\max} = 68.62^\circ$
Bereich der Indizes	$-26 \leq h \leq 22, -26 \leq k \leq 26, -23 \leq l \leq 22$
erfasste Reflexe	86873
unabhängige Reflexe	2167
unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1783
Vollständigkeit zu $\theta = 68.62^\circ$	98.8 %
Absorptionskorrektur	multi-scan
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2167 / 0 / 84
Goodness-of-fit an F^2	$S = 1.06$
endgültige R-Indizes ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R1 = 0.048, wR2 = 0.226$
R-Indizes (alle Reflexe)	$R1 = 0.055, wR2 = 0.239$
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 0.61 \text{ e/\AA}^3, \Delta\rho_{\min} = -0.47 \text{ e/\AA}^3$

CHEMIKALIENVERZEICHNIS

Tabelle 55: Übersicht über die während dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sowie ihre Sicherheitsinformationen gemäß GHS.

Chemikalie	GHS-Kodierung	H-Sätze	P-Sätze
1,4-Dioxan	02, 07, 08	225, 351, 319, 335, EUH 019, 066	210, 261, 281, 305+351+338
3,5-Dimethylbrombenzol	07	315, 319, 335	261, 305+351+338
Acetonitril	02, 07	225, 332, 302, 312, 319	210, 305+351+338, 403+235
Acetylchlorid	02, 05	225, 314	210, 280, 305+351+338
Ammoniak (aq. 25 %)	05, 07, 09	302, 314, 335, 400	261, 273, 280, 305+351+338, 310
Ammoniumchlorid	07	302, 319	305+351+338
Ammoniumformiat	07	315, 319, 335	261, 305+351+338
Argon (Gasflasche)	04	280	410+403
Benzophenon	09	410	273, 501
Benzylamin	05, 07	302, 312, 314	260, 264, 280, 301+312, 305+351+338, 310
Chloroform	07, 08	302, 315, 351, 373	302+352, 314
Deuteriochloroform	07, 08	302, 315, 351, 373	281
Dichlormethan	08	315	281
Diethylether	02, 07	224, 302, 336, EUH 019, EUH 066	210, 261
Dimethylsulfoxid	Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG		
Dimethylsulfoxid-d ₆	Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG		
Essigsäure (100 %)	02, 05	226, 314	208, 301+330+331, 305+351+338
Ethanol	02	225	210
Ethylacetat	02, 07	225, 319, 336	210, 261, 305+351+338
Ethylamin	02, 07	220, 319, 335	210, 261, 305+351+338, 410+403
Ethylformiat	02, 07	225, 332, 302, 319, 335	210, 271, 305+351+338
HCl (37 %)	05, 07	314, 335, 290	280, 301+330+331, 305+351+338
Hydroxylaminhydrochlorid	05, 07, 08, 09	302+312, 351, 315, 319, 317, 373, 400, 290	273, 281, 302+352, 305+351+338, 308+313
Iod	07, 09	312, 332, 400	273, 280
Isopropylamin	02, 07	224, 319, 335, 315	210, 261,

			305+351+338
Kaliumbromid	07	315, 319, 335	261, 305+351+338
Kaliumhydroxid-Lösung (3, 2, 1.5 M)	05	314	280, 305+351+338, 310
Kaliumpermanganat	03, 07, 09	272, 302, 410	210, 273
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	03, 05, 07, 09	272, 302, 315, 318, 400	220, 273, 280, 305+351+338
Magnesium (Pulver)	02	260, 250	210, 402+404
Magnesium (Späne)	02	228, 261, 252	210, 402+404
Magnesiumsulfat- Hexahydrat	Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG		
Methanol	02, 06, 08	225, 331, 311, 301, 370	210, 233, 280, 302+352
Methylamin	02, 05, 07	220, 332, 335, 315, 318	210, 261, 280, 305+351+338, 410+403
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	07, 08	312, 332, 360D	201, 302+352, 308+313
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	07, 08	226, 319, 312, 332, 360D	201, 280, 305+351+338, 308+313
<i>n</i> -Amylacetat	02	226, EUH 066	210, 233, 240, 241, 242, 243, 280, 303+361+353
Natriumacetat	Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG		
Natriumchlorid	Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG		
Natriumcyanoborhydrid	02, 05, 06, 09	260, 300, 310, 330, 314, 410	273, 280, 301+331+330, 302+352, 304+340, 351+338, 402+414
Natriumhydrogencarbonat	Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG		
Natriumhydroxid	09	314, 290	280, 301+330+331, 309+310, 305+351+338
Natriumhydroxid	05, 07	314	280, 305+351+338, 310
<i>n</i> -Heptan	02, 07, 08, 09	225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411	210, 261, 273, 281, 301+310, 331
<i>n</i> -Hexan	02, 07, 08, 09	225, 304, 315, 339, 361f, 373, 411	210, 261, 273, 281, 301+310, 331
<i>n</i> -Propanol	02, 05, 07	225, 318, 336	210, 233, 280, 305+351+338, 313
<i>n</i> -Propylamin	02, 05, 06	225, 302, 311, 331, 314, 290	210, 280, 301+330+331, 302+352, 304+340, 305+351+338, 309+310, 403+235
Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd)	Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG		

Salpetersäure (20 %)	05	314	260, 303+361+353, 305+351+338, 310
Salzsäure (32 %)	05, 07	314, 335	261, 280, 305+351+338, 310
Sauerstoff (Gasflasche)	03, 04	270, 280	244, 220, 370+376, 410+403
Schwefelsäure (96 %)	05	314	280, 305+351+338, 310
Siliziumdioxid	08	373	
Stickstoff (Gasflasche)	04	280	410+403
Stickstoffmonoxid	03, 04, 05, 06	330, 270, 314, 280	260, 280, 244, 220, 304+340, 303+361+353, 305+351+338, 370, 376, 315, 405, 403
<i>t</i> -Butylamin	02, 05, 06	225, 302, 314, 331	210, 261, 280, 305+351+338, 310
Tetrahydrofuran	02, 07	225, 319, 335	210, 261, 305+351+338
Titan(IV)tetrachlorid	05	314	305+351+338, 310
Toloul	02, 07, 08	225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 261, 281, 301+310, 331
Triethylamin	02, 05, 06	225, 302, 311+331, 314, 335	210, 261, 280, 303+361+353, 305+351+338, 370+378
Trimesinsäure	07	315, 319, 335	261, 305+351+338
Wasserstoff	02, 04	280, 220	210, 377, 381, 403

Tabelle 56: Übersicht der GHS-Kodierungen und der zugehörigen Gefahrensymbole

Kodierung	Gefahrzeichen	Bezeichnung
GHS01		Explosionsgefährlich
GHS02		Feuergefährlich
GHS03		Brandfördernd
GHS04		Gasflasche
GHS05		Ätzend
GHS06		Giftig
GHS08		Gefahr
GHS07		Gesundheitsschädlich
GHS09		Umwelt

PUBLIKATIONSLISTE

1. K. PEIKERT, L. J. MCCORMICK, D. CATTANEO, M. J. DUNCAN, F. HOFFMANN, A. H. KHAN, M. BERTMER, R. E. MORRIS, M. FRÖBA,
Tuning the Nitric Oxide Release Behavior of Amino functionalized HKUST-1
Microporous Mesoporous Mater. **2015**, *216*, 118 - 126.
2. A. H. KHAN, K. PEIKERT, M. FRÖBA, M. BERTMER,
NO adsorption in amino-modified $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ -type MOFs studied by solid-state NMR
Microporous Mesoporous Mater. **2015**, *216*, 111 - 117.
3. Z. WANG, H. SEZEN, J. LIU, CH. YANG, S.E. ROGGENBUCK, K. PEIKERT, M. FRÖBA, A. MAVRANTONAKIS, B. SUPRONOWICZ, TH. HEINE, H. GLIEMANN, CH. WÖLL,
Tunable coordinative defects in UHM-3 surface-mounted MOFs for gas adsorption and separation: A combined experimental and theoretical study
Microporous Mesoporous Mater. **2015**, *207*, 53 - 60.
4. K. PEIKERT, F. HOFFMANN, M. FRÖBA,
Fluorine magic: one new organofluorine linker leads to three new metal-organic frameworks
CrystEngComm **2015**, *17*, 353 - 360.
5. K. PEIKERT, F. HOFFMANN, M. FRÖBA,
Amino substituted $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$: a new metal-organic framework with a versatile functionality, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11196 - 11198.

TAGUNGEN, SEMINARE UND WORKSHOPS

Vorträge

28. 11. 2012 „Adsorption of nitric oxide in the new Metal-Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{NH}_2\text{btc})_2$ – Synthesis and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy”
Porous Metal-Organic Frameworks: Status Report Meeting 2012
(Dresden)

Posterbeiträge

16. - 19. 09. 2012 MOF2012 (Edinburgh, Schottland)
06. - 08. 03. 2013 25. Deutsche Zeolith-Tagung (Hamburg)
16./17. 09. 2013 International MOF Symposium (Dresden)
28. 09. - 01.10.2014 MOF2014 (Kobe, Japan)

Weitere Tagungen, Seminare, Symposien und Workshops

- 20./21. 09. 2010 International Symposium on Metal-Organic Frameworks (Dresden)
24. - 26. 11. 2010 Metal-Organic Frameworks (Workshop in London, England)
23. 05. 2012 MOF-Symposium (Stockholm, Schweden)
06./07. 06. 2013 Topological Workshop on Poursous Materials in Biological and Medical Applications (Hannover)
28./29. 11. 2013 GEFTA-Fortbildungskurs: „Grundkurs – Thermische Analyse und Kalorimetrie“ (Wittenberg)