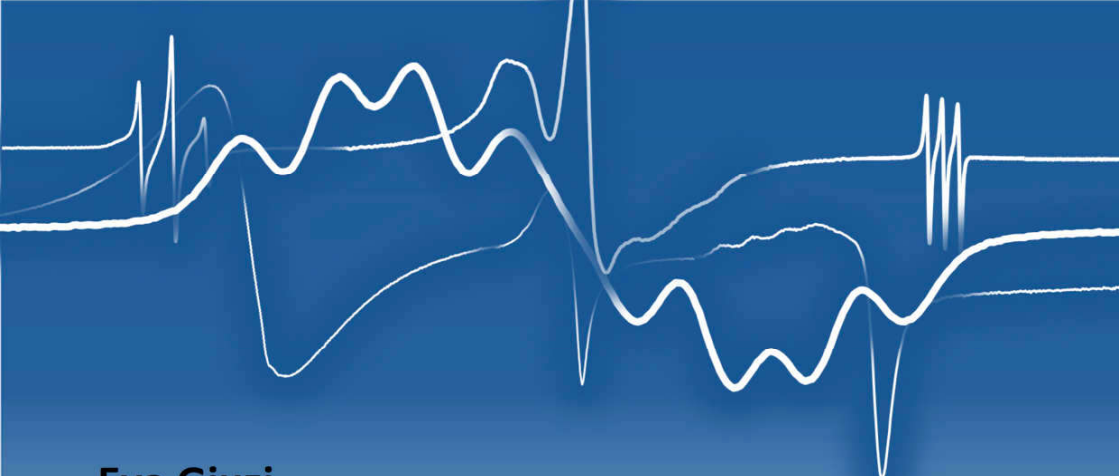
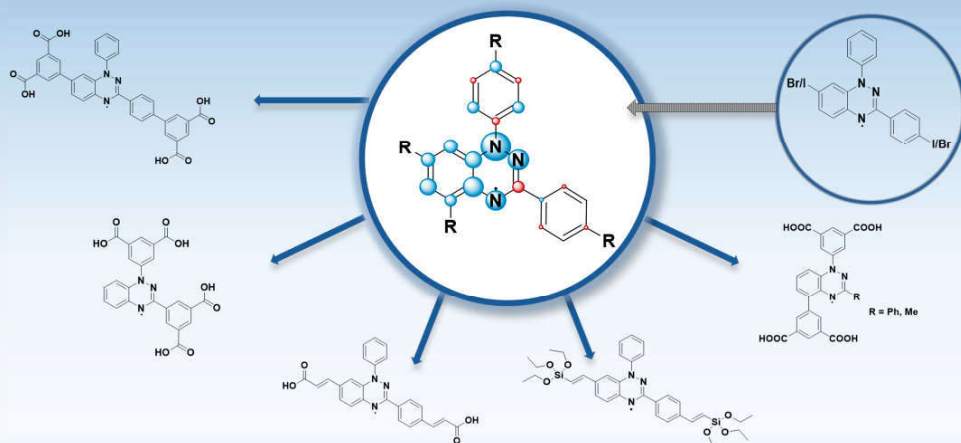




Eva Gjuzi

Nanoporöse, radikalische Wirtstrukturen zum Studium der Wechselwirkungen mit paramagnetischen Gastspezies



Dissertation

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

angefertigt an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

Hamburg, Januar 2021

Die Druckfreigabe für diese Arbeit wurde am 06.04.2021 erteilt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum April 2015 bis Juli 2020 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba

2. Gutachter: JProf. Dr. Simone Mascotto

Tag der Disputation: 26.03.2021

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 19.01.2021

Eva Gjuzi

Danksagung

Meine Dankbarkeit gegenüber all jenen Menschen welche meinen Weg gekreuzt haben und deren Input sich in so vielfältiger Weise in die vorliegende Arbeit eingeflochten hat, kann ich kaum in Worte fassen. Somit sind die folgenden zwei Seiten lediglich ein schwacher Versuch:

Herr Prof. Dr. Michael Fröba, Sie gaben mir die Möglichkeit mit der Radikalchemie ein außerordentlich ungewöhnliches und interessantes Thema zu bearbeiten! Besondere Freude hatte ich an der Verbindung des eigentlich organisch-synthetischen Schwerpunkts mit anorganischen High-Tech-Anwendungen. Hierbei haben Sie immer an mich geglaubt, mir alle erdenklichen Freiheiten gegeben und sämtliche Ideen, einschließlich eines Besuchs der Radikalexperten auf Zypern, unterstützt. Weiterhin danke ich Ihnen für die Möglichkeit meine Ergebnisse auf den vielen Tagungen zu präsentieren, meinen wissenschaftlichen Horizont zu erweitern und natürlich auch die Chance mich an den Tagungsorten ein wenig umzusehen. Die großartige Tagung in Neuseeland war verbunden mit der schönsten Reise meines Lebens. Ich hätte es zur Promotion nicht besser treffen können. Ich danke Ihnen von ganzem Herzen!

Ich danke JProf. Dr. Simone Mascotto für die Übernahme des Zweitgutachtens und den steten Austausch über die Freuden des Elternseins.

Prof. Dr. Wolfgang Maison und Prof. Dr. Michael Steiger möchte ich herzlich danken, dass sie sich die Zeit genommen haben meiner Disputation als Teil der Prüfungskommission beizuwohnen.

I would like to sincerely thank my collaboration partners Prof. Dr. Matvey Fedin, Artem Poryvaev, and Daniil Polyukhov for the productive work, outstanding EPR results, and for answering countless questions.

Die Treffen mit meinen lieben Kollegen in den Untergruppen unter der Leitung von Dr. Frank Hoffmann für die MOFs und Dr. Felix J. Brieler für die Silicamaterialien haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen; waren diese Treffen doch ein Pool unerschöpflichen Wissens für meine zahlreichen Fragen, insbesondere in der Anfangszeit und haben mir den berühmten roten Faden aus der Vielzahl an Optionen geflochten.

Frank, Dir danke ich weiterhin für die Durchführung der kristallographischen Berechnungen und darüber hinaus sehr für jede einzelne, so wertvolle konstruktive Kritik!

Ich danke außerdem allen Mitgliedern des AK Fröba, speziell meinen im Promotionsverlauf zahlreichen Bürokollegen Katharina Peikert, Malina Bilo, Jakob Benedikt Mietner, Annalena Vijn, Matthias Rogaczewski, Christopher Stapelfeldt, Martin Nopens und Tamás Simon für die Unterstützung und die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre.

Ohne Analytik gäbe es auch diese Arbeit nicht und somit gilt ein großer Dank für die durchgeführten Messungen und die Unterstützung bei der Auswertung weiterhin: Isabelle Nevoigt und Claudia Wontorra für die P-XRD Daten; Uta Sazama für die TA; Sandra König, Malina Bilo, Tamás Simon und Jonas Scholz für die Sorptionen; Gaby Eggers für die Unterstützung bei der EPR; Mantas Šimėnas sowie M. Navickas von der Vilnius Universität in Litauen für die komplexeren EPR-Messungen; Jan Krahmer von der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel für den Zugang zum dortigen EPR-Spektrometer; Timo Stein für die Auswertung der von Dawid Bednarski unter Aufbringung sämtlicher Tricks erhaltenen Einkristalldaten; der MS-Abteilung von Maria Riedner, insbesondere Gaby Graack; der NMR-Abteilung von Thomas Hackl, der ZEA-Abteilung von Dirk Eifler sowie Renate Werner für die REM-Aufnahmen.

Meinen Praktikanten und Bacheloranten Sebastian, Sophia, Eugen, Dennis, Lisa, Jacques, Sarah, Markus, Jan S. und besonders Jan B. danke ich für die sehr engagierte Unterstützung und Eure erfrischende Sicht auf die zeitweilig frustrierende, radikalische Sachlage.

Frank und meiner Mutter danke ich für das unbezahlbare Korrekturlesen!

Für die mir beim Finalisieren der vorliegenden Arbeit entgegengebrachte Unterstützung während meines sehr spannenden, neuen beruflichen Weges danke ich Dr. Daniel Grohs.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung auf so vielen verschiedenen Wegen. Meiner Mama Sabine Witt danke ich für die naturwissenschaftliche Leidenschaft, meinem Papa Nils Hansen für den handwerklich-technischen Ehrgeiz, meinem besten Freund und Ehemann Ervin Gjuzi danke ich für den enormen Wissensdurst. Dies waren, meiner Meinung nach, ganz passable Attribute für eine Chemikerin.

Evi, Zemra ime, ohne Deine damalige Ermunterung, dass ich Alles erreichen kann, hätte ich vermutlich nicht einmal an ein Studium gedacht. Ich danke Dir aus tiefstem Herzen für den vorbehaltlosen Glauben an mich und die Geduld mit meinen verrücktesten Einfällen.

Anna Luisa und Emily Sophie, Ihr seid das allerbeste in meinem Leben! Danke, dass Ihr mich Euer gesamtes bisheriges Leben tapfer durch mein Studium begleitet habt. Ich bin sehr glücklich, diese Zeit mit Euch geteilt haben zu dürfen und hoffe Ihr behaltet sie in guter Erinnerung.

Meinen Schwiegereltern Mbarime und Qamil Gjuzi danke ich von ganzem Herzen für all die Jahre der liebevollsten Kinderbetreuung während der Praxismodule meines Studiums. In diesem Zusammenhang danke ich auch meinen Freunden Leona, Marianne, Ben, Felix und dem gesamten Arbeitskreis Fröba für die stete Bereitschaft ein Auge auf meine Töchter zu haben.



– E. S. Gjuzi: “ Meine Mama macht Magie bei der Arbeit,” 2014 –

“IMAGINATION is more important than
knowledge. KNOWLEDGE is limited.”

– Albert Einstein, The Saturday Evening Post, 26. Oktober 1929 –

Inhaltsverzeichnis

<u>1. Einleitung</u>	<u>1</u>
1.1. Magnetismus	2
1.1.1. Theoretische Grundlagen des klassischen Festkörpermagnetismus	2
1.1.2. Molekülmagnetismus	8
1.2. 1,2,4-Benzotriazinylradikale	12
1.2.1. Allgemeine Eigenschaften	12
1.2.2. Magnetische Eigenschaften	14
1.2.3. Koordination von Metallen	16
1.3. Poröse Hybridmaterialien	17
1.3.1. Metall-organische Gerüststrukturen	18
1.3.1.1. Strukturelle Beschreibung	18
1.3.1.2. Synthese von MOFs und Aktivierung des Porenvolumens	23
1.3.1.3. Anwendungen	25
1.3.1.4. Magnetische Eigenschaften	26
1.3.1.5. Radikalinduzierter Magnetismus in MOFs	30
1.3.2. Mesoporöse Organosilicas	35
1.3.2.1. Strukturelle Beschreibung	36
1.3.2.2. Synthese mesoporöser Organosilicas und Aktivierung des Porenvolumens	40
1.3.2.2.1. Sol-Gel Chemie	40
1.3.2.2.2. Templatisierung zur Bildung geordneter, mesoporöser Silicas	42
1.3.2.3. Anwendungen	46
1.3.2.4. Radikale in Organosilicas	47
1.3.2.4.1. Im Porenvolumen adsorbierte Radikale	48
1.3.2.4.2. Kovalent gebundene Radikale	49
<u>2. Motivation</u>	<u>51</u>
<u>3. Charakterisierungsmethoden poröser, radikalischer Materialien</u>	<u>53</u>
3.1. Paramagnetische Elektronenresonanz-Spektroskopie	53
3.1.1. Magnetische Eigenschaften von Elektronen	53
3.1.2. Die EPR-Resonanzbedingung	54
3.1.3. Hyperfeinwechselwirkung	55
3.1.4. Anisotropie in der EPR-Spektroskopie	57
3.1.5. EPR-Spektren von Cu ²⁺ -Systemen	59
3.2. Gasphysisorption	61

3.2.1. Sorptionsisothermen und Hystereseschleifen nach IUPAC	61
3.2.2. Theorie zur Auswertung von Physisorptionsisothermen.....	64
3.2.3. Besonderheiten verschiedener Adsorptive	65
4. Ergebnisse und Diskussion	66
4.1. Synthese der Benzotriazinylradikalderivate	66
4.1.1. Bisbromiertes BTR als Vorläuferverbindung.....	67
4.1.2. BTR-Tetracarbonsäure zur Kupferkoordination.....	69
4.1.2.1. Lineare BTR-Tetracarbonsäure über Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion	69
4.1.2.2. Gewinkelte BTR-Tetracarbonsäure ohne Kreuzkupplungsreaktion.....	71
4.1.2.3. Lineare BTR-Tetracarbonsäure ohne Kreuzkupplungsreaktion	75
4.1.3. Heck-Kreuzkupplungen am bisbromierten BTR.....	81
4.1.3.1. BTR-Dicarbonsäure	81
4.1.3.2. Bis(trialkoxysilyl)vinyl-BTRs.....	83
4.2. Metall-organoradikalische Gerüststrukturen	93
4.2.1. Ansätze unter Verwendung der gewinkelten BTR-Tetracarbonsäure.....	93
4.2.1.1. Synthese und Charakterisierung.....	94
4.2.1.2. EPR-spektroskopische Studie.....	107
4.2.1.3. NMR-spektroskopische Studie.....	109
4.2.2. Ansätze unter Verwendung der linearen BTR-Dicarbonsäure.....	115
4.2.2.1. NMR-spektroskopische Studie.....	115
4.2.3. <i>Mixed-Linker-MOFs</i>	116
4.2.3.1. Darstellung und Charakterisierung	117
4.2.3.2. Elementanalyse.....	121
4.2.3.3. NMR-spektroskopische Studie	123
4.2.3.4. EPR-spektroskopische Studien.....	124
4.2.3.4.1. Magnetische Wechselwirkungen in den <i>mixed-Linker-MOFs</i>	124
4.2.3.4.2. Temperatur-initiierte strukturelle Änderung	128
4.2.3.4.3. Wechselwirkung mit paramagnetischen Gastmolekülen	131
4.3. Nanoporöse, radikalische Organosilicas.....	133
4.3.1. Radikalisches Xerogel.....	133
4.3.2. Bifunktionale PMOs	140
4.3.2.1. E/BTR-PMO	141
4.3.2.2. B/BTR-PMO	149
4.3.3. Postpräparative Funktionalisierung von SBA-15.....	156
4.3.3.1. EPR-spektroskopische Studien.....	164

4.3.3.1.1.	X-Band-cw-EPR-Spektroskopie bei RT	164
4.3.3.1.2.	Verwendung als Quantenbits	165
4.3.4.	Wechselwirkungen mit paramagnetischen Gastspezies	169
4.3.4.1.	Sauerstoffphysisorption	169
4.3.4.2.	Spinsonden-EPR-Studien mit Stickstoffmonoxid-Radikalen.....	172
4.3.4.2.1.	TEMPO in Lösung (Universität Hamburg)	172
4.3.4.2.2.	Stickstoffmonoxid in der Gasphase (ITC Novosibirsk)	183
5.	<u>Zusammenfassung und Ausblick</u>	187
5.1.	Benzotriazinylradikalderivate	187
5.2.	Metall-organische Gerüststrukturen	189
5.3.	Nanoporöse, radikalische Organosilicas	192
6.	<u>Abstract and Outlook</u>	197
6.1.	Benzotriazinyl radical derivatives	197
6.2.	Metal-organic frameworks	199
6.3.	Nanoporous, radical organosilica	201
7.	<u>Experimenteller Teil</u>	206
7.1.	Methoden und Geräte	206
7.1.1.	Paramagnetische Elektronenresonanz-Spektroskopie	206
7.1.2.	Physisorption	206
7.1.3.	Röntgendiffraktometrie.....	207
7.1.3.1.	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	207
7.1.3.2.	Röntgenpulverdiffraktometrie	207
7.1.3.2.1.	Homologiemodelling	208
7.1.4.	Simultane thermische Analyse	208
7.1.5.	Kernspinresonanzspektroskopie	209
7.1.5.1.	Kernspinresonanzspektroskopie von Radikalen.....	209
7.1.6.	Massenspektrometrie.....	210
7.1.7.	Infrarot-Spektroskopie	211
7.1.8.	Elementaranalyse	211
7.1.9.	Säulenchromatographische Reinigung	211
7.1.9.1.	Normalphasenchromatographie:	211
7.1.9.2.	Umkehrphasensäulenchromatographie:.....	212
7.1.10.	Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel.....	212
7.2.	Synthese der Benzotriazinylradikalderivate	213
7.2.1.	Bisbromiertes Triazinylradikal als Vorläuferverbindung	213

7.2.1.1.	1-(4'-Brombenzyliden)-2-phenylhydrazin (4)	213
7.2.1.2.	4-Brom-(<i>N</i> -phenyl)benzencarbohydrazonylchlorid (3).....	214
7.2.1.3.	<i>N</i> -4-Bromphenyl- <i>N'</i> -phenyl-(4-brombenzol)carbohydrazonamid (2)	216
7.2.1.4.	7-Brom-3-(4'-bromphenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (1)	217
7.2.2.	Tetracarbonsäure-Triazinylradikale	219
7.2.2.1.	Dimethyl-5-hydrazinylisophthalat (14)	219
7.2.2.2.	1,3,5-Tris(methoxycarbonyl)benzen (18).....	221
7.2.2.3.	3,5-Bis(methoxycarbonyl)benzoesäure (17)	222
7.2.2.4.	Dimethyl-5-(chlorocarbonyl)benzene-1,3-dioat (15).....	223
7.2.2.5.	Dimethyl-5-{2-[3,5-(dimethoxycarbonyl)benzoyl]hydrazinyl}isophthalat (12)	224
7.2.2.6.	1,3-Bis(3,5-dicarboxyphenyl)-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (10)	225
7.2.2.7.	2,6-Diiodanilin (24)	228
7.2.2.8.	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	229
7.2.2.9.	5-Iodisophthalsäuredimethylester (26)	229
7.2.2.10.	(3,5-Bis(methoxycarbonyl)phenyl)boronsäure (7)	229
7.2.2.11.	Dimethyl-2'-amino-3'-iod-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarboxylat (23)	230
7.2.2.12.	Dimethyl-5-(2-benzoylhydrazinyl)isophthalat (21).....	231
7.2.2.13.	1,5-Bis(3,5-dimethylesterphenyl)-3-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (20) ..	232
7.3.	Heck Kreuzkupplungen am bisbromierten Triazinylradikal	233
7.3.1.	Zum Synthese eines linearen Dicarboxytriazinylradikal-Linkers.....	233
7.3.1.1.	7-((<i>E</i>)-2-(Methoxycarbonyl)ethenyl)-3-(4'-((<i>E</i>)-2-(methoxycarbonyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (29)	233
7.3.1.2.	7-((<i>E</i>)-Carboxyvinyl)-3-(4'-((<i>E</i>)-carboxyvinyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (28)	235
7.3.2.	Bis(trialkoxysilyl)triazinylradikale als Präkursoren.....	237
7.3.2.1.	7-((<i>E</i>)-2-(Triethoxysilyl)ethenyl)-3-(4'-((<i>E</i>)-2-(triethoxysilyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (30)	237
7.3.2.2.	7-((<i>E</i>)-2-(Tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)-3-(4'-((<i>E</i>)-2-(tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (31)	239
7.4.	Metall-organoradikalische Gerüststrukturen	241
7.4.1.	Ansätze unter Verwendung der gewinkelten BTR-Tetracarbonsäure	241
7.4.1.1.	Pulver P1 aus MORF-Synthese	241
7.4.1.2.	Pulver P2 aus MORF-Synthese	242
7.4.2.	Ansätze unter Verwendung der linearen BTR-Dicarbonsäure	248
7.4.3.	<i>Mixed</i> Linker MOFs	248

7.5. Organosilicas.....	250
7.5.1. Radikalisches Xerogel	250
7.5.2. Bifunktionale PMOs	250
7.5.2.1. E/BTR-PMO	250
7.5.2.2. B/BTR-PMOs	251
7.5.3. Postpräparative Funktionalisierung von SBA-15	252
7.5.3.1. Synthese von SBA-15	252
7.5.3.2. Postpräparative Funktionalisierung mit BTEV-BTR	252
7.5.4. Beladung von Organosilicaphasen mit TEMPO	253
8. Literaturverzeichnis	255
9. Anhang	273
9.1. Berechnungen.....	273
9.1.1. Ermittlung der BTR-Gewichtsprozent in den Silicaprobe n aus der TA	273
9.1.2. Theoretische Berechnung der BTR-Gewichtsprozent in den Silicaprobe n.....	274
9.1.3. Berechnung der Oberflächenabnahme von SBA-15 Materialien	276
9.2. Ergänzende Abbildungen.....	277
9.2.1. Röntgenpulverdiffraktogramme.....	277
9.2.2. Sorptionen und PSDs	280
9.2.3. NMR-Spektren	282
9.2.4. MS-Spektren der Studien zur Regioselektivität in Heck-Reaktionen	296
9.2.5. TG/DTA/MS-Analysen.....	298
9.2.6. Messdaten und Verfeinerungen zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	299
9.2.7. TEMPO-EPR-Studien der radikalischen mesoporösen Organosilicas	301
9.3. Sicherheit und Entsorgung	304
9.4. Publikationen.....	312
9.5. Akademischer Lebenslauf.....	313

Abkürzungsverzeichnis

0D	nulldimensional
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
3-CP	3-Carboxyproxyl (Organoradikal)
4-HTB	4-Hydroxy-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)benzoat (Organoradikal)
AFM	Antiferromagnetismus/antiferromagnetisch
Äquiv.	Äquivalent
a.s.	<i>as synthesized</i>
a.u.	<i>arbitrary unit</i>
B_0	Magnetfeldstärke des äußeren Magnetfelds
B	Magnetfeldstärke des lokalen Magnetfelds
BDC	1,4-Benzoldicarboxylat (Linker)
BET	Brunauer, Emmet und Teller ⁱ
B-PMO	Aus BTEB erhaltenes (benzolverbrücktes) PMO
BTC	1,3,5-Benzoltricarboxylat (Linker)
BTEB	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (Präkursor)
BTEE	1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (Präkursor)
BTEVA	2,5-[(E)-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]anilin (Präkursor)
BTEVB	2,5-[(E)-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]benzol (Präkursor)
BTR	1,2,4-Benzotriazinylradikal
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CMC	<i>critical micelle concentration</i>
cw	<i>continuous wave</i> (EPR-Methode)
DBBTIP	5,5',5'',5'''-(2,2'-Diethoxy-1,1'-binaphthyl-4,4',6,6'-tetrayl)tetraisophthalsäure (Linker)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEA	<i>N,N</i> -Diethylacetamid
DEF	<i>N,N</i> -Diethylformamid

ⁱ Entwickler der BET-Theorie zur Bestimmung spezifischer Oberflächen

DHTP	2,5-Dihydroxyterephthalat (Linker)
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DTA	Differenzthermoanalyse
DUT	(MOF synthetisiert an der) <i>Dresden University of Technology</i>
DVA-PMO	Aus BTEVA erhaltenes (divinylanilinverbrücktes) PMO
DVB-PMO	Aus BTEVB erhaltenes (divinylbenzolverbrücktes) PMO
ed	Echo-detektiert (EPR-Methode)
EDG	<i>electron donating group</i>
EI	Elektronenionisierung (MS-Ionisierungsmethode)
ESI	Elektrosprayionisierung (MS-Ionisierungsmethode)
E-PMO	Aus BTEE erhaltenes (ethanverbrücktes) PMO
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>
EWG	<i>electron withdrawing group</i>
FID	<i>free induction decay</i>
FM	Ferromagnetismus/ferromagnetisch
FWHM	<i>full width at half maximum</i>
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
<i>g</i> -Faktor	gyromagnetischer Faktor, auch Landé-Faktor
hfac	Hexafluoracetylacetonat (Anion)
HFW	Hyperfeinwechselwirkung
<i>hkl</i>	Miller-Indizes
HKUST	(MOF synthetisiert an der) <i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HR	<i>high-resolution</i>
HYSCORE	<i>Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy</i>
I	<i>inorganic species</i>
ITC	<i>International Tomography Center SB RAS</i> (Novosibirsk, Russland)
IUPAC	<i>International Unit of Pure and Applied Science</i>
IR	Infrarot
IRMOF	Isoretikulärer MOF
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i> ; Mesoporöses Silica der <i>Mobil Oil Company</i>
MIL	<i>Materiaux de l'Institute Lavoisier</i> (MOFs)
MOF	<i>metal-organic framework</i>
MORF	<i>metal-organo radical framework</i>

MOROF	<i>metal-organic radical open framework</i>
MS	Massenspektrometrie
MTBPA	4',4'',4''',4''''-Methantetrayltetrabiphenyl-4-carbonsäure (Linker)
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
OD	<i>outer diameter</i>
OMS	<i>open metal sites</i>
PCN	<i>porous coordination network</i>
PMO	Periodisch mesoporöses Organosilica
PTMTC	Polychlorinattriphenylmethyltricarboxylatradikal (Linker)
PW	<i>paddle wheel</i>
PSD	<i>pore size distribution</i>
P-XRD	<i>powder X-ray diffraction</i>
PZC	<i>point of zero charge</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R _f	<i>ratio of fronts</i>
RT	Raumtemperatur
S	<i>surfactant</i>
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i> ; Mesoporöses Silica der <i>University of California Santa Barbara</i>
SBB	<i>secondary building block</i>
SBU	<i>secondary building unit</i>
SDA	strukturdirigierendes Agenz
SOC	<i>spin-orbit coupling</i>
SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i>
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (Organoradikal)
TEOS	Tetraethylorthosilicat (Silicapräkursor)
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TPTA	[1,1':3',1''-Terphenyl]-3,3'',5,5'''-tetracarboxylat (Linker)
UHM	<i>University of Hamburg Materials</i> (MOFs)
UKON	Universität Konstanz (Organosilicamaterialien)
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

1. Einleitung

Magnetische Eigenschaften waren der Menschheit bereits vor Beginn der geschichtlichen Aufzeichnungen bekannt. Dies lässt sich aus griechischen Schriften des 6. Jahrhunderts vor Christus ableiten, in denen Magneteisenstein, heute als Magnetit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4]$ bekannt, beschrieben wird. Der Magnetismus stellt somit eines der am längsten bekannten physikalischen Naturphänomene dar und blieb doch bis zur Entwicklung der Quantentheorie im vergangenen Jahrhundert eine geheimnisvolle und unerklärliche Kraft. Heutzutage sind magnetische Austauschwechselwirkungen aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken, da diese bei der Datenspeicherung sowie in zahllosen technischen Systemen Anwendung finden.^[1,2]

Die magnetischen Eigenschaften von Stoffen beruhen auf den Spins und Bahnbewegungen der enthaltenen Valenzelektronen und sind als Kollektivphänomen zu verstehen. Die meisten Materialien für magnetische Anwendungen basieren auf Metallen, Legierungen, Keramiken und einfachen Verbindungen, wie Mangan(II)-oxid. Dieser klassische Festkörpermagnetismus von Volumenphasenmaterialien wurde von Heisenberg in den 1920ern mit dem Vorliegen von einfach besetzten d- und f-Orbitalen begründet. Inzwischen sind zudem zahlreiche Magnete bekannt, in welchen überwiegend oder ausschließlich s- und p-Orbitale vorliegen. Diese sogenannten Molekülmagneten finden sich unter den Stoffklassen der Koordinationsverbindungen und stabilen Organoradikale. Hierbei ist zu erwähnen, dass ein einzelnes Molekül ebenso wenig einen Magneten darstellt wie ein einzelnes Metallatom, da keine Austauschwechselwirkungen auftreten.^[3,4]

Zu den Koordinationsverbindungen zählen unter anderem auch die metall-organischen Gerüstverbindungen. Diese mikroporösen Materialien zählen ebenso wie die mesoporösen Organosilicas zu den nanoporösen Hybridmaterialien (s. Kap. 1.3.) und bilden zusammen einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Ein Vertreter der stabilen Organoradikale sind die in Kapitel 1.2. vorgestellten 1,2,4-Benzotriazinylradikale, welche den zweiten zentralen Gegenstand dieser Arbeit darstellen. Der Einsatz stabiler Radikale ist selbst für viele Chemiker noch außerordentlich exotisch. Die Ursache hierfür liegt in der, durch eine thermodynamische sowie kinetische Instabilität bedingten, hohen Reaktivität der überwiegenden Mehrheit bekannter Radikale unter Verlust ihres radikalischen Charakters. Tatsächlich jedoch beschäftigt sich die Wissenschaft seit geraumer Zeit mit stabilen Radikalen.^[3,5]

Es existieren sowohl anorganische als auch organische Vertreter der stabilen Radikale. Die Stabilität der eher kleineren anorganischen Radikale, bei welchen das freie Elektron beispielsweise stark lokalisiert auf einer N-O-Funktion vorliegt, beruht auf einer chemisch gehemmten Homokopplung. Während die Dimerisierung von z.B. Stickstoffmonoxid unter Ausbildung einer zentralen N-N-Bindung sehr rasch und reversibel erfolgt, dimerisieren Stickstoffmonoxid-Radikale wie das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) überhaupt nicht, da die hierfür nötige Bindung nicht stabil ist. Die Stabilität der im Rahmen der vorliegenden Arbeit detaillierter untersuchten Organoradikale hingegen, beruht auf einer sterischen Abschirmung des ungepaarten Elektrons, einer Stabilisierung über ein konjugiertes π -System oder einer Kombination aus beiden Phänomenen.^[3]

Die dieser Arbeit zugrundeliegende Aufgabenstellung bestand in der Generierung magnetischer Eigenschaften in den nanoporösen Hybridmaterialien. Während Porosität durch Abstände zwischen den Bausteinen eines Material definiert ist, bedingt eine weitreichende magnetische Austauschwechselwirkung kurze Abstände, um eine Überlappung der Molekülorbitale zu gewährleisten. Offensichtlich besteht zunächst ein Widerspruch in der Aufgabe Porosität und magnetischen Austausch in einem einzigen Material zu vereinen. Die vorliegende Einleitung behandelt hierzu den gegenwärtigen Stand der Forschung und die Grundlagen zu den im Anschluss vorgestellten Ergebnissen zur Lösung dieses Problems.^[6]

1.1. Magnetismus

Im aktuellen Kapitel werden, neben einer Auffrischung der Grundlagen des klassischen Festkörpermagnetismus, die Besonderheiten des molekularen Magnetismus herausgearbeitet.

1.1.1. Theoretische Grundlagen des klassischen Festkörpermagnetismus

Aufgrund ihres magnetischen Moments μ richten sich die Spins der Elektronen ($s = \pm\frac{1}{2}$), in Näherung vergleichbar mit klassischen Stabmagneten, in einem äußeren Magnetfeld *spin-up* oder *spin-down* ($\uparrow/\downarrow$) aus. Das magnetische Moment selbst setzt sich aus dem Bahn- und dem Eigendrehimpuls des Elektrons zusammen und kann nur mittels der Quantenmechanik beschrieben werden. Die Gesamtzahl der magnetischen Momente in einem System tritt miteinander in Wechselwirkung und bestimmt dessen magnetisches Verhalten:

- In diamagnetischen Materialien sind alle Orbitale vollständig besetzt und die Spins der Elektronen kompensieren sich. Von Diamagnetismus wird gesprochen, wenn erst durch das Zuschalten eines äußeren Magnetfelds magnetische Momente durch Ladungsverschiebungen induziert werden. Der Diamagnetismus ist in der Regel temperaturunabhängig.

- Beim Vorliegen ungepaarter Elektronen hingegen besteht eine Temperaturabhängigkeit. Tritt die Ausrichtung der magnetischen Momente erst nach Zuschalten eines äußeren Magnetfeldes auf, wird von Paramagnetismus gesprochen. Unterhalb stoffspezifischer Temperaturen gehen Paramagnete in Ferro-, Antiferro- oder Ferri-magnete über.^[7,8,9,10]

Die Magnetisierung M eines Stoffs ist definiert als die Summe der magnetischen Momente m_i pro Volumen.

$$M = \frac{\sum m_i}{V} \quad (1.1)$$

Sie ist von der Feldstärke H des angelegten Magnetfeldes über die molare magnetische Suszeptibilität χ_m (Aufnahmefähigkeit) abhängig.

$$M = \chi_m H \quad (1.2)$$

Wird ein Festkörper in ein Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte B_0 eingebracht, baut sich eine Magnetisierung auf und die lokale Flussdichte B weicht von B_0 ab. Die Proportionalitätskonstante $\bar{\mu}$ steht für das mittlere Dipolmoment und beschreibt die Permeabilität eines Festkörpers. Zur sprachlichen Vereinfachung wird die magnetische Flussdichte B von nun an als Magnetfeld bezeichnet.

$$B = B_0 + \bar{\mu} \cdot M \quad (1.3)$$

Handelt es sich bei dem in ein äußeres Magnetfeld B_0 eingebrachten Festkörper um ein diamagnetisches Material, so erzeugen die induzierten magnetischen Momente einen Strom in den Elektronenhüllen, dessen Magnetfeld entsprechend der Lenzschen Regel dem äußeren Feld entgegengesetzt ist. Infolgedessen nimmt die innere Flussdichte ab. Das Vorzeichen der magnetischen Suszeptibilität diamagnetischer Stoffe ist negativ.^[9,11]

Im Folgenden soll der Paramagnetismus eingehender betrachtet werden. Das bereits erwähnte magnetische Moment μ ungepaarter Elektronen setzt sich aus den Spin- und Bahnbeiträgen zusammen und wird durch Gleichung (1.4) beschrieben.

$$\vec{\mu} = -g \mu_B \vec{J} \quad \text{mit } g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.4)$$

Hierbei ist g der gyromagnetische bzw. Landé-Faktor und μ_B das Bohrsche Magneton ($\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-28} \text{ JT}^{-1}$). Bei $\vec{J}$ handelt es sich um den Gesamtdrehimpuls, während L und S die Bahndrehimpuls- und Spinquantenzahlen sind. Bevor paramagnetisches Material in ein Magnetfeld eingebracht wird, liegen die magnetischen Momente sämtlicher Elektronen statistisch verteilt vor und das resultierende Gesamtmoment ist gleich Null. Mit dem Anlegen eines äußeren Magnetfelds B_0 spalten die magnetischen Momente in zwei Energiezustände auf. Die parallele Orientierung von μ zu B_0 besetzt den energieärmeren Zustand,

1.1 MAGNETISMUS

während die antiparallele Ausrichtung höherenergetisch ist. Entsprechend der Boltzmann-Verteilung resultiert ein Gesamtmoment parallel zu B_0 , wodurch das Magnetfeld im paramagnetischen Material verstärkt wird.^[11]

Die bereits erwähnte Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität paramagnetischer Festkörper soll im Folgenden weiter ausgeführt werden. Entsprechend des Curie-Gesetzes (Gl. 1.5) nimmt die Suszeptibilität im Idealfall mit abnehmender Temperatur zu. Der Idealfall tritt ein, sofern eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen μ im Material vernachlässigt werden kann.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{mit } C = \frac{N_A \cdot \mu^2}{3k_B} \quad (1.5)$$

Die Stoffkonstante C wird als Curie-Konstante bezeichnet, während T für die Temperatur steht. N_A ist die Avogadro-Konstante ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und k_B die Boltzmann-Konstante ($k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).^[9]

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass mit steigender Temperatur die Molekularbewegungen in Festkörpern zunehmen, wird deutlich, dass der beschriebene Idealfall meist nicht eintritt und die Orientierung der einzelnen magnetischen Momente mit zunehmender Temperatur stärker gestört wird. In der Folge nimmt die Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur unter Annäherung an die Curie-Temperatur T_C ab und es gilt das Curie-Weiss-Gesetz mit einem Temperaturkorrekturfaktor (Gl. 1.6.1 und 1.6.2).

$$\chi_{T \gg T_C} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1.6.1)$$

Die Temperatur der Weiss-Konstante Θ liegt oberhalb der Curie-Temperatur und beschreibt das Curie-Weiss-Gesetz für Temperaturen weit oberhalb von T_C . Bei Temperaturen knapp oberhalb von T_C wird Θ durch T_C ersetzt.

$$\chi_{T > T_C} = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.6.2)$$

Durch die experimentelle Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität kann über das Curie-Weiss-Gesetz das magnetische Moment errechnet werden. Das Vorzeichen der Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe ist positiv, aber noch sehr klein.^[9]

Unterhalb von T_C können paramagnetische Festkörper spontan in ein ferromagnetisches (FM) System übergehen und die magnetische Suszeptibilität wird in komplexer Abhängigkeit von der Feldstärke und der Magnetisierungsvorgeschichte sehr groß. Für das Metall Eisen beträgt $T_C = 1043 \text{ K}$. Die Curie-Temperaturen der meisten anderen ferromagnetischen Materialien liegen deutlich unter diesem Wert. Die Weiss-Konstanten ferromagnetischer Materialien sind positiv. Die spontane Magnetisierung bewirkt, dass sich, unabhängig von einem

äußeren Magnetfeld, kollektive Ordnungszustände der magnetischen Momente im Festkörper einstellen. Die zueinander parallele Anordnung der magnetischen Momente in ferromagnetischen Kristallen ist allerdings auf einzelne Bereiche, die in Abbildung 1.1 skizzierten Weiss-Bezirke, beschränkt. Dies liegt daran, dass die Austauschenergie durch das sich anisotrop verhaltene Überlappungsintegral der Wellenfunktionen definiert ist. Der Übergang zwischen den Bezirken erfolgt stetig, innerhalb einiger hundert Spins, durch eine leichte Verdrehung der Spinrichtung zum jeweiligen Nachbarn. Diese Bereiche werden als Bloch-Wände bezeichnet.^[10,11]

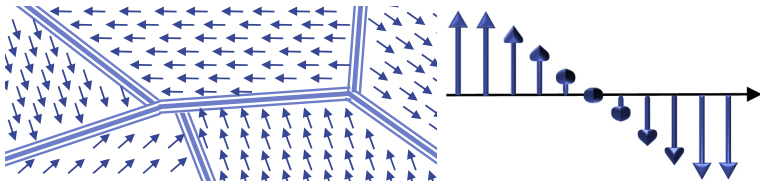


Abbildung 1.1 Links: Skizzierung fünf benachbarter Weiss-Bezirke eines ferromagnetischen Kristalls. Innerhalb eines Bezirks sind alle magnetischen Momente parallel angeordnet. Der Bereich zwischen den Bezirken wird als Bloch-Wand bezeichnet. Rechts: Schematische Darstellung einer Bloch-Wand zwischen zwei um 180° zueinander verdrehten Domänen.^[10,11]

Die Gesamtmagnetisierung ferromagnetischer Stoffe ist nach Außen zunächst gleich Null. Die parallele Anordnung der magnetischen Momente in den Weiss-Bezirken hebt sich durch deren willkürliche Orientierung auf. Wird der Festkörper in ein äußeres Magnetfeld eingebracht, orientieren sich die Spins innerhalb der Weiss-Bezirken zunehmend gemäß dem äußeren Feld. Die makroskopische Magnetisierung nimmt mit der angelegten Feldstärke zu bis alle Dipole im Festkörper parallel angeordnet sind und die Sättigungsmagnetisierung erreicht ist. Mit abnehmender Magnetfeldstärke nimmt auch die Magnetisierung wieder ab, zeigt jedoch einen anderen Kurvenverlauf. Bei Abwesenheit des äußeren Magnetfeldes bleibt eine Restmagnetisierung zurück, welche als Remanenz bezeichnet wird. Auf diese Weise können Permanentmagnete erhalten werden. Die Restmagnetisierung kann abgebaut werden, indem ein dem ursprünglichen Feld entgegengesetztes Magnetfeld angelegt wird. Der Festkörper wird auf diese Weise bei der sogenannten Koerzitivfeldstärke wieder unmagnetisch. Wird die Stärke des Feldes weiter erhöht, endet die Kurve in einer Sättigungsmagnetisierung desselben Betrages wie zuvor, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die Kurve der Magnetisierung ferromagnetischer Festkörpern zeigt somit eine Hysterese (s. Abb. 1.2).^[10]

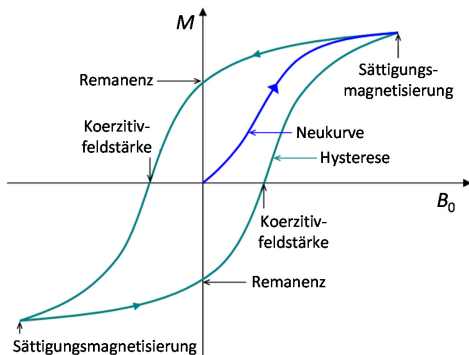


Abbildung 1.2 Hysteresekurve FM Stoffe. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds orientieren sich die Spins mit zunehmender Feldstärke bis die Sättigungsmagnetisierung erreicht ist. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes bleibt eine magnetische Remanenz bestehen. Durch Anlegen eines Magnetfeldes mit negativem Vorzeichen, kann bei der Koerzitivfeldstärke die Restmagnetisierung aufgehoben werden und die weitere Erhöhung des negativen Magnetfeldes führt erneut zur Sättigungsmagnetisierung. Abb. nach Literaturquelle [10].

Im Gegensatz zum regulären Ferromagnetismus, kann beim Phänomen des Metamagnetismus keine Hysterese gemäß Abbildung 1.2 beobachtet werden. Durch Einbringen eines metamagnetischen Stoffs in ein externes Feld von gewisser Stärke kann, in Abhängigkeit von der Temperatur, ein plötzlicher und teilweise außerordentlich starker Anstieg der Magnetisierung in einen ferro- oder antiferromagnetischen Zustand beobachtet werden.^[12]

Bislang wurde nur die ferromagnetische Spinorientierung in Folge der spontanen Magnetisierung unterhalb T_c betrachtet, in welcher die Spins parallel ausgerichtet sind. Bei einer antiparallelen Ausrichtung der Spins liegt ein antiferromagnetisches (AFM) System vor. Am absoluten Nullpunkt, verhalten sich antiferromagnetische Stoffe daher diamagnetisch. Mit zunehmender Temperatur wird die Ordnung der Spins durch Wärmebewegungen gestört und die Suszeptibilität nimmt bis zur kritischen Temperatur, der Néel-Temperatur T_N , zu. Oberhalb dieser Temperatur zeigt der Stoff paramagnetische Eigenschaften und die Suszeptibilität nimmt wieder ab. Die Weiss-Konstanten antiferromagnetischer Stoffe sind negativ.^[11]

Eine Erklärung für die parallele (FM) oder antiparallele (AFM) Spinausrichtung liefert das im Folgenden kurz vorgestellte Heisenberg-Modell. Eine ausführliche Herleitung kann der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden.^[13] In der quantenmechanischen Berechnung der potentiellen Energie U des Grundzustandes werden die Potentiale der Wechselwirkungen zwischen den im System vorliegenden Teilchen (Atome, Ionen, Elektronen) mit in die Lösung der Wellenfunktion einbezogen. Liegt ein Singulett-Zustand vor, ist die potentielle Energie U_s positiv, die Ortswellenfunktion der Elektronen ist symmetrisch und deren Spins sind antiparallel orientiert ($\uparrow\downarrow$, $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$). Beim Triplett-Zustand mit der potentiellen Energie U_t verhält es sich entsprechend umgekehrt ($\uparrow\uparrow$, $S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$). Die erste Näherung zur Lösung des formulierten Problems besteht in der Gleichsetzung von $U_s - U_t$ mit der

Differenz der zugehörigen Energieeigenwerte $E_s - E_t$, da sich der Betrag der kinetischen Energie in beiden Zuständen kaum unterscheidet. Hieraus ergibt sich die Austauschkonstante J entsprechend Gleichung (1.7).

$$J = E_s - E_t \quad (1.7)$$

Das Vorzeichen von J hängt von den zugrundeliegenden Wellenfunktionen und Potentialen ab. Wechselwirkungen von Elektronen mit Ionen, wie sie beispielsweise in den Kristallen der Metalle auftreten, sind attraktiv und liefern einen negativen Beitrag zu J . Die Abstoßung zwischen zwei Elektronen dagegen liefert einen positiven Beitrag zu J . Hieraus folgend kommt es zu einer antiparallelen Spinausrichtung im Festkörper, wenn J kleiner Null ist und zu einer parallelen Ausrichtung für J größer Null. Der Betrag von J ist bei einem nahezu linearen Überlappung der einfach besetzten Molekülorbitale (*singly occupied molecular orbitals*, SOMOs) maximal.^[11,14,15]

Die auftretenden Energien können auch über die Spinzustände ausgedrückt werden, da nach dem Pauli-Prinzip Orts- und Spinwellenfunktionen miteinander verknüpft sind. Dies erlaubt die Aufstellung eines modifizierten Spin-Hamilton-Operators (Gl. 1.8) mit den Spinoperatoren S_i für alle vorhandenen Atome und S_j für alle Nachbarn.

$$H_{Spin} = - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (1.8)$$

Obwohl der Hamilton-Operator relativ einfach aussieht, ist er nicht linear und Berechnungen konkreter Fälle sind selbst in grober Näherung nur begrenzt möglich. Zur Vereinfachung dient das Ising-Modell. In diesem wird nur die z-Komponente von Teilchen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ im Hamilton-Operator berücksichtigt. Es sind demzufolge nur zwei Spinorientierungen möglich.^[11]

Zuletzt sei noch das Phänomen des Ferrimagnetismus zu erwähnen. In diesem sind die Spins wie beim Antiferromagnetismus antiparallel ausgerichtet, allerdings sind die Spinmomente unterschiedlich groß. Der Grund hierfür liegt in der Zusammensetzung ferrimagnetischer Festkörper. Diese enthalten i.d.R. zwei paramagnetischer Komponenten; wie beispielsweise Fe^{II} und Fe^{III} . Aus den ungleichen Beträgen der entgegengesetzten Spins resultiert innerhalb der Weiss-Bezirke jedoch ein in eine Richtung ausgerichtetes Gesamtmoment. Somit treffen die für den Ferromagnetismus genannten Aussagen unterhalb T_C in etwa auch für den Ferrimagnetismus zu. Darüber hinaus zeigen ferrimagnetische Festkörper weitere spezielle magnetische Eigenschaften, die jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein sollen.^[10,11]

Wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit von „Magnetismus“ gesprochen, so sind hiermit die paramagnetischen Eigenschaften von Festkörpern gemeint, während die omnipräsenten diamagnetischen Eigenschaften außen vor gelassen werden.

1.1.2. Molekülmagnetismus

Der Grundstein für den molekularen Magnetismus wurde 1951 mit Untersuchung des magnetischen Austauschs in den Molekülen von Kupferacetat gelegt, noch bevor dessen kristallographische Struktur bekannt war. Guha publizierte temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen (Abb. 1.3b), welche entgegen den Erwartungen des Curie-Gesetzes für zwei nicht wechselwirkende Spins (Abb. 1.3c) ein breites Maximum nahe 250 K zeigten. Ein Jahr später veröffentlichten Bleaney und Bowers unter Verwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz-Spektroskopie (*electron paramagnetic resonance*, EPR, s. Kap. 3.1.), eine, auf die Intensitätsabnahme des EPR-Signals mit der Temperatur, gestützte Erklärung für diesen Suszeptibilitätsverlauf. Ohne strukturelle Kenntnisse zu haben, schlugen sie isolierte Paare aus Kupferionen vor, die bei tiefen Temperaturen einen, im EPR nicht sichtbaren, Singulett-Zustand aufweisen, welcher mit zunehmender Temperatur gestört wird. Hieraus resultiert ein Triplett-Zustand unter starker Austauschwechselwirkung innerhalb der Kupferdimere (Abb. 1.3d). Die ein weiteres Jahr später anhand der Einkristallstruktur durch van Niekerk und Schoening bestimmte Struktur des Kupferacetat mit zwei Kupferionen in enger Nachbarschaft (Abb. 1.3a), belegte die Theorie von Bleaney und Bowers aus den Beobachtungen der Suszeptibilitäts- und EPR-Messungen.^[16,17,18,19]

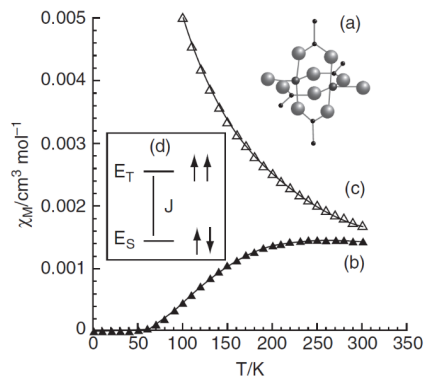


Abbildung 1.3 Kupferacetat: Struktur der zentralen Baueinheit (a), gemessene Suszeptibilitätsdaten (b), nach dem Curie-Gesetz für ein nicht wechselwirkendes Zweispinsystem erwartete Suszeptibilitätsdaten (c) und Erklärungsvorschlag von Bleaney und Bowers für diese Diskrepanz durch einen Singulett-Triplett-Übergang (d). J.-P. Launay, M. Verdaguer; *Electrons in Molecules – From Basic Principles to Molecular Electronics*, Oxford University Press, New York, **2014**. © Jean-Pierre Launay and Michel Verdaguer 2014. Abdruck mit freundlicher Genehmigung des Lizenzgebers über PLSclear.

Die für den klassischen Festkörpermagnetismus in Kapitel 1.1.1. vorgestellten theoretischen Grundlagen gelten analog für die Festkörperphasen der bereits bei der Einführung des Begriffs Molekülmagnetismus angesprochenen Organoradikale und Koordinationsverbindungen. Unter Letzteren kann sich eine „Einbettung“ von Metallen als Spinträger in eine nicht metallische Matrix vorgestellt werden, während sich das ungepaarte Elektron bei den gänzlich metallfreien Organoradikalen delokalisiert in einem ausgedehnten π -System befindet. Im Vergleich zu den klassischen metallischen Magneten, bei welchen sich die wechselwirkenden

Valenzelektronen in Form eines Elektronengases frei durch das Metallkationengitter bewegen, liegen die magnetischen Momente beim Molekülmagnetismus deutlich verdünnter und zudem weiter voneinander entfernt vor. Von diesem Unterschied abgesehen sind auch beim Molekülmagnetismus die Austauschwechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten durch eine Überlappung der SOMOs maßgeblich für das Auftreten einer magnetischen Fernordnung.^[4]

Somit verfügen beispielsweise Molekülkomplexe bei Verwendung paramagnetischer Metallkationen zwar häufig über große magnetische Momente, diese liegen durch die organischen Liganden jedoch isoliert vor und eine magnetische Fernordnung kann nicht auftreten. In Mehrkernkomplexen kann es lokal zu einer Wechselwirkung über diamagnetische Brückenliganden hinweg kommen. Eine weitreichende magnetische Ordnung resultiert hieraus jedoch nicht, weshalb von einem nulldimensionalen (0D) Magnetismus gesprochen wird. Diese Klasse der sogenannten Einzelmolekülmagnete (*Single-molecule magnets*) ist trotz der fehlenden magnetischen Kommunikation interessant für z.B. die Datenspeicherung. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf diese Materialien jedoch nicht weiter eingegangen werden.^[16]

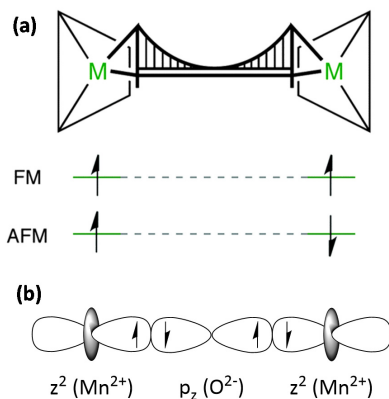


Abbildung 1.4 (a) Schematische Darstellung des Superaustauschs zwischen benachbarten Elektronenspins über einen verbrückenden, diamagnetischen Vermittler hinweg. D. Tiana *et al.*, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13990–13993 - herausgegeben von der *Royal Society of Chemistry*. (b) AFM Spinpolarisierung am Beispiel von MnO (b).

Eine magnetische Austauschwechselwirkung von Elektronenspins über eine diamagnetische „Matrix“ hinweg ist, unter bestimmten Bedingungen, indirekt möglich und wird als Superaustausch bezeichnet (vgl. Abb. 1.4, a). Dieser resultiert aus einer spininduzierten Polarisierung der Elektronen in den vollbesetzten Orbitalen des diamagnetischen Brückenliganden und ist bei einer linearen Überlappung der beteiligten Orbitale am stärksten. Weiterhin nimmt die Stärke des Superaustauschs mit zunehmender Größe der diamagnetischen Brückenliganden ab. Während für einatomigen Oxido-Liganden eine magnetische Ordnung bereits ab 900 K auftritt (MnO, Abb. 1.4, b), sinkt die kritische Temperatur bei zwei-, drei- oder vieratomigen Liganden auf 350 K, 50 K oder 2 K.^[14,16, 20,21,22,23,24]

Um in Koordinationsverbindungen eine starke, weitreichende Austauschwechselwirkung zu erhalten, dürfen Metallzentren demnach maximal über kurze Oxo-, Cyano- oder Azido-liganden verbrückt werden. Die auf diesem Wege erhaltenen Materialien weisen dann allerdings keine für Anwendungen zugängliche Porosität auf, wie sie im Rahmen dieser Arbeit angestrebt wurde. Dieser Umstand verdeutlicht die Problematik einer Kombination von Porosität und weitreichender magnetischer Austauschwechselwirkung in einem Material.

Ein Beispiel für eine nanoporöse Materialklasse mit magnetischen Eigenschaften stellen die in Kapitel 1.3.1. vorgestellten metall-organischen Gerüststrukturen dar. In diesen liegen Metallkationen wie in der Komplexchemie von organischen, hier allerdings verbrückenden, Liganden koordiniert vor, sodass dreidimensionale (3D) Gerüste ausgebildet werden. Wie bereits erwähnt können durch die Verwendung paramagnetischer Metallkationen recht einfach Spins in ein solches Material eingebracht werden. Da es sich bei den Liganden aber i.d.R. um diamagnetische organische Moleküle handelt, sind magnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den Metallkationen in den MOFs nur sehr schwach bis gar nicht vorhanden. Für eine effiziente magnetische Kommunikation über die organischen Linker hinweg und unter gleichzeitigem Erhalt der Porosität, können, wie in Abbildung 1.5 dargestellt, entweder zusätzliche Metallzentren eingebracht werden oder Organoradikale als verbrückende Liganden eingesetzt werden, wobei Letztere eine höhere strukturelle Diversität der MOFs ermöglichen.^[6,25]

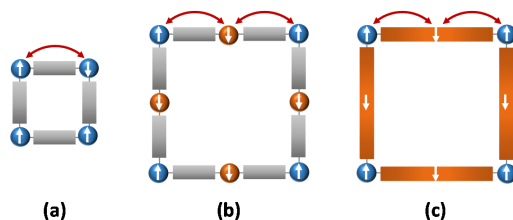


Abbildung 1.5 Schematische Darstellung zur Umsetzung der widersprüchlichen Verknüpfung von Porosität und magnetischer Austauschwechselwirkung. Die Verwendung kurzer Liganden (wie Oxo-, Cyano- oder Azidofunktionen), ermöglicht einen Superaustausch, führt aber zu keiner nennenswerten Porosität (a). Zusätzliche Spindichte kann durch vermittelnde Metallzentren (b) oder koordinierende Organoradikale (c) eingebracht werden. Abbildung nach Literaturquelle [6], Abb. 3.

In den Kristallen stabiler Organoradikale, wie im Fall der in Kapitel 1.2. eingehender vorgestellten 1,2,4-Benzotriazinylradikale (BTRs), kann eine quasi unendliche magnetische Kommunikation entlang einer Dimension (1D) auftreten. Das in stabilen Organoradikalen vorliegende aromatische System erlaubt aufgrund seiner Planarität ein π -stacking unter Bildung sogenannter 1D Heisenberg-Ketten. Die Stärke der resultierenden intermolekularen Austauschwechselwirkungen, parallel zur Stapelrichtung, ist abhängig vom Ausmaß der SOMO-

Überlappung, d.h. von der Distanz zwischen benachbarten Molekülen sowie Spins (s. Abb. 1.6, links). Zusätzlich zum 1D Intrakettenaustausch können höherdimensionale magnetische Wechselwirkungen zwischen den Heisenberg-Ketten auftreten (Interkettenaustausch, s. Abb. 1.6, rechts). Hierbei sind die Orbitalüberlappung und damit einhergehend die Stärke des Austauschs allerdings deutlich geringer.^[26,27]

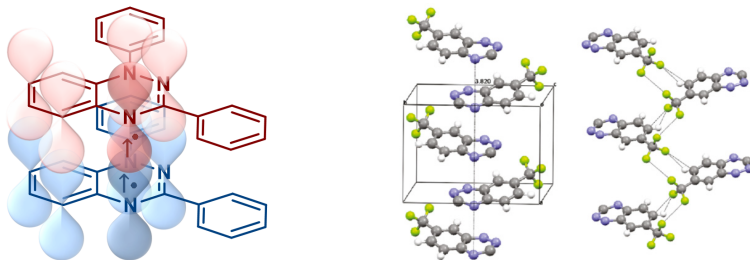


Abbildung 1.6 Links: Schematische Darstellung einer theoretischen, ideal lineare SOMO-Überlappung in BTRs durch π -stacking. Rechts: 1D Heisenberg-Ketten in der Kristallstruktur des 7-CF₃-BTR-Derivats, welches einen schwachen, FM Intrakettenaustausch sowie einen sehr schwachen, AFM Interkettenaustausch zeigt. Der interplanare Abstand beträgt 3.82 Å. Phenylsubstituenten ausgeblendet. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von C. P. Constantinides *et al.*, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2798–2806. Copyright © 2011 American Chemical Society.

In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass die 1D Austauschwechselwirkungen in den Kristallen von Organoradikalen im Vergleich zu den klassischen metallischen Magneten sehr schwach sind, da die Spindichte sehr gering ist. So liegen die Weiss-Konstanten der BTRs im Bereich von -20 K bis +5 K, für MnO hingegen bei 900 K. Es existieren zwar auch Beispiele eines deutlich stärkeren Molekülmagnetismus in Abwesenheit von Metallen, hierbei ist die weitreichende magnetische Austauschwechselwirkung jedoch aufgehoben. So liegt beispielsweise ein lokaler (0D) magnetischer Austausch vor, wenn sich magnetische Dimere in den Kristallen der BTRs bilden.

Die in Kapitel 1.2.2. aufgeführten Beispiele der magnetischen Eigenschaften verschiedenster BTR-Derivate belegen eindrucksvoll, wie die Molekülanordnung im Kristall über die Dimensionalität (0D, 1D oder höher) des magnetischen Austauschs und die Spinorientierung (FM oder AFM) bestimmt. Diese Möglichkeit zur Feineinstellung der magnetischen Eigenschaften im Rahmen organischer Synthesen stellt einen großen Vorteil der organischen Magnete gegenüber den anorganischen Klassikern dar, deren Eigenschaften eingeschränkt sind. Diese Möglichkeit rückt Molekülmagneten trotz deren vergleichsweise schwachen magnetischen Austauschwechselwirkungen in den aktuellen Forschungsfokus.

1.2. 1,2,4-Benzotriazinylradikale

Aus struktureller Hinsicht gibt es einige wenige Beispiele stabiler Organoradikale, die sich für den Einsatz in porösen Festkörpern eignen. Im Jahre 1968 stellten Blatter *et al.* mit dem in Abbildung 1.7 dargestellten 1,3-Diphenyl-1,2,4-benzotriazinylradikal, im folgenden Blatter-Radikal genannt, eine neue, luft- und wasserstabile Unterklasse der Hydrazylradikale vor.^[27] Bis heute konnte keine Dimerisierung dieser Radikale beobachtet werden.^[28] Bemerkenswert ist eine Beobachtung von Gubaidullin *et al.*, welche im Jahre 2004 die Eigenschaften einer 29 Jahre alten Feststoffprobe des Blatter-Radikals als unverändert bestätigten.^[29]

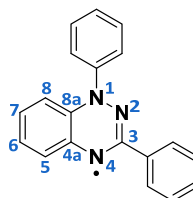
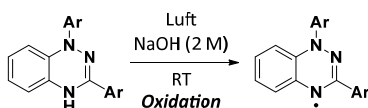


Abbildung 1.7 Die Grundstruktur der Benzotriazinylradikale: Das Blatter-Radikal 1,3-Diphenyl-1,2,4-benzotriazinyl mit IUPAC-konformer Nummerierung an zentraler Triazinyleinheit und anelliertem Benzolring.

1.2.1. Allgemeine Eigenschaften

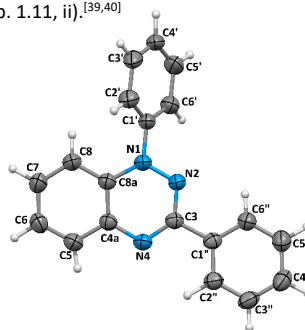
Die Zugänglichkeit der Benzo-1,2,4-triazinylradikale (BTRs) wurde im Jahre 2010 mit der Entwicklung einer neuen Syntheseroute durch Koutentis *et al.* beträchtlich verbessert. Anstelle des bis dahin erforderlichen Einsatzes von giftigem Hg(I)-Oxid, konnte das Radikal nun über eine palladiumkatalysierte oxidative Cyclisierung erhalten werden.^[3,27,30] Als Folge dieser Optimierung sind die lange Zeit nicht weiter untersuchten BTRs wieder in den aktuellen Fokus verschiedener Arbeitsgruppen geraten. Inzwischen sind noch weitere Routen zur Darstellung von BTRs hinzugekommen, welche, ausgehend vom Triazin, sogar eine langsame Oxidation zum Triazinylradikal an Luft ohne Zusatz eines Katalysators ermöglichen (s. Abb. 1.8). Weiterhin wurde die chemische Stabilität der BTRs während der Durchführung verschiedener Kreuzkupplungsreaktionen in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren bestätigt. Ein Umstand der die BTRs hinsichtlich potentieller Anwendungen unter Ausnutzung der paramagnetischen Eigenschaften dieses Moleküls besonders interessant werden lässt, da anwendungsspezifische, strukturelle Anpassungen möglich sind.^[28,31,32,33,34,35,36,37]

Abbildung 1.8 Langsame Oxidation des Triazins zum Triazinyl in Luftatmosphäre. Unter Zusatz von NaOH (2 M) wird die Oxidation beschleunigt.^[37,38]



Aus der in Abbildung 1.9 dargestellten, durch Einkristallmessungen erhaltenen Struktur des Blatter-Radikals geht die annähernd planare Struktur der BTRs hervor. Die zentralen Benzotriazinyleinheit liegt in einer Ebene. Der Phenylsubstituent in C3-Position liegt um 10.5° verdreht zu dieser Ebene vor und der Substituent in N1-Position steht in einem Winkel von 55.9° . Diese Verdrehung resultiert aus einer Van-der-Waals-Abstoßung der *ortho*-Wasserstoffe H8 und H2' bzw. H6'. Kaszyński *et al.* konnten Derivate synthetisieren, bei welchen durch Einfügen einer Sauerstoff- oder Schwefelverbrückung zwischen C8 und C2' bzw. C6' diese Verdrehung gegen Null geht (vgl. Kap. 1.2.2., Abb. 1.11, ii).^[39,40]

Abbildung 1.9 Kristallstruktur des Blatter-Radikals. Die Ellipsoide stellen eine 50 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der *International Union of Crystallography*. doi.org/10.1107/S0108270196011092 (CCDC: 128302, Identifier CSD: TICMOH).^[39]



Die meisten EPR-Spektren der BTR-Derivate zeigen ein verbreitertes 7-Linien Spektrum, welches auf einer ausgeprägten α -Hyperfeinkopplung des Elektrons mit den drei direkt in das π -System eingebundenen Stickstoffatomen beruht (vgl. Kap. 3.1.3., Abb. 3.3). Die schwache β -Hyperfeinkopplungen zu den aromatischen Protonen der Phenylsubstituenten sowie des anellierten Ringes ist in der Regel nicht aufgelöst, sondern führt zu der angesprochenen Linienverbreiterung.^[26,32,34,36,41–45]

Die hohe kinetische und thermodynamische Stabilität der BTRs beruht auf einer weitreichenden Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die aromatischen Ringe, welche die Formulierung zahlreicher Resonanzstrukturen gestattet (Abb. 1.10, links).^[27,42] Semiempirische Molekülorbitalberechnungen zu den BTRs ergaben allerdings, dass 60–70 % der Spindichte an den Stickstoffatomen lokalisiert ist. Außerdem konnte durch Simulation der EPR-Spektren bestimmt werden, dass die Kopplung mit dem N1-Kern (≈ 7.4 G) deutlich größer als zu den beiden anderen Stickstoffkernen (≈ 5.1 G) ist.^[28] Diese Werte bestätigen die von Neugebauer und Umminger zuvor nach MacLachlan berechneten und verfeinerten Spindichten am Blatter-Radikal, welche zusätzlich negative Werte, insbesondere in der Position-C3, postulieren.^[43] Eine negative Spindichte bedeutet, dass an diesen Positionen das Elektron durch Mesomerie nicht anzutreffen ist. In Übereinstimmung mit den Resonanzstrukturen findet sich am Phenylsubstituenten in C3-Position daher quasi keine Elektronendichte und am Phenylsubstituenten in N1-Position nur eine moderate Dichte. Die berechneten Spindichten im

Blatter-Radikal sind rechts in Abbildung 1.10 durch Kugeln unterschiedlicher Größe symbolisiert.^[42]

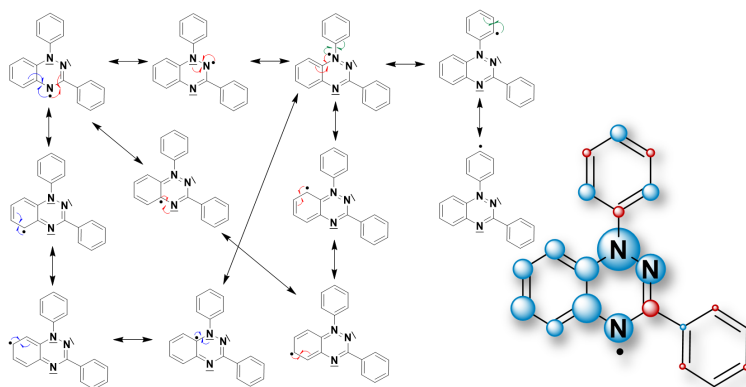


Abbildung 1.10: Links: Mögliche Resonanzstrukturen des Blatter-Radikals. Rechts: Durch Kugeln symbolisierte Spindichten am Blatter-Radikal. Blau: Positive Spindichten, Rot: Negative Spindichten. Die Abbildung wurde anhand der in Literaturquelle [42], Tab. 5, unter „ $\rho^{(b)}$ “ auf Grundlage von Simulationen und Verfeinerungen angegebenen Werte erstellt.

Aufgrund der Tatsache, dass sich die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons nicht auf den Phenylsubstituenten in C3-Position ausdehnt, konnten Constantinides *et al.* anstelle des Phenylrings in dieser Position eine Trifluormethylfunktion integrieren und trotz der Verkleinerung des aromatischen Systems ein stabiles BTR-Derivat synthetisieren (vgl. Kap. 1.2.2., Abb. 1.11, v).^[37]

1.2.2. Magnetische Eigenschaften

Wie bereits angesprochen weisen auch die Kristalle stabiler Organoradikale aufgrund der vorliegenden ungepaarten Elektronen magnetische Eigenschaften auf, sofern eine intermolekulare Überlappung der SOMOs vorliegt. Aufgrund der planaren, zentralen Triazinyl-einheit der BTRs erfolgt ein π -stacking in den Kristallen und temperaturabhängige Suzeptibilitätsmessungen bestätigten in sämtlichen literaturbekannten BTR-Derivaten einen magnetischen Austausch bei niedrigen Temperaturen. In Abbildung 1.11 ist eine Auswahl verschiedener BTR-Derivate gezeigt, deren magnetischen Eigenschaften exemplarisch in Tabelle 1.1 gegenübergestellt sind.

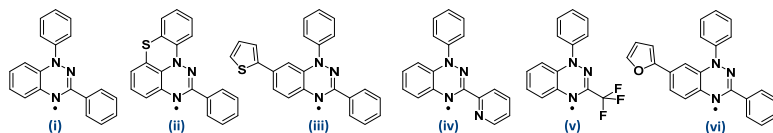


Abbildung 1.11 Strukturformeln einer Auswahl an BTR-Derivaten.^[28,32,37,39,40,41]

Beim Vergleich der magnetischen Eigenschaften dieser BTR-Derivate wird deutlich, dass zudem nicht allein die Distanz benachbarter Moleküle im Kristall die Stärke der Austauschwechselwirkungen bedingt, sondern diese auch in Abhängigkeit von der Molekülstruktur variieren. Die magnetischen Austauschwechselwirkungen variieren zwischen zwei Extrema. Zum einen sind vergleichsweise schwache, dafür weitreichende 1D magnetischen Wechselwirkungen innerhalb von Heisenberg-Ketten möglich (vgl. Tab. 1.1, i-iii). Hierbei können auch höherdimensionale Wechselwirkungen zwischen diesen Ketten auftreten. Zum anderen können sich magnetische Dimere ausbilden, woraus ein starker, lokaler (0D) Austausch folgt (vgl. Tab. 1.1, iv-vi). Diese Dimere können beim Vorliegen antiferromagnetischer Wechselwirkungen bei sehr tiefen Temperaturen auch in einen diamagnetischen Zustand übergehen (vgl. Tab. 1.1, iv-v). Weiterhin ist die Spinorientierung (FM/AFM) von der Molekülstruktur abhängig.

Tabelle 1.1 Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften verschiedener BTR-Derivate.

BTR	T / K	Austauschwechselwirkungen	magnetische Größen aus Literatur*	Molekül-abstand
(i) [39]	300–7	schwacher AFM Intrakettenaustausch	$\Theta = -2.2$ K	3.45 Å
	< 7	sehr schwacher AFM Interkettenaustausch	/	
(ii) [40]	< 200	schwacher FM Intrakettenaustausch	$2J = +14.4$ cm ⁻¹	3.293 Å
	< 4.5	AFM	/	
(iii) [41]	300–5	lokale FM Intradimer-Wechselwirkungen	$\Theta = +4.72$ K; $J_{I-II} = +7.12$ cm ⁻¹	I-II = 3.48 Å; II-III = 3.52 Å
	< 5	schwache FM Interdimer-Wechselwirkungen	$J'_{II-III} = +1.28$ cm ⁻¹	
(iv) [32]	> 100	lokaler AFM	$J/k = -412$ K; $J_{DFT} = -335$ K	3.215 Å
	< 100	Diamagnetismus	/	
(v) [37]	> 60	schwache FM Intra-/Interdimer-Wechselwirkungen	$2J'_{I-II} = +4.1$ cm ⁻¹ , $2J'_{II-III} = +7.0$ cm ⁻¹	I-II = 3.513 Å; II-III = 4.383 Å
	60–40	lokale AFM Intra-/Interdimer-Wechselwirkungen	$2J_{I-II} = -184.8$ cm ⁻¹ , $2J_{II-III} = -8.3$ cm ⁻¹	
	< 30	Diamagnetismus	/	I-II = 3.373 Å; II-III = 4.304 Å
(vi) [28]	> 115	starke lokale AFM Intradimer & schwache FM Interdimer-Wechselwirkungen	$2J_{II-III}(300\text{ K}) = -141$ cm ⁻¹ , $2J'_{II-III}(300\text{ K}) = +7.0$ cm ⁻¹	I-II = II-III = 3.39 Å
	< 115	AFM Wechselwirkungen nehmen zu & FM Wechselwirkungen nehmen ab	$2J_{II-III}(100\text{ K}) = -244$ cm ⁻¹ , $2J_{I-II}(100\text{ K}) = +3.2$ cm ⁻¹	

* Die magnetischen Eigenschaften sind in der Literatur in Abhängigkeit von den zugrundeliegenden Annahmen und Berechnungen abweichend angegeben: Θ ist die Weiss-Konstante, J die Austauschkonstante und J/k die Austauschkonstante in Kelvin.

Zusammenfassend werden aus dem Vergleich der magnetischen Eigenschaften dieser Auswahl an BTRs zweierlei Dinge deutlich:

1. Das Auftreten ferro- oder antiferromagnetischer Wechselwirkungen in den BTR-Kristallen durch Variation der Substituenten kann nicht vorhergesagt werden. Bereits kleine strukturelle Änderungen beeinflussen die magnetischen Wechselwirkungen, wie z.B. die vollkommen unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften der Derivate (iii) und (vi) eindrucksvoll belegen. Diese unterscheiden sich lediglich in den beiden, zu den Chalkogenen gehörenden, Heteroatomen Sauerstoff und Schwefel.
2. Die 1D magnetischen Austauschwechselwirkungen entlang der Heisenberg-Ketten sind zumeist schwach bis sehr schwach. Starke antiferromagnetische Wechselwirkungen treten nur lokal bei Bildung magnetischer Dimere innerhalb der Molekülstapel auf, womit der 1D Austausch verloren geht. Ein Vergleich der Molekülabstände im Kristall zwischen magnetischen BTR-Dimeren und BTRs mit 1D Austauschwechselwirkungen liefert keinen Trend.

1.2.3. Koordination von Metallen

Das Potential der stabilen BTRs hinsichtlich deren magnetischen Eigenschaften hat auch die Arbeitsgruppe Tuononen erkannt und durch Integration eines weiteren Stickstoffatoms am C3-Phenylsubstituenten in 2'-Position einen *N,N'*-bidentalen Liganden zur Metallkoordination synthetisiert (s. Kap. 1.2.2., Abb. 1.11, ii).^[32] Das zusätzliche Stickstoffatom wurde integriert, da mit dem unsubstituierten Blatter-Radikal keine Metallkoordination möglich war.^[38]

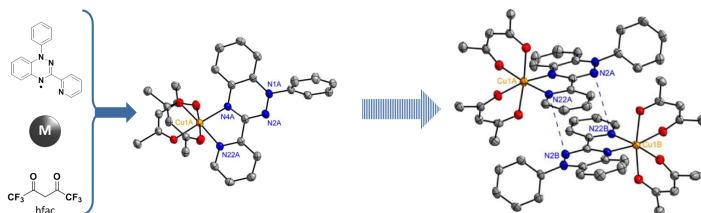


Abbildung 1.12 Links: Oktaedrische Koordination zweiwertiger Metallkationen durch ein *N,N'*-bidentales BTR und zwei hfac-Moleküle auf der gegenüberliegenden Seite. Es liegt eine Jahn-Teller-Verzerrung vor. Rechts: Die BTR-Metall-Komplexe bilden Dimere aus. Es sind beispielhaft die Kristallstrukturen des Kupferkomplex gezeigt. Fluor- und Wasserstoffatome ausgeblendet.^[32] Abgedruckt mit freundlicher Genehmigung von I. S. Morgan *et al.*, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 33–35. Copyright © 2014, American Chemical Society (CCDC: 957912, Identifier CSD: NIYKIR).

Der *N,N'*-bidentale BTR-Ligand (L_R) wurde erfolgreich zur Koordination zweiwertiger Übergangsmetalle ($M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$) unter Ausbildung von $M(L_R)(hfac)_2$ -Komplexen (Abb. 1.15, links/ hfac = Hexafluoracetylacetonat) eingesetzt. Einkristallstrukturanalysen

bestätigen die Ausbildung von Dimeren über schwache π -Wechselwirkungen (Abb. 1.12, rechts/ am Beispiel des Kupferkomplexes).^[32,44]

Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen der $M(L_R)(hfac)_2$ -Komplexe bestätigen, abhängig von den elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetalle, das Vorliegen starker anti- oder ferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen Metall und Organoradikal. Außerdem liegen schwache Wechselwirkung zwischen den Radikalen der dimeren Komplexeinheiten vor.^[32]

Tabelle 1.2 Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften in $M(L_R)(hfac)_2$ -Komplexen. Der aus der Koordination zwischen $M \cdots L_R$ resultierende Gesamtspin ergibt sich bei AFM Austauschwechselwirkungen durch Subtraktion der M/L_R -Spins und bei FM Austauschwechselwirkungen durch Addition.

M^{II}	d^x	S_{Metall}	$S_{\text{Metall} \cdots L_R}$	$\text{Metall} \cdots L_R$	$L_R \cdots L_R$
Mn	d^5	5/2	$5/2 - 1/2 = 2$	AFM $J = -102 \text{ K}$	FM (<15 K) $J = +0.9 \text{ K}$
Fe	d^6	2	$2 - 1/2 = 3/2$	AFM $J = -126 \text{ K}$	AFM (<30 K) $J = -0.4 \text{ K}$
Co	d^7	3/2 und 1/2	*	AFM* (300–1.8 K)	*
Ni	d^8	1	$1 + 1/2 = 3/2$	FM $J = +160 \text{ K}$	AFM (179 K) $J = -32.6 \text{ K}$
Cu	d^9	1/2	$1/2 + 1/2 = 1$	FM $J = +145 \text{ K}$	AFM (100 K) $J = -1.11 \text{ K}$

* Ein exakter Fit der Suszeptibilitätsmessung ist wegen der magnetischen Anisotropie (es liegen zwei Spins für das pseudo-oktaedrisch koordinierte Co^I vor) nicht möglich.

1.3. Poröse Hybridmaterialien

Die Darstellung und Charakterisierung poröser Festkörper mit hohen spezifischen Oberflächen stellt ein bedeutendes Forschungsgebiet dar. Im Fokus stehen hierbei klassisch Anwendungen wie Adsorption, Chromatographie, Katalyse, Sensortechnik oder Gasspeicherung, wofür diese Materialien bereits großtechnisch dargestellt werden. Hinsichtlich Spezialanwendungen von porösen *High-Tech*-Materialien hingegen, eröffnet sich dem synthetischen Chemiker eine quasi unendliche Spielwiese. Potentielle Anwendungsgebiete werden neben den chemischen Eigenschaften der Materialien, von dem Porendurchmesser und der Porenzugänglichkeit bestimmt.

Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) hat 1972 poröse Materialien nach deren Porengrößen in drei Klassen unterteilt: Von Makroporen wird oberhalb einer Porengröße von 50 nm gesprochen, Mesoporen umfassen den Bereich von 2–50 nm und Mikroporen liegen unterhalb von 2 nm.^[45,46] Ein Beispiel aus dem Bereich der makroporösen Materialien ist Kieselgur. Eines der bekanntesten Materialien mit Mesoporen stellen die in

Kapitel 1.3.2. vorgestellten periodisch mesoporösen Silicas und Organosilicas dar. Die in Kapitel 1.3.1. beschriebene Feststoffklasse der metall-organischen Gerüststrukturen (MOFs, *metal-organic frameworks*) umfasst wiederum hauptsächlich den mikroporösen bis unteren mesoporösen Bereich. Beide Materialklassen

Sowohl die MOFs (Kap. 1.3.1.), als auch die Organosilicas (Kap. 1.3.2.) zählen zu den Hybridverbindungen, welche sich aus organischen und anorganischen Komponenten zusammensetzen, wodurch potentiell die Vorteile beider Materialien, die Stabilität anorganischer und die Funktionalität organischer Verbindungen, vereint werden.

Magnetische Wechselwirkungen im Zusammenhang mit porösen Hybridverbindungen konnten bisher ausschließlich in MOFs mit paramagnetischen anorganischen Baueinheiten festgestellt werden. Diese beschränken sich auf schwache bzw. niedrigdimensionale magnetische Austauschwechselwirkungen (Kap. 1.3.1.4. und 1.3.1.5.). In den Organosilicas können über die anorganischen Baueinheiten keine magnetischen Eigenschaften eingebracht werden, da es sich hierbei um diamagnetische Silicate handelt. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Generieren magnetischer Eigenschaften in MOFs und Organosilicas über die Verwendung stabiler paramagnetischer, organischer Baueinheiten (Kap. 1.2.).

1.3.1. Metall-organische Gerüststrukturen

Bei den MOFs, handelt es sich, laut einer 2013 von der IUPAC vorgeschlagenen Definition, um eine Untergruppe der sog. Koordinationsnetzwerke mit potentiellen Hohlräumen.^[47] Diese weitläufige Formulierung begründet sich in der Tatsache, dass die Hohlräume von MOFs auch mit Gast- oder Lösungsmittelmolekülen gefüllt sein können. Allerdings liegt das Hauptaugenmerk der Anwendung dieser höchstporösen, organisch-anorganischen Hybridmaterialien, mit Oberflächen von bis zu 7839 m²/g und 90 % freiem Porenvolumen für den Weltrekordhalter DUT-60 (*Dresden University of Technology*) der Arbeitsgruppe Kaskel,^[48] in einem durch Aktivierungsschritte zugänglichen Porenvolumen (s. Kap.1.3.1.2). Die Nomenklatur der MOFs wird von den verschiedenen Arbeitsgruppen uneinheitlich gehandhabt, gibt aber häufig Rückschluss auf die zugehörige Hochschule, Firma oder MOF-Eigenschaft.

1.3.1.1. Strukturelle Beschreibung

In MOFs bilden organische, verbrückende Liganden, auch Linker genannt, über koordinative Bindungen zu anorganischen Konnektoren aus Metallionen oder Metall-Sauerstoff-Clustern, 3D periodische Gitter aus.^[49] Über eine Variation der Bausteine hinsichtlich Koordinationszahl, Geometrie und funktionellen Gruppen sind vielfältige strukturelle Modifikationen möglich. Weiterhin können ausschließlich Koordinationsbindungen zwischen Konnektoren und

Linkern vorliegen oder eine Kombination mit Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-Metall- bzw. π - π -Wechselwirkungen.^[50,51,52] Nach vorsichtiger Hochschätzung nennt das CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*)^[11] aktuell eine Anzahl von knapp über 60 Tausend MOF-Strukturen.^[53] Als Linker können neutrale, anionische oder kationische Linker unterschiedlichster Strukturen und Geometrien verwendet werden. Die Mehrheit der Linker gehört mit den Di-, Tri-, Tetra- und Hexacarboxylaten den anionischen Vertretern an. Eine auf ihre Koordinationsgeometrie (linear, gewinkelt, trigonal) und Konnektivität (di-, tri- tetra oder hexatop) reduzierte Betrachtung der Linker erleichtert die Beschreibung sowie den Vergleich der zahllosen MOFs unter topologischen Gesichtspunkten. In Abbildung 1.13 ist ein kleiner Auszug verschiedener Carboxylatlinker dargestellt.^[54]

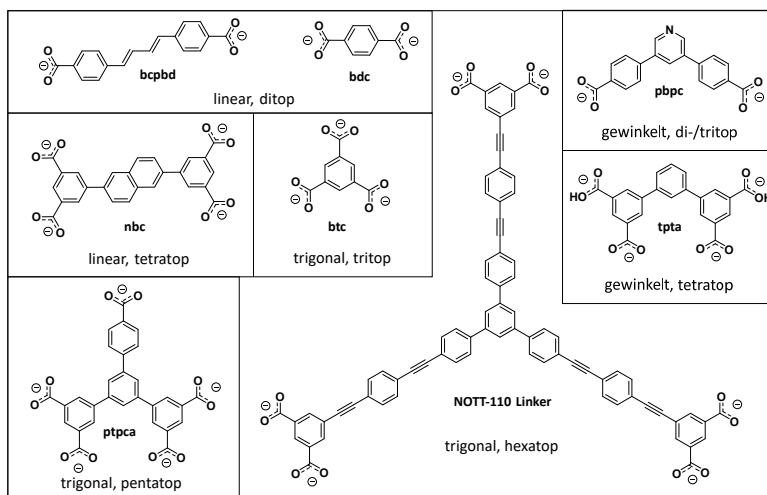


Abbildung 1.13 Auswahl verschiedener Carboxylatlinker unterschiedlicher Konnektivität und Koordinationsgeometrie. bcpbd: 1,4-Bis-*p*-carboxylatphenylbuta-1,3-dien,^[48] bdc: 1,4-Benzoldicarboxylat,^[55] nbc: 5,5'-(2,6-Naphthalendiyl)bis-1,3-benzoldicarboxylat,^[56] btc: 1,3,5-Benzotricarboxylat,^[57] ptpca: 5'-(4-Carboxylatphenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-3,3'',5,5''-tetracarboxylat,^[58] NOTT-110-Linker: 1,3,5-tris[(((1,3-carboxylat-5-(4-(ethinyl)phenyl))ethinyl)phenyl)]benzol,^[54,59] pbpc: Pyridin-3,5-bis(phenyl-4-carboxylat),^[60] tpta: [1,1':3',1''-Terphenyl]-3,3'',5,5''-tetracarboxylat.^[61]

Als Konnektoren kommen vornehmlich Übergangsmetallkationen mit Koordinationszahlen zwischen zwei und sieben zum Einsatz. Werden die koordinierenden Carboxylatfunktionen bei der Beschreibung der anorganischen Baueinheit mit berücksichtigt, so resultieren beim Verbinden der Carboxylkohlenstoffatome Polyeder, welche als SBUs (*secondary building*

¹¹ Das CCDC ist verantwortlich für die Erstellung und Pflege der *Cambridge Structural Database* (CSD) einer Kristallstrukturdatenbank für kleine organische Moleküle und MOF-Strukturen und umfasst zum gegenwärtigen Zeitpunkt etwa 1 Million Strukturen, verschrieben.

units) bezeichnet werden. Diese reduzierte Beschreibung vereinfacht die Betrachtung der MOF-

Topologien zusätzlich.^[59] In Abbildung 1.14 ist eine Auswahl der bekanntesten SBUs für die Metalle Zink, Kupfer und Chrom dargestellt.

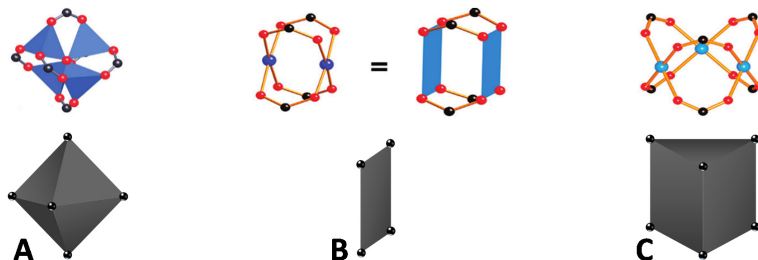
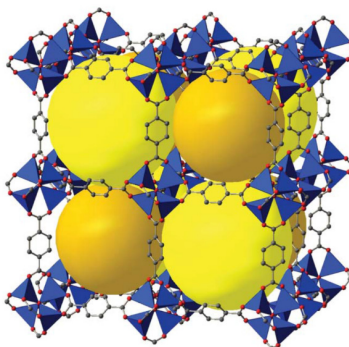


Abbildung 1.14 Vergleich einer Auswahl charakteristischer SBUs (graue Polyeder). A: oktaedrischer $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C})_6$ -Cluster (die Zinkatome befinden sich in dieser Darstellung im Zentrum der blauen Tetraeder), B: quadratisch-planarer $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C})_4$ -Cluster, C: trigonal-prismatischer $\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C})_6$ -Cluster. Schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, blaue Tetraeder (ZnO_4), blau: Kupfer, türkis: Chrom. Wiedergegeben mit freundlicher Genehmigung von O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 675–702. Copyright © 2012, American Chemical Society.^[62]

Die oktaedrische SBU resultiert aus einer Koordination der sechs Kanten eines tetraedrischen Zn_4O -Clusters mit sechs Carboxylatfunktionen. Diese SBU findet sich in zahllosen MOF-Strukturen und bildet auch die Knotenpunkte des 3D-kubischen MOF-5-Netzes $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$. Diese von H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe sowie O. M. Yaghi synthetisierte und beschriebene Struktur stellt wohl eines der bekanntesten Beispiele eines MOFs dar und ist in Abbildung 1.15 dargestellt.^[55,63,64]

Abbildung 1.15: Elementarzelle des kubischen MOF-5-Netzes. Terephthalatanionen koordinieren die Zink-Sauerstoff-Cluster (Zn_4O) unter Ausbildung eines oktaedrischen Knotens. Die resultierenden Poren haben Durchmesser von 11 Å (dunkelgelb) und 15,1 Å (gelb). Die spezifische Oberfläche beträgt $2995 \text{ m}^2/\text{g}$. Grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, blau: ZnO_4 -Tetraeder. Nachdruck von S. Hermes *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2464–2472, mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.^[65]



Die quadratisch-planare SBU wird unter anderem durch die Koordination zweier $\text{Cu}(\text{II})$ -Atome von vier Carboxylate erhalten. Dieses charakteristische Schaufelrad-Strukturmotiv (*paddle wheel*, PW) kommt im ebenfalls 3D-kubischen Netzes eines weiteren sehr prominenten MOFs vor: Dem von Chui *et al.* synthetisierten HKUST-1 (*Hong Kong University of Science*

and Technology), auch bekannt unter dem Namen CuBTC ($[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{L}_3]$ mit L = Lösungsmittelmolekül), welcher in Abbildung 1.16 dargestellt ist. Die Metallzentren in den PWs verbleiben nach Entfernung der Lösungsmittel axial koordinativ ungesättigt (OMS, *open-metal sites*).^[57] Die trigonal-prismatische SBU wird unter anderem erhalten, wenn drei Chrom-Atome über jeweils zwei Carboxylatfunktionen miteinander verbunden sind.^[62]

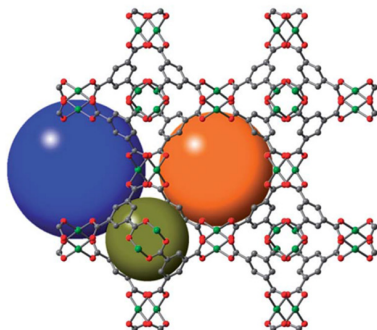


Abbildung 1.16: Schematische Darstellung des kubischen CuBTC-Netzkes. 1,3,5-Benzoltricarboxylatanionen koordinieren Cu(II) -Dimere unter Ausbildung des PW-Motivs. Die resultierenden Poren haben Durchmesser von 5 Å (grün), 11 Å (orange) und 13,5 Å (blau). Die spezifische Oberfläche von HKUST-1 liegt bei 2200 m^2/g . Grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, grün: Kupfer. J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 32–51. Herausgegeben von der Royal Society of Chemistry.

Eine weitere Abstraktionsebene zur Beschreibung der MOF-Topologien wird erreicht, wenn die SBUs auf eine Weise verknüpft werden, dass sie selbst die Ecken von Polyedern bilden. Letztere werden in diesem Fall als SBBs (*secondary building blocks*) beschrieben. Für das MOF-5-Netz ergeben sich als SBB somit Würfel, während sich die SBUs im CuBTC zu oktaedrischen SBBs verbinden lassen.

Die Reduzierung von Linkern und Konnektoren auf durch Linien verbundene Knotenpunkte unter Erhalt von periodischen Netzwerken vereinfacht die Beschreibung und Systematisierung der teilweise sehr komplexen MOF-Strukturen nicht nur massiv, es besteht hierdurch auch die Möglichkeit definierte Netzwerkstrukturen über die gezielte Auswahl von SBUs und Linkern zu erhalten. Dieser Ansatz der Forschungsgruppe Yaghi wird als retikuläre Chemie bezeichnet.^[50,62,66] Da tatsächlich auch thermodynamische und kinetische Effekte eine Rolle beim Aufbau der MOFs spielen, werden diese allerdings insbesondere durch systematisches Ausprobieren oder aufwendige Computersimulationen erhalten. So hat die Entwicklung des bereits erwähnten DUT-60 vom Beginn der Berechnungen bis zur Synthese im Labor fünf Jahre gedauert.^[48,67]

MOFs mit unterschiedlichen Linkern, die auf demselben Netz basieren, werden als isoretikulär (IRMOFs) bezeichnet. So konnten Yaghi *et al.* beispielsweise zunächst 16 Gerüststrukturen gleicher Topologie auf der Basis des MOF-5 (IRMOF-1) durch eine Verlängerung der linearen Dicarboxylatlinker erhalten. Inzwischen wurden noch weitere Strukturen hinzugefügt. Die

Porendurchmesser variieren innerhalb der Reihe von 12.8–28.8 Å. Drei ausgewählte Beispiele sind in Abbildung 1.17 gezeigt.^[66,68,69,70]

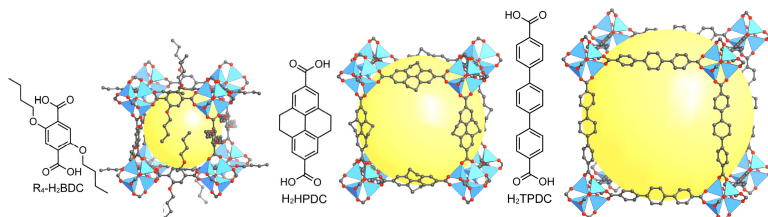


Abbildung 1.17 Strukturen von IRMOF-5, -12 und -16. Die Porendurchmesser sind durch die gelben Kugeln repräsentiert und betragen 12.8 Å, 24.5 Å und 28.8 Å. Schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, blau: ZnO₄-Tetraeder. Aus M. Eddaoudi *et al.*, *Science* **2002**, 295, 469–472. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung der AAAS.

Eine weitere IRMOF-Reihe der Gruppe um Yaghi basiert auf dem MOF-74 (M^{II}₂(DHTP)(H₂O)₂), mit DHTP = 2,5-Dihydroxyterephthalat), welcher mit verschiedensten Übergangsmetallen, wie Mg^{II}, Zn^{II}, Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II} und Cu^{II} darstellbar ist. Die Struktur setzt sich zusammen aus stabförmigen SBUs (1D Ketten) helikal kantenverknüpfter Metall-Sauerstoff-Oktaeder, welche über die Linker mit drei benachbarten SBUs verbunden sind und so ein wabenförmiges 1D Porensystem aufspannen. Durch Verlängerung der linearen Linker mittels Phenylringen, welche zur Löslichkeitserhöhung Alkylgruppen in *para*-Position zueinander tragen, können Poren in einer Größe von 10 · 14 Å² bis 85 · 98 Å² realisiert werden.^[71,72,73,74]

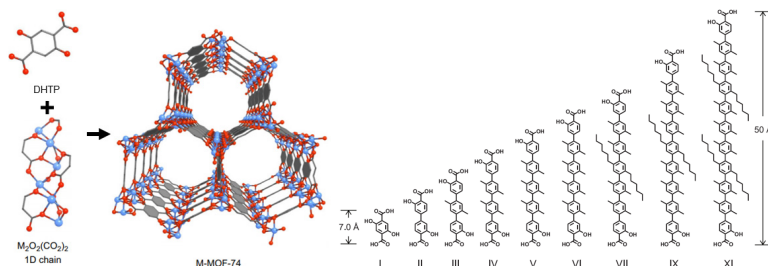


Abbildung 1.18 Links: Schematische Synthese des MOF-74 (IRMOF-74-I) aus 1D Metall-Sauerstoff-Helices, welche über den DHTP-Linker verknüpft sind. Rot: Sauerstoff, blau: Metallkation, grau: Kohlenstoff. Nachdruck von T. G. Glover *et al.*, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66, 163–170. Copyright © 2010, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd. Alle Rechte vorbehalten. Rechts: Strukturen weiterer Linker der IRMOFs-74-Reihe. Aus H. Deng *et al.*, *Science* **2012**, 336, 1018–1023. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung der AAAS.

Eine zunehmende Verlängerung der Linker kann mit einer Katenation der MOF-Netze einhergehen, sobald die Konnektoren Platz in den Poren finden. Hierbei sind zwei Varianten möglich: Beim *Interweaving* wechselwirken die Netze in engem Kontakt miteinander, wodurch

die Gerüststabilität zunimmt und das Porenvolumen nur minimal abnimmt. Bei der Interpenetration, welche auch bei den Strukturen der IRMOFs-9, -11, -13 und -15 auftritt, haben die Netze maximalen Abstand voneinander und die Porosität nimmt stark ab.^[51]

Die bisherige Beschreibung der MOFs impliziert eine gewisse Starrheit der Strukturen. Tatsächlich existieren jedoch auch reversibel verformbare Strukturen, wie die Beispiele des MIL-53 [$\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\text{BDC} \cdot \text{X}$] oder des isoretikulären MIL-47 [$\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{BDC}) \cdot \text{X}$] (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*, X = Gastmolekül) zeigen. Aus einer Verknüpfung der Metallzentren über Terephthalatanionen resultieren oktaedrische SBUs, welche sich eckenverknüpft zu linearen Ketten anordnen. Die oktaedrischen SBUs sind über die Linker mit vier benachbarten SBUs zu 3D Netzwerken mit 1D Porenkanälen verbunden. Porengrößen und -geometrien der Netzwerke variieren in Abhängigkeit von Art, Größe und Menge der in die Poren eingelagerten Gastmoleküle. Dieses Verhalten wird auch als *breathing effect* bezeichnet (s. Abb. 1.19).^[75]

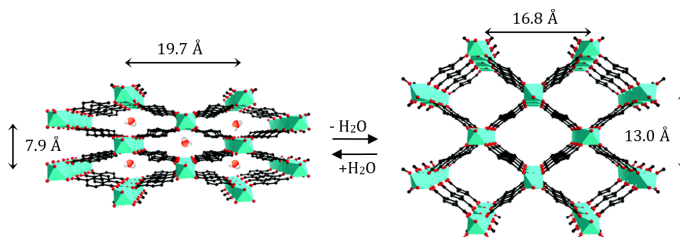


Abbildung 1.19 Reversible Dehydratisierung und Hydratisierung von MIL-53/47 unter Änderung der strukturellen Parameter. Schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, türkis: MO_6 -Oktaeder, weiß: Wasserstoff. Anpassung von W. Lu et al., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5561–5593 mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.^[76]

1.3.1.2. Synthese von MOFs und Aktivierung des Porenvolumens

Die Darstellung von MOFs erfolgt über Kristallisationsprozesse, in der Regel aus einer stehenden Lösung von Metallsalz und entsprechendem Linker. Bei den konventionellen Synthesen wird zwischen solvothermalen und nicht solvothermalen Parametern unterschieden. Solvothermal meint Reaktionen von Lösungen der Edukte in geschlossenen Behältern unter erhöhter Temperatur, wodurch im Behälter ein Überdruck entsteht.^[59,77]

Wie auch bei der Einkristallzucht führt eine langsamere Kristallisation, bei niedrigeren Temperaturen und verdünnten Lösungen, zu besser geordneten und größeren Kristallen. Durch Einsatz von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) in der MOF-Synthese können oftmals besonders geordnete Strukturen erhalten werden. Dies beruht auf der Zersetzung von DMF zu Dimethylamin und Formaldehyd unter hohen Temperaturen. Formaldehyd koordiniert die in der Lösung vorliegenden Metallkationen schneller als die sterisch anspruchsvolleren

Linker. Da die Koordination aber reversibel ist, bewirkt der anschließende, sukzessive Austausch gegen verbrückende Linker nicht nur eine Verlangsamung des eigentlichen Kristallisationsprozesses, sondern gibt auch Zeit für das Wiederauflösen von Defekten. Ein ganz ähnlicher Effekt wird durch den Einsatz sogenannter Modulatoren erreicht. Hierbei handelt es sich um nicht verbrückende organische Säuren, welche zunächst die Metalle koordinieren. Eine weitere Möglichkeit Einfluss auf das Kristallisationsgeschehen zu nehmen besteht im Zusetzen anorganischer Säuren. Hierdurch werden die Carboxylatfunktionen der Linker wieder protoniert und die Koordination erfolgt dementsprechend langsamer.^[52,91,78,79]

Ein spezieller Ansatz zur Ermittlung idealer MOF-Synthesebedingungen ist die von der Gruppe Stock beschriebene Hochdurchsatz-Methode. Hierbei können auf einer Platte mit bis zu 96 Reaktoren systematisch einzelne Syntheseparameter, wie Salz- oder Linkerkonzentration, verschiedene Lösungsmittel und Säure- bzw. Modulatormengen gescannt werden. Aus diesen Reihen können Trends abgelesen werden, welche zu Materialien mit höchstmöglicher Kristallinität führen. Weiterhin kann die Kristallisation in Synthesemikrowellen, Ultraschallbädern oder Kugelmøhlen initiiert werden. Diese und weitere Ansätze sollen hier jedoch nicht weiter ausgeführt werden.^[80,81]

Ferner können neue MOFs mittels der sogenannten postsynthetischen Modifizierung über drei verschiedenen Ansätze erhalten werden: Es wird zwischen der post-synthetischen Linkerfunktionalisierung, dem Metall- oder Linkeraustausch unterschieden. Während bei ersterem, über heterogene Reaktionen, bestehende MOFs funktionalisiert werden, können außerdem Metalle oder Linker teilweise oder vollständig ausgetauscht werden. Hierzu wird der MOF in eine Lösung des gewünschten Metalls oder Linkers gegeben und diese Lösung in regelmäßigen Abständen durch eine frische Lösung ersetzt.^[82,83]

Die nach der Synthese noch in den Poren vorhandenen Lösungsmittelmoleküle müssen entfernt werden um die Porosität der MOFs verfügbar zu machen. Dieser Schritt wird als Aktivierung bezeichnet und kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Eine Standardmethode stellt die thermische Aktivierung dar, bei welcher die Solvensmoleküle durch Erhitzen unter vermindertem Druck entfernt werden. Bei besonders hochsiedenden Lösungsmitteln kann zuvor ein Austausch mit einem leichter flüchtigen Lösungsmittel erfolgen. Als eine besonders schonende Methode gilt die überkritische Aktivierung, bei welcher in den Poren vorhandenes Lösungsmittel durch flüssiges CO₂ ersetzt wird. Zuvor wird das Syntheselösungsmittels meist gegen ein mit dem flüssigen CO₂ mischbares Solvens, wie Amylacetat, ausgetauscht. Über eine Druck- und Temperaturerhöhung wird das sich in den Poren befind-

dende CO₂ in den überkritischen Zustand versetzt und durch anschließende Druck- und Temperaturniedrigung direkt in den gasförmigen Zustand überführt. Hierdurch kann das CO₂ ohne Auftreten von Kapillarkräften, welche zu einem Struktureinbruch führen können, aus den Poren entfernt werden.^[84]

1.3.1.3. Anwendungen

Das Hauptinteresse der wissenschaftlichen Gemeinschaft an MOFs konzentriert sich auf Anwendungen, welche sich aus ihren primären physikalischen Eigenschaften ergeben: Die großen, zugänglichen Porenvolumina und die hohen Oberflächen bieten ein enormes Potenzial für die, auf dem Vorgang der Physisorption (s. Kap. 3.2.) beruhende, Gasspeicherung. Die Gasspeichereigenschaften von MOFs sind des Weiteren abhängig von den Metallen und funktionellen Gruppen der Linker. Ferner findet die Gasseparation Anwendung, wobei über die Funktionalitäten von Metall oder Linker eine bevorzugte Adsorption einer bzw. weniger Gaskomponenten gesteuert wird oder eine auf der MOF-Porengröße basierende Molekültrennung erfolgen kann.^[52,59,55,69,85,86,87,88]

Auch für medizinische Anwendungen sind MOFs von großem Interesse, wobei wichtig ist, dass die Zersetzungsprodukte des MOFs nicht toxisch sind. Über die vielfältigen Funktionalitäten der Linker, die variablen Porendurchmesser und die Metalle (OMS etc.) können MOFs an gewünschte Anwendungen angepasst werden. Ein Anwendungsbeispiel stellt die Stickstoffmonoxidspeicherung dar. NO wird seit Ende der 80er Jahre aufgrund seiner große physiologischen Bedeutung untersucht.^[111] Es besitzt großes Potential in der Wundheilung und wirkt antibakteriell sowie antithrombotisch. Wird NO in porösen Materialien gespeichert, welche eine anschließende gezielte Freisetzung über einen längeren Zeitraum erlauben, so sind solche Materialien insbesondere für die Beschichtung von Wundauflagen, Kathetern usw. interessant.^[89,90,91,92,93,94]

Der Einsatz von MOFs als Katalysatoren basiert auf der Möglichkeit diese heterogenen Katalysatoren leicht wieder aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Von besonderem Interesse sind MOFs im Bereich der enantioselektiven Katalyse. Die hierfür benötigte chirale Information kann über homochirale Linker direkt in die Gerüststruktur oder über Koordination chiraler Moleküle an den koordinativ ungesättigten Metallzentren integriert werden.^[95,96,97]

¹¹¹ Der Nobelpreis für Physiologie oder Medizin 1998 ging an R. Furchgott, F. Murad und L. J. Ignarro für den Nachweis der Bedeutung von Stickstoffmonoxid in der Blutversorgung von Organen und dessen Rolle als Botenstoff im Organismus. Gefunden unter http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1998/, letzter Zugriff: 31.05.2019.

Die Verwendung von MOFs mit lumineszenten Eigenschaften in der Sensorik umfasst die Strahlungsdetektion, medizinische Bildgebungsvorgänge oder elektrooptische Anwendungen. Die Lumineszenz in MOFs kann durch Linker oder von als Konnektoren verwendeten Lanthanoiden hervorgerufen werden.^[98,99,100,101,102]

Darüber hinaus ist es durch den Einsatz von Metallzentren mit ungepaarten Elektronen möglich, magnetische bzw. auch leitfähige MOFs zu erhalten. Hierbei handelt es sich um ein noch relativ junges Anwendungsgebiet, da die elektronischen Eigenschaften bei den meisten MOFs isoliert in den Metallzentren vorliegen. Durch möglichst kurze Intermetallabstände oder die Verwendung paramagnetischer organischer Linker (Radikale) konnten jedoch bereits erste magnetische MOFs dargestellt werden (s. Kap. 1.3.1.4.). Diese gelten als vielversprechend für Anwendungen wie die Datenspeicherung, Magnetosensorik und die Herstellung multifunktionaler Werkstoffe. Das magnetische Verhalten von MOFs kann auf molekularer Ebene durch Anpassung der organischen Linker, der paramagnetischen Metallzentren und sogar durch Einlagerung funktioneller Gastmoleküle in die Kavität angepasst werden. Weitere Vorteile von MOFs bei diesen Anwendungen gegenüber anderen Materialien liegen in der regelmäßigen Anordnung der Spinzentren, der 3D Fernordnung und der geringen Dichte.^[14,82,103,104,105]

1.3.1.4. Magnetische Eigenschaften

Über magnetische Wechselwirkungen im Zusammenhang mit MOFs wurde bereits im Jahre 2000 berichtet. Die Gruppe Williams entdeckte die interessanten Eigenschaften ihres bereits vorgestellten HKUST-1 anhand von temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen (s. Abb. 1.20, links) und leiteten damit das Kapitel der magnetischen MOFs ein.^[57,106]

Der in Abbildung 1.20, links beobachtete Kurvenverlauf von $\chi(T)$ im Temperaturbereich von 400–70 K kann in vielen Komplexen mit Cu(II)-PWs beobachtet werden (vgl. Kupferacetat, Kap. 1.1.2., Abb. 1.3). Die zunächst beobachtete Abnahme der Suszeptibilität mit der Temperatur bis zu einem Minimum bei etwa 70 K beruht auf starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb der Cu(II)-Dimere (s. Abb. 1.20, rechts). Unterhalb von 70 K steigt die Suszeptibilität wieder steil an. Dies führt die Gruppe Williams auf zusätzlich vorliegende, schwach ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Cu(II)-PWs zurück, welche über den diamagnetischen Liganden ($> 8 \text{ \AA}$) hinweg erfolgt. Aus der reziproken Auftragung von $\chi(T)$ resultiert ein annähernd linearer Verlauf zwischen 20 K und 65 K (s. Ausschnitt in Abb. 1.20, links), über welchen entsprechend des Curie-Weiss-Gesetzes (Gl. 1.6) eine Weiss-Konstante von $\Theta = 4.7 \text{ K}$ für die spontane Magnetisierung des HKUST-1 erhalten wird.^[106]

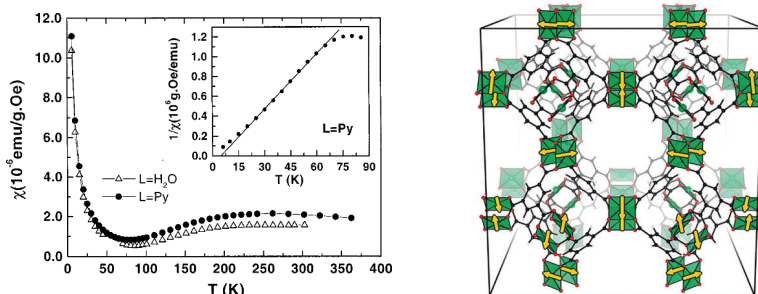


Abbildung 1.20 Links: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität des HKUST-1 mit an den *open-metal sites* koordiniertem Wasser (weiße Dreiecke), bzw. Pyridin (schwarze Kreise). Nachdruck aus X. X. Zhang *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 6007–6009, mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing. Rechts: Schematische Darstellung der ab 70 K und tiefer auftretenden antiferromagnetischen Spinausrichtung in den Cu-Cu-PW-Strukturmotiven des HKUST-1. Rot: Sauerstoff, schwarz: Kohlenstoff. D. Tiana *et al.*, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13990–13993 - herausgegeben von der Royal Society of Chemistry.

Pöpl *et al.* bestätigten die antiferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb der PWs im HKUST-1 später anhand von EPR-spektroskopischen Untersuchungen. Während die antiferromagnetischen Kopplung ab Temperaturen zwischen 90 K und 70 K in einer Besetzung des Singulett-Zustands ($s = 0$) resultiert und EPR-inaktiv ist, tritt bei Raumtemperatur (RT) überwiegend eine Besetzung des Triplett-Zustands ($s = 1$) auf. Als Folge kann im EPR-Spektrum ein isotropes Signal der ersten Ableitung der Adsorption mit großer Linienbreite detektiert werden. Weiterhin konnte eine Zersetzung des PW-Strukturmotivs durch Wasseradsorption über die Abnahme der EPR-Linienbreite beobachtet werden (s. Abb. 1.21). Diese Änderung beruht auf einem Kopplungsverlust der nun monomeren Cu(II)-Ionen ($s = \frac{1}{2}$, vgl. Ausführungen in Kap. 3.1., paramagnetische Elektronenresonanz-Spektroskopie).^[107,108]

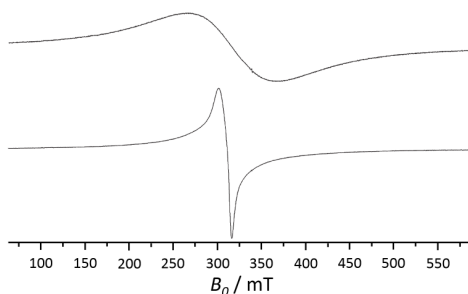


Abbildung 1.21 EPR-Spektren des HKUST-1 bei RT vor (oben) und nach (unten) Wasseradsorption an Luft über 12 Tage im Exsikkator, welche mit einer strukturellen Zersetzung einhergeht. Abgedruckt mit freundlicher Genehmigung von A. Pöpl *et al.*, Angepasst nach *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2678–2684. Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Ein weiteres magnetisch interessantes Beispiel stellt der von Zhao *et al.* vorgestellte MOF $[\text{NH}_4]_2[\text{Fe}^{\text{III}}_9(\mu_3\text{-O})_3(\mu\text{-OAc})_{22}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{OAc}]$ (OAc = Acetat), mit dem trigonal-planaren Knoten $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OAc})_6]^+$ als spinfrustrierter Einheit und Acetat als Linker zwischen den Einheiten, dar. Dieser MOF ist aus einem vierfach interpenetrierenden 3D Gerüst aufgebaut. Die

strukturelle Beschreibung ist, wie bereits aus der komplexen Summenformel abgeleitet werden kann, sehr umfangreich und basiert auf dem Vorliegen zweier unterschiedlicher Helices. An dieser Stelle soll das Phänomen der Spinfrustration hervorgehoben werden, welches zu einer starken, lokalen antiferromagnetischen Kopplung führt.^[105]

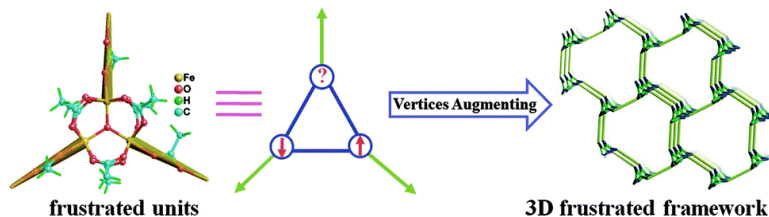


Abbildung 1.22 Spin-frustrierte $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OAc})_6]^+$ Kationen bilden durch Erweiterung das zugrundeliegende Netz der 3D frustrierten Gerüststruktur aus. Nachdruck von J.-P. Zhao *et al.*, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4627–4630., mit freundlicher Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*.

Das in Abbildung 1.22 dargestellte trigonal-planare Kation $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OAc})_6]^+$ im MOF von Zhao *et al.* stellt ein klassisches Beispiel für die Spinfrustration dar. Diese beruht auf konkurrierenden antiferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb eines Mehrteilchensystems, bei welchen die möglichen Grundzustände nicht gleichzeitig befriedigt werden können. Liegen in einem 2D Dreiecksgitter drei lokalisierte Elektronenspins vor, können niemals alle drei Spins antiferromagnetisch wechselwirken und es resultiert Spinfrustration.^[105,109]

Wie bereits angesprochen, liegt in den aus paramagnetischen Metallen aufgebauten 3D MOFs aufgrund der durch Linker lokalisierten Molekülorbitale mit geringer Überlappung meist keine magnetische Fernordnung vor. In den im Kapitel 1.3.1.1. vorgestellten 2D Schichtstrukturen der MOFs MIL-53, MIL-47 oder MOF-74 hingegen, können starke 1D Austauschwechselwirkungen auftreten. Diese und strukturell ähnliche MOFs werden derzeit als vielversprechendster Ansatz zu starken antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen verfolgt. Die in den Strukturen vorliegenden, eckenverknüpften MO_6 -Oktaeder bilden stabförmige SBUs (s. Kap. 1.3.1.1., Abb. 1.18 und Abb. 1.19) aus. Somit befinden sich die Metalle in räumlicher Nähe zueinander und es treten ausgeprägte, 1D magnetische Austauschwechselwirkungen entlang dieser Ketten auf. Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen liefern große Weiss-Konstanten von $\Theta = -75 \text{ K}$ für MIL-53 und $\Theta = -186 \text{ K}$ für MIL-47.^[22]

Der erste hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften untersuchte MOF-74, ist der Co^{II} -MOF-74. Das *as-synthesized* Material zeigt mit einer Weiss-Konstanten von $\Theta = -6 \text{ K}$ lediglich schwache antiferromagnetischen Wechselwirkungen unterhalb von 8 K . Nach Einbringen in ein Magnetfeld von über 2 T kann allerdings metamagnetisches Verhalten (s. Kap. 1.1.1.) beobachtet werden, wobei ab einer gewissen Stärke des extern angelegten Magnetfelds ein

Übergang in einen ferromagnetisch geordneten Zustand erfolgt. Der in der Metall-Sauerstoff-Kette vorliegende Superaustausch lässt eine ferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente des Cobalts vermuten. Die bei niedrigen Magnetfeldern, also in Abwesenheit eines meta-magnetischen Übergangs, beobachtete antiferromagnetische Fernordnung, resultiert aus der antiparallelen Ausrichtung der Spins benachbarter Ketten.^[110] Die Abhängigkeit des Magnetismus im MOF-74 von den verwendeten Metallen und eingelagerten Gastmolekülen ist Gegenstand zahlloser Publikationen.^[111,112,113,114,115,116]

Die Darstellung von MOFs mit ferromagnetischen Eigenschaften wurde bislang ebenfalls nur beim Vorliegen stäbchenförmiger SBUs in 2D Schichtstrukturen realisiert.^[117] Das erstmalige Auftreten ferromagnetischer Austauschwechselwirkungen oberhalb der Raumtemperatur konnten Yang *et al.* kürzlich in einer umfangreichen Kooperationsarbeit in einem MOF realisieren. In der Struktur $K_3Fe^{II/III}_2[(2,3,9,10,16,17,23,24\text{-Octahydroxyphthalocyaninato})Fe]$ ($K_3Fe_2[PcFe-O_8]$) befindet sich jeweils ein Fe(III) im Phthalocyaninring und zwei Fe(II) in der Verknüpfung der Ringe (s. Abb. 1.23). Es treten eine vollständige π - d -Konjugation innerhalb der Schichten und eine 1D ferromagnetische Kopplung bis mindestens 350 K zwischen den Eisen(III)-Kationen auf.^[104]

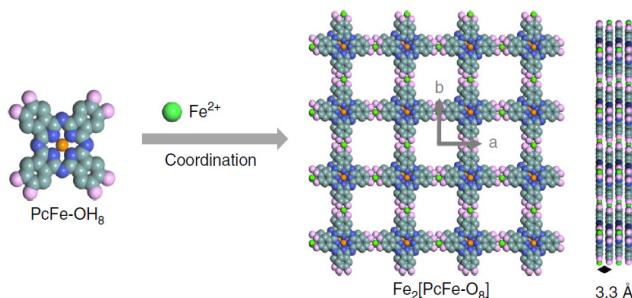


Abbildung 1.23 Links: Schematische Synthese des MOFs $K_3Fe_2[PcFe-O_8]$. Türkis: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rosa: Sauerstoff; orange: Eisen(III) im Phthalocyaninring; grün: Eisen(II) in der Ringverknüpfung; Wasserstoff und Kalium wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Urheber: C. Yang *et al.* doi.org/10.1038/s41467-019-11267-w. Lizenz: CC BY 4.0.

Der Einsatz von stäbchenförmiger SBUs umgeht die in den 3D MOF-Gittern durch Linker bedingte Isolation der paramagnetischen Metallzentren, erlaubt allerdings lediglich die Realisierung einer 1D magnetischen Fernordnung im Material. Im Hinblick auf die Generierung ausgeprägter 3D magnetischer Austauschwechselwirkungen, dürfte einer der vielversprechendsten Lösungsansätze im Einbau vermittelnder Spinträger zwischen den Metallclustern bestehen (vgl. Kap. 1.1.2.).^[22,6]

1.3.1.5. Radikalinduzierter Magnetismus in MOFs

Ein äußerst eleganter Ansatz zum Einbau eines zusätzlichen Spinträgers als Vermittler eines magnetischen Austauschs zwischen paramagnetischen Metallzentren in MOFs, besteht in der Verwendung von paramagnetischen Linkern. Bei den im Folgenden vorgestellten MOFs mit radikalischen Baueinheiten (MORF, *metal-organo radical framework*) wurden, entsprechend der IUPAC-Definition, nur Gerüststrukturen mit potentiellen Hohlräumen berücksichtigt.^[47] Da die zusätzliche radikalische Spindichte für eine ideale Orbitalüberlappung möglichst linear zwischen den Metallzentren lokalisiert vorliegen sollte, bleiben postsynthetisch radikalisch dekorierte MOFs in den folgenden Ausführungen ebenfalls unberücksichtigt.^[25]

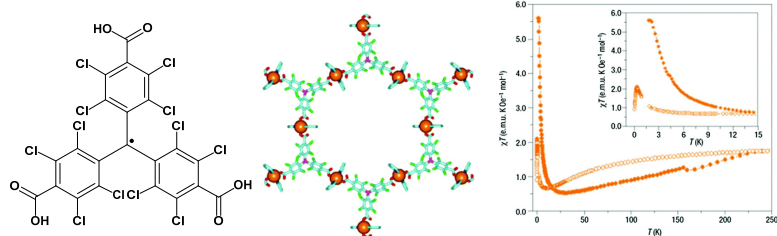


Abbildung 1.24 Links: Struktur des Polychlorinattriphenylmethyltricarboxylatradikals (PTMTC). Mittig: Das Radikal $\text{PTMTC}^{\cdot-}$ koordiniert Kupfer(II)-Kationen unter Ausbildung hexagonaler Poren im $[\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{pyridin})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10 \text{ EtOH} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}]$ MORF. Grau: Kohlenstoff, grün: Chlor, rot: Sauerstoff, orange: Kupfer. Rechts: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität von MOROF-1 vor (gefüllte Kreise) und nach der Aktivierung (offene Kreise). G. M. Espallargas, E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 533–557 - herausgegeben von der Royal Society of Chemistry.

In dem bereits im Jahr 2003 von der Arbeitsgruppe Veciana vorgestellten so genannten MOROF-1 (*metal-organic radical open framework*)^{IV} wurde als Linker das Polychlorinattriphenylmethyltricarboxylatradikal (PTMTC[•], s. Abb. 1.24,a) zur Komplexierung von Kupfer(II)-Kationen eingesetzt. Der resultierende MORF baut sich aus einem 2D Netzwerk mit hexagonalen Poren auf (s. Abb. 1.24, b). Jedes Kupferatom ist von zwei Carboxylatfunktionen, zwei Pyridinliganden sowie Wasser- bzw. Ethanolmolekülen koordiniert. Die 2D Schichten sind aufgrund von Van-der-Waals-Kräften und π - π -Wechselwirkungen 3D angeordnet. Beim Versuch der Aktivierung resultiert ein amorphes Material, welches mit einer Abnahme des

^{IV} Abkürzung von Veciana *et al.* zur Nomenklatur von auf radikalen Baueinheiten beruhenden MOFs. Der Zusatz „open“ erscheint nach Meinung der Autorin der vorliegenden Arbeit jedoch irreführend, da die Poren der Gerüststruktur nicht zugänglich sind. Der Zusatz dient vermutlich der Unterscheidung von den Rotaxan-MOFs (MORF, *metal-organic rotaxane framework*).^[118] Im Rahmen dieser Arbeit wird dennoch die Abkürzung MORF für *metal-organo radical framework* verwendet werden, da Organoradikal die Linkerkategorie treffend bezeichnet. Eine alternative Titulierung als radikalischer MOF, würde nicht unterscheiden, ob Organoradikale zur Konstruktion des Gerüsts verwendet worden sind, der MOF postsynthetisch mit Radikalen belegt worden ist oder Radikale in die Poren eingelagert worden sind.

Gesamtvolumens um ca. 30 % einhergeht. Durch anschließende Zuführung des Lösungsmittels, wird die kristalline Phase mit etwa 90 % des Ursprungsvolumens zurückerhalten.^[82,103,119]

Die Abstände der paramagnetischen Kupfer(II)-Kationen im MOROF-1 betragen 15 Å innerhalb sowie 9 Å zwischen den 2D-Schichten. Sie sind damit zu groß, als dass eine magnetische Wechselwirkung der Metallzentren zu erwarten wäre. Dennoch kann unterhalb von 2 K eine antiferromagnetische Fernordnung detektiert werden, welche im kristallinen MOROF erwartungsgemäß ausgeprägter ist als im amorphen, aktivierten Material (Abb. 1.24, c). Die höchste Spindichte des ungepaarten Elektrons trägt das zentrale C-Atom im PTMTC, welches ca. 8 Å von den Metallzentren entfernt ist. Da das Elektron jedoch über das konjugierte π -System eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit im gesamten Radikal besitzt, kann eine magnetische Kopplung zwischen Organoradikal und Metall aufgebaut werden.

Diese Ergebnisse beweisen, dass das Prinzip der Vermittlerfunktion durch Organoradikale umsetzbar ist. Der PTMTC-Linker wurde seitdem auch zur Komplexierung von Cobalt sowie einer Reihe von Lanthanoiden erfolgreich eingesetzt. Innerhalb der erhaltenen MOROF-Reihe treten nur leichte Abweichungen der Kristallstrukturen auf. Diese führen in Kombination mit den Eigenschaften der eingesetzten Metalle auch zu sehr schwachen ferromagnetischen Wechselwirkungen. Außerdem ist bei einigen der MOROFs eine Aktivierung unter Erhalt der Kristallinität möglich.^[25,103,119,120,121,122,123]

Durch Verwendung des Tetracyanochinodimethylradikalanions ($\text{TCNQ}^{\cdot-}$) als Linker konnten MORFs mit sowohl elektrischer Leitfähigkeit als auch magnetischen Eigenschaften erhalten werden.^[124,125] Besonders interessant in diesem Kontext ist die von der Gruppe Miyasaka beobachtete reversible Veränderung der magnetischen Eigenschaften ihrer in Abbildung 1.25 dargestellten 2D Schichtstruktur $\{[\text{Ru}^{\text{II/III}}_2(\text{O}_2\text{CPh-2,3,5-Cl}_3)_4]_2(\text{TCNQMe}_2)\} \cdot 4 \text{ DCM}$ (2,3,5- $\text{Cl}_3\text{PhCO}_2^- = 2,3,5\text{-Trichlorbenzoat}$; $\text{TCNQMe}_2 = 2,5\text{-Dimethyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan}$; DCM = Dichlormethan).

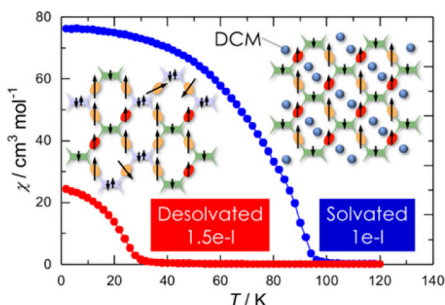


Abbildung 1.25 Änderung des elektronischen Zustands in der von der Gruppe Miyasaka dargestellten 2D Schichtstruktur infolge der Desolvatisierung. Rote PWs: $[\text{Ru}^{\text{II,III}}]$ mit $s = 1$. Gelbe PWs: $[\text{Ru}^{\text{II,III}}]^+$ mit $s = 3/2$. Grüne Linker: $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ mit $s = 1/2$. Graue Linker: TCNQ^{2-} mit $s = 0$. Blaue Kugeln: DCM in den Poren. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von J. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5644–5652. Copyright © 2018 American Chemical Society.

Innerhalb der Schichten wechselwirken die Ru_2 -PWs ($[\text{Ru}^{\text{II,III}}]$ mit $s = 1$ oder $[\text{Ru}^{\text{II,III}}]^+$ mit $s = 3/2$) stark antiferromagnetisch mit den $\text{TCNQMe}_2^{\cdot-}$ -Linkern ($s = 1/2$). Zusätzlich tritt zwischen

den Schichten eine ferrimagnetische Fernordnung bei $T_c = 101$ K auf. Durch Entfernung der Dichlormethanmoleküle aus den Schichtzwischenräumen ändert sich der elektronische Zustand des MORFs aufgrund einer vermehrten Reduktion des Linkers zum diamagnetischen TCNQMe_2^{2-} und es tritt erst unterhalb von $T_c = 34$ K eine Magnetisierung auf (s. Abb. 1.25).^[126]

Im Jahr 2015 stellten die Arbeitsgruppen um Long und Harris parallel zwei MORFs aus Fe(III)-Kationen und dem von Chloranilsäure abgeleiteten 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon-Linker (DHBQ) vor. Nach der Deprotonierung kann dieser Linker zweifach negativ geladen (DHBQ^{2-}) oder durch zusätzliche Reduktion als paramagnetisches Trianion ($\text{DHBQ}^{3\cdot-}$) jeweils bidental koordinieren. Die Gruppe Long präsentierte die aus zwei interpenetrierenden Netzen gebildete 3D Struktur $(\text{NBu}_4)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{DHBQ})_3$ (s. Abb. 1.26).^[127]

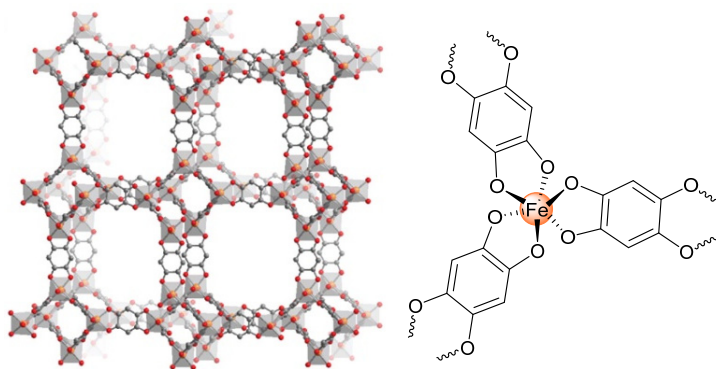


Abbildung 1.26 In der aus zwei interpenetrierenden Netzen aufgebauten 3D Struktur des $(\text{NBu}_4)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{DHBQ})_3$ (links) wird das Fe^{III} jeweils durch zwei paramagnetische und einen diamagnetischen Linker (rechts) koordiniert. Grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von L. E. Darago *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15703–15711. Copyright © 2015 American Chemical Society.

Das Verhältnis zwischen DHBQ^{2-} und $\text{DHBQ}^{3\cdot-}$ in der Struktur $(\text{NBu}_4)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{DHBQ})_3$ liegt zwischen 1:2 und 1:9. Die temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen bestätigen eine magnetische Fernordnung unterhalb von 8 K bzw. 12 K. Aus der reziproken Auftragung leiten die Autoren Weiss-Konstanten von $\Theta = 134$ K und $\Theta = 144$ K, basierend auf ferromagnetischen Wechselwirkungen bei RT und ferrimagnetischen Wechselwirkungen bei Tieftemperaturen, her. Die mit einem größeren Anteil des radikalischen Linkers einhergehende höhere Temperatur zur magnetischen Ordnung in der Struktur bestätigt auch hier die Aussicht durch paramagnetische Brücken stärkere magnetische Austauschwechselwirkungen erhalten zu können.^[127]

Die Gruppe Harris verwendete das chlorierte DHBQ-Derivat zur Synthese des MORFs $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{DHBQ})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{DMF}$, in welchem die Eisenzentren über die mehrheitlich paramagnetischen Linker DHBQ^{3-} zu 2D Schichten unter Ausbildung 1D Porenkanäle verknüpft sind (s. Abb. 1.27, links).^V Unter leichter Strukturverzerrung sind die Lösungsmittelmoleküle entfernbar. Magnetische Suszeptibilitätsmessungen am nicht aktivierten Material weisen auf eine 2D magnetische Wechselwirkung innerhalb der Schichten bei RT hin. Die spontane Magnetisierung tritt unterhalb von 100 K und $T_c = 80 \text{ K}$ auf. Die mit der Aktivierung einhergehende Generierung von Defekten im Netzwerk macht sich ebenfalls bei den magnetischen Austauschwechselwirkungen bemerkbar, welche nun erst unterhalb von 30 K auftreten ($T_c = 26 \text{ K}$). Erwartungsgemäß ist eine hohe strukturelle Ordnung in den Materialien demnach maßgeblich für ausgeprägte magnetische Eigenschaften bei RT. Durch die vollständige Reduktion der verbliebenen DHBQ^{2-} Linker zu DHBQ^{3-} konnte die Curie-Temperatur auf $T_c = 105 \text{ K}$ erhöht werden (vgl. Abb. 1.27, rechts).^[128,129,130]

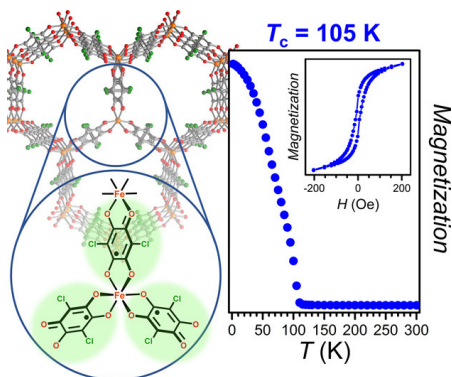


Abbildung 1.27 Die Struktur des aus Fe^{III} und dem paramagnetischen Linker DHBQ^{3-} aufgebauten 2D Schichtsystems $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{DHBQ})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{DMF}$ mit 1D wabenförmigem Porensystem (links) weist eine spontane Magnetisierung unterhalb $T_c = 105 \text{ K}$ auf (rechts). Verwendung mit freundlicher Genehmigung von J. A. DeGayner *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4175–4184.

Ein recht interessantes Synthesebeispiel stellt die kürzlich von Tang *et al.* vorgestellte Reduktion von 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (TPT) mit Alkalimetallen zu Radikalanionsalzen dar. Neben der Ausbildung von Heisenbergketten konnten auch zwei höherdimensionale Koordinationsverbindungen (mit Na bzw. K) in sehr geringen Ausbeuten erhalten werden. Im Falle der Struktur mit Natrium kann, entsprechend der eingangs wiedergegebenen IUPAC-Definition, aufgrund des Vorliegens der in Abbildung 1.28 dargestellten 1D Poren mit $6.0 \text{ \AA}$ Durchmesser von einem MORF gesprochen werden, obwohl das Porenvolumen nicht aktivierbar war.^[131]

^V Das genaue Verhältnis zwischen DHBQ^{2-} und DHBQ^{3-} ist nicht angegeben.

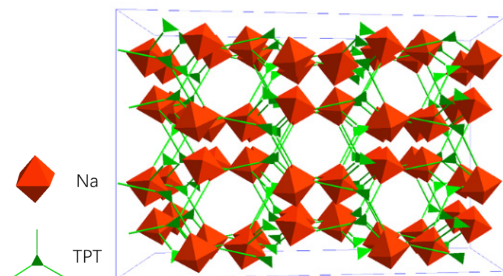


Abbildung 1.28 Struktur des durch Reduktion von TPT mit elementarem Natrium erhaltenen MORFs, dargestellt in einer $2 \times 2 \times 2$ Superzelle mit Blickrichtung entlang der z-Achse zur Visualisierung des 1D Porensystems. Abgedruckt mit freundlicher Genehmigung von S. Tang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 18224–18229. Copyright © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die elektronische Struktur sowie die magnetischen Wechselwirkungen dieser Materialien wurden mittels EPR bestimmt. Während das Spektrum einer $1 \cdot 10^{-6}$ M Suspension des MORFs eine einzelne Linie aufweist, zeigt das EPR-Spektrum des Pulvers, aufgrund von geringen Austauschwechselwirkungen zwischen den einzelnen TPT[•]-Radikalen, ein Aufspaltung des Signals. Erläuterungen zum Ursprungs der Signalform (s. Abb. 1.29) lassen die Autoren offen.^[131]

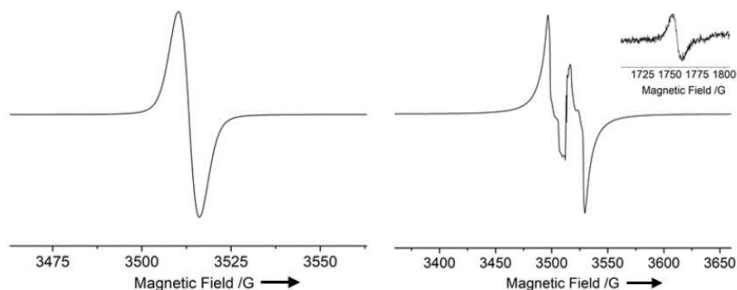


Abbildung 1.29 EPR-Spektren des durch Reduktion von TPT mit elementarem Natrium erhaltenen MORFs in einer $1 \cdot 10^{-6}$ M Lösung in THF ($g = 2.0068$, links) sowie des Pulvers (rechts). Abgedruckt mit freundlicher Genehmigung von S. Tang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 18224–18229. Copyright © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bis heute nur sehr wenige Beispiele von, entsprechend der IUPAC-Definition, in MORFs existieren und daher bis heute noch keine ausgeprägten 3D magnetischen Eigenschaften realisiert werden konnten. Die geringe Anzahl an Beispielen spiegelt die synthetische Herausforderung wider, welche mit dem Einsatz von Organoradikalen als Linkern einhergeht.

Das übliche Vorgehen zur Synthese von MORFs entspricht der im Zusammenhang mit TCNQ oder DHBQ vorgestellten, postsynthetisch im Gerüst durchgeführten Generierung der paramagnetischen Oxidationsstufe des Linkers. Diese Vorgehensweise ist für kleine Linker dieser Verbindungsklassen praktikabel, konnte für strukturell anspruchsvollerer Linker bisher jedoch nicht durchgeführt werden. Folglich unterliegt diese Methode einer Limitierung hinsichtlich der Linkerauswahl.

Die Synthese neuartiger MORF-Strukturen unter Verwendung der stets wachsenden Zahl an Organoradikalen erscheint ein vielversprechender Ansatz zu sein.^[3] Diese Herangehensweise bringt allerdings auch neue Herausforderungen mit sich. Zum einen dürfen die stabilen Organoradikale auch unter MOF-Synthesebedingungen ihre Eigenschaften nicht verlieren. Der von der Gruppe Veciana verwendete PTMTC-Linker erfüllt diese Voraussetzung. Die im MOROF-1 vorliegenden magnetischen Austauschwechselwirkungen sind allerdings sehr schwach und die Struktur ist nicht aktivierbar. Diese Umstände verdeutlichen eine weitere an einen radikalischen Linker gestellt Anforderung: Das als Linker in Betracht gezogene Organoradikal muss strukturell modifizierbar sein, um durch alternative Geometrien die Natur des magnetischen Austauschs zu variieren sowie im Falle eines nicht aktivierbaren Porenvolumens stabilere Optionen synthetisieren zu können.

Ein vielversprechender Vertreter hinsichtlich der genannten Aspekte ist das in Kapitel 1.2. vorgestellte 1,3-Diphenyl-1,2,4-benzotriazinylradikal. Die von der Gruppe Tuononen beschriebenen, starken magnetischen Wechselwirkungen in den $M(L_R)(hfac)_2$ -Komplexen (s. Kap. 1.2.3.) lassen vermuten, dass eine regelmäßige Anordnung von BTR-koordinierten Metallzentren in drei Dimensionen zu einer erfolgreichen Kombination von Porosität und Magnetismus führen könnte. Bereits kleinste strukturelle Modifikationen bringen stark variierende magnetische Eigenschaften in den Molekulkristallen mit sich und sowohl die Stabilität der BTRs unter verschiedensten chemischen Bedingungen als auch die Koordination von Metallen durch BTRs wurden bereits belegt.^[27,31–37]

1.3.2. Mesoporöse Organosilicas

Ein weiteres poröses Hybridmaterial stellen die Organosilicas dar. Zwar kann diese Klasse hinsichtlich ihrer Oberflächen (bis zu 2000 m²/g) nicht mit den MOFs mithalten, sie vereinen jedoch die hohe mechanische und thermische Stabilität rein anorganischer Silicamatrices mit den Funktionalitäten organischer Gruppen.

In den unter die Organosilicas fallenden periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs) können durch eine templatgesteuerte Synthese zudem geordneten Porensysteme mit Durchmesser von bis zu 30 nm erhalten werden. Organosilicavorstufen (Präkursoren) werden

hierfür unter sauer oder basisch katalysierten Bedingungen in Gegenwart eines flüssigkristallinen Templats entsprechend des Sol-Gel-Prozesses zunächst hydrolysiert und anschließend kondensiert.^[132,133,134,135,136,137]

1.3.2.1. Strukturelle Beschreibung

Die organischen Funktionalitäten können auf drei verschiedenen Wegen in die poröse, anorganische Silicamatrix eingebracht werden, wodurch drei verschiedene Strukturen resultieren. Die erste Variante stellt die postpräparative Funktionalisierung einer reinen, aus Tetraalkoxysilanen erhaltenen periodisch mesoporösen Silicaphase, wie MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) oder SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*), dar, welche auch als Pfropfung oder *grafting* bezeichnet wird. Auf der Oberfläche vorliegende freie Silanol-Gruppen werden hierbei nachträglich, in der Regel durch Zusatz terminaler Organotrialkoxysilylether des Typs $R-Si(OR')_3$, modifiziert (s. Abb. 1.30), wodurch die organischen Reste weit in die Poren ragen und es bei großen Resten zu einem Porenverschluss an den Poreneingängen, einhergehend mit einer uneinheitlichen Funktionalitätsverteilung, kommen kann. Weiterhin geht eine Belegung der Porenoberflächen mit einer Abnahme von Porosität und Porenvolumen der Silicamatrix einher.^[133,138,139,140]

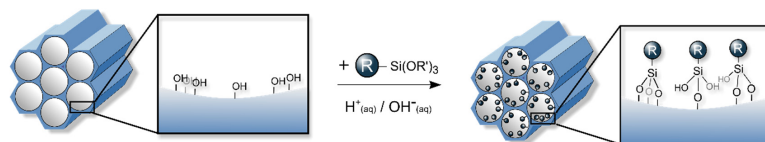


Abbildung 1.30 Postsynthetische Funktionalisierung einer mesoporösen, reinen Silicaphase durch Pfropfung mit einem terminalen Organotrialkoxysilylether des Typs $R-Si(OR')_3$. R = organische Funktion.^[137] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduziert mit freundlicher Erlaubnis des Lizenzinhabers via PLSclear.

Eine weitere Möglichkeit zum Einbringen organischer Funktionalität in die Silicamatrix stellt die Cokondensation dar, deren Schema in Abbildung 1.31 unter Verwendung von Tetraethylorthosilicat (TEOS) und einem terminalen Organotrialkoxysilylether bzw. einem bissilylierten Organosilanpräkursor nach dem Endotemplatverfahren (vgl. Kap. 1.3.2.2.) gezeigt ist. Im Vergleich zur Pfropfung ist die Organik hier bereits während der Synthese des Silicagerüsts zugegen.^[133,137]

Bei der Verwendung terminaler Silylether ragt die organische Funktionalität auch bei dieser Methode, wenngleich tiefer verankert als bei der Pfropfung, in das Porenvolumen. Der Grund hierfür liegt in Polaritätsunterschieden der Agenzien in dieser Synthese: Wechselwirkungen des hydrophoben organischen Rests mit den polaren Silanolfunktionen werden minimiert,

während der organische Rest gleichzeitig bevorzugt mit dem hydrophoben Teil des zur Endotemplatsynthese zugesetzten amphiphilen Tensids wechselwirkt.^[133,137]

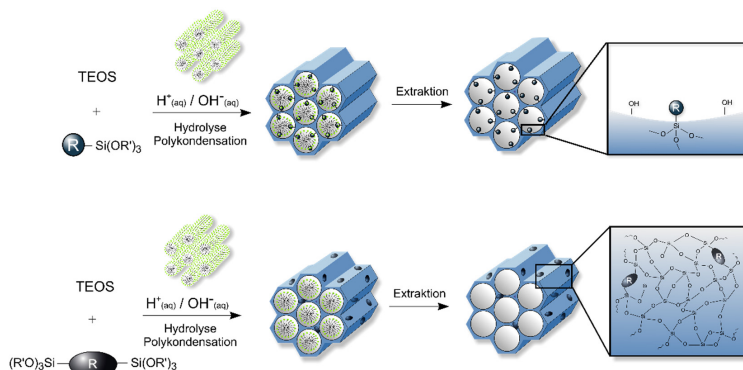


Abbildung 1.31 Cokondensation von TEOS und einem terminalen Organotrialkoxysilylether des Typs $R-Si(OR')_3$ (oben) bzw. einem verbrückten Organosilylether-Präkursors des Typs $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ (unten) in einer Endotemplatsynthese. R = organische Funktion.^[137] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduziert mit freundlicher Erlaubnis des Lizenzinhabers via PLSclear.

Bei Verwendung eines bissilylierten Organopräkursors des Typs $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ hingegen wird die organische Funktionalität in die Wand eingebaut. Allerdings ist, für beide Varianten, auch die Cokondensation mit Schwierigkeiten verbunden, da die Organosilylether-Präkursoren sich in der Regel hinsichtlich der nötigen Reaktionsbedingungen zur Hydrolyse und Kondensation, bzw. in den Reaktionsgeschwindigkeiten unter den gewählten Bedingungen, unterscheiden. Dies kann zur Homokondensation führen, bei welcher einer oder beide Präkursoren unter Phasenseparation bevorzugt untereinander reagieren. Der Anteil an zugesetzten Organotrialkoxysilylether kann bei dieser Methode daher 40 mol% nicht überschreiten. Auf den genauen Mechanismus des Sol-Gel-Prozesses wird in Kapitel 1.3.2.2. eingegangen.^[133,137]

Das dritte Prinzip zur Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien beruht auf dem alleinigen Einsatz eines bissilylierten Präkursors vom Typ $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ in der Endotemplatsynthese und führt zur Materialklasse der PMOs, welche erstmals im Jahre 1999 zeitgleich von drei Gruppen synthetisiert wurden.^[141,142,143] Wie dem in Abbildung 1.32 dargestellten, allgemeinen Mechanismus entnommen werden kann, liegt die organische Baueinheit hier vollständig integriert in den Porenwänden der periodisch mesoporösen Organosilicas vor. Weiterhin ermöglicht diese Methode die Einbringung des höchsten Grads an organischer Funktionalität in eine Silicamatrix.^[133,137]

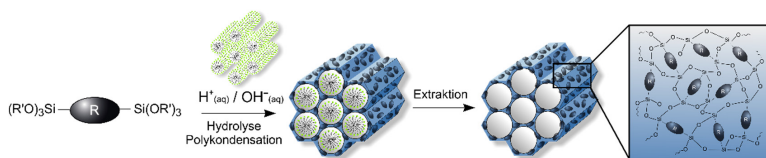


Abbildung 1.32 Synthese von PMOs unter Kondensation eines verbrückten Organosilanpräkursors des Typs $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ in einer Endotemplatsynthese. R = organische Funktion.^[137] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduziert mit freundlicher Erlaubnis des Lizenzinhabers via PLSclear.

Die bei der Pfropfung und Cokondensation angesprochenen Schwierigkeiten der Abnahme von Porenvolumen und -durchmesser sowie die Homokondensation treten bei der Synthese von PMOs nicht auf. PMOs gehen, ebenso wie die nach gleichem Mechanismus synthetisierten reinen Silicaphasen (MCM-41 oder SBA-15), mit geordneten Porensystemen, engen Porengrößenverteilungen (*pore size distribution*, PSD) sowie hohen spezifischen Oberflächen einher.

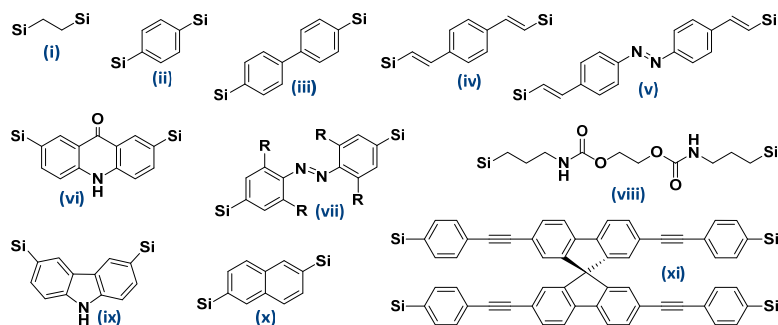


Abbildung 1.33 Auswahl bissilylierter Präkursoren ($Si = Si(OR)_3$ mit R = Me oder Et). (i): 1,2-Bis-(triethoxysilyl)ethan (BTEE),^[144] (ii): 1,4-Bis-(triethoxysilyl)benzol (BTEB),^[145] (iii): 4,4'-Bis-(triethoxysilyl)biphenyl,^[146] (iv): 1,4-Bis-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzen,^[147,148] (v): 4,4'-Bis-((E)-2-(triethoxysilyl)vinyl)diazon,^[149] (vi): 2,7-Bis-(triethoxysilyl)acridon,^[150] (vii): Bis-(4-(triethoxysilyl)azobenzen),^[151] (viii): Bis-(3-(triethoxysilyl)propyl urethan)ethan,^[152] (ix): 1,4-Bis-(triethoxysilyl)carbazol,^[153] (x): 2,6-Bis-(triethoxysilyl)naphthalen,^[154] (xi): 3,8-Tetra-(((4-(triethoxysilyl)phenyl)allyl)spirofluoren).^[155]

In Abbildung 1.33 ist eine kleine Auswahl bissilylierter Präkursoren dargestellt, welche die hohe Variabilität möglicher Strukturen sowie die Toleranz des Sol-Gel-Prozesses gegenüber Heteroatomen veranschaulicht. Allerdings ist die Bildung wahrer PMOs, unter Erhalt einer Mesophase, mit zunehmender Größe der organischen Brücke bei der ausschließlichen Verwendung dieses Präkursors deutlich erschwert. Eine Vermutung hierfür sind störende Wechselwirkungen des als Endotemplat verwendeten Tensids mit derart komplexen organischen Brücken. So ist anzunehmen, dass die hydrophoben Tensidreste bevorzugt mit der Organik

bzw. die hydrophilen Tensidreste mit eventuellen polaren Funktionalitäten bevorzugt wechselwirken und die Mizellenbildung (s. Kap. 1.3.2.2.) somit gestört wird. Zur Nutzung der Funktionalität derartiger Präkursoren werden diese daher häufig mit TEOS in der Kokondensation oder mit einem der ersten vier in Abbildung 1.33 dargestellten Präkursoren zur Synthese bifunktionaler PMOs eingesetzt. Eine gute Übersicht der Umsetzung verschiedenster organischer Brücken bietet der Artikel von Van Der Voort *et. al.*^[133,136,137,156]

Aufgrund Ihrer einfachen Strukturen werden überwiegend die Präkursoren i–iv zur Synthese von PMOs eingesetzt. Durch die Auswahl geeigneter Synthesebedingungen kann unter Variation des Porensystems sowie der Eigenschaften der Porenwände kann dennoch eine große Vielfalt an Materialien erhalten werden.

Präkursoren mit elektronisch ungesättigten Brücken, also Alkenen oder aromatischen Funktionen, können sich zusätzlich durch π - π -Wechselwirkungen regelmäßig in den Porenwänden anordnen und sogenannte pseudokristalline Wände generieren. Dieses Phänomen wurde 2002 erstmals von der Gruppe Inagaki mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an einem durch Verwendung von BTEB erhaltenen 1,4-Benzol-verbrückten PMO nachgewiesen (s. Abb. 1.34). Das Röntgenpulverdiffraktogramm dieses pseudokristallinen PMOs weist äquidistante Reflexe auf, welche auf Abstände von 7.68 Å zurückgeführt werden können. Diese entsprechen den in Abbildung 1.34 eingezeichneten Si-Si-Abständen.^[157]

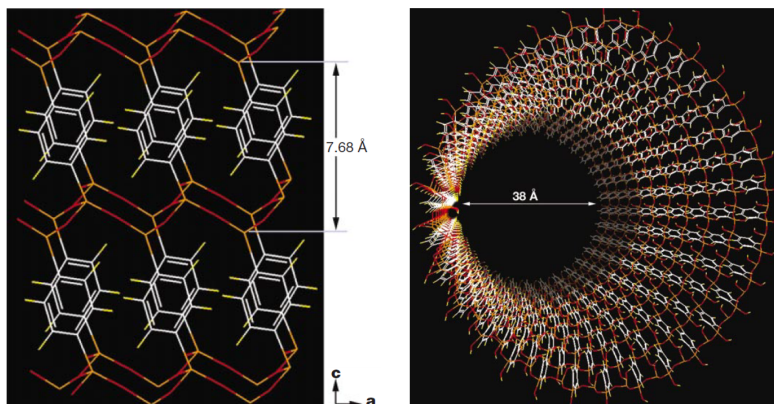


Abbildung 1.34 Modell eines Ausschnitts aus der pseudokristallinen Porenwand des 1,4-Benzol-verbrückten PMOs. Orange: Silicium, rot: Sauerstoff, weiß: Kohlenstoff, gelb: Wasserstoff. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature: Nature, *An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure*. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, Copyright 2002.

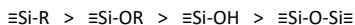
1.3.2.2. Synthese mesoporöser Organosilicas und Aktivierung des Porenvolumens

Durch eine Kombination der Sol-Gel-Chemie mit geeigneten Templatisierungsverfahren können die mesoporösen Organosilicas erhalten werden. Die zugrundeliegenden Mechanismen werden im Folgenden genauer ausgeführt.

1.3.2.2.1. Sol-Gel Chemie

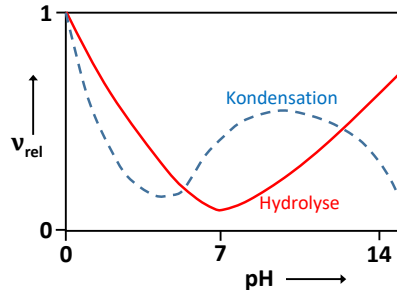
Die Bildung eines festen Silicanetzwerks aus den monomeren Silicapräkursoren erfolgt entsprechend des Sol-Gel-Prozesses. Ein Sol bezeichnet eine stabile Suspension von kolloidal in einem Fluid vorliegenden Teilchen, aus welchem durch Aggregation der Solpartikel ein Gel resultiert. Dieses beschreibt ein poröses, 3D Netzwerk mit eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen. Neben Silicium können auf diesem Wege auch andere Metall- und Halbmetallalkoxide zu polymeren oxidischen Materialien umgesetzt werden.

Während die eigentliche Durchführung von Sol-Gel-Prozessen die Wissenschaft vor keinerlei Herausforderungen stellt, nehmen jedoch kleinste Veränderungen der Reaktionsbedingungen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und müssen somit exakt dokumentiert und eingehalten werden, um reproduzierbare Eigenschaften der resultierenden Materialien zu erhalten. Relevant sind hierbei unter anderem das Lösungsmittelsystem, Temperatur und Druck, die Art der eingesetzten Reaktanden sowie deren Konzentration. Den größten Einfluss bei kleinsten Änderungen hat der pH-Wert. Entscheidend zum Verständnis der dem Sol-Gel-Prozess zugrundeliegenden Chemie, ist das zeitgleiche Ablaufen zweier konkurrierender, nucleophiler Substitutionen an den Präkursoren ($\equiv\text{Si-OR}$): Der Hydrolyse unter Ausbildung von Silanolen ($\equiv\text{Si-OH}$) sowie der Kondensation unter Bildung von Siloxanen ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Die Reaktivitäten dieser verschiedenen Silicaspezies variieren in Abhängigkeit vom pH-Wert, da die Elektronendichte am Silicium in der folgenden Reihe abnimmt:

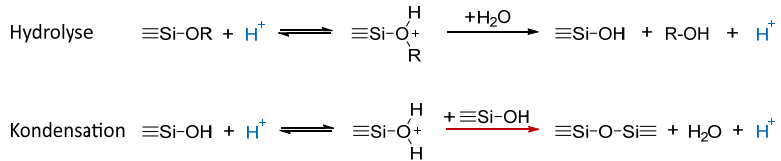


Weiterhin sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Silicaspezies während Kondensation und Hydrolyse pH-Wert abhängig (s. Abb. 1.35). Unterhalb des *Point of zero charge* (PZC, pH-Wert bei dem das Molekül ungeladen vorliegt), welcher für Alkoxysilylether etwa zwischen pH 1.5 und 4.5 liegt, ist die Hydrolyse begünstigt und die Kondensation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Hieraus resultiert, dass im Reaktionsansatz rasch viele Silanolmonomere oder kleine Oligomere vorliegen, welche langsam kondensieren. Bei niedrigem pH-Wert weist das resultierende Material daher sehr viele freie Silanolgruppen auf der Oberfläche auf. Oberhalb des PZC ist die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und gebildete Silanole kondensieren annähernd sofort nach deren Bildung. Folglich liegen auf der Oberfläche des Endprodukts nur wenige Silanolgruppen vor.^[158,159,160]

Abbildung 1.35 Die pH-Wert Abhängigkeit der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten v_{rel} von Silylethern in den beiden Teilprozessen, Hydrolyse und Kondensation, bedingt die Eigenschaften der resultierenden Silicanetzwerke. Abgedruckt mit freundlicher Genehmigung von U. Schubert; *Part One: Sol-Gel Chemistry and Methods*. Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

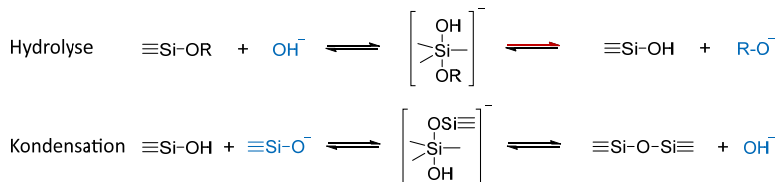


Unter sauren Reaktionsbedingungen erfolgt die Protonierung der Sauerstoffe am Siliciumatom schnell und bevorzugt an Silicaspezies mit hohen Elektronendichten. Beim Vorliegen unterschiedlicher Hydrolyse- und Kondensationsgrade schreitet die weitere Reaktion folglich überwiegend in terminalen Positionen voran. Unterhalb des PZC werden daher kettenförmige Netzwerke erhalten. Die nach der Protonierung am Sauerstoffatom vorliegende positive Ladung zieht Elektronendichte vom Siliciumatom ab, sodass ein nucleophiler Angriff von Wasser bzw. Silanol ermöglicht wird (Schema 1.1).^[158,160]



Schema 1.1 Mechanismus der Hydrolyse und Kondensation unter sauren Reaktionsbedingungen. Die Kondensation ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (roter Pfeil).^[158]

Unter alkalischen Bedingungen beginnen beide Teilschritte (Schema 1.2) mit einem nucleophilen Angriff am Siliciumatom unter Ausbildung eines fünffach koordinierten Übergangszustands. Silicaspezies mit niedrigen Elektronendichten, also einem hohen Kondensationsgrad, reagieren bevorzugt, sodass oberhalb des PZC globuläre Strukturen erhalten werden. Die $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ Bindungen können unter stark alkalischen Reaktionsbedingungen zudem wieder gespalten werden. Dieser Umstand erhöht den Vernetzungsgrad im Gel zusätzlich.^[158,160]



Schema 1.2 Mechanismus der Hydrolyse und Kondensation unter alkalischen Reaktionsbedingungen. Die Hydrolyse ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (roter Pfeil). Weiterhin können $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ Bindungen im stark Alkalischen wieder gespalten werden.^[158]

Weiterhin wird die Hydrolyserate aufgrund der auftretenden Zwischenstufen ($\text{pH} < \text{PZC}$) bzw. Übergangszustände ($\text{pH} > \text{PZC}$) durch sterische Effekte der Alkoxygruppen des Präkursors beeinflusst ($\text{Me} < \text{Et} < \text{'Pr} < \text{'Bu}$).^[158,160]

Beim Trocknen nimmt das Volumen der erhaltenen Gele aufgrund der durch die Entfernung von Lösungsmittelmolekülen auftretenden Kapillarkräfte drastisch ab. Das resultierende, als Xerogel bezeichnete Material kann nachkondensieren, da sich Silanolgruppen durch die Schrumpfung näherkommen. Die in Kapitel 1.3.1.2. beschriebene überkritische Trocknung mit CO_2 kann auch für die Silicagele angewendet werden. Die hieraus resultierenden Materialien werden als Aerogele bezeichnet. Neben einem vollständigen Erhalt von Volumen und Porosität erlaubt diese Methode auch einen Erhalt der makroskopischen Morphologie (z.B. durch Verwendung eines geeigneten Reaktionsgefäßes) ohne eine Rissbildung.^[159]

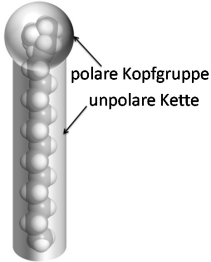
1.3.2.2.2. Templatisierung zur Bildung geordneter, mesoporöser Silicas

Die Templatisierungsverfahren zur Erzeugung von Porosität werden in die Exo- sowie die Endotemplatisierung unterteilt. Die Exotemplatisierung, auch als *Nanocasting* bekannt, beschreibt die Herstellung von Replikaten als Abdruck eines bereits porösen Templats. Bei dem Templat handelt es sich häufig um poröse Silicamaterialien, wie SBA-15 oder MCM-41, in dessen Porensystemen ein Kohlenstoff generiert wird. Nach dem Herausätzen des Silicas bleibt das Kohlenstoffreplikat erhalten. Die porösen Silicamaterialien selbst, sowie PMOs und die oben vorgestellten cokondensierten Organosilicas werden wiederum nach dem Verfahren der Endotemplatisierung erhalten. Hierbei wird das Templat, zunächst vom Sol und später vom Gel, vollständig umschlossen. Nach Entfernung des Templats resultiert ein poröses Material.^[161]

Geeignete strukturdirektierende Agenzien (SDAs) im Zusammenhang mit der Synthese mesoporöser Silicas sind supramolekulare Aggregate aus ionischen Tensiden und Blockcopolymere (s. Abb. 1.36, links). Klassisch wird eine kleinere, ionische Kopfgruppe mit hydrophoben Alkylketten mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen kombiniert, wodurch mittlere Porendurchmesser von etwa 2–5 nm realisiert werden können. Für größere Poren mit bis zu 30 nm Durchmesser können sogenannte Blockcopolymere eingesetzt werden, in welchen Sequenzen der zugrundeliegenden Monomere mit jeweils hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften vorliegen.^[162,163]

Werden diese amphiphilen Moleküle in ein polares Lösungsmittel eingebracht, sind die hydrophoben Abschnitte der Amphiphile bestrebt den Kontakt mit einem solchen Lösungsmittel zu vermeiden und ordnen sich an Phasengrenzen an (hydrophober Effekt). Oberhalb einer kritischen Mizellenkonzentration (*critical micelle concentration*, CMC-1) resultiert hieraus die

Selbstassemblierung der Amphiphile zu z.B. sphärischen oder stäbchenförmigen Mizellen. In diesen ist der hydrophobe, innere Kern durch die hydrophilen, sich zum polaren Lösungsmittel ausrichtenden, Abschnitte abgeschirmt. Bei fortschreitender Erhöhung der Tensidkonzentration bilden sich oberhalb der CMC-2 aus den Mizellen sogenannte lyotrope flüssig-kristalline Phasen.^[164]

$$g = \frac{V}{l \cdot a_0}$$


(1.9)

g	Mesophase	Raum-/Ebenengruppe
$\frac{1}{3}$	kubisch	$Pm\bar{3}n$
$\frac{1}{2}$	hexagonal	$p6m$
$\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$	kubisch	$la\bar{3}d$
1	lamellar	$p2$

Abbildung 1.36 Schematische Darstellung eines Tensids (links, Darstellung von J. B. Mietner, verwendet unter freundlicher Genehmigung) zur Veranschaulichung der Berechnung des Packungsparameters g sowie dessen Korrelation mit den jeweiligen Mesophasen und ihren Raum- bzw. Ebenengruppen.^[162,163]

Lyotrope flüssigkristalline Phasen weisen in Lösung eine Translationssymmetrie wie in Kristallen auf. Mit weiterer Erhöhung der SDA-Konzentration bilden sich Phasen unterschiedlicher Dimensionalität aus. Die stabförmigen Mizellen werden sich zunächst hexagonal zu einer 2D Struktur zusammenlagern und schließlich 3D kubische, flächen- bzw. innen-zentrierte Strukturen sowie 1D lamellare Stapel von Doppelschichten ausbilden. Neben der Tensidkonzentration ist die Ausbildung der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen über den Packungsparameter g definiert. Dieser setzt das Volumen V des Tensidmolekülvolumens mit der Länge l der hydrophoben Kette sowie der Fläche a_0 der hydrophilen Kopfgruppe eines Tensidmoleküls an der Phasengrenze ins Verhältnis.^[159]

Die Wechselwirkung der Silicapräkursoren mit den zugesetzten SDAs folgt dem in Abbildung 1.37 schematisch dargestellten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus. In Abhängigkeit des Einflusses von Präkursoren auf die Bildung der lyotropen Phase aus den sphärischen Mizellen, wird zwischen dem sogenannten echten (Abb. 1.37, a) und dem kooperativen Mechanismus (Abb. 1.37, b) unterschieden wird. Beim echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus bildet sich die lyotrope Phase (a) ohne Einfluss der Silicate durch Verwendung einer SDA-Lösung, deren Konzentration oberhalb der CMC liegt. Die Zugabe eines Präkursors erfolgt nach der Bildung des lyotropen Flüssigkristalls. Der kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (b) hingegen geht von einer SDA-Lösung unterhalb der CMC aus.

Durch Wechselwirkung der Silicate mit den SDAs bildet sich der, von einer Präkursorphase umgebene, lyotrope Flüssigkristall aus. Unabhängig vom Mechanismus kommt es unter Wechselwirkungen zwischen Silicaten und SDA-Kopfgruppe zur Ausbildung einer Silicaphase um den Flüssigkristall, welche entsprechend des Sol-Gel-Prozesses polymerisiert. Nach Entfernung des Tensids aus dem Kompositmaterial resultiert ein periodisch mesoporöses Silica.^[133,136,137]

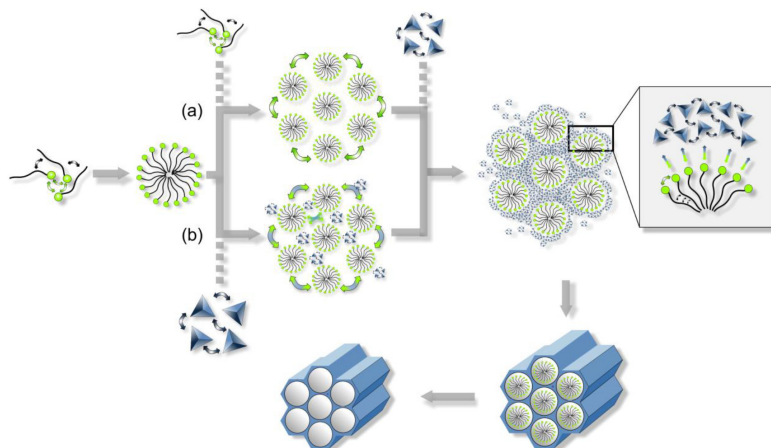


Abbildung 1.37 Schema des Flüssigkristall-Templat-Mechanismus zur Bildung mesoporöser Materialien, hier am Beispiel einer hexagonalen Mesophase, aus Silicapräkursoren (blau) unter Zusatz von SDAs (grün). Die Bildung der lyotropen Phase erfolgt nach dem echten (a) oder kooperativem (b) Flüssigkristall-Templat-Mechanismus.^[137] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduziert mit freundlicher Erlaubnis des Lizenzinhabers via PLSclear.

Entscheidend für die Endotemplatsynthese ist das Auftreten attraktiver Wechselwirkungen zwischen Templat und Silicavorstufe. In Abhängigkeit von den gewählten Synthesebedingungen klassifizierten Huo *et al.*^[165,166] die sechs in Abbildung 1.38 schematisch dargestellten Arten von Wechselwirkungen. Das Tensid wird in diesem Zusammenhang als *surfactant* (S) und die Silicavorstufe als *inorganic species* (I) bezeichnet. Die Einteilung beruht auf einer pH-Wert-orientierten Abhängigkeit der Wechselwirkungen. Die hydrolysierten Silanole können entweder positiv, neutral oder negativ geladen vorliegen und Tenside können anionische, kationische oder neutrale hydrophile Kopfgruppen aufweisen. Dementsprechend sind elektrostatische Wechselwirkungen ebenso wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolfunktionen und einem neutralen Tensid möglich:

- (a) Bei Verwendung eines kationischen Tensids (S^+), wie den quartären Ammoniumtensiden im basischen Milieu, liegt die Silicaspezies anionisch vor (I^-) und es treten elektrostatische Wechselwirkungen auf.

- (b) Wird das kationische Tensid (S^+) im sauren Milieu eingesetzt, liegt die Silicaspezies ebenfalls kationisch vor (I^+). Als Vermittlerion (X^-) einer elektrostatischen Wechselwirkung dient in der Regel das als Gegenion des kationischen Tensids im Reaktionsansatz vorliegende Halogenid.
- (c) Bei Verwendung eines anionischen Tensids (S^-), wie den Alkylphosphaten oder -sulfaten im basischen Milieu, liegt die Silicaspezies ebenfalls anionisch vor (I^-). Zur Interaktion ist auch hier ein, meist durch die anionischen Tenside eingebrachtes, Vermittlerion (M^+) nötig. Hierbei handelt es sich überwiegend um Alkali- oder Erdalkalimetallionen.
- (d) Beim Einsatz eines anionischen Tensids (S^-) im sauren Milieu, liegt die Silicaspezies kationisch vor (I^+) und es treten elektrostatische Wechselwirkungen auf.
- (e) Erfolgt die Synthese am isoelektrischen Punkt der Silanole ($pH \approx 2, I^0$), so werden nicht ionische Tenside, wie langkettige Amine (S^0) oder Polyethylenoxide (N^0) zugegeben und die Wechselwirkung findet über Wasserstoffbrücken statt.
- (f) Bei der Verwendung nicht ionischer Tenside (S^0) im sauren Medium werden erneut Vermittlerionen (X^-) benötigt. Diese bilden mit der kationischen Silicaspezies (I^+) ein neutrales Ionenpaar ($(XI)^0$) und die Wechselwirkung der Phasen erfolgt über Wasserstoffbrücken.

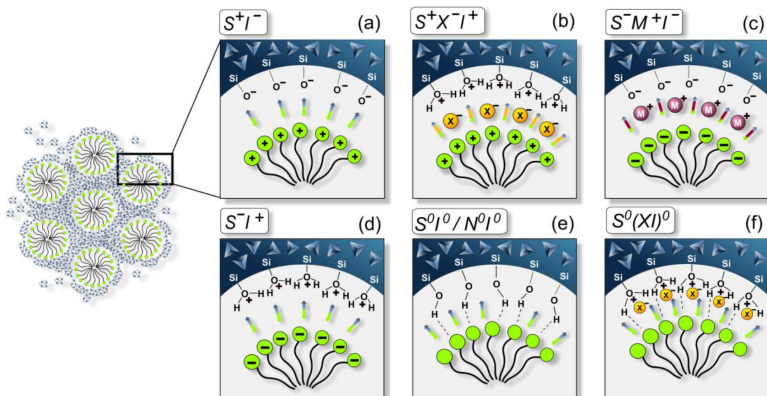
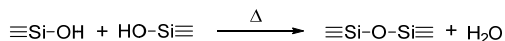


Abbildung 1.38 Wechselwirkungen anorganischer Spezies (I) mit verschiedenen Tensiden (S) unter Berücksichtigung der möglichen Synthesepfade im sauren, alkalischen oder neutralen Milieu.^[137] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduziert mit freundlicher Erlaubnis des Lizenzinhabers via PLSclear.

Die Entfernung der als Endotemplat eingesetzten Tenside aus den nach vollständiger Kondensation erhaltenen Kompositmaterialien kann in Abhängigkeit von der thermischen Stabi-

lilität durch eine Calcination oder Extraktion erfolgen. Die Calcination ist aufgrund der benötigten hohen Temperaturen von 550 °C über einen Zeitraum von mehreren Stunden in der Regel nur bei reinen Silicaphasen anwendbar. Durch die *Calcination* nimmt zusätzlich die Polarität der Oberfläche ab, da benachbarte Silanolgruppen unter Ausbildung neuer Siloxanbrücken kondensieren (s. Schema 1.3).



Schema 1.3 Kondensation benachbarter Silanolgruppen unter Ausbildung von Siloxanbrücken beim *Calcinieren*.

Die mildere Methode der Extraktion mit Ethanol findet beim Vorliegen organischer Funktionalität Anwendung und kann über eine Soxhlet-Apparatur oder, entsprechend des Lösungsmittelaustauschs bei der Aktivierung von MOFs (s. Kap. 1.3.1.2.), durch ein Einlegen des Kompositmaterials in Ethanol bei regelmäßigem Austausch desselbigen erfolgen.

1.3.2.3. Anwendungen

Die Porosität von Organosilicamaterialien, gepaart mit der enormen Stabilität des Silicarückgrats und der pH-Wert-dirigierten Morphologiekontrolle, erlauben eine Vielzahl von Anwendungen dieser Materialklasse. So werden sphärische PMOs beispielsweise als stationäre Phase in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*high performance liquid chromatography*, HPLC) untersucht. Durch eine Variation der organischen Funktionen in den verbrückenden Präkursoren können sowohl die Polarität der stationären Phase, als auch selektive Wechselwirkungen mit Komponenten des zu trennenden Gemischs eingestellt werden.^[133,136,167,168,169]

Durch Anpassung von Porengeometrie und funktionellen Eigenschaften der Porenwände, können Silicamaterialien, analog zu den MOFs (vgl. Kap. 1.3.1.3.), in physisorptionsbasierten Separationsprozessen eingesetzt werden. So können beispielsweise durch den Einsatz eines aminofunktionalisierten PMOs, über die Bildung Schiffscher Basen, Aldehyde aus einem Gasgemisch abgetrennt oder selektiv Gase wie CO₂ adsorbiert werden.^[132,140,170]

Im Rahmen eines Einsatzes als heterogene Katalysatoren sind PMOs ebenso wie MOFs (vgl. Kap. 1.3.1.3.) aufgrund einer einfachen Abtrennbarkeit aus dem Reaktionsgemisch von Interesse. Die katalytisch aktiven Zentren (Metalle oder chirale, organische Gruppe) werden postsynthetisch in das hierfür angepasste Porenvolumen der Silicamaterialien eingebracht. In dieser geschützten Umgebung findet anschließend auch die Katalyse statt. Neben der hohen Stabilität, geht ein besonderer Vorteil der Verwendung mesoporöser Silicamaterialien

als heterogener Katalysator mit den deutlich größeren Porendurchmessern einher. Diese gewährleisten eine optimale Zugänglichkeit der Funktionalitäten.^[171,172,173]

PMOs mit konjugierten π -Systemen bieten großes Potential für Lichtsammelanwendungen. Das delokalisierte π -Elektronensystem aromatischer Brücken absorbiert elektromagnetische Strahlung und überträgt in der Rolle des Donators die Anregungsenergie gemäß des Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) auf als Chromophore in die Poren der PMOs eingelagerte Farbstoffe.^[149,174] Für Anwendungen im Bereich der Sensorik können auch pH-sensitive Farbstoffe, wie schaltbare Azofunktionen, in PMOs eingelagert werden.^[150,167,175]

Die zuvor im Zusammenhang mit den MOFs vorgestellte Speicherung und Freisetzung von Stickstoffmonoxid (vgl. Kap. 1.3.1.3.) wurde ebenfalls in porösen (Organo-)Silicas untersucht. Während diese Materialklasse durch geringere spezifische Oberflächen zunächst nachteilig im Vergleich zu den MOFs erscheint, liegen die Vorteile in der deutlich höheren Stabilität und geringeren Toxizität der Silicas. Erste Untersuchungen des Einflusses von Morphologie und Oberflächenfunktionalisierung auf die antibakterielle Wirkung lieferten vielversprechende Ergebnisse.^[176,177,178,179]

Die genannten Beispiele geben nur eine kleine Auswahl der in den stabilen Silicas möglichen Chemie und Wirt-Gast-Wechselwirkungen wieder. Die Optionen sind hierbei beinahe unbegrenzt und so wurde ebenfalls das im folgenden Kapitel vorgestellte Einbringen von Radikalen als Spinsonden oder zur Erhöhung der Stabilität kurzlebiger Radikale in das Porenvolumen untersucht.

1.3.2.4. Radikale in Organosilicas

Durch das Einbringen von Radikalen in die Silicastrukturen konnten bereits isolierte, paramagnetische Zentren, ohne weitreichende magnetische Austauschwechselwirkungen, in der ansonsten ausschließlich diamagnetischen Matrix erhalten werden. Hierbei diene das Porenvolumen der Silicas entweder als Instrument zur Verlängerung der Lebenszeit labiler Radikale, oder stabile, radikalische Gäste dienten als paramagnetische Sonden zur Untersuchung der Bildungsmechanismen und Eigenschaften poröser Silicamaterialien mittels EPR. Silicas stellen eine ideale Matrix für EPR-Studien dar, da diese im EPR-Spektrum nicht sichtbar ist. Einflüsse dieser unsichtbaren Matrix auf paramagnetische Systeme können somit ungestört untersucht werden. In den letzten Jahren wurden zu diesem Zweck meist paramagnetische Sonden eingesetzt, welche auf dem stabilen Radikal TEMPO basieren.^[180]

1.3.2.4.1. Im Porenvolumen adsorbierte Radikale

Unter Verwendung von TEMPO-Sonden, welche eine strukturelle Ähnlichkeit zu SDAs aufweisen und sich somit in den Mizellen anlagern, konnte die Gruppe Goldfarb unter Durchführung zeitaufgelöster EPR-Studien den Bildungsmechanismus von MCM-41, -50 sowie SBA-15 nachvollziehen. Hierbei wurde der Umstand ausgenutzt, dass sich die Signalform, bei einer schnellen Bewegung der Spinsonde in Lösung, von einem Triplett mit scharfen Linienbreiten und identischen Signalhöhen zu einer verbreiterten Signalform, bei einer Lokalisierung der TEMPO-Derivate, mit unterschiedlichen Höhen sowie eventuell weiteren Feinaufspaltungen der Linien verändert.^[181,182,183]

Die Gastdynamiken in den Poren diverser Silicamaterialien unter Verwendung von Spinsonden unterschiedlicher Konzentrationen sowie variierender Eigenschaften hinsichtlich Molekülgröße, Polarität und funktionellen Gruppen wurden von diversen Forschungsgruppen untersucht. So stellten Okazaki *et al.* 2007 fest, dass hydrophobe Spinsonden das hydrophile Porenvolumen von Silicamaterialien erst bei Porendurchmessern deutlich oberhalb des Moleküldurchmesser betreten. Weiterhin beobachteten sie ein mit abnehmendem Porendurchmesser vermindertes Quenching der freien Radikale in den Nanoporen. Durch den verminderten Kontakt der Radikalmoleküle nimmt die Lebensdauer der freien Radikale zu.^[184,185,186]

Die Gruppen Cool und Van Doorslaer führten analoge Untersuchungen an de- und rehydratisierten PMOs durch, welche nach Kondensation von BTEE bzw. BTEB erhalten wurden und zogen so Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften dieser Ethan- (E-PMO) bzw. Benzol-PMOs (B-PMO). Die Ergebnisse dieser Studien werden im Ergebnisteil im Zusammenhang mit den Spinsonden-EPR-Studien unter Verwendung von Stickstoffmonoxidradikalen (Kapitel 4.3.4.2.) detaillierter vorgestellt.^[187,188]

Die Gruppe von Polarz und Drescher untersuchte weiterhin die Diffusion paramagnetischer Gastmoleküle durch die Kanäle von Silica- und UKON-Organosilicamaterialien (UKON = Universität Konstanz) in Abhängigkeit von der Oberflächenpolarität via zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie. Hierbei erlaubt die, von der Gruppe selbst entwickelte, Methodik auch die zeitgleiche Beobachtung der Diffusion zweier unterschiedlicher Spinsonden. Ein Anwendungsbeispiel ist die Untersuchung der Trenneigenschaften eines mit Aminosäuren funktionalisierten Organosilicas via HPLC durch die Detektion der Diffusion chiraler Spinsonden entlang der stationären Phase. Durch den Einsatz von gepulster EPR-Spektroskopie gelang der Gruppe zudem die Untersuchung der Verteilung paramagnetischer Gäste in den Poren von UKON2a.^[189,190,191,192,193,194]

1.3.2.4.2. Kovalent gebundene Radikale

Aufgrund der eingangs erwähnten Seltenheit stabiler Organoradikale, haben diese bisher kaum Aufmerksamkeit als potentielle Präkursoren erhalten. Die wenigen veröffentlichten Beispiele von kovalent im Silicagerüst gebundener radikalischer Funktionalität basieren auf einer postsynthetischen Generierung der Radikale aus den Präkursoren und beschränken sich bisher auf zeitlich limitierte paramagnetische Eigenschaften.

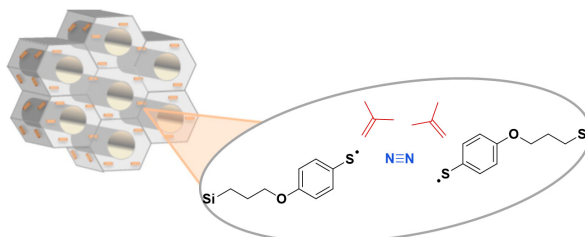


Abbildung 1.39 Cokondensation eines bissilylierten Thiodiazenpräkursors mit TEOS führt nach Photolyse zu kovalent gebundenen Arylsulfonylradikalen im Silicagerüst. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von F. Vibert *et al.*, *J. Phys. Chem.* **2015**, *119*, 5434–5439. Copyright © 2015 American Chemical Society.

Vibert *et al.* synthetisierten via Cokondensation mit TEOS einen Arylsulfonylradikal-dekorierten SBA-Typ mit variierenden molaren Verhältnissen. Hierzu wählten sie entsprechend Abbildung 1.31 (Cokondensation) zwei unterschiedliche Ansätze, um das kovalent im Silicagerüst verankerte Radikal nach Photolyse des Präkursors postsynthetisch im Gerüst zu generieren. Durch den Einsatz eines monosilylierten Thiolpräkursors ragte das Arylsulfonylradikal nach der Photolyse in die Poren des Materials. Ein bissilylierter Thiodiazenpräkursor erlaubte die in Abbildung 1.39 skizzierte Lokalisierung der nach Photolyse erhaltenen Radikale innerhalb der Silicawände. Das von Vibert *et al.* gewählte Radikal wies bewusst eine nur kurze Lebensdauer auf, da der Einfluss auf Letztere durch die beschränkte räumliche Geometrie der Poren untersucht werden sollte. Es zeigte sich, dass die Radikallebensdauer in den Silicastrukturen selbige in Lösung um das Acht- bis Neunfache übersteigt. Begründet wird diese höhere Stabilität mit einer gehemmten Diffusion der Radikalmoleküle und damit einhergehenden beschränkten Wechselwirkungsmöglichkeiten unter Spinpaarung.^[195,196]

Ferner berichteten Castanheira *et al.* im Jahr 2018 über die Synthese eines temporär radikalischen SBA-15 Materials. Nach der Cokondensation von TEOS mit einem bissilylierten, zunächst noch diamagnetischen 1,4,5,8-Naphthalendiimin-Präcursor (NDI) wird das zugehörige Radikalanion postsynthetisch generiert. Sowohl die Reduktion des NDI zum NDI^{•-}, als auch die Reoxidation nach etwa 15 Minuten, können optisch über eine Braun- bzw. Entfärbung nachvollzogen werden. Mit zunehmenden Anteil des Organosilylether-Präkursors nimmt al-

lerdings die hexagonale Ordnung ab, bis ab einem Gewichtsanteil von 19 % nur noch amorphes Material vorliegt. Als potentielle Anwendungen werden von den Autoren der Abbau von Antibiotika im Abwasser vorgeschlagen.^[197]

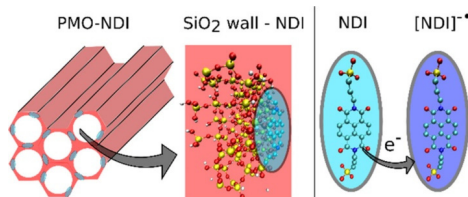


Abbildung 1.40 Cokondensation eines bissilylierten NDI-Präkursor mit TEOS führt nach Reduktion zu einem SBA-15 mit temporär radikalischer Funktionalität an den Porenwänden. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von B. Castanheira *et al.*, *Langmuir*, **2018**, *34*, 8195–8204. Copyright © 2018 American Chemical Society.

Über Beispiele mit permanent stabilen Radikalen in einer Silicamatrix wurde, nach bestem Wissensstand, bisher nicht berichtet. Bei Verwendung eines Templatisierungsverfahrens zur Kondensation verbrückender Silylether-BTR-Derivate könnten vollständig metallfreie poröse Magneten generiert werden, sofern eine SOMO-Überlappung aufträte. So könnten bei der zur Ausbildung pseudokristalliner Silicawände durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den BTRs der in sämtlichen Kristallen der BTRs (vgl. Kap. 1.2.2.) auftretende Molekülmagnetismus auch in PMOs weitreichende, wenn auch verhältnismäßig schwache magnetische Austauschwechselwirkungen auftreten. Doch selbst ohne eine Überlappung der SOMOs bieten die elektronischen Eigenschaften der BTRs in Kombination mit der Porosität von MOFs und Organosilicas großes Potential zur Speicherung paramagnetischer Gastspezies.

2. Motivation

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese poröser Wirtstrukturen unter Verwendung paramagnetischer Baueinheiten. Nach der Vereinigung von Porosität und Paramagnetismus sollten die magnetischen Austauschwechselwirkungen in den resultierenden Hybridmaterialien untersucht werden. Die in Kapitel 1.2. vorgestellten 1,2,4-Benzotriazinylradikale erschienen als vielversprechende potentielle Bausteine für die in Kapitel 1.3. vorgestellten MOFs und mesoporösen Organosilicas.

MOFs (s. Kap. 1.3.1.) mit Kupfer-PWs weisen innerhalb dieser Dimere einen relativ starke Antiferromagnetismus auf. Aufgrund der Größe üblicher (diamagnetischer) Linker liegen diese magnetischen Zentren meist isoliert vor und eine Spinkopplung tritt, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Ausmaß auf.^[106] Ein vielversprechender Ansatz zur Generierung einer weitreichenden magnetischen Ordnung höherer Dimension stellt der Einsatz paramagnetischer organischer Di-, Tri- oder Tetracarboxylatlinker als Vermittler zwischen den anorganischen Baueinheiten dar. Sollte in den auf diesem Wege erhaltenen MORFs die starke antiferromagnetische Kopplung innerhalb der PWs einen Austausch mit dem Spin des paramagnetischen Linkers verhindert, würde dies die Möglichkeit eröffnen magnetisch schaltbare MOFs zu realisieren: Es ist bekannt, dass die Adsorption kleiner radikalischer Gastmoleküle, wie NO, an den OMS der PWs durch Spinpaarung mit einem der beiden Cu(II) zu einem isolierten $s = \frac{1}{2}$ Spin in der SBU führt.^[85] Dieser könnte dann mit dem Spin des radikalischen Linkers unter Generierung einer weitreichenden magnetischen Ordnung wechselwirken.

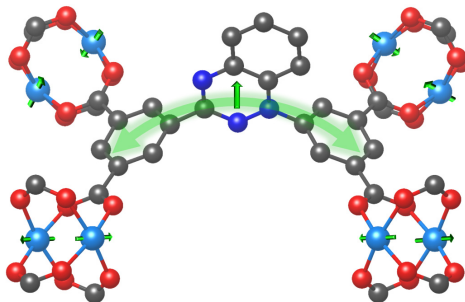


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung eines magnetischen Austauschs zwischen Cu-PWs über einen auf dem 1,2,4-Benzotriazinylradikal-basierendem Linker hinweg. Die weitreichende magnetische Ordnung kann entweder direkt oder nach Spinkopplung von einem der beiden Cu(II) in den PWs mit einem Gastradikal unter Verbleib eines einzelnen Spins pro PW resultieren. Türkis: Kupfer, grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, Wasserstoffatome sind ausgeblendet.

Vollkommen metallfreie poröse Materialien mit magnetischen Eigenschaften könnten durch Hydrolyse und Kondensation bissilylierter BTR-Derivate erhalten werden. Dies kann unter Ausbildung der in Kapitel 1.3.2. vorgestellten, verschiedenen Organosilicamaterialien über eine postpräparative Funktionalisierung reiner Silicamatrices, eine Cokondensation mit diamagnetischen Präkursoren oder eine templatisierte Kondensation zum PMO erfolgen. Weitreichende magnetische Austauschwechselwirkungen durch eine Überlappung der SOMOs würden in derartigen Materialien ausschließlich bei der Ausbildung pseudokristalliner Porenwände resultieren. Unabhängig hiervon ist die hohe Dichte an paramagnetischen Zentren in den Porenwänden solche Materialien jedoch auch für selektive Wechselwirkungen mit paramagnetischen Gästen, wie Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid und dessen Derivate, besonders interessant. In der Konsequenz ist eine adsorptionsbasierte selektive Abtrennung, z.B. schädlicher Stickoxide aus der Luft, denkbar.

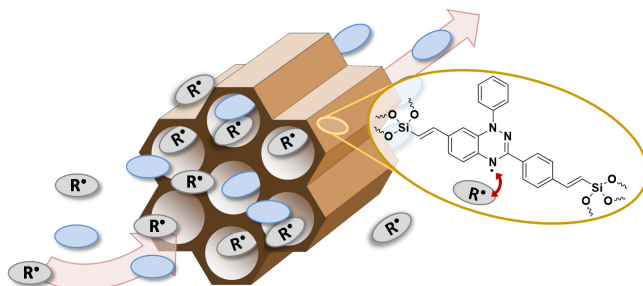


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der selektiven Wechselwirkung eines aus 1,2,4-Benzotriazinylradikalderivaten aufgebauten Organosilicaphasen mit paramagnetischen Gastmolekülen.

Weiterhin kann Stickstoffmonoxid in porösen Festkörpern gespeichert und für medizinische Anwendungen gezielt freigesetzt werden. Über die Speicherung von NO in MOFs sowie in Silicamaterialien wurde in den Kapiteln 1.3.1.3. sowie 1.3.2.3. bereits berichtet, es ist jedoch zu vermuten, dass durch den Einsatz radikalisch funktionalisierter Materialien eine besonders selektive Stickstoffmonoxidspeicherung resultiert. Im Rahmen dieser Arbeit sollte dies, eventuell unter Einsatz leichter handhabbarer NO-Derivate, untersucht werden.

Sowohl die Wirt-Gast-Wechselwirkungen als auch die magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Materialien sollten mittels der in Kapitel 3.1. detaillierter vorgestellten paramagnetischen Elektronenresonanz-Spektroskopie untersucht werden.

3. Charakterisierungsmethoden poröser, radikalischer Materialien

Die folgenden Ausführungen dienen dem Einstieg in bzw. dem Überblick über die verwendeten analytischen Methoden. Sie können und sollen keine Fachliteratur ersetzen. Zum tiefergehenden Verständnis wird unter anderem die zitierte Literatur empfohlen.

3.1. Paramagnetische Elektronenresonanz-Spektroskopie

Die EPR-Spektroskopie dient dem Nachweis und der Strukturaufklärung von Systemen mit ungepaarten Elektronen. Hierbei kann es sich beispielsweise um Organoradikale, Übergangsmetalle oder anorganische Radikale, wie NO^* , handeln.^[198]

3.1.1. Magnetische Eigenschaften von Elektronen

Elektronen sind Partikel, die mit einer Masse von $m_e = 9.109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ und einer Ladung von $e = -1.602189 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ mit einem Eigendrehimpuls $\mathbf{s}$ rotieren. Hieraus resultiert ein magnetisches Dipolmoment μ_s für das freie Elektron:

$$\mu_s = -g_e \mu_B \mathbf{s} \quad (3.1)$$

Bei g_e handelt es sich um den gyromagnetischen Faktor (g -Faktor) des freien Elektrons ($g_e = 2.002319$) und μ_B bezeichnet das Bohrsche Magneton ($\mu_B = 9.27401 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$). Der Eigendrehimpuls des Elektrons $\mathbf{s}$ (Spin) kann die Werte der Spinquantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$ annehmen.^[16,199]

Liegen freie Elektronen lokalisiert im Orbital vor, beispielsweise in Metallkationen gegenüber delokalisierten Elektronen in organischen Radikalen, so tritt eine Spin-Bahn-Kopplung (*spin-orbit coupling*, SOC) durch die Nähe zum Atomkern auf und das resultierende magnetische Dipolmoment μ kann als Überlagerung des Spins $\mathbf{s}$ mit dem Bahndrehimpuls $\mathbf{l}$ beschrieben werden:

$$\mu = \mu_s + \mu_l \quad \text{mit} \quad \mu_l = -g_l \mu_N \mathbf{l} \quad (3.2)$$

Hierbei ist μ_l das Kern-Dipolmoment, g_l der effektive g -Faktor des Kerns und μ_N das Kernmagneton ($\mu_N = 5.05078 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$). Der Bahndrehimpuls $\mathbf{l}$, kann Werte gemäß der Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$ (n = Hauptquantenzahl) annehmen.^[11,16]

In organischen Molekülen mit kleinen Atommassen oder delokalisierten Elektronen nimmt der Bahndrehimpuls $\mathbf{l}$ nahezu keinen Einfluss, während er für lokalisierte Elektronen oder bis hin zu großen Atommassen beträchtliche Werte annimmt.^[199,200]

3.1.2. Die EPR-Resonanzbedingung

Die EPR-Spektroskopie erlaubt, ähnlich wie die NMR-Spektroskopie, die Beobachtung von Spin-Wechselwirkungen. Allerdings werden hier Wechselwirkungen des Elektronenspins mit Kernspins oder benachbarten Elektronenspins untersucht und die Beeinflussung der paramagnetischen Systeme durch äußere Magnetfelder ausgenutzt. Das äußere Magnetfeld wird im Folgenden durch den magnetischen Feldvektor $\mathbf{B}_0$ definiert. In Abwesenheit eines Magnetfeldes sind die beiden möglichen Elektronenspinzustände entartet. Nach Zuschalten von $\mathbf{B}_0$ werden zwei Zeeman-Niveaus ($2s + 1$) für das Elektron erhalten: Der niedrigerenergetische β -Spinzustand (E_1') sowie der hochenergetische α -Spinzustand (E_2').^[198,199,200,201]

$$E_1' = -\frac{1}{2} g \mu_B \mathbf{B}_0 \quad (3.3a)$$

$$E_2' = +\frac{1}{2} g \mu_B \mathbf{B}_0 \quad (3.3b)$$

Die zumeist verwendete Standardmethode ist die *continuous-wave*-(cw)-EPR-Spektroskopie. Die cw-EPR-Spektren werden aufgenommen, nachdem eine Probe in ein Mikrowellenstrahlungsfeld mit konstanter Frequenz (z.B. $\nu = 8 - 10$ GHz, sogenanntes X-Band) eingebracht wurde, indem das externe Magnetfeld variiert wird. Stimmt die Energiedifferenz ΔE mit dem verfügbaren Energiequantum $h\nu$ ($h = 6.62608 \cdot 10^{-34}$ Js, Planck'sches Wirkungsquantum) überein, erfolgt eine Absorption unter Spinumkehr, welche zur EPR-Resonanz führt (s. Abb. 3.1). Aufgrund der Schwingungsmodulation des Magnetfeldes erfolgt die Darstellung der Absorption in EPR-Spektren i.d.R. im ersten Ableitungsmodus.^[199,201]

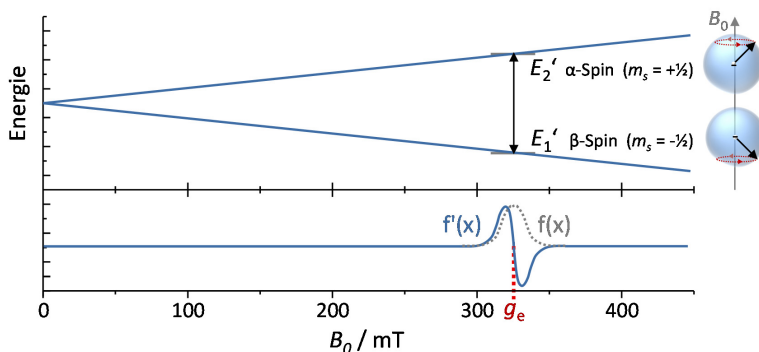


Abbildung 3.1 Energie-Schema der zwei Zeeman-Niveaus eines ungepaarten Elektrons im variablen externen Magnetfeld zur Veranschaulichung der EPR Resonanzbedingung. Abbildung adaptiert in Anlehnung an Literaturquelle [199] S. 9, Abb. 2.3.

Der g -Faktor ergibt sich aus der Resonanzfeldposition, also dem Spektrenschwerpunkt entsprechend Gleichung 3.3c.

$$\Delta E = E_2' - E_1' = h\nu = g \mu_B B_0 \quad (3.3c)$$

Da bei organischen Radikalen aufgrund kleiner Atommassen bzw. delokalisierter Elektronen die resultierenden g -Faktoren nahe beim Wert des freien Elektrons liegen, ist in diesem Fall nur eine begrenzte Strukturinformation erhältlich. Ein wichtiges Werkzeug zur Strukturaufklärung solcher Systeme sind daher Kopplungsmuster, welche durch die sogenannte Hyperfeinwechselwirkung (HFW), ähnlich der Kopplungskonstante J in der NMR-Spektroskopie entstehen.^[199]

3.1.3. Hyperfeinwechselwirkung

Ebenso wie beim Elektronenspin wird auch der Kernspin durch Wechselwirkung mit B_0 aufgespalten. Die Aufspaltung der Kern-Zeeman-Niveaus ist allerdings viel kleiner als die der Elektronen-Zeeman-Niveaus ($\mu_N \ll \mu_B$). Zur Erläuterung des Ursprunges der HFW sei in Abbildung 3.2 ein Zweispinsystem mit $s = I = \frac{1}{2}$ betrachtet. Die Elektron-Zeeman-Niveaus spalten weiter, in jeweils zwei Kern-Zeeman-Niveaus ($2I + 1$), auf. Durch die kombinierte Wechselwirkung von Elektronen- und Kernspin nach Gleichung 3.4 resultieren vier diskrete Energieniveaus mit den energetischen Übergängen ΔE_I und ΔE_{II} .^[199]

$$E_i = g_e \mu_B B_0 m_s - g_N \mu_N B_0 m_I + a m_s m_I \quad (3.4)$$

Entsprechend der Auswahlregeln für elektronische Übergänge ($\Delta m_s = \pm \frac{1}{2}$; $\Delta m_I = 0$) resultieren zwei leicht verschobene Absorptionsmaxima, auch Hyperfeinlinien genannt (s. Abb. 3.2, Kasten). Die Intensität beider Linien ist identisch, da der Energieunterschied zwischen ΔE_I und ΔE_{II} recht gering ist.^{vi} Die Hyperfeinwechselwirkungskonstante a ergibt sich aus der Differenz von ΔE_I und ΔE_{II} . In Abhängigkeit von der Zahl koppelter Kerne entsprechen die relativen Intensitäten aus der HFW den Binomialkoeffizienten.^[199,202]

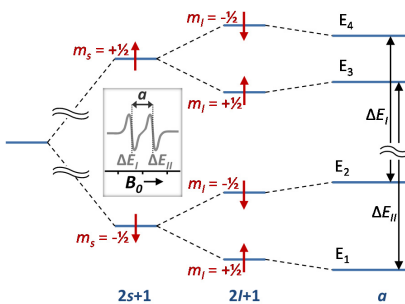


Abbildung 3.2 Energie-Schema eines $s = I = \frac{1}{2}$ -Systems. Abbildung adaptiert in Anlehnung an Literaturquelle [199] S. 12, Abb. 2.5.

^{vi} Allerdings entspricht die Intensität lediglich der halben Intensität ohne HFW, da die vorhandenen Elektronen nun auf zwei Übergänge aufgeteilt sind.

Wechselwirkt das ungepaarte Elektron ($s = \frac{1}{2}$) nun wie im Fall der BTRs mit drei äquivalenten Stickstoffkernen ($I = 1$), so spalten die zwei Elektron-Zeeman-Niveaus zunächst in drei Kern-Zeeman-Niveaus für die Wechselwirkung mit dem ersten Stickstoffkern auf. Jedes der drei Niveaus spaltet sich erneut drei Mal aufgrund der Wechselwirkung mit dem zweiten sowie dem dritten Stickstoffkern auf. Auf diese Weise kommt es zu einer Überlappung der HFW-Linien und somit zu einem 7-Linienspektrum mit einem Intensitätsverhältnis von 1:3:6:7:6:3:1 (s. Abb. 3.3).^[199,202]

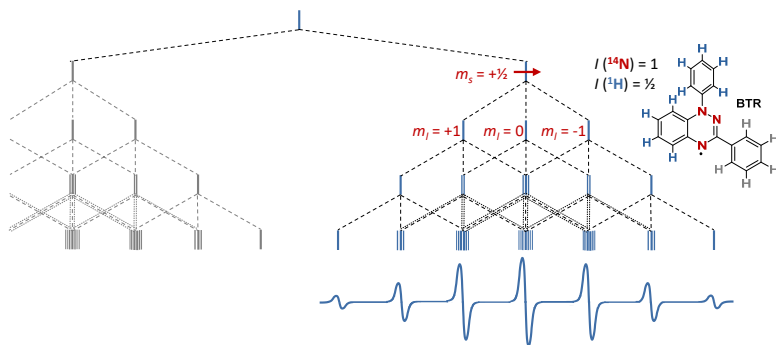


Abbildung 3.3 Energie-Schema eines Vierspinsystems (um 90° gedreht) bestehend aus einem ungepaarten Elektron und drei Stickstoffkernen mit $I = 1$. Abbildung adaptiert in Anlehnung an Literaturquelle [199] S. 27, Abb. 4.5.

Es existieren isotrope und anisotrope Beiträge zur HFW. Bei Ersterem wird zwischen direkter Fermi-Kontaktwechselwirkung für σ -Radikale und Spinpolarisation für π -Radikale unterschieden. Bei der direkten Fermi-Kontaktwechselwirkung liegt am Kern eine gewisse Elektronendichte vor, sodass Elektronen- und Kernspin direkt miteinander wechselwirken können und große Werte für die HFW-Konstante a erhalten werden (α -Hyperfeinkopplung). Liegt keine Elektronendichte direkt am Kern vor, so wird durch eine Störung der Spindichteverteilung benachbarter Bindungselektronen ein indirekter Kontakt mit deutlich kleineren Werten für a generiert (β -Hyperfeinkopplung).^[199] Das in Abbildung 3.3 skizzierte 7-Linienspektrum weicht vom Aussehen der experimentell erhaltenen Spektren für die BTRs in Lösung ab, da die schwachen, nicht vollständig aufgelösten β -Hyperfeinkopplungen zu einer Verbreiterung des Signals beitragen. Die Auflösung von β -Kopplungen ist durch stärkere Verdünnung der Lösung zur Minimierung von Kollisionen möglich. Andersherum gehen mit einer Konzentrationszunahme Information der Spinausrichtung verloren, sodass schließlich auch α -Hyperfeinkopplungen nicht mehr aufgelöst werden können und im Spektrum lediglich eine Linie erscheint.

3.1.4. Anisotropie in der EPR-Spektroskopie

Die anisotrope HFW tritt aufgrund der SOC insbesondere bei Übergangsmetallen sowie anorganischen Radikalen mit lokalisiertem Elektron auf und basiert auf einer klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektron- μ_s und Kern-Dipolmoment μ_I in Abhängigkeit von deren Abstand sowie dem Winkel des Abstandsvektors zu $\mathbf{B}_0$. Da dieser Beitrag über die gesamte Spinaufenthaltswahrscheinlichkeit gemittelt wird, ist er gleich Null, wenn sich das Elektron im sphärischen s-Orbital befindet oder wenn Spektren von Lösungen betrachtet werden. Für Einkristallspektren bzw. Spektren polykristalliner Proben oder höher konzentrierter Lösungen treten demnach anisotrope Beiträge auf, da sich die Elektronenspins nicht mehr parallel zu B_0 ausrichten können. Hieraus resultieren die anisotropen Tensoren, welche die anisotropen Beiträge mittels 3x3-Matrizen beschreiben. Im Folgenden soll insbesondere auf den $\mathbf{g}$ -Tensor näher eingegangen werden, welcher auf der relativen Orientierung von $\mathbf{B}_0$ zu g_{ij} basiert. Im kristallographischen Achsensystem nehmen die sechs nicht diagonalen Elemente den Wert Null an und es wird ein Diagonaltensor erhalten.^[199]

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Der isotope g -Faktor ist ein Mittelwert aus den Werten für die anisotropen g_{xx} , g_{yy} und g_{zz} -Faktoren.

$$g_{iso} = \frac{g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}}{3} \quad (3.6)$$

In Abhängigkeit von der Koordinationssymmetrie der Übergangsmetalle werden die $\mathbf{g}$ -Tensoren in drei Kategorien eingeteilt (s. Tab. 3.1).^[199] In den folgenden Diskussionen zu dieser Orientierungsabhängigkeit wird sich auf die Axialsymmetrie beschränkt, da diese auch Cu^{2+} -Systeme mit einer gestreckt oktaedrischen Koordinationssymmetrie beschreibt, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht worden sind.^{vii}

Tabelle 3.1 Zusammenhang zwischen Koordinationssymmetrie und $\mathbf{g}$ -Tensor. Entnommen aus Literaturquelle [199] S. 68.

Koordinationssymmetrie	$\mathbf{g}$ -Tensor	Punktgruppen
Kubisch (Isotrop)	$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$	O_h, T_d, O, T_h, T
Axial	$g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$	$D_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{3h}, D_{3d}, C_{3v}, D_3$
orthorhombisch und geringer	$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$	$D_{2h}, C_{2v}, D_2, C_{2h}, C_s, C_2, C_1, C_i$

^{vii} Die Kupferkationen innerhalb des *Paddle-Wheel*-Strukturmotivs von z.B. CuBTC [CCDC-112954] befinden sich in einer gestreckt oktaedrischen Koordinationssphäre. Das zweite Kupfer ist mit 2.628 Å weiter entfernt als die Sauerstoffe mit 1.952 Å. Der Abstand des Liganden an den *open-metal-sites* (häufig Wasser) ist variabel (Jahn-Teller-Effekt) und kann im Extremfall vollständig entfernt werden.

Aus der Anisotropie des $\mathbf{g}$ -Tensors ergeben sich, entsprechend Gleichung 3.3c, verschiedene Absorptionsenergien. Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit von der Orientierung des Systems mit $s = \frac{1}{2}$ innerhalb des kristallographischen Achsensystems zu $\mathbf{B}_0$, welche gemäß Gleichung 3.7 über den Polarwinkel θ und den Azimutwinkel ϕ beschrieben wird.

$$\Delta E = E_2' - E_1' = h\nu = g(\theta, \phi) \mu_B B_0 \quad (3.7)$$

$$\text{mit: } g(\theta, \phi) = g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta \quad (3.8)$$

Bei axialer Symmetrie des $\mathbf{g}$ -Tensors ($g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$), wird die Absorptionsenergie ausschließlich durch den Winkel θ zwischen g_{zz} und $\mathbf{B}_0$ beeinflusst und der Azimutwinkel ϕ hat den Wert Null. Es sind folglich zwei Extrema (g_{zz} parallel oder orthogonal zu $\mathbf{B}_0$) mit sämtlichen Zwischenzuständen für die Orientierung eines axialsymmetrischen Systems möglich und zur Veranschaulichung in Abbildung 3.4 dargestellt.^[199]

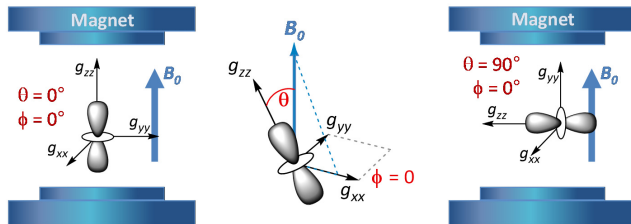


Abbildung 3.4 Schematische Darstellung der Winkelabhängigkeit des axialsymmetrischen $\mathbf{g}$ -Tensors ($g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$) für ein System mit $s = \frac{1}{2}$ in einem äußeren Magnetfeld. Abbildung adaptiert in Anlehnung an Literaturquelle [199] S. 44, Abb. 5.2.

Bei Vermessung eines einkristallinen Systems mit $s = \frac{1}{2}$ und axialsymmetrischem $\mathbf{g}$ -Tensor ohne HFW, wird demnach durch schrittweise Rotation des Einkristalls ein EPR-Spektrensatz für jeden Winkel $\theta = 0-90^\circ$ erhalten (vgl. Abb. 3.5a). In einer entsprechenden polykristallinen Probe hingegen, liegt eine willkürliche Verteilung von Mikro-einkristallen vor, wodurch mit gleicher Wahrscheinlichkeit über den gesamten θ -Bereich absorbiert wird (Abb. 3.5b).

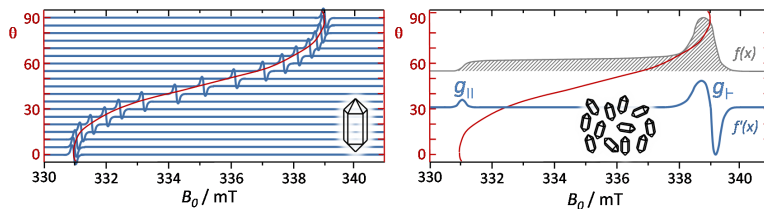


Abbildung 3.5 Winkelabhängigkeit der EPR-Resonanz (rote) für $s = \frac{1}{2}$ Systeme mit axialsymmetrischem $\mathbf{g}$ -Tensor. a) Für einen Einkristalls wird mit der Probenrotation zu jedem Winkel θ ein individuelles EPR-Spektrum (blau) erhalten. b) Eine polykristalline Probe mit willkürlich ausgerichteten Spins absorbiert über den gesamten θ -Bereich (grau) und liefert in der ersten Ableitung zwei Signale (blau). Abbildung adaptiert in Anlehnung an Literaturquelle [199] S. 47, Fig. 5.6 und S. 49, Abb. 5.7a.

In Abbildung 3.5b ist die erste Ableitung als typisches Spektrum von anisotropen, axialsymmetrischen Systemen mit $s = \frac{1}{2}$ skizziert. Es liefert zwei g -Faktoren, den für die parallele ($g_{||}$) und für die orthogonale Orientierung ($g_{\perp}$) von g_{zz} zu B_0 .^[199]

Bei Betrachtung der zugrundeliegenden Absorption (Abb. 3.5b, $f(x)$, grau) fällt weiterhin die, trotz gleicher Besetzungswahrscheinlichkeiten, auftretende Intensitätszunahme von der parallelen zur orthogonalen Orientierung auf. Die Ursache der variierenden Populationsdichten verschiedener Winkel wird deutlicher bei Betrachtung einer durch den magnetischen Feldvektor B_0 aufgespannten Einheitskugel im kristallographischen Achsensystem (vgl. Abb. 3.6). Bei $\theta = 0^\circ$ existieren nur sehr wenige Spins, welche zur Absorptionsintensität beitragen. Mit steigendem Winkel kommen allmählich mehr Spins in Resonanz und die Intensität nimmt langsam zu, während das Intensitätsmaximum bei $\theta = 90^\circ$ liegt.^[199]

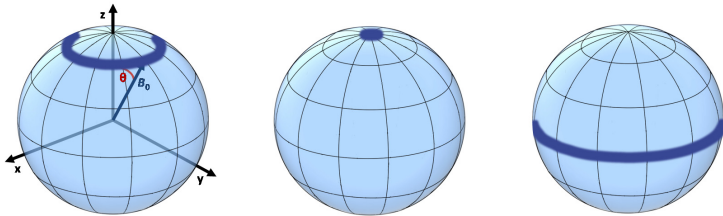


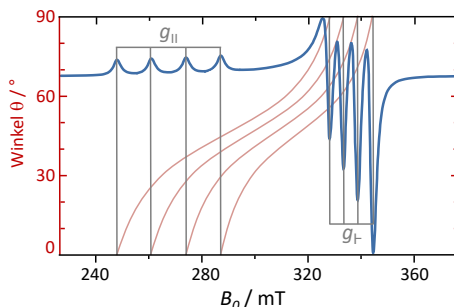
Abbildung 3.6 Einheitskugeln zur Veranschaulichung der mit dem Winkel θ variierenden Spin-Populationsdichten bei einem beliebigen Winkel (links), paralleler Orientierung (mittig) und orthogonaler Orientierung (rechts). Abbildung adaptiert in Anlehnung an Literaturquelle [199] S. 51, Abb. 5.10

3.1.5. EPR-Spektren von Cu^{2+} -Systemen

In mononuklearen, paramagnetischen Übergangsmetallkationen wechselwirkt das ungepaarte Elektron ($s = 1/2$) zusätzlich mit dem Kernspin ($I \neq 0$) und die EPR-Spektren weisen eine Hyperfeinstruktur auf. Für Cu(II) -Systeme mit einem Kernspin von $I = 3/2$, wie sie ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren, spaltet jedes elektronische Zeeman-Niveau zu vier Kern-Zeeman-Niveaus auf. Die vier hieraus resultierenden elektronischen Übergänge werden über jeweils vier $g_{||}$ - und $g_{\perp}$ -Faktoren klassifiziert. In der Praxis können die in Abbildung 3.7 dargestellten Hyperfeinlinien im Bereich von $g_{\perp}$ häufig nicht vollständig aufgelöst werden, da aufgrund der kurzen Relaxationszeiten^{viii} für Übergangsmetalle eine starke Linienverbreiterung des Signals eintritt.^[199,201]

^{viii} Elektronen bleiben nur kurz im angeregten Zustand, sodass eine Linienverbreiterung als Konsequenz der Heisenbergschen Unschärferelation eintritt.

Abbildung 3.7 EPR-Spektrum (blau) eines axialsymmetrischen Systems mit $s = 1/2$ und $I = 3/2$ (z.B. Cu(II), mononuklear). Die Winkelabhängigkeit (rot) sowie die resultierenden g -Faktoren (grau) sind für alle vier elektronischen Übergänge eingezeichnet. Abbildung adaptiert in Anlehnung an Literaturquelle [201] S. 635, Abb. 21.4.



Bei der Spektreninterpretation von Übergangsmetallen ist weiterhin entscheidend, ob diese mononuklear vorliegen oder mehrere Kernspins miteinander wechselwirken. In $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ mit seinen dimeren Cu-PWs beispielsweise, bewirkt die hohe Konzentration an magnetischen Zentren durch verstärkte Relaxationsvorgänge eine so große Linienbreite, dass im cw-EPR-Spektrum (Abb. 3.8) bei RT nur noch ein breites isotropes Signal des angeregten Triplettzustandes ($s = 1$) erhalten wird. Das Phänomen der nicht mehr aufgelösten Hyperfeinstruktur durch das Vereinen einer hohen Anzahl an Signalen ist als *exchange narrowing* bekannt und tritt nur bei sehr starkem Austausch zwischen benachbarten PWs auf.^[107,203,204]

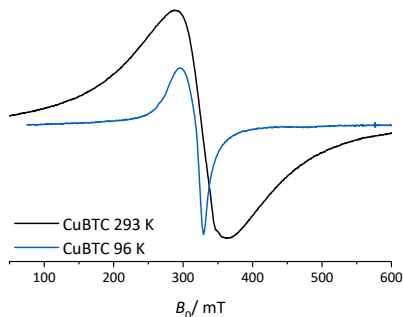


Abbildung 3.8 X-Band-cw-EPR-Spektrum einer mikrokristallinen $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Probe (*as synthesized*) bei verschiedenen Temperaturen.

Aufgrund der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung innerhalb der Kupferdimere des CuBTC , gehen diese bei Tieftemperaturen, genauer gesagt unterhalb einer Temperatur von etwa 80 K, in den Singulettzustand ($s = 0$) über und sind im EPR-Spektrum nicht mehr sichtbar. Für das in Abbildung 3.8 dargestellte System wird knapp oberhalb dieser Temperatur dementsprechend ein Signal erhalten wird, dass auf anisotrope magnetische Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Bei 96 K sind nur noch wenige Triplettzustände besetzt, wodurch die magnetische Dichte deutlich geringer ist und die Linienbreite stark abnimmt.^[18,107]

Anhand von Tieftemperaturmessungen können somit Spinsysteme, welche neben den Kupfer-Dimeren vorliegen, sichtbar werden. Um weitere Strukturinformationen aus einem solchen System erhalten zu können werden spezielle Messmethoden benötigt. Es können

beispielsweise die unterschiedlichen Relaxationszeiten ausgenutzt werden, um die Wechselwirkungen zwischen den Kupferzentren aufzulösen. Hierzu wird durch die Verwendung hoher Mikrowellenleistungen das Signal der deutlich langsamer relaxierenden, organischen Radikale gesättigt und somit unsichtbar neben den Signalen der schnell relaxierenden Übergangsmetalle. Weiterhin kann die Dynamik von Elektronenspins mittels gepulster EPR-Messungen untersucht werden. Diese und weitere spezielle Messmethoden, wie gepulste, Echo-detektierte (ed) EPR-Spektren und zweidimensionale HYSCORE-Spektren (*Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy*), benötigen ein anspruchsvolles technisches Equipment und fortgeschrittenes theoretisches Wissen.^[205,206,207]

Abschließend sei gesagt, dass die Form von EPR-Spektren nicht nur vom Kernspin, der Anzahl koppelnder Spinsysteme sowie der Dynamik des Systems, sondern ferner von der Anzahl, Art und elektronischen Eigenschaften der koordinierenden para- oder diamagnetischen Liganden abhängt. Die Skizzierung dieser Zusammenhänge würde allerdings den Rahmen dieser Einführung sprengen.

3.2. Gasphysisorption

Die physikalische Adsorption von Gasen (Adsorptiv) an der Oberfläche von Festkörpern (Adsorbens) basiert auf ungerichteten Londonschen-Dispersionskräften (Van-der-Waals-Wechselwirkungen im engeren Sinne), Keesom- und Debye-Wechselwirkungen. Das adsorbierte Gas wird als Adsorbat bezeichnet. Dieser physikalische Vorgang wird zur Charakterisierung poröser Materialien hinsichtlich deren spezifischer Oberfläche, Porenvolumen und mittlerem Porenradius genutzt.^[208]

3.2.1. Sorptionsisothermen und Hystereseschleifen nach IUPAC

Die Änderung des Adsorbatvolumens während der Adsorption und Desorption eines Stoffes über einen definierten Druckbereich bei konstanter Temperatur wird mittels Sorptionsisothermen beschrieben. Zur Vergleichbarkeit der Daten wird das Adsorbatvolumen gegen den Relativdruck p/p_0 , mit p_0 als Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs aufgetragen. Da der Isothermenverlauf abhängig vom Porendurchmesser sowie der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv ist, unterscheidet die IUPAC in diesem Zusammenhang zwischen Mikro- (< 2 nm), Meso- (2-50 nm) sowie Makroporen (> 50 nm) und publizierte eine Klassifizierung in sechs verschiedene Isothermentypen, wobei inzwischen zwei Verfeinerungen in Form von Untertypen hinzugekommen sind (s. Abb. 3.9).^[46,208]

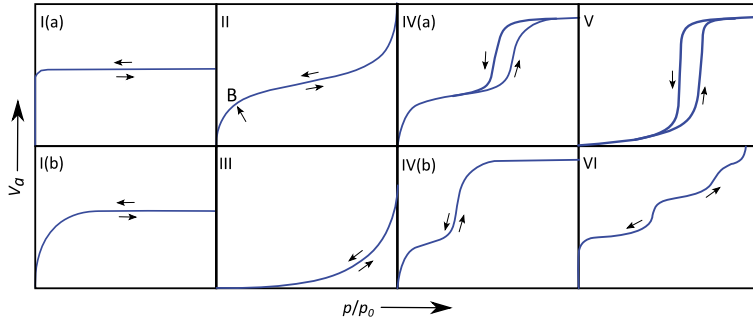


Abbildung 3.9 Klassifizierung von Physisorptionsisothermen nach IUPAC. Abbildung adaptiert in Anlehnung an Literaturquelle [208], Fig. 2.

Isothermen vom Typ I weisen einen konkaven Verlauf auf und treten bei mikroporösen Stoffen mit, im Verhältnis, kleinen externen Oberfläche auf. Die Aufnahme des Adsorptivs ist limitiert durch das Porenvolumen und erfolgt bereits bei sehr niedrigen Relativdrücken, da die Wechselwirkungen mit den Porenwänden in den schmalen Mikroporen sehr stark sind. Während für Messungen mit Stickstoff (77 K) oder Argon (87 K) der Typ I(a) bei Mikroporen mit Durchmessern von etwa 1 nm und kleiner erhalten wird, tritt der Typ I(b) bei größeren Mikroporen bis hin zu sehr schmalen Mesoporen (2.5 nm) auf.^[208]

Für unporöse sowie makroporöse Feststoffe können Isothermen vom Typ II oder III gefunden werden. Beim Typ II erfolgt die Ausbildung einer Monolage mehr oder weniger getrennt von der Ausbildung von Multilagen. Ist der Übergang der Isotherme in einen linearen Bereich deutlich über einen Punkt B identifizierbar, so wird in diesem linearen Bereich zunächst die Ausbildung der Monolage vervollständigt, bevor die Ausbildung von Multilagen einen exponentiellen Anstieg bewirkt. Bei relativ schwachen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen bilden sich keine Monolage sondern Adsorbat-Cluster aus und es liegt der Typ III vor.^[208]

Isothermen vom Typ IV treten beim Vorliegen von Mesoporen auf und folgen bei geringen Relativdrücken aufgrund eines Mono-Multilagen-Übergangs zunächst dem Typ II-Isothermenverlauf. In einem zweiten steilen Anstieg der Isotherme erfolgt dann der Porenkondensationsschritt. Dieser bezeichnet in Poren die Kondensation eines Gases zu einem flüssigkeitsähnlichen Zustand bei Drücken p , welche unterhalb des Sättigungsdrucks p_0 unter Normalbedingungen liegen. Wird eine kritische Porengröße überschritten kann die Isotherme im Multilagenbereich eine Hysteresse ausweisen (Typ IV(a)). Die kritische Porengröße hängt vom verwendeten Adsorptiv sowie der Temperatur ab und liegt für Messungen mit Stickstoff (77 K) und Argon (87 K) bei etwa 4 nm. Bei kleineren Durchmessern werden Isothermen vom Typ IV(b) beobachtet.^[208]

Der Isothermentyp V weist auf schwache Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen (vgl. niedrigen Relativdruckbereich Typ III) und Porenkondensation hin, während der Typ VI schichtweise Adsorption an unporösen Feststoffen beschreibt. Jedes Plateau entspricht einer abgeschlossenen Monolage und die Stufenhöhe gilt als Maß für ihre entsprechende Aufnahmekapazität.^[208]

Das bereits erwähnte Auftreten von Hystereseschleifen in den Isothermen mesoporöser Systeme ist an einen verzögerten Kapillarkondensationsschritt gekoppelt. Die IUPAC klassifizierte die verschiedenen Hystereseschleifen (s. Abb. 3.10) in Abhängigkeit von Adsorptionsmetastabilität und Netzwerkeffekten. Aufgrund der Abhängigkeit der Kapillarkondensation von der Keimbildungsrate, befindet sich der Adsorptionszweig der Hystereseschleife nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, wohingegen die Verdunstung unabhängig von der Keimbildung ist. Der Desorptionszweig ist folglich im thermodynamischen Gleichgewicht und der Desorptionsschritt entspricht dem reversiblen Flüssig-Gas-Übergang.^[208]

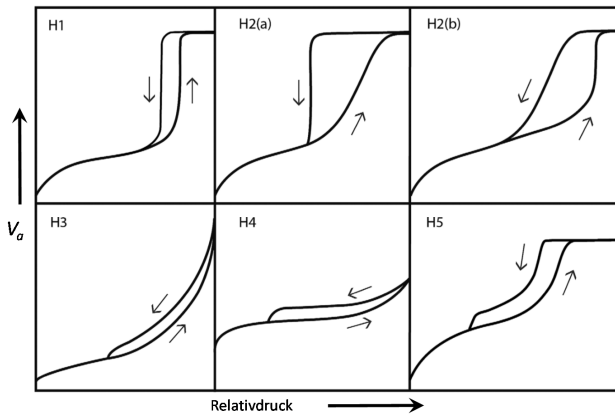


Abbildung 3.10 Klassifizierung von Hystereseschleifen nach IUPAC. Abbildung adaptiert in Anlehnung an Literaturquelle [208], Fig. 3.

Eine Hysterese vom Typ H1 wird erhalten, wenn beidseitig offene Poren mit enger Größenverteilung (z.B. Zylinderporen) im untersuchten Material vorliegen. Eine H2 Hysterese tritt bei komplexen Porenstrukturen auf in denen Netzwerkeffekte eine Rolle spielen. Die Form der Hysterese erlaubt Rückschlüsse auf eine eher enge (H2a) oder weite (H2b) Größenverteilung der Porenhäule. Das Auftreten einer Typ H3 Hysterese in einer Isotherme ist auf das Fehlen einer begrenzenden Adsorption bei hohem Relativdruck zurückzuführen. Dies tritt beispielsweise bei Agglomeraten plattenartiger Strukturen auf, durch welche schlitzförmige Poren entstehen. Liegen mikroporöse Schlitzporen vor, so kann eine Hysterese vom Typ H4

beobachtet werden. Der eher ungewöhnliche Typ H5 ist mit bestimmten Porenstrukturen assoziiert ist, welche sowohl offene als auch teilweise blockierte Mesoporen enthalten.^[208]

3.2.2. Theorie zur Auswertung von Physisorptionsisothermen

Die Auswertung der Physisorptionsisothermen im Hinblick auf die spezifische Oberfläche eines Feststoffes basiert auf dem Langmuir-Modell. Dieses berücksichtigt allerdings nur die Ausbildung einer Adsorbatmonolage und ist somit zu ungenau. Die Multilagenadsorption berücksichtigten Brunauer, Emmet und Teller in der von ihnen entwickelten gleichnamigen BET-Theorie. Diese beruht auf der Ausbildung einer Adsorbatmonolage entsprechend dem Langmuir-Modell. Für die auf dieser Monolage weiteren adsorbierten Schichten gelten die Gesetzmäßigkeiten des reinen kondensierenden Stoffes.^[209]

Die Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode erfolgt zumeist nur innerhalb eines kleinen und niedrigen Relativdruckintervalls von etwa 0.05 bis 0.3. In diesem Bereich kann gemäß des linearen BET-Plots (Gl. 3.9) im ersten Schritt die spezifische Monolagenkapazität n_m bestimmt werden.^[208,210]

$$\frac{p/p_0}{n \cdot (1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.9)$$

Bei C handelt es sich um eine spezifische empirische Konstante und n ist die bei p/p_0 adsorbierte spezifische Menge. Mit Hilfe der spezifischen Monolagenkapazität kann die spezifische Oberfläche S_{BET} nach Gleichung 3.10 errechnet werden.^[208]

$$S_{\text{BET}} = N_A \cdot n_m \cdot \sigma \quad (3.10)$$

Hierbei ist N_A die Avogadro-Zahl ($N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und σ die Querschnittsfläche des Adsorptivs innerhalb einer abgeschlossenen Monolage.^[208]

Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers sowie der PSD erfolgt am genauesten mittels der Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT). Diese Methode basiert auf den fundamentalen Eigenschaften des physikalischen Systems (statistische Mechanik) und beschreibt das Fluid-Festkörper-Wechselwirkungspotential in Abhängigkeit vom Porenmodell. Für eine gegebene Porenform und ein bestimmtes Adsorptiv-Adsorbens-Paar werden eine Reihe theoretischer Isothermen berechnet. Diese sogenannten *Kernels* stellen theoretische Referenzen für bestimmte Adsorbens-Adsorptiv- und Porengeometriesysteme dar. Diese Referenzen werden zur Abbildung der experimentell erhaltene Isotherme verwendet und geben auf diese Weise die theoretisch zugrundeliegenden Porendurchmesser aus.^[208]

3.2.3. Besonderheiten verschiedener Adsorptive

Die Bestimmung der PSD liefert bei der Verwendung von Argon als Adsorptiv die genauesten Werte, während Stickstoff ein geeignetes Standardadsorptiv darstellt. Der besondere Vorteil von Stickstoff besteht in der Möglichkeit dieses Adsorptiv unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff bei seinem Siedepunkt von 77 K einzusetzen. Allerdings sind in dem zweiatomigen Stickstoffmolekül zwei verschiedene Adsorbatkonformationen mit unterschiedlichem Platzbedarf möglich sind. Die Extrema stellen die *Side-on*- sowie die *End-on*-Anlagerung dar.^[208,211,212]

Argon hingegen ist ein einatomiges Gas, sodass nur eine einzige Konformation möglich ist. Allerdings müssen die Physisorptionsmessungen mit diesem Adsorptiv bei aufwendiger zu realisierenden 87 K durchgeführt werden, da Argon bei 77 K etwa 6.5 K unterhalb seines Tripelpunkts liegt und die flüssige Phase über die Druckänderungen somit nicht erreicht werden kann.^[208]

Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit poröse Hybridmaterialien mit radikalischen Baueinheiten mittels Sauerstoffphysisorption bei 77 K untersucht. Sauerstoff als Adsorptiv ist jedoch nicht nur für Adsorbens mit speziellen funktionellen Gruppen von Interesse; es wird gegenwärtig auch auf seine Eignung als Alternative für Argon untersucht. Die Sorptionsmessungen mit Sauerstoff führen laut Jagiello *et al.* überraschenderweise zu ähnlich guten Resultaten wie Argonsorptionen, während sie bei einfach zu realisierenden 77 K durchgeführt werden.^[213] Als Grund für die guten Resultate wird das verhältnismäßig kleine Quadrupolmoment ($-0.4 \cdot 10^{-26}$ esu cm²) des Sauerstoffs gegenüber dem des Stickstoffmoleküls ($-1.4 \cdot 10^{-26}$ esu cm²) angeführt. Selbstverständlich besteht eine Limitierung der Anwendung einer derart reaktiven Gasspezies bei der Untersuchung sauerstoffempfindlicher Adsorbentien.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Synthese der Benzotriazinylradikalderivate

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit war die in diesem Abschnitt vorgestellte Synthese geeigneter Triazinylradikalderivate zur Darstellung poröser Wirtstrukturen. Ausgehend von der Struktur des ursprünglichen Blatter-Radikals wurden Modifikationen an den vier, in Abbildung 4.1 mit **R** gekennzeichneten, Positionen angestrebt. Bei der Synthese verbrückender Baueinheiten liegen die Verknüpfungspunkte auf diese Weise an möglichst exponierten, weit voneinander entfernten Punkten.

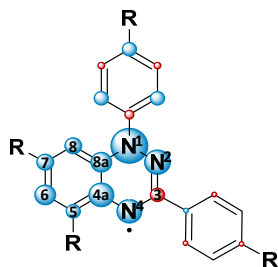


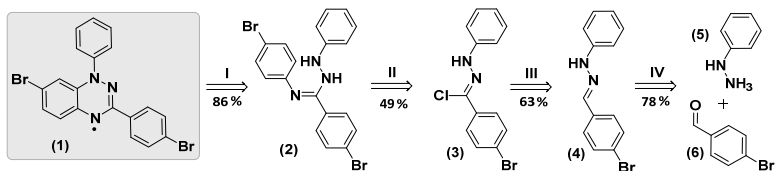
Abbildung 4.1 Mögliche mit **R** gekennzeichnete Positionen für Modifikationen am Blatter-Radikal mit durch unterschiedlich große Kugeln symbolisierten Spindichten (Blau: Positiv, rot: Negativ) anhand der in Literaturquelle [42], Tab. 5, unter „ $\rho^{(b)}$ “ angegebenen Werte.

Ein unbestreitbares Problem bei der Synthese poröser Materialien aus Derivaten des Blatter-Radikals, stellt, insbesondere im Hinblick auf die MOFs, die unsymmetrische Struktur der BTRs dar. Die in der Literatur üblicherweise zum Einsatz kommenden verbrückenden Moleküle weisen eher symmetrische, wie lineare oder tritope, Geometrien auf. Aus diesem Grund wäre eine Modifikation der grundlegenden Blatter-Radikalstruktur, beispielsweise unter Verzicht auf den Phenylring in N1-Position, wünschenswert. Allerdings ist es ohne diesen Phenylring aufgrund der hohen Spindichte am N1 und der Mesomeriestabilisierung über den Phenylring (vgl. Kap. 1.2.1., Abb. 1.10) nicht möglich ein stabiles Radikal zu erhalten.^[38] Der Phenylring in C3-Position kann allerdings, beispielsweise durch eine Methylfunktion, ersetzt werden ohne Stabilitätseinbußen befürchten zu müssen. Würde ein zusätzlicher Phenylring in C5-Position eingefügt, so könnte ein beinahe symmetrisches BTR-Derivat erhalten werden (Syntheseversuche hierzu in Kap. 4.1.2.3.).

Die Charakterisierung der im Folgenden aufgeführten erfolgreichen Synthesen der organischen Produkte erfolgte insbesondere mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie MS. Die Vollcharakterisierungen, ebenso wie die genauen Synthesebedingungen, sind dem experimentellen Teil dieser Arbeit (s. Kap. 7.) zu entnehmen.

4.1.1. Bisbromiertes BTR als Vorläuferverbindung

Die Darstellung geeigneter organischer Brücken zur Synthese von MOFs und Organosilicas geht üblicherweise von bishalogenierten Vorläuferverbindungen aus, welche die Einführung von Carboxylat- oder Silyletherverbindungen erlauben. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die Synthese des 7-Brom-3-(4'-bromphenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikals (**1**) erarbeitet, welche über eine vierstufige Synthese (Schema 4.1) mit einer Gesamtausbeute von 21 % erfolgte. Weiterhin wurde die Synthese eines iodierten Derivates unter identischen Bedingungen mit einer Gesamtausbeute von 15 % durchgeführt. Da in anschließenden Kreuzkupplungsreaktionen die erhoffte höhere Aktivität des iodierten Derivats ausblieb, wurde dessen Einsatz eingestellt.^[214]



Schema 4.1 Retrosynthese zur Darstellung der bisbromierten Vorläuferverbindung **1**. Synthesebedingungen: (I) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Pd/C, O₂, DCM, 70 h, RT; (II) Bromanilin, Triethylamin, Benzol, 2 h, 80 °C; (III) *N*-Chlorsuccinimid (NCS), Dimethylsulfid (DMS), DCM, 18 h, -78 °C-RT; (IV) MeOH, 2 h, RT.

In Anlehnung an die palladiumkatalysierte oxidative Cyclisierung nach Koutentis *et al.*^[30] konnte das bisbromierte BTR **1** aus dem Imidhydrazin **2** erhalten werden (Schema 4.1, I). Das Hydrazin **2** wiederum wurde in einer Substitutionsreaktion (Schema 4.1, II) mit Bromanilin aus dem Chlorarylhydrazon **3** erhalten. Diese Synthese nach Benincori *et al.*^[215] wurde um die Zugabe von einem Äquivalent (Äquiv.) der Base Triethylamin ergänzt, um den während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff abzufangen und das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Die Darstellung von **3** erfolgte nach Patel *et al.*^[216] mittels des aus *N*-Chlorsuccinimid (NCS) und Dimethylsulfid (DMS) *in-situ* gebildeten Corey-Kim Reagenzes, wodurch das Arylhydrazon **4** selektiv in α -Benzylstellung chloriert werden konnte (Schema 4.1, III). Das Hydrazon **4** wurde in einer Kondensationsreaktion nach Li *et al.*^[217] ausgehend vom Phenylhydrazin **5** und dem Benzaldehyd **6** erhalten (Schema 4.1, IV).

Die Bildung des gewünschten BTR-Derivats konnte nach der Reduktion des Triazinyls zum Triazin (vgl. Kap. 7.1.5.1.) am eindeutigsten anhand der NMR-Spektroskopie nachvollzogen werden. In Abbildung 4.2 sind die für dieses Derivat im aromatischen Bereich erhaltenen Signale dargestellt und visuell zugeordnet worden.

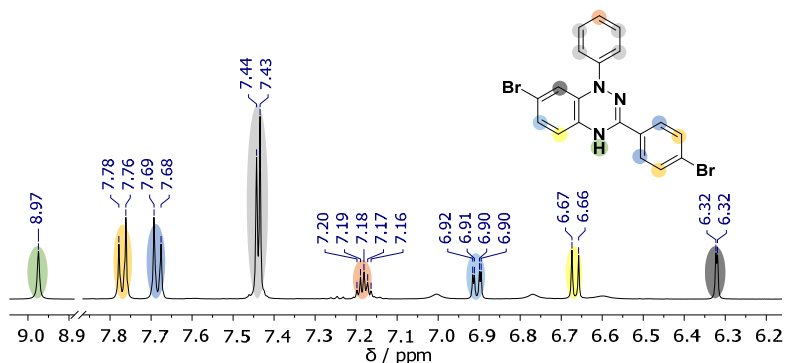


Abbildung 4.2 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des 7-Brom-3-(4'-bromphenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikals (**1**) mit Zuordnung der Peaks im aromatischen Bereich.

Das in Abbildung 4.3 dargestellte X-Band-cw-EPR-Spektrum bei RT bestätigt den paramagnetischen Charakter des Produkts. Der g -Faktor liegt mit einem Wert von 2.0031 erwartungsgemäß nahe dem Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.002319$, vgl. Kap. 1.1.1.). Die Hyperfeinaufspaltung in sieben Linien resultiert aus der Wechselwirkung des Elektrons mit den ^{14}N Isotopen ($I = 1$) der drei nahezu äquivalenten Stickstoffkerne (vgl. Kap. 3.1., Abb. 3.3).

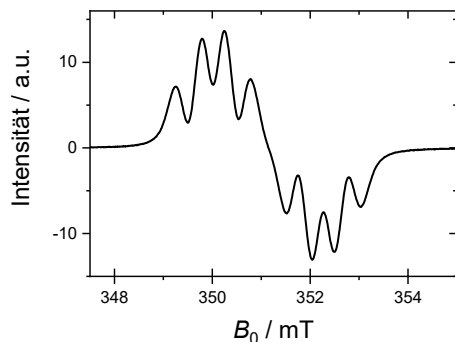


Abbildung 4.3 X Band-cw-EPR-Spektrum des Radikals **1** (20 °C, $c = 0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ in CH_2Cl_2 , $g = 2.0031$).

Bei sämtlichen im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten und als Feststoff erhaltenen Radikalen wurde auf verschiedenen Wegen versucht, Einkristalle zu züchten. So wurden Diffusionsmethoden über die Gasphase oder zwischen zwei flüssigen Phasen an Grenzschichten in diversen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen ebenso wie das Umkristallisieren unter Erhitzen oder das langsame Verdunsten im verschlossenen Gefäß getestet. Doch nur für das bisbromierte Derivat konnten Einkristalle von ausreichender Größe erhalten werden, um eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchzuführen (vgl. Anhang, Tab. A.7). Diese bestätigt sowohl die Struktur des synthetisierten BTRs **1** als auch das in Blatter-Radikalkristallen übliche π -stacking in 1D-Heisenbergketten. Der Abbildung 4.4 kann eine paral-

lerverschobene Anordnung der Moleküle des bisbromierten Derivats **1** mit einem interplanaren Abstand von 3.952 Å, gemessen zwischen den Stickstoffkernen in Position 4, entnommen werden. Die Messdaten und die Ergebnisse der Verfeinerung zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang unter Kapitel 8.2.6. aufgeführt.

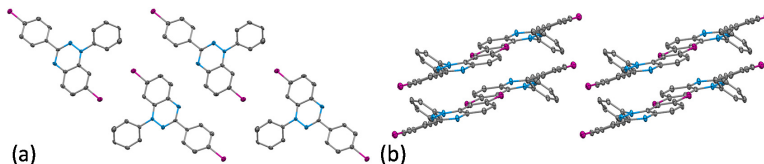


Abbildung 4.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Radikals **1**. Dargestellt sind die Blickrichtungen entlang der *a*-Achse (a) sowie der *b*-Achse (b). Die Ellipsoide stellen eine 50 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, pink: Brom, Wasserstoffatome sind ausgeblendet.

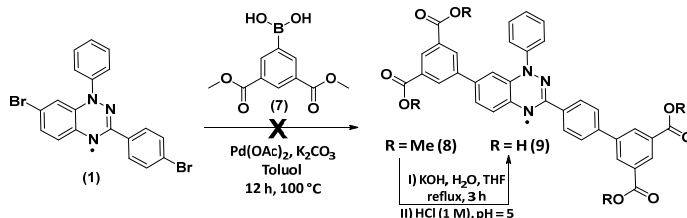
Die thermische Analyse des BTRs **1** zur Untersuchung der Zersetzung an Luft (s. Anhang, Abb. A.46) belegt eine hohe Stabilität des bisbromierten Derivats bis 400 °C, welche sich vermutlich auf das π -stacking zurückführen lässt.

4.1.2. BTR-Tetracarbonsäure zur Kupferkoordination

Im Folgenden wurde die Synthese verschiedener BTR-Tetracarbonsäuren untersucht. Tetracarbonsäuren tendieren bei der Koordination von Kupfer(II)-Kationen zur Ausbildung der im Rahmen dieser Arbeit angestrebten antiferromagnetischen Schaufelradmotive.^[52,91,97]

4.1.2.1. Lineare BTR-Tetracarbonsäure über Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion

Zur Darstellung von Carboxylatlinkern wird im Arbeitskreis Fröba allgemein sehr erfolgreich eine Kreuzkupplung entsprechend der Suzuki-Miyaura-Reaktion an bisbromierten Arylderivaten angewandt.^[52,91,97] Die Durchführbarkeit dieses Reaktionstyps an Triazinylradikalderivaten wurde 2012 von Constantinides *et al.* belegt, sodass auf Grundlage dieser Synthese versucht wurde, die lineare Benzotriazinyltetracarbonsäure **9** (Schema 4.2) darzustellen.^[218]



Schema 4.2 Synthesebedingungen der Suzuki-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** zur linearen BTR-Tetracarbonsäure **9**.

Trotz zahlreicher Adaptionen und Variationen der Syntheseparameter, konnte allerdings im besten Fall lediglich ein Gemisch mit dem in C7-Position monogekoppelten BTR-Derivat im neunfachen Überschuss erhalten werden (s. Abb. 4.5, links).

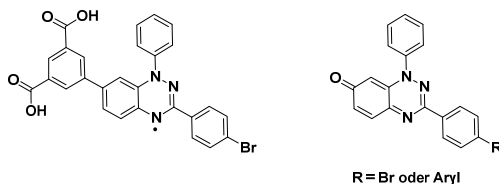


Abbildung 4.5 Weitere Produkte der Suzuki-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter den gewählten Bedingungen. Links: Monogekoppeltes BTR-Derivat; rechts: Benzo-1,2,4-triazin-7-enderivat.

Es wird angenommen, dass sich aufgrund der Größe der zentralen Triazinylstruktur die Polaritäten des mono- und zweifachgekoppelte Derivats nicht stark genug unterscheiden um eine säulenchromatische Trennung dieser beiden Ester zu ermöglichen.

In der Suzuki-Miyaura-Reaktion verläuft der Transmetallierungsschritt des organischen Rests vom Bor an das Palladium bestmöglich wenn dieser Rest nucleophile Eigenschaften aufweist. Der organische Rest der eingesetzten Boronsäure ist jedoch aufgrund der Estergruppen in *meta*-Position sehr elektronenarm. Weiterhin liegen im BTR **1** aufgrund der hohen Elektronendichte in C7-Position gegenüber der sehr niedrigen Elektronendichte in C3-Position starke Reaktivitätsunterschiede vor.

Zur Erhöhung der Reaktivität wurde der Einsatz unterschiedlichster hochreaktiver Pd⁰- und Ni^{II}-Katalysatoren untersucht, welche allerdings mit einer massiven, nicht mehr identifizierbaren Zersetzung des BTRs einhergingen. Weiterhin wurde durch den Einsatz von Triol- und Trifluorboratsalzen versucht, die Nucleophilie der organischen Gruppe zu erhöhen, wobei allerdings keinerlei Umsatz zu verzeichnen war. Ebenso wenig waren Reaktionszeitverlängerungen oder Synthesetemperaturerhöhungen erfolgreich und resultierten in einem nicht identifizierbaren Fragmentgemisch oder in der Bildung von Derivaten des Benzo-1,2,4-triazin-7-ons (s. Abb. 4.5, rechts).^[42,219]

Eine Rücksprache mit der Gruppe Koutentis, von der *University of Cyprus*, ergab, dass die gewünschte lineare Tetracarbonsäure nur über eine Stille-Kreuzkupplung darstellbar sei. Die Suzuki-Kreuzkupplung an BTRs sei nach deren Erfahrungen nur in C7-Position des Radikals anwendbar. Die Durchführung einer Stille-Kupplung unter dem Einsatz von Stannanen anstelle der Boronsäurederivate wurde allerdings nicht weiter verfolgt, da von der Gruppe Herrmann an der Universität Hamburg parallel theoretische Berechnungen zur Stärke eines potentiellen magnetischen Austauschs in einem aus dem BTR **9** gebildeten Cu-PW MOF

durchgeführt worden sind. Diese Berechnungen ergaben, dass ein Austausch aufgrund der negativen Spindichten am Phenylring in C3-Position (vgl. Abb. 4.1) sowie des durch den zusätzlichen Phenylring vergrößerten Abstands zwischen der zentralen Triazineinheit und den Kupferkationen im besten Fall nur sehr schwach wäre.^[220]

4.1.2.2. Gewinkelte BTR-Tetracarbonsäure ohne Kreuzkopplungsreaktion

Um die Probleme im Zusammenhang mit einer Kreuzkopplung am Radikal zu umgehen und dennoch einen geeigneten Tetracarboxylatlinker zur Synthese von MOFs mit Cu(II)-PWs zu erhalten, wurden die Carboxylatfunktionen in der weiteren Synthesepipeline direkt am aromatischen System des BTRs positioniert. Zur Realisierung dieser Idee mussten die Carbonsäuregruppen, geschützt als Esterfunktionen, durch die gesamte Radikalsynthese getragen werden. Die Generierung einer Säurefunktion am bereits bestehenden Radikal unter den klassischen Synthesebedingungen, wie beispielsweise einer Oxidation von Methylfunktionen in Gegenwart von Kaliumpermanganat, dürfte mit hoher Wahrscheinlichkeit auch das Radikal zu dem sich stets mitbildenden Triazinon oxidieren.^[42,52]

Da Carbonsäurefunktionen am anellierten Ring aufgrund des Phenylrings in N1-Position sterisch ungünstig für eine Metallkoordination positioniert wären, fiel die Entscheidung auf das in Abbildung 4.6 dargestellte 1,3-Bis(3,5-dicarboxyphenyl)-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**10**, H₄BDPBTR). Dieses weist, bei einer um 120° gedrehten Darstellung, eine hohe Ähnlichkeit zum H₄TPTA-Linker (**11**) auf, welcher von Liu *et al.* in der Synthese des PCN-306 (*porous coordination network*) verwendet wurde.^[61] Die sehr geringen Elektronendichten am Phenylring in C3-Position (vgl. Abb. 4.1) werden hier zwar nicht umgangen, doch durch die Verkürzung des Linkers, sollte eine größere SOMO-Überlappung und hiermit ein stärkerer magnetischer Austausch in potentiellen Cu(II)-MOFs resultieren, als für das von der Gruppe Herrmann berechnete BTR **9**.

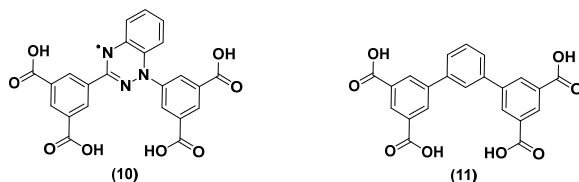
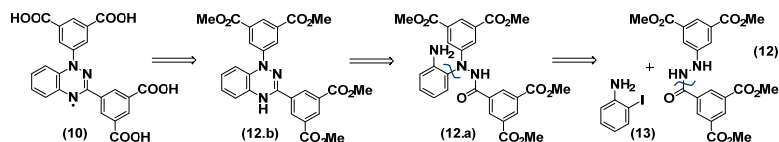


Abbildung 4.6 Gewinkelte BTR-Tetracarbonsäure H₄BDPBTR (**10**) im Vergleich zu der von Liu *et al.* im PCN-306 verwendeten Terphenyltetracarbonsäure H₄TPTA (**11**).^[61]

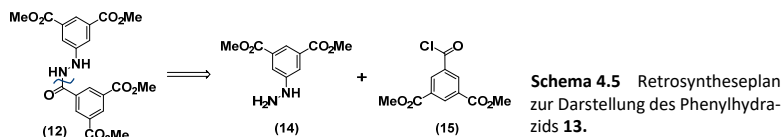
Es zeigte sich, dass die in Kapitel 4.1.1., vorgestellte Radikalsynthese nach Schema 4.1 in Gegenwart von Esterschützgruppen aufgrund einer massiv herabgesetzten Löslichkeit hier nicht übertragen werden konnte. Vielversprechend war allerdings eine neuartige, von der Gruppe

Koutentis entwickelte Radikalsynthese, welche ausgehend von Hydraziden im ersten Schritt einer dreistufigen *one-pot* Synthese Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel verwendet.^[37] Da DMSO für seine hervorragenden Lösungseigenschaften bekannt ist, wurde auf Grundlage dieser Synthese die Darstellung des Linkers **10** entwickelt (s. Retrosyntheseplan, Schema 4.4),.



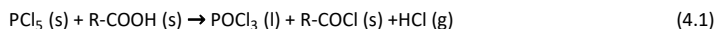
Schema 4.4 Retrosyntheseplan zur Darstellung der gewinkelte BTR-Tetracarbonsäure H_4BDPBR .

Das zur Darstellung des BTRs **10** benötigte Hydrazid **12**, sollte entsprechend Schema 4.5 in Gegenwart schwacher Basen unter Wasserstoffchloridabspaltung aus dem esterfunktionalisierten Phenylhydrazin **14** und Säurechlorid **15** darstellbar sein.^[221]



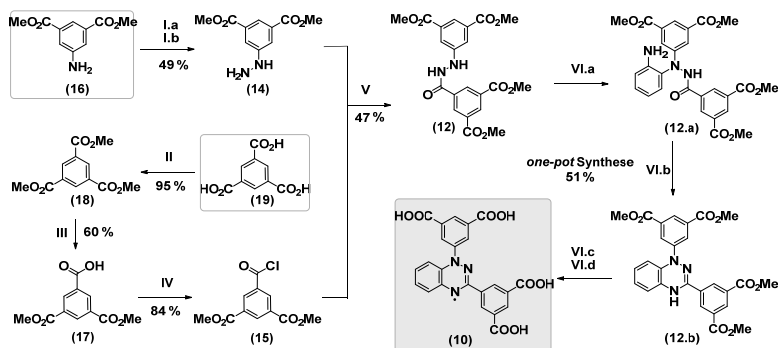
Schema 4.5 Retrosyntheseplan zur Darstellung des Phenylhydrazids **13**.

Mittels einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion konnte **14** erfolgreich aus Dimethyl-5-aminoisophthalat (**16**) über das Diazoniumsalz und anschließende Reduktion mit Zinn(II)-chlorid erhalten werden (Schema 4.6, I.a und I.b). Die Darstellung von **15** erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Xu *et al.* ausgehend von Trimesinsäure (**19**) über 3,5-Bis(methoxycarbonyl)benzoesäure (**17**) (Schema 4.6, II–III).^[222] Aufgrund einer besseren Handhabung während der Aufarbeitung des wasserempfindlichen Säurechlorids, wurde dieses im letzten Schritt mittels Phosphorpentachlorid aus der Benzoesäure **17** dargestellt (Schema 4.6, IV). Hierbei wurden beide Feststoffe miteinander vermengt. Mit dem Einsetzen der Chlorierung bildete sich binnen weniger Minuten flüssiges Phosphorylchlorid, welches zusätzlich als Chlorierungsreagenz fungierte:



Das erhaltene Säurechlorid **15** wurde nach Abtrennung des Chlorierungsreagenzes ohne weitere Aufreinigung in der Synthese des Hydrazids **12** eingesetzt. Diese Synthese wurde gemäß einer Veröffentlichung von Zhang *et al.* durchgeführt und bereitete aufgrund der geringen Löslichkeiten von Edukten und Produkt infolge der Esterfunktionalitäten Schwierigkeiten.

Nach Anpassung des Lösungsmittels von Pyridin oder DCM auf Tetrahydrofuran (THF) konnte durch eine Zugabe des Säurechlorids **15** in kleinen Portionen zu einer eisgekühlten Suspension des Phenylhydrazins **14** das schwerlösliche Hydrazid **12** erhalten werden (Schema 4.6, **V**).^[223]



Schema 4.6 Darstellung des Linkers H_4 BDPBTR (**10**). Synthesebedingungen: (I.a) $NaNO_2$, HCl (37 %), EtOH, H_2O , 90 min, $-5-0\text{ }^\circ\text{C}$; (I.b) $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$, HCl (37 %), 2 h, $0\text{ }^\circ\text{C}$ –RT; (II) MeOH, H_2SO_4 (95 %), 24 h, Rückfluss; (III) MeOH, NaOH (1 M), 60 h, RT, $NaHCO_3$, H_2O , HCl (37 %), 2 h, $50\text{ }^\circ\text{C}$; (IV) PCl_5 , 15 h, RT; (V) Triethylamin, THF, 4 h, $0\text{ }^\circ\text{C}$ –RT; (VI.a) 2-Iodanilin, Cu(I)I, K_2CO_3 , DMSO, 15 h, $95\text{ }^\circ\text{C}$; (VI.b) Eisessig (100%), 10 min, $140\text{ }^\circ\text{C}$; (VI.c) Natronlauge (2 M), DCM, 18 h, RT; (VI.d) THF, H_2O , 3 h, Rückfluss, HCl (2 M).

Die Darstellung des H_4 BDPBTR Linkers (**10**) erfolgte anschließend in vier Schritten ohne Aufarbeitung der Zwischenstufen, da dünnschichtchromatographisch nach jedem Schritt bereits die partielle Bildung des nachfolgenden Zwischenproduktes beobachtet werden konnte.^[37] Auf die kupferkatalysierte Ma-Kupplung von 2-Iodanilin an das Hydrazid **12** (Schema 4.6, **VI.a**)^[223] folgte der Ringschluss am gebildeten Amin **12a** zum Triazin **12b** in siedendem Eisessig (Schema 4.6, **VI.b**). Der Oxidation von **12b** in Gegenwart von Natronlauge bei RT (Schema 4.6, **VI.c**) schlossen sich die vollständige Hydrolyse der Esterfunktionen sowie die Ausfällung des Linkers H_4 BDPBTR (**10**) unter mild sauren Bedingungen an (Schema 4.6, **VI.d**). Die Bildung der radikalischen Tetracarbonsäure konnte nach der Reduktion des Triazinyls zum Triazin (vgl. Kap. 7.1.5.1.) ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden. In Abbildung 4.7 sind die für dieses Derivat im aromatischen Bereich erhaltenen Signale dargestellt und visuell zugeordnet.

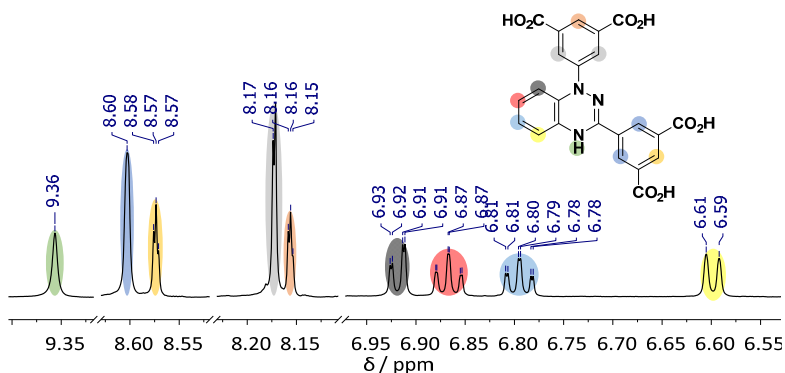


Abbildung 4.7 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Bis(3,5-dicarboxyphenyl)-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikals (**10**) mit Zuordnung der Peaks im aromatischen Bereich.

Das X-Band-cw-EPR-Spektrum des Radikals **10** in Lösung ist in Abbildung 4.8 links dargestellt. Neben dem typischen 7-Linienspektrum wird auch ein leicht vermindertes Signal/Rausch-Verhältnis deutlich. Letzteres lässt sich vermutlich auf die geringe Löslichkeit des polaren Radikallinkers in den für EPR Messungen, aufgrund der Mikrowellenstrahlung, benötigten unpolaren Lösungsmitteln zurückführen. Bei der Verwendung von polaren Lösungsmitteln würde die Probe anderenfalls schlichtweg erhitzt und eine Messung unmöglich. Zur leichten Löslichkeitserhöhung wurde dem Standard-EPR-Lösungsmittel DCM eine geringe Menge an THF (1:9, v:v) zugegeben.

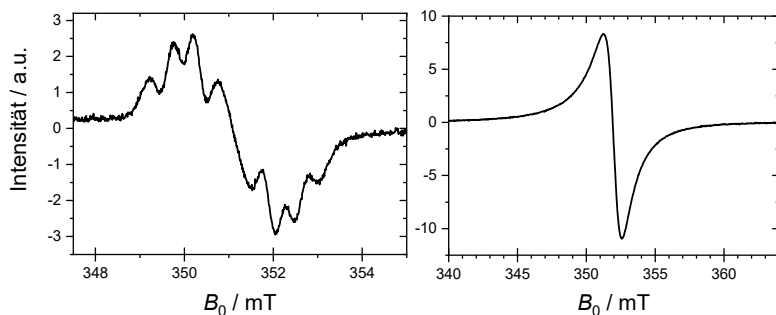


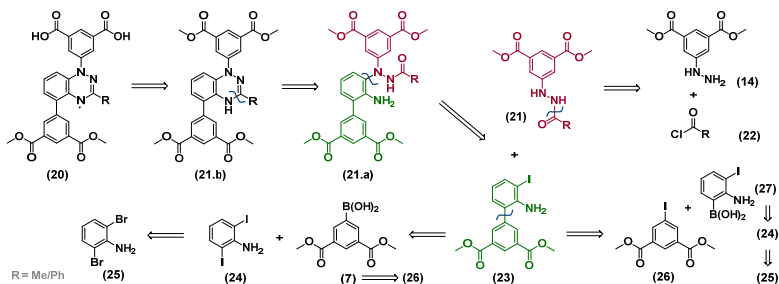
Abbildung 4.8 X-Band-cw-EPR-Spektrum des Tetracarboxylatradikals **10** ($g = 2.0037$, 20°C). Links: Gelöst in THF/ CH_2Cl_2 (1:9, v:v; $c = 0.1\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$). Rechts: Feststoff.

Um die geringe Löslichkeit als Ursache des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses zu bestätigen und auszuschließen, dass im dargestellten Material nur wenig paramagnetische Substanz vorliegt, wurde der HBDPBTR Linker zusätzlich als Feststoff vermessen. Aufgrund der nun sehr hohen Dichte an magnetischen Zentren tritt durch die verstärkten Relaxationsvorgänge das Phänomen des *exchange narrowing* (Kap. 3.1.) auf und es kann die Auslöschung

der HFW unter Ausbildung eines Einliniensignals für den Feststoff beobachtet werden. Der aus den EPR-Spektren gemäß Gl. 3.3c ermittelte g -Faktor der Tetracarbonsäure H_4BDPBT liegt mit einem Wert von 2.0037, wie für Organoradikale üblich, in der Größenordnung des freien Elektrons ($g_e = 2.002319$, vgl. Kap. 1.1.1.).

4.1.2.3. Lineare BTR-Tetracarbonsäure ohne Kreuzkupplungsreaktion

Unter Berücksichtigung der nur sehr geringen Elektronendichten am Phenylring in C3-Position des H₄BDPBT₂ Linkers, wurde die im Folgenden vorgestellte Synthese entwickelt. In Anlehnung an den Linker **10** sollten die Carboxylatfunktionen auch hier ohne post-radikalische Kreuzkupplungen in C5-Position bereitgestellt werden. Auf diesem Wege sollte der lineare Linker 1,5-Bis-(3,5-dicarboxyphenyl)-3-methyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (H₄BDPMBT₂, **20**) anstelle einer gewinkelten Struktur dargestellt werden. Wie bereits erwähnt kann weiterhin der Phenylring in Position C3 durch die sterisch deutlich weniger anspruchsvolle Methylfunktion ausgetauscht werden. Die Synthesepaltung ist in Form einer Retrosynthese im Schema 4.7 dargestellt.



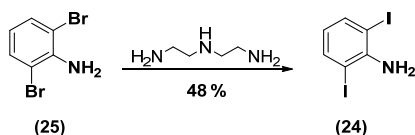
Schema 4.7 Retrosyntheseplan zur Darstellung der linearen BTR-Tetracarbonsäure $H_4BDPMBTR$.

Ausgehend von der sich beim Linker **10** bewährten Synthese der zentralen Blatter-Radikalstruktur nach Constantinides *et al.* sollte die Darstellung des Linkers **20** ebenfalls über die Ma-Kupplung des 2-Iodanilinderivates (**23**) an das Hydrazid **21** erfolgen.^[37] Die Darstellung von **21** sollte aus dem zuvor bereits erfolgreich dargestellten Hydrazin **14** sowie dem Säurechlorid **22** (R = Me = Acetylchlorid oder R = Ph = Benzoylchlorid) erfolgen. Das für die Ma-Kupplung benötigte Iodanilin **23** sollte über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion auf zwei Wegen darstellbar sein. Zum einen könnte die unter Kapitel 4.1.2.1. bereits eingesetzte 3,5-Bis(methoxycarbonyl)phenyl)boronsäure (**7**) mit 2,6-Diodanilin (**24**) umgesetzt werden, welches zuvor aus dem bisbromierten Derivat **25** dargestellt werden müsste. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.1.2.1. bereits diskutierten niedrigen Reaktivität der Boronsäure **7** könnten alternativ die Funktionalitäten in der Suzuki-Miyaura-Reaktion umgekehrt werden und die

Vorstufe der Boronsäure **7**, das Dimethyl-5-iodisophthalat (**26**), mit einer aus dem Dibromanilin **25**, über das Diiodanilin **24**, erhaltenen Boronsäure **27** umgesetzt werden.

Von zentraler Bedeutung für die Synthese des H₄BDPMBTR Linkers war demnach zunächst die Darstellung des 2,6-Diiodanilin (**24**) aus dem käuflich erwerbbaaren Bromderivat **25**. Zur Realisierung des Halogensaustauschs wurde die Finkelstein-Reaktion gewählt, welche klassisch unter Verwendung von Natriumiodid durchgeführt wird. Die Triebkraft der Reaktion besteht in einer guten Löslichkeit des Natriumiodids in den verwendeten Lösungsmitteln, während das entstehende Natriumbromid unlöslich sein sollte. Als klassische nucleophile Substitution 2. Ordnung (S_N2) ist diese Reaktion jedoch nur unter sehr geringem Umsatz an Arylhalogeniden durchführbar, da sich das Iodid als Nucleophil der π -Elektronenwolke des Aromaten annähern muss, ehe ein Austausch stattfinden kann.^[224,225]

Aus diesem Grund wurde eine kupferkatalysierte, aromatische Finkelstein-Reaktion nach Klarpars und Buchwald mit Kupfer(I)-iodid als Katalysator sowie dem Liganden Diethylenetriamin durchgeführt (s. Schema 4.8). Mechanistisch erfolgt im ersten Schritt die oxidative Addition des *in-situ* gebildeten Cu^IL_n-Katalysators, indem dieser in die Brom-Arylbindung insertiert wird. An dem nun in Oxidationsstufe III vorliegenden Kupferatom erfolgt im nächsten Schritt der Halogensaustausch gegen Iodid gemäß der nucleophilen Substitution, bevor im letzten Schritt die reduktive Eliminierung den Katalysator wieder bereitstellt.^[226,227]



Schema 4.8 Kupferkatalysierte, aromatische Finkelstein-Reaktion. Synthesebedingungen: CuI, NaI, MeCN, 10 d, 110 °C.

Bei einer Versuchsdurchführung entsprechend der Vorschrift von Jin *et al.*, welche allerdings lediglich einen einfachen Halogensaustausch beschreibt, konnten nach 24 Stunden NMR-spektroskopisch geringe Mengen des gewünschten Produkts **24** nachgewiesen werden, allerdings lagen außerdem das Edukt **25** im Überschuss sowie das nur einfach ausgetauschte 2-Brom-6-iodanilin vor. Dementsprechend wurde die Reaktionszeit verlängert und der Reaktionsfortschritt alle 24 Stunden mittels NMR untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

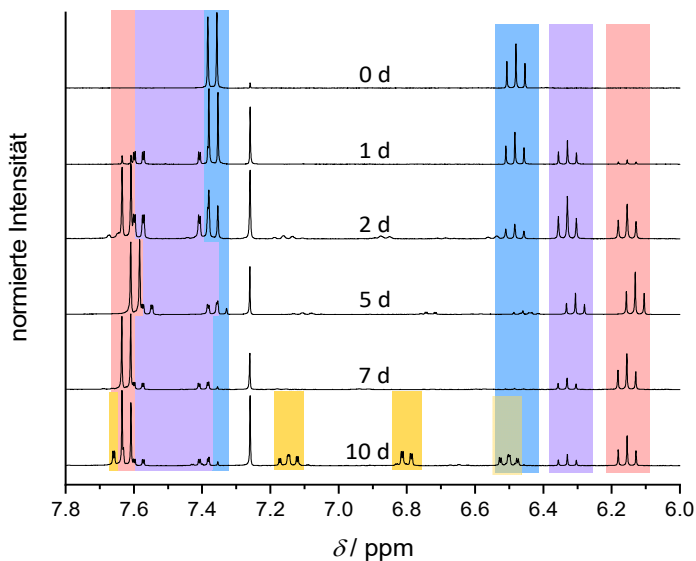


Abbildung 4.9 NMR-spektroskopische Verfolgung der Bildung von 2,6-Diiodanilin (**24**) über eine kupferkatalysierte, aromatische Finkelstein-Reaktion. Die Spektren wurden im dargestellten ppm-Bereich normiert. Die Signale der auftretenden Komponenten sind farblich markiert. Blau: 2,6-Dibromanilin (**25**, Edukt), violett: 2-Brom-6-iodanilin (Zwischenprodukt), rot: 2,6-Diiodanilin (**24**, Produkt) und gelb: unbekanntes Zersetzungsprodukt.

In Abbildung 4.10 sind die mittels NMR ermittelten relativen Verhältnisse der enthaltenen Komponenten graphisch aufbereitet, indem die Integrale der Signale des Wasserstoffatoms in *para*-Stellung zur Amingruppe (Triplets) gegen die Reaktionszeit aufgetragen wurden.

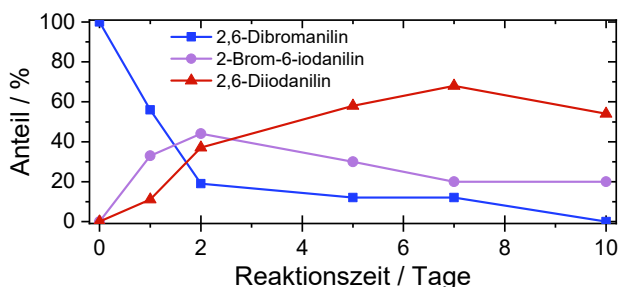
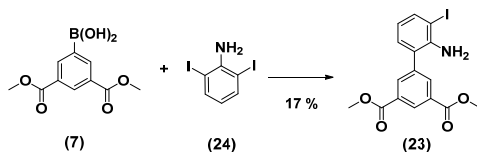


Abbildung 4.10 Kinetik der Bildung von 2,6-Diiodanilin (**24**) über eine kupferkatalysierte, aromatische Finkelstein-Reaktion aus 2,6-Dibromanilin (**25**). Die prozentualen Anteile wurden über die Integrale der Signale des Wasserstoffatoms in *para*-Stellung zur Amingruppe (Tripletts in Abb. 4.9) ermittelt, wobei die Verhältnisse an Tag 10, wegen der Bildung des Zersetzungsprodukts, auf die Verhältnisse an Tag 7 bezogen wurden.

Bei Betrachtung der Abbildungen 4.9 und 4.10 kann die Reaktionskinetik nachvollzogen werden: Parallel zum abnehmenden Anteil des Edukts nimmt zunächst die Bildung des Zwischenproduktes zu, welche am zweiten Tag ein Maximum erreicht, um anschließend zugunsten der Bildung des Produkts wieder abzunehmen. Während die Umsetzung des restlichen Edukts ab Tag 5 nahezu stagniert, nimmt der Produktanteil wegen der weiteren Umsetzung des Zwischenprodukts zu. Aufgrund des an Tag 10 beobachteten Zersetzungsprodukts wurde das angegebene Verhältnis zwischen Produkt und Zwischenprodukt auf das Verhältnis am Tag 7 bezogen. Hierbei wird eine relative Abnahme des Produkts **24** mit der Zersetzung deutlich.

Aus den Beobachtungen einer Zersetzung von **24** unter Luftatmosphäre lässt sich ableiten, dass die in der Reaktion beobachtete Zersetzung auf ein Eindringen von Luft in die Reaktionsapparatur infolge der Probenentnahme zurückzuführen sein könnte. Nichtsdestotrotz lässt die ab Tag 2 stagnierende Kinetik der Umsetzung von 2,6-Dibromanilin (**25**) auch eine Zersetzung des Katalysatorsystems vermuten. Eventuell würde die Zugabe von frischem Katalysator und Ligand nach zwei Tagen einen verbesserten Umsatz bewirken.

Im Folgenden sollte das für die spätere Ma-Kupplung benötigte Iodanilin **23** über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion zwischen der Boronsäure **7** und dem erhaltenen Iodid **24** nach einer in der Forschungsgruppe Fröba bewährten Vorschrift dargestellt werden. Zur Aktivitätserhöhung des Palladiumkatalysators wurde der elektronenschiebende Ligand 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl, auch als S-Phos bekannt, zugesetzt.^[228]



Schema 4.9 Suzuki-Miyaura-Reaktion zwischen der Boronsäure **7** und dem Iodid **24**. Synthesebedingungen: Pd(PPh₃)₄, S-Phos, Cs₂CO₃, MeOH/ DMF (3:1) 18 h, Rückfluss.

Die Ausbeute des auf diesem Wege erhaltenen Iodanilins **23** war, infolge der in Kapitel 4.1.2.1. erwähnten ungünstigen Elektronendichte der Boronsäure **7**, mit 17 % recht niedrig und konnte über Variationen der Syntheseparameter auch nicht verbessert werden. Dieser Umstand war tolerierbar, da das nicht umgesetzte Edukt **24** aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden konnte. Durch den Einsatz des noch mit etwa 20 % 2-Brom-6-iodanilin verunreinigten 2,6-Diiodanilins aus der aromatischen Finkelstein-Reaktion wurde neben dem angestrebten Iodanilin **23** allerdings auch das entsprechende Bromanilin mit einem mittels MS bestimmtem Anteil von 22 % erhalten (s. Abb. 4.11). Die beiden Derivate konnten durch eine säulenchromatographische Aufarbeitung nicht voneinander getrennt werden, weshalb in der anschließenden Ma-Kupplung das Gemisch eingesetzt wurde.

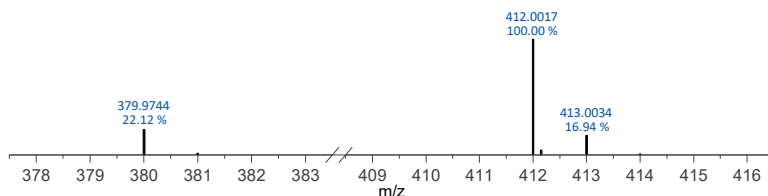
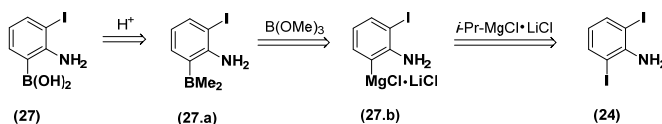


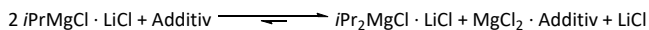
Abbildung 4.11 Ausschnitt aus dem hochauflösenden MS-Spektrum des Produkts der Suzuki-Miyaura-Reaktion zwischen der Boronsäure **7** und dem leicht verunreinigt eingesetzten Iodid **24**.

Im Zuge der Syntheseoptimierung zur Realisierung höherer Ausbeute sollte weiterhin die Suzuki-Miyaura-Reaktion mit umgekehrten Funktionalitäten unter Verwendung von Boronsäure **27** und Iodid **26** untersucht werden. Hierzu musste die (2-Amino-3-bromphenyl)boronsäure (**27**) zunächst entsprechend des in Schema 4.10 dargestellten Retrosynthesplans dargestellt werden. Die Boronsäure kann durch saure Hydrolyse des Esters **27.a** dargestellt werden, während dieser nach Zugabe von Trimethylborat aus der Arylmagnesiumverbindung **27.b** entstehen sollte. Letztere wiederum sollte über eine Grignard-Reaktion aus dem 2,6-Diiodanilin (**24**) erhältlich sein.^[228]



Schema 4.10 Retrosynthesepplan zur Darstellung der (2-Amino-3-bromphenyl)boronsäure (**27**).^[228]

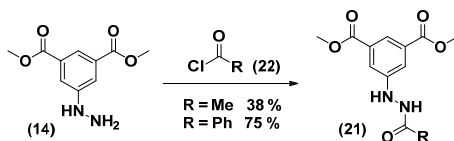
Bei dieser Reaktion konnte allerdings kein Umsatz verzeichnet und gemäß der NMR-spektroskopischen Charakterisierung lediglich das eingesetzte 2,6-Diiodanilin (**24**) reisoliert werden. Nach Krasovskiy *et al.*^[229] verlangsamten elektronenschiebende Substituenten den Austausch des Halogens gegen Magnesium, und das offensichtlich sehr effektiv im Fall des vorliegenden bisidierten Aryls **24**. Durch Hinzufügen eines entsprechenden Additivs könnte das im Schema 4.11 dargestellte, anionische Schlenkgleichgewicht erzwungen werden.



Schema 4.11: Anionisches Schlenk-Gleichgewicht unter Verwendung von Additiven.^[229]

Das Additiv würde das Magnesium vom Lithium separieren und somit die effektive negative Ladung des Magnesiums erhöhen. Starke σ -Donatoren wie TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) oder der Kronenether [15]-Krone-5 eignen sich besonders gut als solche Additive. Die unter Kapitel 4.2.1.3. ausgeführten Ergebnisse beim Einsatz des gewinkelten Linkerderivats **10** in MOF-Ansätzen ließen allerdings von weiteren Optimierungen der Synthese zum BTR **20** Abstand nehmen.

Die Synthese der Hydrazidderivate **21** ($R = \text{Me/Ph}$) durch eine Kondensationsreaktion zwischen dem Hydrazin **14** und Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid als Säurechlorid **22** zum Hydrazid **12** verlief erwartungsgemäß problemlos entsprechend Schema 4.12.



Schema 4.12 Darstellung der Hydrazidderivate **21** mit $R = \text{Me}$ bzw. Ph . Synthesebedingungen: Triethylamin, THF, 4 h, 0 °C–RT.

Die Darstellung des $\text{H}_4\text{BDPMBTR}$ Linkers (**20**) wurde ausgehend vom phenylsubstituierten Hydrazid **21**, wie für den Linker **10** bereits beschrieben, über die kupferkatalysierte Ma-Kupplung mit dem Iodanilin **23** durchgeführt. Es wurde zunächst die Synthese des Derivats mit dem Phenylsubstituenten untersucht, da dieses eine größere Ähnlichkeit zum BTR **10** aufweist und damit eine bessere Vergleichbarkeit beider Synthesen zulässt. Hierdurch sollten Spekulationen bezüglich einer mangelnden Stabilität infolge der Substitution gegen den Methylsubstituenten ausgeschlossen werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts der Ma-Kupplung jedoch entspricht dem Spektrum des eingesetzten Iodanilins **23** inklusive der Verunreinigung von etwa 20 % des Bromanilins. Weiterhin sind wenige neue, stark verbreiterte Signale von sehr geringer Intensität sichtbar, welche nicht genauer aufgelöst werden können. Signale die dem Hydrazid **21** zugeordnet werden könnten fehlen gänzlich, sodass von einer vollständigen Zersetzung dieses Reaktanden während der Synthese ausgegangen werden muss. Eine weitere Identifizierung der in Kleinstmengen vorliegenden Substanzen des vorliegenden Gemischs mittels MS war nicht möglich, da eine Löslichkeit in den für diese Analyse benötigten niedrigsiedenden Lösungsmitteln nicht gegeben war.

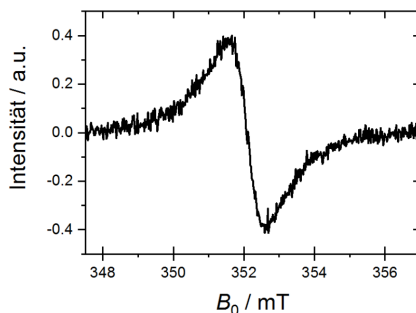


Abbildung 4.12 X-Band-cw-EPR-Spektrum des Radikals **20** als Feststoff ($g = 2.0031$, 20 °C).

Eine Untersuchung zur Identifizierung von eventuell geringen Mengen des angestrebten Produkts konnte hingegen mittels der äußerst sensiblen EPR-Spektroskopie realisiert werden. Während die vorliegende Menge an Radikal in dem Reaktionsgemisch zu gering war, um ein EPR-Signal in Lösung zu zeigen, konnte bei der Vermessung des Feststoffs das typische Signal mit einem g -Faktor von 2.0041 (s. Abb. 4.12) erhalten werden. Das geringe Signal/Rausch-Verhältnis suggeriert jedoch nur sehr kleine Mengen des Radikals **20**.

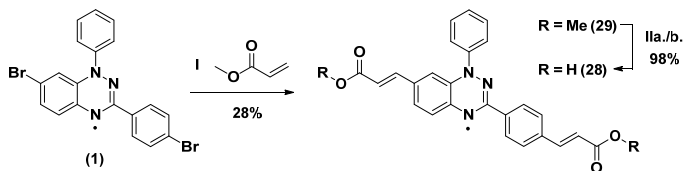
Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Synthese des BTRs **20** möglich ist. Es wären jedoch umfangreiche Studien und Syntheseanpassungen nötig, um das Produkt in gutem Umsatz und hoher Reinheit darzustellen. Wie bereits erwähnt wurde hiervon jedoch, aufgrund der unter Kapitel 4.2.1.3. ausgeführten Ergebnisse bezüglich der Stabilität von BTRs unter MOF-Synthesebedingungen, abgesehen.

4.1.3. Heck-Kreuzkupplungen am bisbromierten BTR

In Anlehnung an eine von Bodzioch *et al.*^[33] erfolgreich durchgeführte Heck-Kreuzkupplung von Methylacrylat an ein trisiodiertes BTR-Derivat unter Erhalt einer radikalischen Tricarbon-säure, wurde der Einsatz des bisbromierten BTRs **1** in Heck-Kreuzkupplungen unter Verwendung von Palladiumacetat mit verschiedenen Kupplungsreagenzien untersucht.

4.1.3.1. BTR-Dicarbonsäure

Zunächst wurde die Umsetzung des BTRs **1** mit Methylacrylat zum 7-((*E*-Carboxyvinyl)-3-(4'-((*E*-carboxyvinyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**28**) entsprechend Schema 4.13 untersucht. Die resultierende, sterisch anspruchsvolle Dicarbon-säure ist wegen ihres Platzbedarfs zur Kupferkoordination unter Ausbildung von Cu-PWs zwar ungeeignet, sie wäre aber im Hinblick einer Erweiterung der IRMOF-Reihe Yaghi *et al.* um ein radikalischen Vertreter von besonderem Interesse.^[33,68]



Schema 4.13 Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter Verwendung von Methylacrylat zur Darstellung der linearen BTR-Dicarbonsäure **28** über den Ester **29**. Synthesebedingungen: (I) NEt_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, (*o*-MeOPh) $_3$ P, DMF, 15.5 h, 100 °C; (II.a) KOH, THF, 3 h, Rückfluss; (II.b) HCl (2 M), RT.

Über die Heck-Kupplung nach Bodzioch *et al.*^[33] konnte der Ester **29** nach säulenchromatographischer Reinigung in sehr hoher Reinheit erhalten werden (s. NMR in Abb. 4.13). Die gegenüber der Literatur geringere Ausbeute dürfte auf die Verwendung des bromierten anstelle eines iodierten Edukts zurückzuführen sein. Die in der Literatur beschriebene Ansatzgröße konnte dafür in der vorliegenden Synthese ohne weitere Ausbeuteverluste vereinfacht werden, indem die ursprüngliche Lösungsmittelmenge beibehalten wurde.

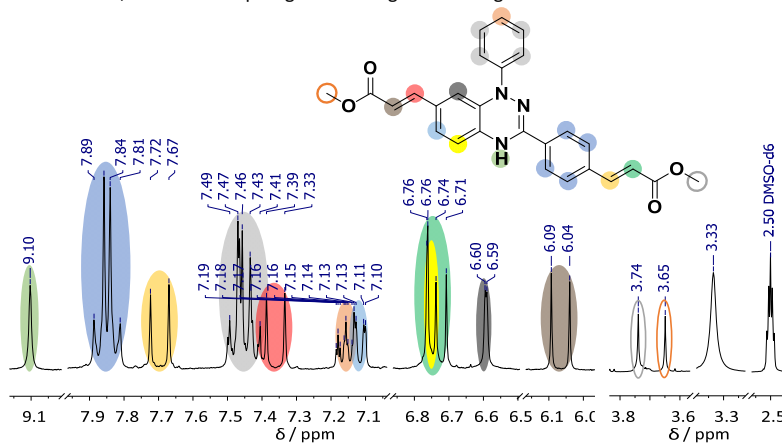
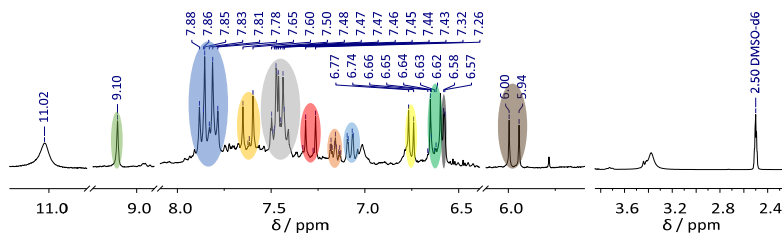


Abbildung 4.13 Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Diesters **29** mit Zuordnung der Peaks.

Die Bildung der radikalischen BTR-Dicarbonsäure **28** erfolgte über eine Hydrolyse des Esters **29** sowie anschließende salzsaure Ausfällung und konnte ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden (s. Abb. 4.14). Neben dem Wegfallen des Signals der Methylfunktionen bei Verschiebungen von 3.65 ppm bzw. 3.74 ppm und dem dafür auftretenden Signal der freien Carbonsäuren bei einer Verschiebung von 11.02 ppm, wird besonders die Zunahme des Untergrundrauschens im aromatischen Bereich des Linkers **28** deutlich. Dieser Umstand spricht für eine geringfügige Zersetzung des BTRs während des dreistündigen Refluxierens unter basischen Reaktionsbedingungen zur Hydrolyse und damit einhergehend für eine fragwürdige Stabilität des Linkers **28**.



In Abbildung 4.15 sind die X-Band-cw-EPR-Spektren des Esters **29** in Lösung sowie der BTR-Dicarbonsäure **28**, vermessen als Feststoff und in Lösung, dargestellt. Die Gründe hierfür wurden im Zusammenhang mit dem Linker **10** bereits diskutiert und auf eine verminderte Löslichkeit der polaren Linker in unpolaren Lösungsmitteln zurückgeführt. Die Spektren in Lösung weisen das für BTRs typische 7-Linienspektrum auf, während aufgrund der hohen Dichte an magnetischen Zentren im Spektrum des Feststoffs **28** die HFW ausgelöscht und nur eine Linie zu sehen ist. Der aus den EPR-Spektren gemäß Gl. 3.3c ermittelte g -Faktor der Tetracarbonsäure $H_4BDPBTR$ liegt mit einem Wert von 2.0037, wie für Organoradikale üblich, in der Größenordnung des freien Elektrons ($g_e = 2.002319$, vgl. Kap. 1.1.1.).

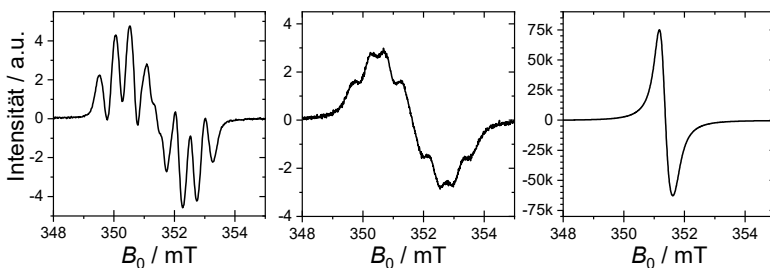
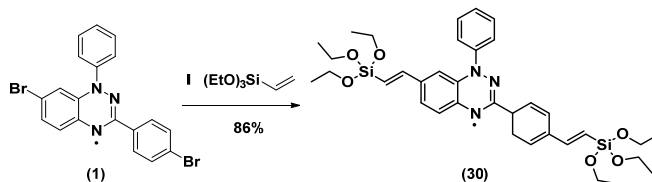


Abbildung 4.15 X-Band-cw-EPR Spektrum des Diesters **29** in Lösung (links, CH_2Cl_2 , $c = 0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) sowie des Dicarboxylatradikals **28** in Lösung (mittig, THF/CH_2Cl_2 1:9, $c = 0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) und als Feststoff (rechts) vermessen ($g_{28} = 2.0037$, 20°C).

Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich synthetisierten BTR-Linker **10** und **28** wurden in den unter Kapitel 4.2 beschriebenen MOF-Synthesen eingesetzt.

4.1.3.2. Bis(trialkoxysilyl)vinyl-BTRs

Die erfolgreiche Heck-Kreuzkupplung zum Linker **28** wurde unter Verwendung des Kupplungsreagenz Triethoxyvinylsilan anstelle von Methylacrylat, wie in Schema 4.14 skizziert, zur Darstellung des radikalischen Silylethers 7-((*E*)-2-(Triethoxysilyl)ethenyl)-3-(4'-((*E*)-2-(triethoxysilyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-yl (BTEV-BTR / **30**) für die Synthese von Organosilicas adaptiert.



Schema 4.14 Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter Verwendung von Triethoxyvinylsilan zur Darstellung des BTEV-BTR (**30**). Weitere Synthesebedingungen: (I) NEt_3 , $Pd(OAc)_2$, (*o*-MeO Ph) $_3P$, DMF, 18 h, 100°C .

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von Silylethern mittels Umkehrphasensäulenchromatographie. Die Bildung des gewünschten Präkursors **30** auf diesem Wege sowie eine vollständige Umsetzung des Edukts **1** konnten mittels MS bestätigt werden (s. Abb. 4.16). Trotz des umfangreichen Reinigungsprotokolls (s. Anhang, Kap. 7.3.2.1.) können im MS-Spektrum allerdings weiterhin Fragmente identifiziert werden, welche dem in C7-Position monosilylierten Zwischenprodukt ($m/z = 550.1162$) und dem in C7-Position oxidierten Triazinon ($m/z = 487.1927$) entsprechen (s. Abb. 4.16). Im Verlauf zahlloser Reproduktionen variierte der Anteil des monosilylierten Zwischenprodukts stets zwischen 1–10 % und der des Triazinons zwischen 1–40 %. Wie bereits im Zusammenhang mit der Suzuki-Miyaura-Reaktion erwähnt, unterscheidet sich die Polarität des Zwischenproduktes nicht stark genug von der des Produkts **30**, um eine chromatographische Abtrennung zu ermöglichen, während das Triazinon über den gesamten Elutionszeitraum detektierbar ist, sprich mit den anderen Fraktionen mitläuft.

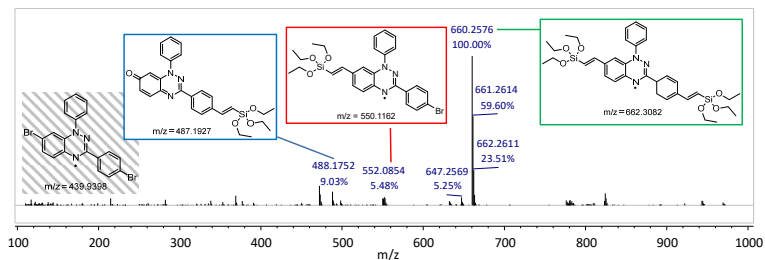


Abbildung 4.16 Hochauflöstes MS-Spektrum des Bis(triethoxysilyl)vinyl-BTRs **30**.

Die mittels MS bestätigten Verunreinigungen von im aktuellen Beispiel 7 % für das Zwischenprodukt und 5 % für das Triazinon sind selbstverständlich nicht optimal, aber tolerierbar. Sie erklären jedoch nicht das massive „Untergrundrauschen“ in dem unter Abbildung 4.17 dargestellten ^1H -NMR-Spektrum der identischen Probe.

Das NMR-Spektrum des aufgereinigten Produkts wirkt eher wie das Spektrum eines polyaromatischen Systems, wodurch eine exakte Signalzuordnung und eine sinnvolle Integration unmöglich werden. Das normalerweise im Tieffeld gut separiert vorliegende Triazinprotonensignal beispielsweise, ist nicht eindeutig identifizierbar, da hier zwei Singulets bei 8.91 und 8.87 ppm sichtbar sind (s. grüne Markierung in Abb. 4.17). Das Multipllett bei etwa 7.36 ppm kann aufgrund seiner charakteristischen Form und dem über die Integration erhaltenen Wert den in *ortho*- und *meta*-Position lokalisierten Protonen am Phenylsubstituenten zugeordnet werden. Weiterhin können anhand der großen Kopplungskonstanten von etwa 19 Hz drei der den Alkenprotonen zugehörigen Dubletts (s. gelbe Markierung in Abb. 4.17) identifiziert werden, ohne eine Zuordnung treffen zu können. Im Bereich der für die aliphatischen CH_2 - und

CH₃-Gruppen erwarteten Verschiebungen können Überlagerungen von Quartetts und Triplets mit deutlich zu hoher Intensität (s. graue und orangene Markierung in Abb. 4.17) beobachtet werden. Beim genaueren Hinsehen fällt auf, dass neben den zwei Singulets im Bereich des Triazins auch weitere Signale als doppelte Sätze vorliegen. So kann auch für die Signale der Alkenprotonen ein Zwillingsignal von geringerer Intensität beobachtet werden.

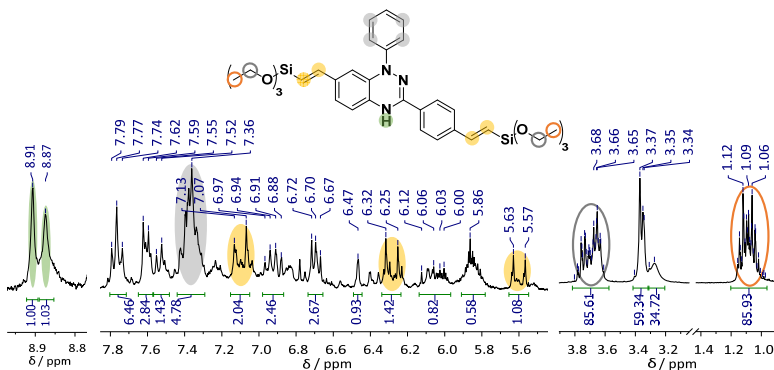


Abbildung 4.17 Ausschnitte aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Bis(triethoxysilyl)vinyl-BTRs **30** mit dem Versuch einer Zuordnung der Peaks.

Die sich stellende Frage lautet folglich, warum treten bei der Heck-Kreuzkupplung mit Triethoxyvinylsilan zum Silylether **30** Schwierigkeiten auf, während selbige Reaktion mit Methylacrylat zur Dicarbonsäure **28** das gewünschte Produkt in hoher Reinheit lieferte?

Der erste Unterschied zwischen dem Heck-Kreuzkupplungssystem zum Silylether **30** und zur Dicarbonsäure **28** besteht in den chemischen Eigenschaften der Produkte an sich. Der Silylether **30** kann in Gegenwart von Kleinstmengen an Wasser polymerisieren, wodurch das ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 4.17 nicht nur polyaromatisch wirken würde, sondern tatsächlich ein polyaromatisches ¹H-NMR-Spektrum, eventuell in Überlagerung mit dem Monomer und den Verunreinigungen, vorliegen könnte. Je nach Polymerisationsgrad wären die resultierenden Oligo- oder Polymere in der MS-Analyse nicht mehr in die Gasphase überführbar und nicht sichtbar, sodass die Abwesenheit entsprechender Peaks im MS-Spektrum die Theorie nicht widerspricht.

Zur Identifizierung der Ursache für die Vielzahl an Signalen in den NMR-Spektren kann das EPR-Spektrum des BTRs **30** zurate gezogen werden. In Lösung wird das typische 7-Linien-Spektrum (s. Abb. 4.18, X-Band-cw-EPR bei RT) erhalten, welches von der Forschungsgruppe

Fedin unter Verwendung der Standardparameter für monomere Blatter-Radikale^{IX} simuliert werden konnte. Beim Vorliegen zweier kondensierter BTRs, im Sinne eines Diradikals, würde das experimentelle Spektrum eine deutlich größere Linienbreite aufweisen und müsste entsprechend mit anderen Parametern^X berechnet werden. Die Kondensation eines dritten BTRs und jedes weiteren BTRs würde mit einer weiteren Verbreiterung der Linien sowie einer zunehmenden Unschärfe der HFW einhergehen. Anhand der EPR-Spektrensimulation kann das Vorliegen von Oligo- oder Polymeren im Produkt **30** folglich ausgeschlossen werden.

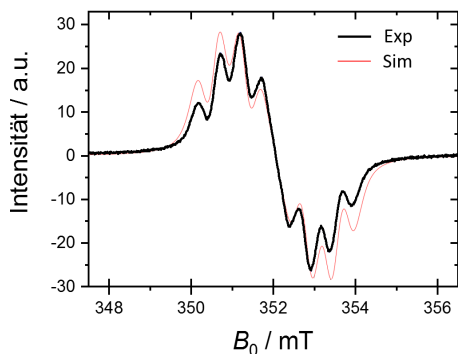


Abbildung 4.18 X-Band-cw-EPR-Spektrum des Präkursors **30** (schwarz) gelöst in EtOAc ($c = 0.1 \text{ g/mL}^{-1}$, $g = 2.0027$, 20°C) im Vergleich mit dem simulierten Spektrum (rot)^{IX}. Auf eine weitere Anpassung der Linienformen in dem simulierten Spektrum wurde verzichtet, da der monoradikalische Charakter im Sinne einer Abwesenheit von Oligo- oder Polymeren bereits bestätigt werden kann.

Ein weiterer Unterschied zwischen dem Heck-Kreuzkupplungssystem zum Silylether **30** und zur Dicarbonsäure **28** besteht in den Reaktivitäten der eingesetzten Edukte. Die Heck-Kupplung erfolgt bevorzugt zwischen elektronenreichen Arylhalogeniden und in β -Position von elektronenarmen terminalen Alkenen. Hinsichtlich des Arylhalogenids wurde für beide Kreuzkupplungen das BTR **1** eingesetzt, sodass hier kein Unterschied besteht. Die höhere Elektronendichte von **1** in C7-Position (vgl. Abb. 4.1) bewirkt bei beiden Kupplungen eine höhere Reaktivität in dieser Position und damit das Vorliegen des monogekuppelten Zwischenprodukts. Sehr wohl besteht jedoch ein Unterschied zwischen den eingesetzten Vinylfunktionen. Während Methylacrylat mit dem Carboxylester eine elektronenziehende Gruppe und folglich eine niedrige Elektronendichte in α - und β -Position zur elektronenziehenden Gruppe (*electron withdrawing group*, EWG) aufweist, wirkt der Silylether als elektronenschiebende (*electron donating group*, EDG) Gruppe und generiert hohe Elektronendichten an der Vinylfunktion. In Abbildung 4.19 sind die Elektronendichten in der Alkenfunktionen des Methylacrylats (links) sowie des Triethoxyvinylsilans (rechts) visualisiert.^[230]

^{IX} $s = \frac{1}{2}$, drei ^{14}N Kerne mit den korrespondierenden, isotropen HFW-Konstanten: 0.75 mT, 0.49 mT, 0.49 mT

^X $s = 1$, drei ^{14}N Kerne und 6 HFW-Konstanten, welche jeweils der Hälfte der monoradikalischen Konstanten^{IX} entsprechen.



Abbildung 4.19 Einfache Visualisierung der Elektronendichten (blau) in den Alkenfunktionen von Methylacrylat (links) und Triethoxyvinylsilan (rechts).

Aus den unterschiedlichen Elektronendichten der Alkenfunktionen kann eine Regioselektivität resultieren, welche Gegenstand zahlloser wissenschaftlicher Arbeiten ist und in der Bildung der in Abbildung 4.20 dargestellten α - und β -Produkte resultiert. Diese beiden Isomere sind sich chemisch zu ähnlich, um sie säulenchromatographisch trennen zu können. Weiterhin sind sie mittels MS nicht unterscheidbar, resultieren aber in unterschiedlichen Verschiebungen im NMR-Spektrum. Folglich könnte das in Abbildung 4.17 dargestellte polyaromatisch wirkende ^1H -NMR-Spektrum auf Signalüberlagerungen durch das Vorliegen beider Regioisomere infolge einer fehlenden Regioselektivität während der Heck-Reaktion zurückgeführt werden. Die praktischen Arbeiten zur Untersuchung einer Steuerung der Regioselektivität wurden im Rahmen dieser Arbeit von J. Bonnmüter während eines mehrmonatigen Praktikums durchgeführt. Die Ergebnisse hieraus sind nachfolgend dargestellt.^[230,231,232]

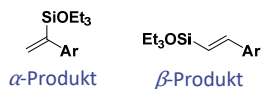
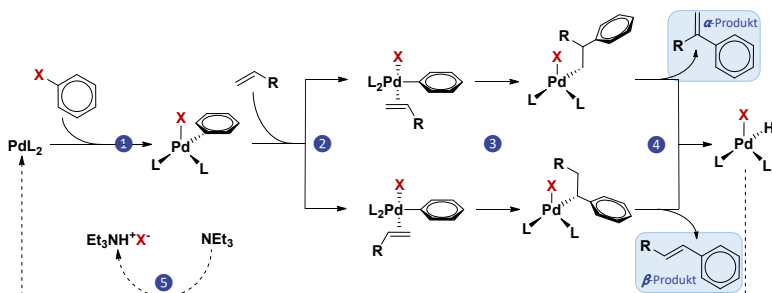


Abbildung 4.20 Mögliches α - und β -Produkt als Folge der Regioselektivität von Heck-Kreuzkupplungen.^[231]

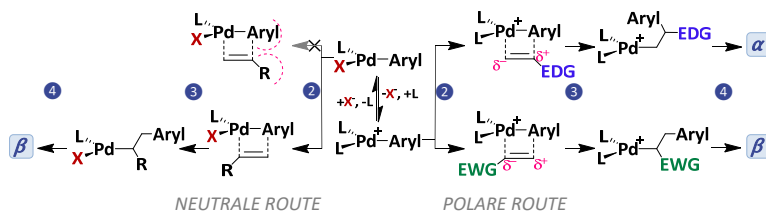
Die Ursache der Regioselektivität in Heck-Kreuzkupplungsreaktionen ist in Schema 4.15 skizziert. Zum besseren Verständnis muss zunächst das Zusammenspiel zwischen den Koordinationseigenschaften des Halogens X, den Elektronendichten des Alkens und möglichen sterischen Effekten näher ausgeführt werden.^[231]



Schema 4.15 Regioselektivität der Heck-Kreuzkupplungsreaktion zwischen einem Arylhalogenid und terminalem Alken unter Ausbildung des α - bzw. β -Produkts. Der Reaktionszyklus unterteilt sich in fünf Schritte: Oxidative Addition (1), Alkenkoordination (2), Insertion (3), β -Hydrideliminierung (4) und reduktive Eliminierung (5).^[231]

In Abhängigkeit von der Koordinationsstärke des Halogens können die zwei, im Schema 4.16 detailliert dargestellten, Wechselwirkungen auftreten. Im Fall einer schwachen Koordination

des Palladiums wird die polare Route bevorzugt, bei welcher der Katalysator nach der Alkenkoordination ② und vor der Insertion ③ als kationischer Komplex vorliegt. Solche kationischen Komplexe reagieren bevorzugt mit elektronenreichen Alkenen zum α -Produkt. Allerdings kann durch den Einsatz elektronenarmer Alkene auch eine Selektivität zum β -Produkt erreicht werden. Bei einer starken Koordination von Palladium durch das Halogen wird die neutrale Route bevorzugt, welche aufgrund sterischer Effekte zwischen dem Alkenrest und dem Arylrest überwiegend zum β -Produkt führt. Es ist zu berücksichtigen, dass bei traditionellen Heck-Reaktionen in der Regel beide Wege beteiligt sind. Es wäre somit möglich, dass beim Einsatz von elektronenreichen Alkenen, wie dem Vinylsilylether, eine Mischung von α - und β -Produkt resultiert.^[231]



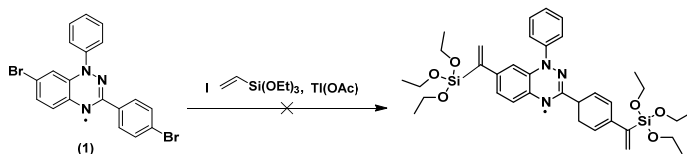
Schema 4.16 Die zwei verschiedenen Synthesewege der Heck-Kreuzkupplungsreaktion treten als Konsequenz einer Abhängigkeit von der Koordinationsstärke des Halogens auf und verlaufen über eine neutrale (links) oder eine polare Route (rechts). L = Ligand, X = Halogen, α = α -Produkt, β = β -Produkt.^[231]

Zur Erhöhung der Selektivität bei der Darstellung eines radikalischen Silylethers standen folglich verschiedene Wege zur Auswahl. Erstens könnte die hohe Elektronendichte an der Alkenfunktion des Triethoxyvinylsilans genutzt werden, um durch leichte Modifikationen über die polare Route gezielt das α -Produkt im Überschuss zu bilden. Zweitens könnte versucht werden das β -Produkt im Überschuss zu erhalten, indem

- ein Vinylsilylether ohne Wasserstoffatome in α -Position eingesetzt wird, wodurch nur noch das β -Produkt gebildet werden kann,
- alternative, elektronenarme Vinylsilylether eingesetzt werden, um das β -Produkt entsprechend der polaren Route zu erhalten, oder
- sterisch anspruchsvolle Reagenzien verwendet werden, womit sich das β -Produkt über die neutrale Route bilden würde.

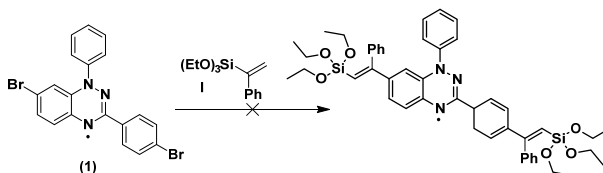
Die zur Identifizierung herangezogenen MS-Spektren sind im Anhang unter Kapitel 9.2.4. angefügt. Wegen eines technischen Problems in der massenspektrometrischen Abteilung während des Zeitraums der Studien zur Regioselektivität in Heck-Kreuzkupplungsreaktionen konnten die erhaltenen MS-Spektren nicht wie gewohnt aufbereitet werden.

Beginnend mit der ausschließlichen Bildung des α -Produkts, wurde zunächst versucht die Reaktion unter Verwendung des Triethoxyvinylsilans in Richtung der polaren Route zu drängen. Entsprechend einer literaturbekannten Methode wurden dem Reaktionsansatz nach Schema 4.17 stöchiometrische Mengen von Thallium(I)-acetat als Halogenidfänger zugesetzt. Hierdurch sollte schwerlösliches Thalliumhalogenid ausfallen und der Mechanismus über die polare Route zum α -Produkt verlaufen. Mittels MS-Detektion (s. Abb. A.42) konnte neben einem nicht näher identifizierbaren Fragment bei $m/z = 594.17$ die Bildung geringer Mengen des gewünschte Produkts nachgewiesen werden. Die absolute Menge des erhaltenen Rohprodukts war jedoch zu gering, um nach säulenchromatographischer Reinigung noch ausreichend Material für die NMR-spektroskopische Untersuchung zur Verfügung zu haben. Dieser Weg wurde aufgrund der sehr geringen Ausbeute im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter optimiert.^[231]



Schema 4.17 Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter Verwendung von Thalliumacetat zur Darstellung des α -Produkts über die polare Route. Weitere Synthesebedingungen: (I) NEt_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, (*o*-MeOPh) $_3\text{P}$, DMF, 18 h, 100 °C.

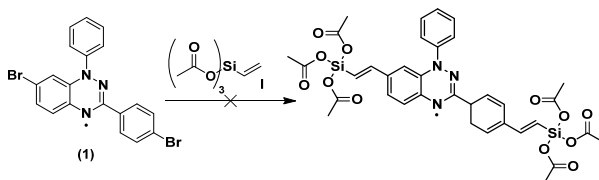
Der erste Versuch, die Produktion auf das β -Produkt hin zu forcieren, bestand in der Verwendung von Triethoxy-(1-phenylethenyl)silan als Kreuzkupplungsreagenz. Aufgrund des Fehlens von Wasserstoffatomen in α -Position kann nur das β -Produkt gebildet werden. Nach einer Übertragung der an BTRs angepassten Synthesebedingungen aus Schema 4.14, entsprechend Schema 4.18, konnten im MS-Spektrum (s. Abb. A.43) neben dem eingesetzten Vinylsilylether allerdings ausschließlich Fragmentierungen des BTRs **1** beobachtet werden, sodass auch dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.



Schema 4.18 Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter Verwendung von Triethoxy-(1-phenylethenyl)silan zur Darstellung des β -Produkts. Weitere Synthesebedingungen: (I) NEt_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, (*o*-MeOPh) $_3\text{P}$, DMF, 18 h, 100 °C.

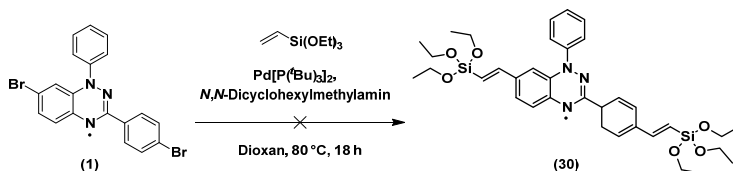
Ein weiterer Ansatz ging von der Verwendung des Kreuzkupplungsreagenz Triacetoxyvinylsilans aus, welches eine geringe Partialladung am β -Vinylkohlenstoff aufweist.

Entsprechend der polaren Route in Schema 4.16 sollte die EWG eine Wechselwirkung dieses terminalen Vinylkohlenstoffs mit der partiell negativ geladenen Arylfunktion während der Alkeninsertion verstärken und das β -Produkt resultieren. Die Durchführung erfolgte entsprechend der in Schema 4.19 aufgeführten Synthesebedingungen. Laut der MS-Analyse (s. Abb. A.44) wurde nach dieser Reaktion das Edukt **1** reisoliert. Weiterhin konnten die Produkte einer Kondensation von drei bzw. vier Triacetoxivinylsilanen mit $m/z = 282.27$ bzw. $m/z = 369.11$ detektiert werden, da der vorliegende Vinylsilylether mit der Acetoxifunktion eine sehr gute Austrittsgruppe besitzt. Dementsprechend war auch dieser Ansatz ungeeignet für den angestrebten Einsatz.



Schema 4.19 Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter Verwendung von Triacetoxivinylsilan zur Darstellung des β -Produkts über die polare Route. Weitere Synthesebedingungen: (I) NEt_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $(o\text{-MeOPh})_3\text{P}$, DMF, 18 h, 100 °C.

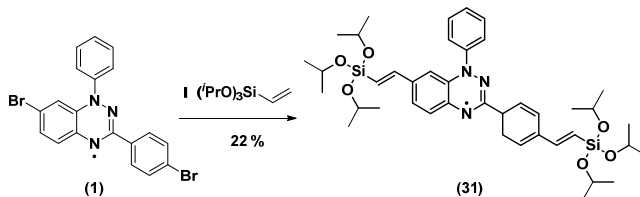
Zuletzt wurde durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Reagenzien versucht die neutrale Route zum β -Produkt zu realisieren. Hierfür wurde zunächst ein Katalysatorsystem auf der Basis von Bis(tri-*tert*-butylphosphin)palladium(0) nach Schema 4.20 getestet, welches in der Forschungsgruppe Fröba standardmäßig zur Herstellung von Silylethern in Heck-Kreuzkupplungen eingesetzt wird. Die Analyse mittels MS (s. Abb. A.45) bestätigte bei der Verwendung dieses Katalysatorsystems allerdings eine überwiegende Zersetzung des Radikals. Das Verhältnis von Edukt ($m/z = 442.94$), monosilyliertem Zwischenprodukt ($m/z = 552.11$) und Produkt ($m/z = 661.94$) konnte auf 9:6:1 abgeschätzt werden.^[233,234]



Schema 4.20 Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter Verwendung von sterisch anspruchsvoller Base und Katalysator zur Darstellung des Triethoxivinylsilans **30** über die neutrale Route.^[233,234]

An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich sämtliche zur Beeinflussung der Regioselektivität angewandten Vorschriften aus der Literatur auf die Durchführung an diamagnetischen Verbindungen beziehen. Wie bereits angesprochen, werden zur Durchführung von

Kreuzkupplungen an BTRs in der Literatur nur verhältnismäßig primitive, im Vergleich eher unreaktive Katalysatorsysteme eingesetzt. Die vorliegende Studie zur Regioselektivität in Heck-Kreuzkupplungen bestätigt die Zersetzung der BTRs unter Bedingungen, welche eine höhere Reaktivität bewirken sollen.^[33,34,35]



Schema 4.21 Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter Verwendung von Triisopropoxyvinylsilan zur Darstellung des β -Produkts über die neutrale Route. Weitere Synthesebedingungen: (I) NEt₃, Pd(OAc)₂, (o-MeOPh)₃P, DMF, 18 h, 100 °C.

Als letzter Ansatz in dieser Versuchsreihe wurde die ursprüngliche, in Schema 4.14 dargestellte, Synthese durch den Einsatz von Triisopropoxyvinylsilan als Kreuzkuppelungsreagenz variiert (s. Schema 4.21). Dieses trägt eine zusätzliche Methylgruppe je Silyletherfunktion und sollte sich in der Reaktivität daher nur minimal vom Triethoxyvinylsilan unterscheiden. Aufgrund der sterisch anspruchsvolleren Isopropoxygruppen könnte die Verwendung dieses Silylethers durch eine im Vergleich stärkere Abstoßung mit dem BTR **1** dennoch verstärkt zur Bildung des β -Produkt über die neutrale Route führen. Aufgrund einer durch die sterisch anspruchsvollen Isopropoxygruppen gehemmten Etherspaltung konnte das Rohprodukt mittels Normalphasenchromatographie gereinigt werden. Durch MS-Detektion (s. Abb. 4.21) wurde sowohl die erfolgreiche Bildung des 7-((E)-2-(Tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)-3-((E)-2-(tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)-phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikals (**31**) mit einem Masse/Ladungs-Verhältnis von $m/z = 745.39$, als auch dessen höhere Reinheit im Vergleich zum BTR **30** bestätigt.

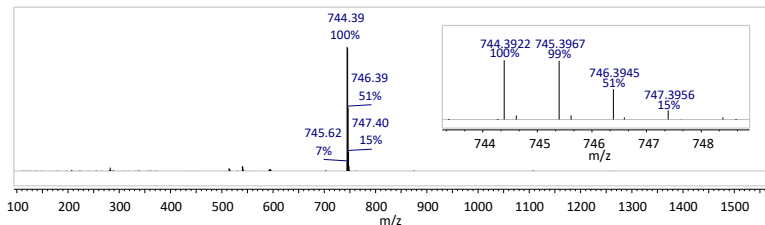


Abbildung 4.21 Hochauflöses MS-Spektrum des Bis(tri(isopropoxy)silyl)vinyl-BTRs **31** der Heck-Kreuzkupplung. Der Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung des Isotopenmusters des Produkts **31**.

Trotz der erfolgreichen Reinigung und der Verwendung eines sterisch anspruchsvolleren Vinylsilylethers als Kreuzkuppelungsreagenz, weist auch das in Abbildung 4.22 dargestellte ¹H-

NMR-Spektrum des radikalischen Vinylsilylethers **31** noch eine Vielzahl von sich überlagernden Signalen auf, welche die vollständige Zuordnung selbiger unmöglich macht. Allerdings ist die Übersichtlichkeit hier gegenüber dem BTR **30** (vgl. Abb. 4.17) bereits erheblich verbessert.

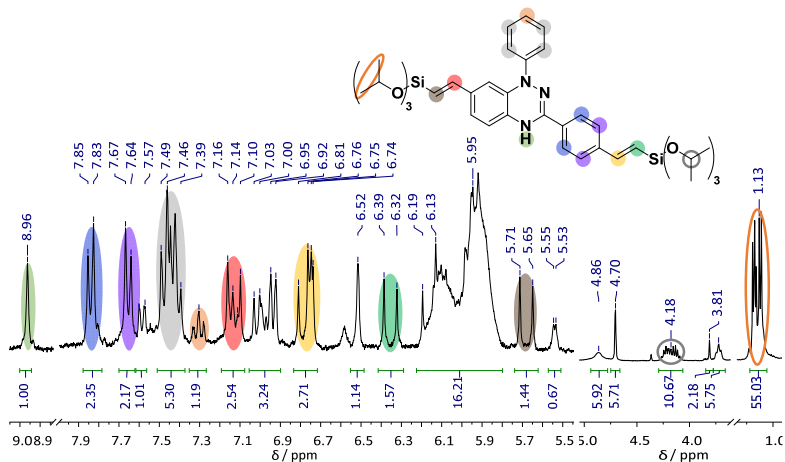


Abbildung 4.22 Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum des BTRs **31** mit partieller Zuordnung der Peaks zur Molekülstruktur.

Das in Abbildung 4.23 dargestellte X-Band-cw-EPR Spektrum des radikalischen Präkursors **31** in Lösung weist ein 7-Linienspektrum auf. Der gemäß Gl. 3.3c berechnete g -Faktor beträgt 2.0042.

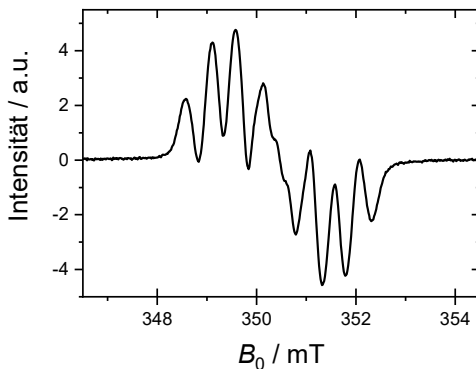


Abbildung 4.23 X-Band-cw-EPR Spektrum des Radikals **31** gelöst in EtOAc ($c = 0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $g = 2.0042$, 20°C).

Die Untersuchungen zur Steuerung der Regioselektivität lassen sich folglich derart zusammenfassen, dass die BTRs keine großartigen Veränderungen während der Heck-Kreuzkupp-

lungsreaktion tolerieren und somit den Bereich des Möglichen stark limitieren. In der überwiegenden Anzahl an Versuchen trat, wie bereits für andere BTR-Systeme beobachtet (vgl. Kap. 4.1.2.3.), eine Zersetzung der BTRs auf.

Die Verwendung eines Isopropylgruppen-tragenden Silylethers anstelle eines mit Ethylgruppen stellt den kleinstmöglichen Eingriff hinsichtlich der Optionen zur Verbesserung einer Selektivität dar. Die NMR-spektroskopische Analyse des resultierenden Präkursors **31** bestätigt neben einer höheren Reinheit gegenüber dem Präkursor **30** nur noch ein einziges Triazinsignal [~ 9 ppm]. Die sterische Abschirmung durch die Isopropoxygruppen hat folglich die Verschiebung der Regioselektivität in Richtung des β -Produkts bewirkt.

Im Hinblick auf den Einsatz der Bis(trialkoxysilyl)vinyl-BTRs in der Kondensation zu porösen Organosilicas ist es für den angestrebten Effekt tatsächlich jedoch zweitrangig, ob ein Gemisch aus α - und β -Produkt eingesetzt wird, solange verbrückende bissilylierte Derivate vorliegen. Die zentrale, paramagnetische Triazinyleinheit bleibt von der Natur der Silylfunktion unbeeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Aufskalierung des Ansatzes zum BTR **31** aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt und zur Synthese der in Kapitel 4.3. beschriebenen Organosilicas der Präkursor **30** eingesetzt. Die Synthese des Präkursor **31** mit einer Ausbeute von 8 % wurde im Arbeitskreis Fröba kürzlich über zweifache säulenchromatographische Reinigung in sehr hoher Reinheit realisiert.^[235]

4.2. Metall-organoradikalische Gerüststrukturen

Zur Generierung einer 3D magnetischen Austauschwechselwirkung durch die gesamte MOF-Struktur wurde der neue, radikalische Tetracarbonsäurelinker **10** zur Koordination von paramagnetischem Cu(II) eingesetzt. Der neue radikalische Dicarbonsäurelinker **28** wurde hinsichtlich seiner Möglichkeiten zur Fortführung der IRMOF-Reihe von Yaghi *et al.* (vgl. Kap. 1.3.1., Abb. 1.21) untersucht.^[68] In den IRMOFs wird zwar diamagnetisches Zink mit der Elektronenkonfiguration d^{10} eingesetzt, wodurch kein weitreichender magnetischer Austausch resultiert; die Reihe würde jedoch um einen radikalischen IRMOF bereichert werden.

4.2.1. Ansätze unter Verwendung der gewinkelten BTR-Tetracarbonsäure

In dem Bestreben die radikalische Baueinheit $H_4BDPBTR$ (**10**) zur Koordination von Cu(II) unter der Ausbildung von PWs einzusetzen, wurde sich anfangs an den Synthesebedingungen zur Darstellung eines aminosubstituierten CuBTCs orientiert.^[236] Infolge arbeitskreisinterner beobachteter Schwierigkeiten bei der MOF-Synthese in Anwesenheit von Aminfunktionen, brachte dieser Ansatz von K. Peikert die höchstmögliche Kristallinität des als UHM-30 bezeichneten MOFs NH_2 -CuBTC mit sich (UHM = *University of Hamburg Materials*).^[91]

4.2.1.1. Synthese und Charakterisierung

Nach der erstmalig erfolgreichen Synthese des Radikallinkers **10**, welcher laut $^1\text{H-NMR}$ allerdings noch geringe Mengen einer unbekannten Verunreinigung aufwies (s. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Kap. 7.4.1.1.), wurde zunächst ein Testansatz durchgeführt. Hierbei wurde die leicht verunreinigte Tetracarbonsäure **10** in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) mit 1.64 Äquiv. Kupfer(II)-nitrat sowie 5.4 Äquiv. Salpetersäure versetzt und der Ansatz über 4.5 Tage bei 85 °C unter statischen Bedingungen behandelt. Das auf diesem Weg erhaltene schwarze Pulver (**P1**) wurde nach der Synthese (*as synthesized*, a.s.) zunächst mittels P-XRD und nach der Aktivierung mittels Sorption untersucht. Die genaue Durchführung ist in Kapitel 7.4.1.1., dem experimentellen Teil dieser Arbeit, aufgeführt.

Die in Abbildung 4.24 gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme von **P1** zeigen MOF-typische Reflexe bei kleinen 2θ Werten (6.28°, 8.21°, 9.55°, 10.3°), welche auf Netzebenenabstände von 14.1 Å, 10.8 Å, 8.55 Å und 7.02 Å zurückzuführen sind. Die Kristallinität von **P1** nach Lösungsmittelaustausch sowie thermischer Aktivierung bleibt größtenteils erhalten.

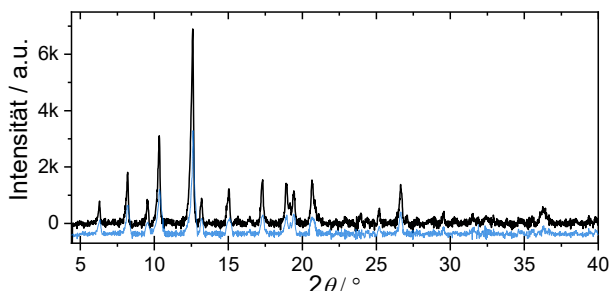


Abbildung 4.24 Röntgenpulverdiffraktogramme des aus H_4BDPBTR (**10**) im MOF-Testansatz erhaltenen a.s. Pulvers **P1** mit subtrahiertem Untergrund (schwarz). Weiterhin ist das Diffraktogramm von **P1** nach Lösungsmittelaustausch und thermischer Aktivierung mit subtrahiertem Untergrund (blau, verschoben um -400 a.u.) abgebildet.

Aufgrund der mikrokristallinen Beschaffenheit von **P1** konnte nicht auf die Einkristallröntgenstrukturanalyse zurückgegriffen werden. Es wurde daher versucht, die Struktur von **P1** mittels eines Homologiemodellings (vgl. Kap. 7.1.3.2.1.) und Vergleich der auf diese Weise simulierten Röntgenpulverdiffraktogrammen analog zu den Strukturen von UHM-6^[52], UHM-25^[97], UHM-62^[237] sowie PCN-12 und PCN-12^[88,238] zu lösen. Diese MOFs sind aus verschiedenen gewinkelten Tetracarbonsäuren als Linkern und Cu(II)-PWs aufgebaut. Wie der Abbildung 4.25 entnommen werden kann, weisen die Reflexlagen der simulierten Diffraktogramme allerdings keine Übereinstimmung mit denen im experimentell erhaltenen Diffrak-

togramm (rot) auf. Die synthetisierte Substanz **P1** ist demnach keine isostrukturelle Verbindung zu UHM-6/25/62 oder PCN-12/12'. Es war im Rahmen dieser Arbeit folglich nicht möglich, die Struktur von **P1** aufzuklären.

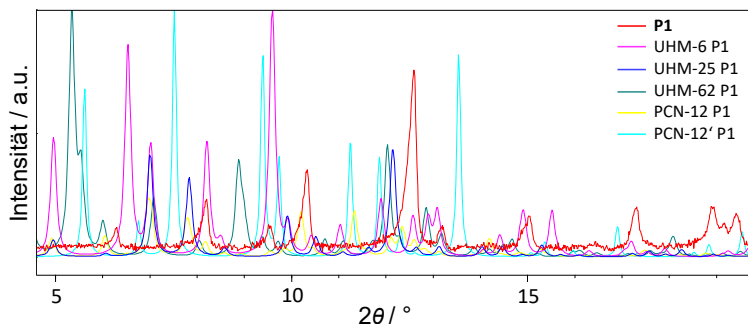


Abbildung 4.25 Vergleich der auf Grundlage des Homologiemodellings simulierten Röntgenpulverdiffraktogramme von **P1** analog zu den Strukturen vom UHM-6 (pink), UHM-25 (blau), UHM-62 (dunkelgrün), PCN-12 (gelb) und PCN-12' (hellgrün) mit dem experimentellen Diffraktogramm des a.s. Materials (rot).

In Abbildung 4.26 ist die Stickstoffphysorptionsisotherme des Materials **P1** dargestellt. Die hieraus bestimmte BET-Oberfläche von $30 \text{ m}^2/\text{g}$ bestätigt das Vorliegen eines unporösen Materials. Für unporöse Materialien sollte in Abhängigkeit von der Stärke der Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen ein Isothermenverlauf vom Typ II oder III erhalten werden (vgl. Kap. 3.2.1.). Die erhaltene Isotherme erinnert an den Typ II, allerdings ist der Kurvenverlauf nicht glatt, sondern die Datenpunkte streuen aufgrund der geringen Oberfläche des Materials in Kombination mit einer relativ geringen Probenmenge von 32 mg.

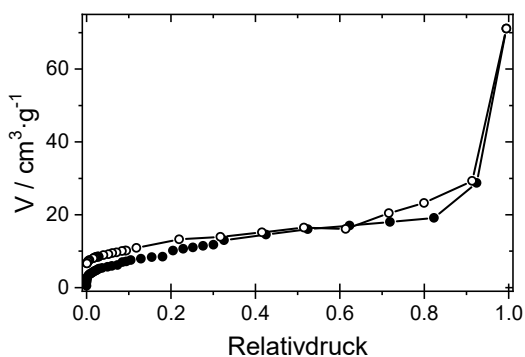


Abbildung 4.26 Physisorptionsisotherme (N_2 , 77 K) des im MOF-Testansatz erhaltenen Pulvers **P1** nach Lösungsmittel-austausch DMF $\rightarrow$ THF $\rightarrow$ DCM und Trocknung im Argonstrom vor der thermischer Aktivierung (80°C , 18 h).

Das typische weitere Vorgehen beim Vorfinden vielversprechender Reflexlagen geht, in Anlehnung an die Hochdurchsatz-Methode der Gruppe Stock (vgl. Kap. 1.3.2.), von einer systematischen Variation der Syntheseparameter zur Generierung eines Materials mit höherer Kristallinität aus.^[80] Hierbei wird der vorherige Ansatz zum Abgleich stets mit

reproduziert. Im vorliegenden Fall konnte das gering kristalline Material **P1** mit diversen neu-produzierten Linkerchargen allerdings weder über eine Wiederholung dieses Ansatzes, noch durch eine Variation der Parameter erhalten werden. Somit ist davon auszugehen, dass die nicht identifizierten Nebenprodukte in der ersten Linkercharge zu den Reflexen in **P1** geführt haben. Vor dem Hintergrund der nicht möglichen Reproduktion, war keine weitere Charakterisierung von **P1** möglich.

Während der systematischen Parametervariationen wurde allerdings ein weiteres schwarzes Pulver (**P2**) mit einer reproduzierbar auftretenden geringen Kristallinität erhalten. Mit dem Aufkommen dieser neuen Phase wurde die systematische Parametervariation adaptiert fortgeführt und die bestmögliche, wenn auch für einen potentiellen MOF noch immer sehr geringe, Kristallinität durch Umsetzung der Tetracarbonsäure **10** mit 2.3 Äquiv. Kupfer(II)-nitrat und 43 Äquiv. Salpetersäure (20 %) in 2 mL DMA nach 7 Tagen bei 60 °C erhalten. Zu diesem Material sind in Abbildung 4.27 die Röntgenpulverdiffraktogramme des a.s. Pulvers sowie der Probe nach Lösungsmittelaustausch und Aktivierung analog zu **P1** dargestellt. Ein Überblick über die weiteren getesteten Synthesebedingungen soll im Anschluss gegeben werden. Die genauen Durchführungen sind im Kapitel 7.4.1.2., dem experimentellen Teil dieser Arbeit, aufgeführt.

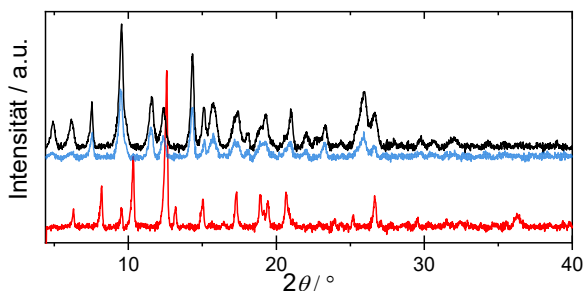


Abbildung 4.27 Röntgenpulverdiffraktogramme des aus $H_4BDPBTR$ (**10**) nach systematischer Optimierung der Syntheseparameter erhaltenen a.s. Pulvers **P2** mit bestmöglicher Kristallinität (schwarz, Untergrund subtrahiert) im Vergleich mit dem für **P1** (rot, Untergrund subtrahiert, verschoben um -3500 a.u.) erhaltenem Diffraktogramm. Weiterhin ist das Diffraktogramm von **P2** nach Lösungsmittelaustausch und thermischer Aktivierung (blau, verschoben um -400 a.u.) abgebildet.

Die in Abbildung 4.27 dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramme von **P2** zeigen ebenfalls Reflexe im Kleinwinkelbereich (4.93° , 6.13° , 7.54° , 9.56°) welche auf Netzebenenabstände von 17.9 Å, 14.4 Å, 11.7 Å und 9.25 Å zurückzuführen sind. Zusätzlich treten allerdings im Vergleich zum Material **P1** deutlich verstärkt Reflexe mit größeren Halbwertsbreiten im Weitwinkelbereich bis $2\theta = 27^\circ$ auf. Auch durch vielfältige Variation der Synthesebedingungen ist es nicht gelungen, die Kristallinität zu erhöhen oder gar Einkristalle aus der Umsetzung des

H₄BDPBTR Linkers mit Kupfer(II)-kationen zu erhalten. Die mittels Homologiemodelling simulierten Röntgenpulverdiffraktogramme (s. Abb. 4.25) zeigen auch mit der kristallinen Phase von **P2** keine Übereinstimmung.

Im Folgenden soll ein Überblick über die durchgeführten Ansatzvariationen, jeweils bezogen auf 20 mg des Linkers **10**, gegeben werden. Zur Ableitung von Einflüssen auf die Kristallinität des Materials **P2** wurden zunächst folgende Syntheseparameter entsprechend der HT-Methode untersucht: Temperatur, Säureäquivalente, Kupfer(II)-äquivalente und Ansatzkonzentration (Lösungsmittelmenge). Durch Hinauszögern der Niederschlagsfällung wird dem Koordinationsnetzwerk mehr Zeit zur (Um-)Ordnung geben, um so eine höhere Kristallinität zu generieren. So kann zum Beispiel durch niedrigere Synthesetemperaturen oder erhöhte Säuremengen das Gleichgewicht zwischen Carbonsäure und Carboxylat auf die Seite der Carbonsäure verschoben werden (vgl. Kap. 1.3.1.2.). Der Parameter Zeit kann den Tabellen im Anhang (Kap. 7.4.1.2.) entnommen werden und variierte in Abhängigkeit von den anderen Parametern durch die Bildung eines Niederschlags.

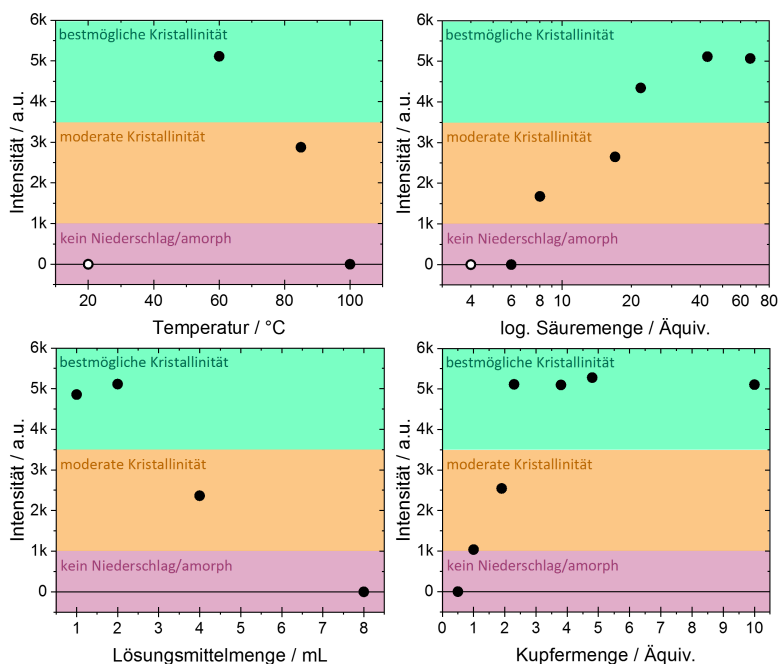


Abbildung 4.28 Übersicht der systematischen Syntheseparametervariationen zur Ableitung von Trends hinsichtlich einer Kristallinitätserhöhung des Pulvers **P2** unter Fixierung der jeweils nicht untersuchten Parameter auf 60 °C, 2 mL DMA, 43 Äquiv. Salpetersäure und 2.3 Äquiv. Kupfer(II)-nitrat. Leere Kreise: Kein Niederschlag erhalten.

Die in Abbildung 4.28 dargestellten Trends der Parametervariationen wurden unter Fixierung der jeweils nicht untersuchten Parameter entsprechend des Ansatzes zur Synthese von **P2** mit bestmöglicher Kristallinität untersucht: 2 mL DMA, 43 Äquiv. Salpetersäure (20 %) und 2.3 Äquiv. Kupfer(II)-nitrat bei 60 °C. Die Beurteilung der Kristallinität von den erhaltenen Materialien erfolgt anhand der Intensität des Reflexes bei $2\theta = 9.56^\circ$ mit subtrahiertem Untergrund. Es wird zwischen bestmöglicher Kristallinität (vgl. Abb. 4.27), moderater Kristallinität, amorphen Materialien und dem Ausbleiben eines Niederschlags unterschieden. Es wird ersichtlich, dass die Kristallinität wie erwartet mit abnehmender Temperatur zunimmt. Unterhalb von 60 °C kann dagegen auch nach mehreren Monaten keine Niederschlagsbildung beobachtet werden. Unter der Annahme, dass hier noch nicht die richtigen Synthesebedingungen gewählt worden sind, wurden ab diesem Zeitpunkt bei sämtlichen weiteren Experimenten zusätzlich Ansätzen bei RT durchgeführt. Es kam allerdings bis zum Abschluss der praktischen Arbeit in keinem dieser Ansätze zu einer Ausfällung. Weiterhin nimmt die Kristallinität der Phase **P2** mit steigender Ansatzkonzentration zu. In verdünnten Lösungen wurde zwar ein Niederschlag erhalten, dieser war jedoch amorpher Natur. Diese Beobachtung steht entgegengesetzt zu den Erfahrungen in der Synthese hochkristalliner Produkte (vgl. Kap. 1.3.1.2.).

Hinsichtlich der Säuremenge entspricht der in Abbildung 4.28 dargestellte Trend den Erwartungen einer Kristallinitätszunahme mit steigender Säuremenge, allerdings sind die eingesetzten Äquivalente für den Einsatz einer anorganischen Säure in MOF-Ansätzen ungewöhnlich hoch, ehe die Phase von **P2** im Röntgenpulverdiffraktogramm sichtbar wird. Erst ab einer Zugabe von 8 Äquiv. Salpetersäure können schwache Reflexe beobachtet werden und ab 22 Äquiv. wird die maximale Kristallinität erreicht, welche sich mit größeren Anteilen an Säure nur noch geringfügig ändert. Diese Säuremengen liegen eher in der Größenordnung der als Modulatoren eingesetzten Monocarbonsäuren.^[79,239] Zur Erinnerung: Analog zur Darstellung des $\text{NH}_2\text{-CuBTC}$ wurden 5.4 Äquiv. Salpetersäure in der Synthese von **P1** eingesetzt; eine Menge die hier nur in einem amorphem Material resultiert.

Schlussendlich führt eine Zugabe ab 2.3 Äquiv. Kupfer(II)-nitrat zur bestmöglichen Kristallinität des Substrats **P2**, während größere Anteile keine weitere Erhöhung der Kristallinität mit sich bringen.

Im Rahmen der durchgeführten, sehr umfangreichen Studien nach der HT-Methode zur Synthese eines MORFs aus dem radikalischen Linker **10** wurden zusätzlich zwei bis vier Parameter zeitgleich variiert. Auf diese Weise wurde überprüft, ob das System durch die Veränderung eines Parameters auch eine Anpassung weiterer Parameter nach sich zieht, um ein

kristallines Produkt zu bilden. Tatsächlich wurden auf diesem Wege auch die Synthesebedingungen zu dem in Abbildung 4.27 dargestellten Pulver **P2** mit maximaler Kristallinität ermittelt und auf Grundlage dieses Ergebnisses die in Abbildung 4.28 dargestellte systematische Parametervariation durchgeführt.

Da die Kristallinität von **P2** durch eine systematische Syntheseparametervariation nicht erhöht werden konnte, wurde versucht den Kristallisierungsprozess durch kontrolliertes Erhitzen und Abkühlen der Ansätze in Raten zwischen $1\text{--}5\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ zu beeinflussen. Allerdings konnte die Kristallinität hierdurch ebenfalls nicht erhöht werden.

Zusätzlich zu den Reagenzien, welche zur Bildung von **P2** führten, wurden verschiedene Säuren, Kupfer(II)-quellen und Lösungsmittel eingesetzt. Zunächst soll in Tabelle 4.1 auf die Auswirkungen eines Einsatzes verschiedener, allesamt gut in den Syntheselösungsmitteln löslicher Kupfer(II)-salze eingegangen werden. Bei diesen Untersuchungen wurden 2.3 Äquiv. der Kupfer(II)-salze eingesetzt, da diese Menge bisher zur höchsten Kristallinität führte. Eine Anpassung der Säure zum eingesetzten Metallsalz wurde, sofern möglich, vorgenommen und in diesem Rahmen erneut die Säuremengen und Temperaturen variiert. Auf diesem Wege wurden allerdings ausschließlich amorphe Pulver erhalten, bzw. für die Ansätze bei RT konnte auch nach mehreren Monaten keine Fällung eines Niederschlags beobachtet werden.

Tabelle 4.1 Zusammenfassung des Einsatzes verschiedener Kupfer(II)-salze in den durchgeführten MORF-Ansätzen mit Anpassung der Säure in Abhängigkeit vom verwendeten Salz.

Variation	DMA / mL	Cu(II)-Salz / Äquiv.	Säure (Konz.) / Äquiv.	T / °C	t / h	P-XRD
Cu(ClO₄)₂	2	2.3 Cu(ClO ₄) ₂	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
				RT	-	kein Nds.
			10 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
				RT	-	kein Nds.
CuSO₄	2	2.3 CuSO ₄	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
			43 H ₂ SO ₄ (1 M)	60	168	amorph
			10 H ₂ SO ₄ (1 M)	RT	-	kein Nds.
				60	168	amorph
CuCl₂	2	2.3 CuCl ₂	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
			43 HCl (1 M)	60	168	amorph
			10 HCl (1 M)	RT	-	kein Nds.
				60	168	amorph
Cu(hfac)₂	2	2.3 Cu(hfac) ₂	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
			10 HNO ₃ (20 %)	RT	-	kein Nds.
				60	168	amorph
			RT	-	-	kein Nds.

In der Tabelle 4.1 nicht aufgeführt ist das Salz Kupfer(II)-acetat. Es nimmt in der Reihe der untersuchten Kupfersalze eine Sonderposition ein, da die Kristallstruktur von Kupfer(II)-

acetat bereits den angestrebten Metallclustern in Form von Acetat-Cu(II)-PWs entspricht.^[240] Dieses Salz ist ein vielversprechender Kandidat hinsichtlich des Einsatzes in MOF-Synthesen; denn durch schrittweisen Austausch von Acetat gegen den Linker kann theoretisch leichter der angestrebte PW-basierte MOF erhalten werden. Aus diesem Grund erfolgte unter Verwendung dieses Salzes erneut eine sehr umfangreiche, systematische Syntheseparametervariation. Hierbei wurde analog zur Synthese von **P2** sowohl der Einsatz der anorganischen Salpetersäure, als auch die zum Kupferacetatsalz zugehörige Essigsäure untersucht. Analog zu den Ergebnissen der **P2**-Studie (s. Abb. 4.28) beziehen sich die in Abbildung 4.29 zusammengefassten Ergebnisse auf eine Fixierung der jeweils nicht untersuchten Parameter auf 60 °C, 2 mL DMA, 43 Äquiv. Essigsäure und 2.3 Äquiv. Kupfer(II)-acetat. Die vollständige Studie umfasste zudem auch hier eine zeitgleiche Variation mehrerer Parameter. Allerdings sind mit Kupfer(II)-acetat, auch unter Verwendung von Salpetersäure statt Essigsäure, ausschließlich amorphe Pulver oder keine Niederschläge erhalten worden. Offensichtlich war das Nitratsalz in den durchgeführten Untersuchungen als einziges Kupfer(II)-salz in der Lage, ein kristallines Produkt zu generieren.

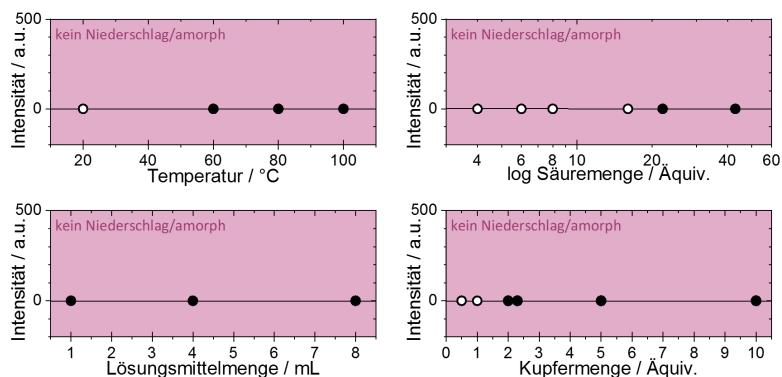


Abbildung 4.29 Übersicht der systematischen Syntheseparametervariationen unter Verwendung von Kupfer(II)-acetat und Fixierung der jeweils nicht untersuchten Parameter auf 60 °C, 2 mL DMA, 43 Äquiv. Essigsäure und 2.3 Äquiv. Kupfer(II)-acetat. Leere Kreise: Kein Niederschlag erhalten.

Die im Zusammenhang mit Kupferacetat eingesetzte Essigsäure findet, ebenso wie weitere organische Monocarbonsäuren, in MOF Synthesen häufig Anwendung als Modulator (vgl. Kap. 1.3.2.). Typischerweise werden hierfür bis zu 100 Äquiv. dieser Additive zu den Ansätzen gegeben, wobei auch die Zugabe von bis zu 400 Äquiv. nicht unüblich ist.^[79,241] Es muss an dieser Stelle allerdings erwähnt werden, dass Modulatoren weniger in der Synthese kupferbasierter MOFs als zur Darstellung von Zirkonium-MOFs bekannt sind. Dennoch wurde der Vollständigkeit halber als Nächstes dieses Konzept unter Einsatz der Modulatoren Essigsäure,

Methansäure und Benzoesäure zur Synthese eines MORFs mit dem Linker **10** untersucht. Es wurden ausschließlich 2.3 Äquivalente des Kupfer(II)salzes bei 60 °C verwendet, da dieses in bisherigen Ansätzen zur höchsten Kristallinität führte. Bei allen drei Säuren wurde Kupfernitrat eingesetzt und bei der Essigsäure zusätzlich der Einsatz von Kupferacetat untersucht. Ferner wurden die Ansätze in jeweils 2 mL DMA bzw. DMF durchgeführt, da dieses Ansatzvolumen die bestmögliche Kristallinität erzielte. Das DMF kam aufgrund der besseren Löslichkeit der Benzoesäure hierin zum Einsatz, konnte aber nicht verhindern, dass in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Pulver ab einer Zugabe von 200 Äquiv. Benzoesäure Reflexe selbiger zu finden waren. Darüber hinaus waren sämtliche erhaltenen Materialien, wie in Abbildung 4.30 zusammengefasst, amorph.

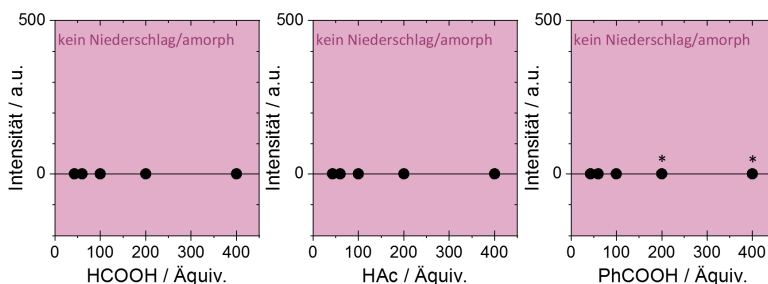


Abbildung 4.30 Zusammenfassung der Ergebnisse unter Einsatz der Monocarbonsäuren Methansäure (HCOOH), Essigsäure (HAc) und Benzoesäure (PhCOOH) als Modulatoren und Zugabe von 2.3 Äquiv. Kupfer(II)-nitrat bzw. -acetat in 2 mL DMA bzw. DMF bei 60 °C. Sternchen: Die Diffraktogramme der Materialien mit 200 und 400 Äquiv. Benzoesäure zeigten Reflexe dieses Modulators.

Schlussendlich wurden, ergänzend zu den bisher aufgeführten Synthesen und analog zur eingangs erwähnten Orientierung an den Synthesebedingungen des UHM-30, diverse Synthesebedingungen aus der Literatur getestet und in Anlehnung an die bisherigen Synthesebedingungen von **P2** variiert (s. Kap. 7.4.1.2., Tab. 7.5). Insbesondere der Einsatz verschiedener Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische stand hierbei im Vordergrund. Es wurden jedoch auch in diesen Ansätzen überwiegend amorphe Materialien erhalten. Vereinzelt konnten in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der synthetisierten Pulver Reflexe der Phase **P2** von sehr geringer Intensität beobachtet werden, oder das eingesetzte Cu(II) wurde zu Cu(I)-oxid bzw. elementarem Kupfer reduziert.

Abschließend sind die Ergebnisse sämtlicher im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten MORF-Ansätze unter Einsatz des radikalischen H₄BDPBTR Linkers in dem nachfolgenden Schaubild (Abb. 4.31) zusammengefasst. Die Darstellung des angestrebten MORFs konnte mit den nachfolgend aufgeführten Variationen nicht realisiert werden:

- Linkerkonzentration zwischen 2.5–20 g · L⁻¹ Lösungsmittel
- 4–400 Äquiv. Säure unter Einsatz folgender Säuren:
Salpeter-, Salz-, Schwefel-, Tetrafluorobor-, Methan-, Essig- und Benzoesäure
- 0.5–10 Äquiv. Kupfer(II)salz unter Einsatz von
Kupferrinitrat, -perchlorat, -sulfat, -hexafluoroacetat, -chlorid und -acetat.
- Temperatur zwischen RT und 100 °C
- Lösungsmittel: DMA, DMF, *N,N*-Diethylformamid (DEF), *N,N*-Diethylacetamid (DEA), DMSO, 1,4-Dioxan, Ethanol, Wasser, Pyridin und *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)

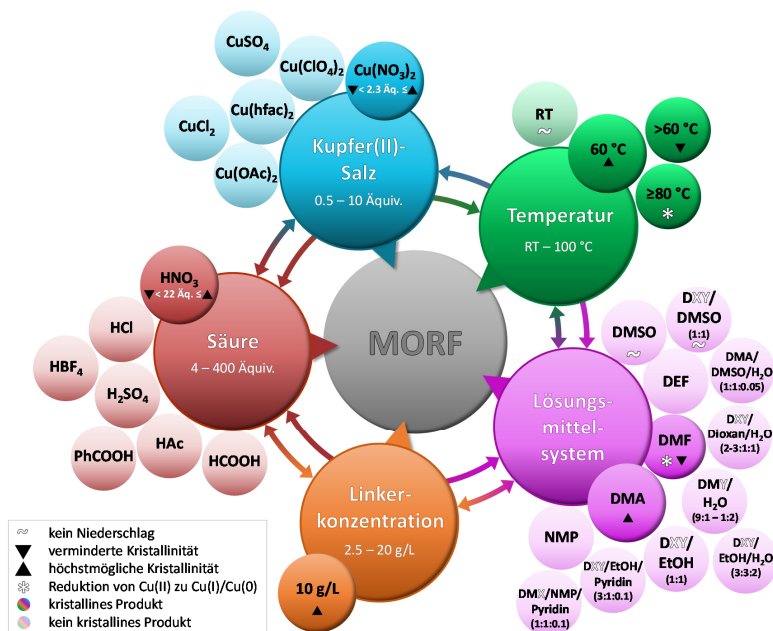


Abbildung 4.31 Schaubild zur Zusammenfassung der durchgeführten Ansätze in der Absicht, ein MORF zu synthetisieren. Es wurden die in den großen Kreisen genannten Syntheseparameter „Lösungsmittelsystem“, „Linkerkonzentration“, „Säure“, „Kupfersalz“ und „Temperatur“ in den angegebenen Bereichen variiert. In den kleinen Kreisen sind die untersuchten Agenzien vermerkt (HCOOH = Methansäure, HAc = Essigsäure, PhCOOH = Benzoesäure, DXY = DMA/DMF/DEA/DEF, DMY = DMA/DMF). Sofern Reflexe in den P-XRD auftraten, sind die Kreise gesättigt eingefärbt. Wurden amorphe Substanzen oder kein Niederschlag erhalten, sind die Kreise blass eingefärbt. Die Bildung von Cu(I) sowie Cu(0) ist mittels Sternchen gekennzeichnet. Die zweifarbigen Doppelpfeile zeigen zudem an, welche Parameter in Kombination miteinander variiert wurden.

Von den untersuchten Säuren führte nur die Verwendung von Salpetersäure zu dem gering kristallinen Pulver **P2**. Unterhalb von 22 Äquivalenten Salpetersäure nahm die Kristallinität der Materialien stark ab, während eine größere Menge keine weitere Kristallinitäts-erhöhung mit sich brachte. Ähnlich verhielt es sich bei den untersuchten Kupfersalzen mit Kupfer(II)-

nitrat. Unterhalb von 2.3 Äquivalenten war die Kristallinität verringert, während höhere Anteile die Kristallinität nicht weiter erhöhten. Offensichtlich sind ab 2.3 Äquiv. Kupfernitrat und 22 Äquivalenten Salpetersäure bei einer Linkerkonzentration von $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ausreichend Reaktionspartner zur Bildung des gering kristallinen Produktes vorhanden, während bei einer Verdünnung des Ansatzes die Kristallinität wieder abnimmt. Die weiteren Säuren und Kupfer(II)-salze führten zu amorphen Materialien. Sämtliche bei RT getesteten Ansätze zeigten auch nach mehreren Monaten noch keine Bildung eines Niederschlags. Eine Synthesetemperatur von 60°C führte, wenn auch bei verlängerten Reaktionszeiten, zu Materialien mit höchstmöglicher Kristallinität. Bei steigenden Temperaturen nahm die Reflexintensität des Materials **P2** ab und ab 80°C konnte eine vermehrte Reduktion von Kupfer(II) beobachtet werden. Die zahlreichen untersuchten Lösungsmittel und -gemische führten fast ausschließlich zu amorphen Pulvern. Lediglich aus DMA und DMF konnte das Material **P2** dargestellt werden, wobei die Kristallinität der DMF-Proben im Vergleich geringer war. Die im Schaubild aufgeführten fünf Syntheseparameter wurden zudem entsprechend der farblich angepassten Doppelpfeile miteinander kombiniert variiert, wodurch die Kristallinität von **P2** geringfügig optimiert werden konnte.

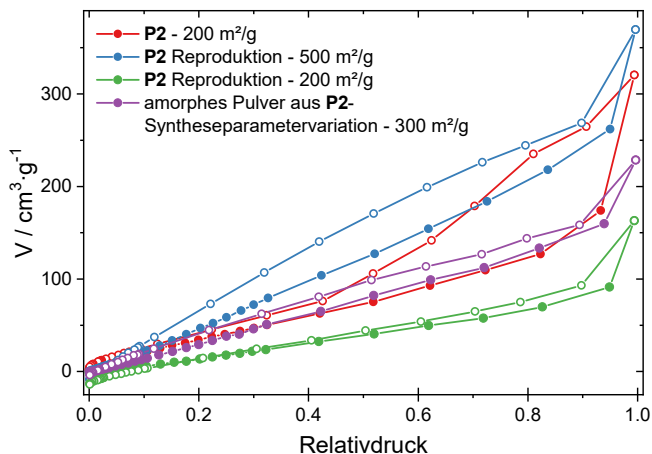


Abbildung 4.32 Physisorptionsisothermen (N_2 , 77 K) verschiedener Produkte des Pulvers **P2** sowie eines während der Parametervariation bei 100°C erhaltenen amorphen Pulvers nach Lösungsmittelaustausch $\text{DMF} \rightarrow \text{THF} \rightarrow \text{DCM}$ und Trocknung im Argonstrom vor der thermischen Aktivierung (80°C , 18 h), inklusive der aus den Isothermen bestimmten BET-Oberflächen in m^2/g .

Die im Rahmen der weiteren Charakterisierung von **P2** aus der Stickstoffphysisorptionsmessung (Abb. 4.32) bestimmten BET-Oberflächen verschiedener **P2**-Proben variieren zwischen $200 \text{ m}^2/\text{g}$ und $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Weiterhin wurde ein aus der Parametervariation (s. Abb. 4.28, bei 100°C) erhaltenes amorphes Pulver in der Stickstoffphysisorption vermessen und

eine Oberfläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Es kann daher angenommen werden, dass die spezifische Oberfläche der gering kristallinen Probe **P2** nicht aus einer Ordnung im Material im Sinne einer Gerüststruktur resultiert. Vermutlich liegt der Ursprung in einer ungeordneten Porosität, bedingt durch eine willkürliche Koordination von Kupfer durch die anisotrope Struktur des Linkers **10** sowie in interpartikulären Zwischenräumen.

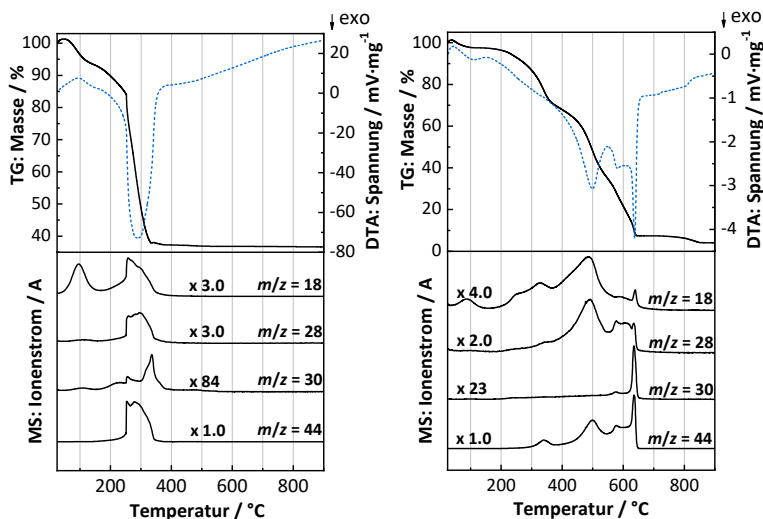


Abbildung 4.33 TG/DTA/MS-Analyse des a.s. Pulvers **P2** (links) und des Linkers **10** (rechts), gemessen in Ar/O_2 (80:20) bei einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die in Abbildung 4.33 links dargestellten Ergebnisse der thermischen Analyse (TA) an Luft von **P2** lassen auf eine Zersetzung der Substanz zwischen 160°C und 390°C innerhalb eines Schritts schließen, während die in Abbildung 4.33 rechts dargestellte Analyse des Linkers **10** eine Zersetzung zwischen 200°C und 650°C in drei Intervallen belegt. Die Zersetzung der organischen Komponenten in **P2** bei niedrigeren Temperaturen begründet sich vermutlich mit einer kupferkatalysierten Verbrennung. Die hohe thermische Stabilität des monomeren Linkers hingegen könnte auf das π -stacking der aromatischen, planaren BTRs zurückgeführt werden, welches nach der Kupferkoordination nicht mehr möglich ist.

Die Zersetzung beider Substanzen wurde durch MS-Detektion der Hauptverbrennungsprodukte Wasser ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), NO ($m/z = 30$) und CO_2 ($m/z = 44$) untersucht. Vor den eigentlichen Verbrennungen ist, insbesondere bei dem porösen Material **P2**, die Freisetzung von Wasser ($m/z = 18$) zu beobachten. Während der Probenverbrennung erfolgt für beide Substanzen eine zeitgleiche Freisetzung der vier detektierten Zersetzungsprodukte, so-

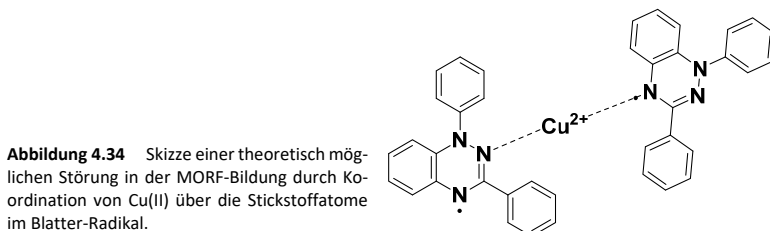
dass die Ursache des Massenverlustes nicht einem Einzelnen dieser Zersetzungsprodukte zugeordnet werden könnte. Auffällig ist allerdings beim Linker **10** die bei 635 °C sehr intensive Freisetzung beim Masse/Ladungs-Verhältnis von $m/z = 30$ (NO). Hieraus lässt sich ableiten, dass die thermische Zersetzung der zentralen Triazinyleinheit als Letztes erfolgt. Die MS-Analyse der Verbrennungsgase der TA von **P2** bestätigt diese Beobachtung, wenngleich der Effekt hier deutlich schwächer ist und bei tieferen Temperaturen erfolgt.

Nach der Verbrennung von **P2** verbleibt eine Restmasse von 37.2 %, welche mittels P-XRD als Kupfer(II)-oxid in der Modifikation Tenorit identifiziert wurde. Die theoretische Restmasse für einen reinen und vollständig aktivierten MOF aus der Tetracarbonsäure **10** und Cu(II)-Ionen würde 26.0 % betragen, wenn wie im CuBTC von 1.5 Kupferkationen je Linkereinheit ausgegangen wird. Der im Material **P2** somit deutlich erhöhte Kupferanteil spricht ebenfalls gegen die Bildung eines MORFs.

Tabelle 4.2 Ergebnisse der thermischen Analyse von **P2** a.s. im Vergleich zum Linker **10**.

Stufe	T-T' / °C		Massenverlust / %		Zuordnung
	P2	BTR 10	P2	BTR 10	
1	25–160	25–200	7.42	3.55	Wasser
2	160–390	200–650	54.9	88.8	Zersetzung Organik

Auf Grundlage der Ergebnisse aus der TA wurde untersucht, ob die Bildung des Niederschlags unter **P2**-Synthesebedingungen auf eine Koordination des Kupferkations durch das freie Elektron oder Elektronenpaar an den Stickstoffen im BTR (vgl. Abb. 4.34) zurückzuführen ist. Dies geschah ungeachtet der eingangs in Kapitel 1.2.3. erwähnten Beobachtungen der Gruppe Tuononen, welche erst über eine Chelatkoordination mit einem vierten Stickstoffatom die Fällung eines Kupferkomplexes beobachteten. Eine derartige konkurrierende Wechselwirkung würde sehr wahrscheinlich eine Störung der MORF-Bildung bewirken.



Zur Abklärung wurde das unsubstituierte Blatter-Radikal (s. Abb. 4.34) anstelle der Tetracarbonsäure **10** unter den optimierten **P2**-Synthesebedingungen in einem MORF-Ansatz einge-

setzt. Es konnte jedoch auch nach 21 Tagen keine Niederschlagfällung entsprechend des Ansatzes **P2** beobachtet werden, weshalb ausgeschlossen wurde, dass ein entsprechender Komplex das geringkristalline Material **P2** bildet.

In Anbetracht der Schwierigkeiten einen MOF aus dem radikalischen Linker **10** zu erhalten, sollte weiterhin untersucht werden, ob eine durch das freie Elektron selbst initiierte Störung der Synthese zugrunde liegt. Demgemäß wurde versucht, statt des Triazinyls **10** die *in situ* reduzierte Triazintetracarbonsäure (s. Abb. 4.35) in einem MOF-Ansatz einzusetzen. Hierzu wurde, analog zur Probenpräparation für die NMR-spektroskopische Untersuchung der BTR-Derivate, ein Äquivalent des Reduktionsmittels Ascorbinsäure zum MORF-Ansatz nach **P2**-Synthesebedingungen gegeben (vgl. Kap. 7.1.5.1., Schema 7.1).

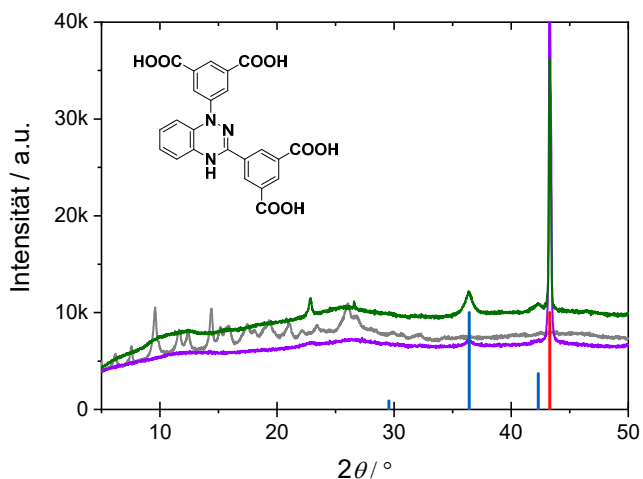


Abbildung 4.35 Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus MORF-Ansätzen unter Zugabe von 1 Äquiv. Ascorbinsäure bei 60 °C (violett) und 80 °C (grün) im Vergleich mit dem Diffraktogramm des ohne Ascorbinsäure (grau) erhaltenen Pulvers **P2**. Weiterhin sind die Referenzkarten von elementarem Kupfer (rot, PDF-Nr. 00-004-0836) und Kupfer(I)-oxid (blau, Cuprit, PDF-Nr. 00-005-0667) eingefügt.

Die in Abbildung 4.35 dargestellten P-XRD Ergebnisse der Triazinansätze belegen allerdings eine mit steigender Synthesetemperatur zunehmenden Reduktion des eingesetzten Cu(II) durch die Ascorbinsäure zu Cu(I) und elementarem Kupfer, wobei die Bildung von Letzterem zusätzlich optisch nachvollzogen werden konnte. Aufgrund der oxidierenden Eigenschaften des Kupfer(II)-nitrat-Trihydrats ist dieses Ergebnis in Gegenwart eines Reduktionsmittels zu erwarten gewesen und der Ansatz entsprechend nicht zielführend.^[242]

4.2.1.2. EPR-spektroskopische Studie

Zur Untersuchung der elektronischen Zustände in den dargestellten Materialien **P1** und **P2** wurden cw-EPR-spektroskopische Analysen durchgeführt. Die temperaturabhängigen Messungen am Material **P2** wurden von M. Šimėnas und M. Navickas an der Vilnius Universität, im Institut für Angewandte Elektrodynamik und Telekommunikation in Vilnius, Litauen durchgeführt und ausgewertet.

In den vorliegenden Materialien kann grundsätzlich von zwei Arten paramagnetischer Zentren ausgegangen werden: Den dimeren Cu(II)-Zentren in den PWs und den paramagnetischen Brücken des organischen Radikallinkers **10**. Weiterhin haben Pöpl *et al.* im Jahr 2008 bei Untersuchungen an MOFs mit Kupfer-PWs festgestellt, dass bedingt durch Defekte in den Strukturen zusätzlich stets monomeres bzw. nicht koppelndes Cu(II) vorliegt. Dieses kann zum einen noch von der MOF-Synthese in den Poren vorliegen oder es kann, durch verschiedene Ursachen, eines der beiden Kupferionen innerhalb eines PWs zu diamagnetischem Cu(I) reduziert worden sein, wodurch das verbleibende Cu(II) ungekoppelt zurückbleibt.^[107] Auf die EPR-Signalform monomerer sowie dimerer Kupfersysteme wurde bereits in Kapitel 3.1.5. eingegangen.

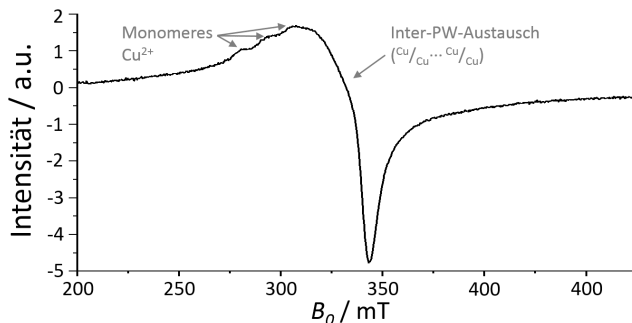


Abbildung 4.36 Das X-Band-cw-EPR-Spektrum (RT) des Materials **P1** weist eine durch Inter-PW-Austauschwechselwirkungen stark verbreiterte Linie auf, welches sich mit dem Signal nicht koppelnder Cu(II)-Ionen überlagert.

Dem in Abbildung 4.36 dargestellten cw-EPR-Spektrum liegt das in Kapitel 3.1.5., Abbildung 3.6 skizzierte Spektrum für Cu(II)-Systeme mit einem Kernspin von $I = 3/2$ zugrunde. Die für benachbarte Cu-PWs typisch verbreiterte Linie wird hervorgerufen durch eine Inter-PW-Austauschwechselwirkung der $s = 1$ Systeme.^[107] Im CuBTC führen die deutlich kürzeren Linkerabstände und die hiermit einhergehenden stärkeren Inter-PW-Austauschwechselwirkungen bei RT zu einem deutlich breiteren, isotropen Signal (s. Kap. 3.1., Abb. 3.7) des angeregten Triplettzustands ($s = 1$). Die Inter-PW-Austauschwechselwirkungen über den größeren Linker

10 hingegen sind weniger stark ausgeprägt und bedingen ein in Relation weniger stark verbreitertes, anisotropes Signal. Die Hyperfeinwechselwirkung ist aufgrund der schnell austauschenden Kupfer-PWs nicht mehr aufgelöst. Zwischen 275–325 mT kann eine Überlagerung des breiten Signals mit den eigentlich vier Linien der zusätzlich im Material vorliegenden, monomeren Cu(II)-Ionen (vgl. Kap. 3.1., Abb. 3.6,) beobachtet werden, wovon aufgrund der Signalüberlagerung allerdings nur drei sichtbar sind. Ein Signal welches auf die organische Brücke zurückgeführt werden kann und nahe dem des freien Linkers **10** mit einem Landé-Faktor von $g = 2.0037$ zu erwarten ist, kann nicht beobachtet werden.

Auch in Abbildung 4.37 dargestellten temperaturabhängigen EPR-Spektren von **P2** zeigen die Überlagerung des anisotropen Signals durch den Inter-PW-Austausch mit dem Signal monomeren Cu(II)-Ionen. Darüber hinaus kann für das Material **P2** ein schwaches Signal beobachtet werden, welches dem Intra-PW-Austausch innerhalb der Cu(II)-Dimere zuzuordnen ist.^[243,244]

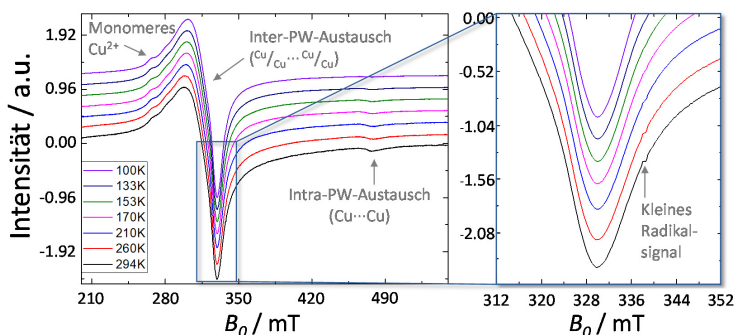


Abbildung 4.37 Die temperaturabhängigen X-Band-cw-EPR-Spektren (RT–100 K) des Materials **P2** weisen eine durch Inter-PW-Austauschwechselwirkungen stark verbreiterte Linie auf, welche sich mit dem Signal nicht koppelnder Cu(II)-Ionen überlagern. Weiterhin kann das Signal für Intra-PW-Austauschwechselwirkungen bei 490 mT beobachtet werden und in der Vergrößerung (rechts) ein sehr kleines Signal bei 339 mT, welches dem radikalischen Linker **10** zuzuordnen ist.

Ferner ist in den EPR-Spektren des Materials **P2** zwischen RT und 170 K ein kleines Signal des radikalischen H₄BDPBTR-Linkers sichtbar, dessen Intensität allerdings mit der Temperatur abnimmt und unterhalb von 153 K nicht mehr zu beobachten ist. Die Abwesenheit des Radikalsignals in **P1**, bzw. das lediglich kleine Signal in **P2**, kann eine der drei folgenden Ursachen haben:

1. Es liegt kein oder nur wenig radikalischer Linker **10** in der Struktur vor, da dieser nicht eingebaut wird oder sich während der Synthese zersetzt. In diesem Fall würde das kleine Signal, welches im Spektrum von **P2** beobachtet wurde, auf nunmehr Kleinstmengen an **10** in der Substanz hindeuten.

2. Das $s = \frac{1}{2}$ System (Linker **10**) interagiert mit dem $s = 1$ System (Cu-PWs) und ist daher nicht im EPR sichtbar. In diesem Fall müssten Messungen unterhalb von 80 K durchgeführt werden, um das $s = 1$ System in den nicht sichtbaren $s = 0$ Zustand zu überführen.
3. Das Signal des Organoradikals **10** ist nicht sichtbar, weil es gesättigt ist. Ein Hinweis hierauf liefert die Abnahme des geringintensiven Signals bei 339 mT mit fallender Temperatur. Da die Relaxation bei tiefen Temperaturen verlangsamt wird, stehen hier keine Systeme mehr zur Absorption zur Verfügung und entsprechend nur wenige bei höheren Temperaturen.

Ein weiterer Grund für die Signalabnahme könnte eine Einbindung des radikalischen Elektrons in Austauschprozesse entsprechend des obigen Punkts **2.** sein, wodurch es bei tiefen Temperaturen analog zum Signal der dimeren Cu-PWs nicht mehr im Spektrum sichtbar wäre. Zur weiteren Aufklärung wären umfangreiche Echo-detektierte EPR-Messungen nötig.

Vor der Durchführung umfangreicher EPR-spektroskopischer Untersuchungen wurde zunächst eine mögliche Zersetzung des H₄BDPBTRs während der MORF-Synthesen untersucht.

4.2.1.3. NMR-spektroskopische Studie

Zur weiteren Aufklärung der Problematik bei der Bildung von MORFs aus der radikalischen Baueinheit H₄BDPBTR wurde das Pulver **P2** nach salzsaurem Aufschluss NMR-spektroskopisch untersucht. Dieses Verfahren ist in der MOF-Chemie üblich, um die Zusammensetzung synthetisierter Materialien genauer zu untersuchen. Auch kann auf diese Weise die Integrität der Linker bestätigt werden. Zu diesem Zweck wurde der Feststoff in 1 M Salzsäure digeriert, wodurch die koordinativen Bindungen wieder gelöst werden, die Metallkationen in Lösung gehen und organische Komponenten als unlöslicher Feststoff von der wässrigen Lösung abtrennbar sind. Nach dem Waschen und Trocknen können die organische Bestandteile NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Auf der anderen Seite kann, unter Verwendung einer deuterierten Salzsäure, auch die wässrige Lösung des salzsauren Aufschlusses NMR-spektroskopisch untersucht werden, um auf diesem Wege die nach Aktivierungsschritten im Porenvolumen verbliebenen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittelreste nachzuweisen.^[245]

Zur Vergleichbarkeit der ¹H-NMR-Spektren von auf diesem Wege reisolierten organischen Bestandteilen mit dem Spektrum des H₄BDPBTR Linkers (**10**) wurde der a.s. Linker vor dem Vermessen ebenfalls mit 1 M Salzsäure behandelt. Bei Betrachtung des in Abbildung 4.38

dargestellten, polyaromatisch wirkenden^x ^1H -NMR Spektrum der organischen Bestandteile aus **P2** wird deutlich, dass sich kein Linker **10** mehr in diesem Material befindet, sondern Zersetzungsprodukte unbekannter Zusammensetzung vorliegen. Zur Identifizierung der Ursache dieser Zersetzung wurde der H_4BDPBTR Linker unter den **P2**-Synthesebedingungen systematisch einzelnen Komponenten des MOF-Ansatzes ausgesetzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht (s. Abb. 4.38). Hierbei zeigte sich, dass der Linker nach einer Behandlung bei 60 °C ausschließlich in DMA und anschließender Entfernung des Lösungsmittels unverändert reisoliert werden konnte. In Gegenwart der 2.3 Äquiv. Kupfer(II)-nitrat zusätzlich zum DMA zersetzte sich der Linker ebenso wie bei der Behandlung in DMA und 22 Äquiv. der 20 %-igen Salpetersäure. Allerdings zeigt ein Vergleich dieser beiden NMR-Signalmuster mit dem von **P2** ein agenzienabhängiges Auftreten unterschiedlicher Zersetzungsprodukte.

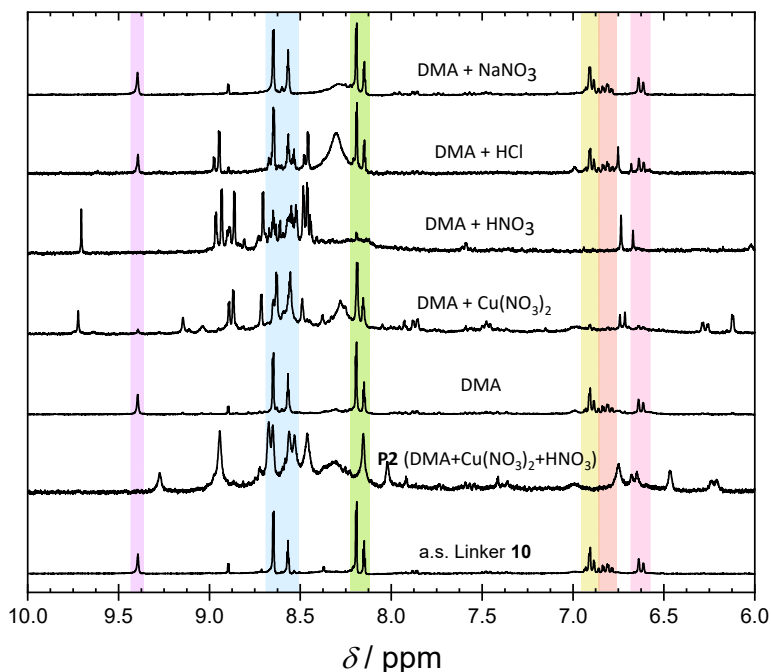


Abbildung 4.38 ^1H -NMR-Spektrum der salzsauer isolierten organischen Bestandteile aus dem Pulver **P2** im Vergleich zum Spektrum des identisch behandelten a.s. H_4BDPBTR Linkers und weiterer Spektren nachdem H_4BDPBTR unter **P2**-Synthesebedingungen ausschließlich DMA sowie zusätzlich $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 , HCl und NaNO_3 ausgesetzt worden ist. Die ursprüngliche Bandenlage der Protonen im Linker **10** ist farbig hinterlegt.

^x aufgrund von Signalüberlagerungen im aromatischen Bereich

Wie im Zusammenhang mit der **P2**-Synthese anhand von Abbildung 4.28 bereits diskutiert, ist die Menge der eingesetzten Säure für MOF-Ansätze ungewöhnlich hoch und die Zersetzung des Linkers **10** könnte auf diesen Umstand zurückgeführt werden. Zur Untersuchung des Einflusses von Protonen wurde eine äquimolare Menge Salzsäure zum Linker **10** in DMA gegeben. Anhand des Auftretens wenig intensiver, neuer Banden im Spektrum kann hier eine sehr geringe Zersetzung von **10** im Vergleich zur Gegenwart der stark oxidierenden Salpetersäure beobachtet werden. Im Hinblick auf die Studien zur Kristallinitätssteigerung, wobei außer unter Einsatz von Salpetersäure und Kupfernitrat ausschließlich amorphe Niederschläge (vgl. Kap. 4.2.1.1., Tab. 4.1, Abb. 4.28 und 4.29) erhalten wurden, scheinen folglich die Zersetzungsprodukte dieser beiden Agenzien essentiell für die Kristallinität von **P2** zu sein. Hierfür spricht auch der Umstand, dass eine weitere Erhöhung der Salpetersäuremenge über 22 Äquiv. bzw. der Kupfernitratmenge über 2.3 Äquiv. keine nennenswerte Erhöhung der Kristallinität mit sich brachte. Offensichtlich lag ab diesen Anteilen eine ausreichende Menge der Zersetzungsprodukte zur Ausbildung der kristallinen Phase **P2** vor.

Darüber hinaus wurde durch die Behandlung des BTRs **10** in Gegenwart von Natriumnitrat der Einfluss des Nitratanions auf die Zersetzung untersucht. Hier konnte der Linker **10** unverändert zurückgewonnen werden, sodass die Zersetzung auf den Einsatz des, im Vergleich zum Natriumnitrat, stärker oxidativ wirkenden Kupfer(II)-nitrats oder auf die Gegenwart von Kupfer(II)-kationen selbst zurückführbar scheint.^[246,247]

Aus diesem Grund wurde der Vollständigkeit halber im Folgenden die Stabilität des H₄BDPBTR gegenüber den weiteren, im Rahmen der Kristallinitätsstudie eingesetzten, Kupfer(II)-Salzen und Säuren (vgl. Kap. 4.2.1.1., Tab. 4.1 und Abb. 4.28) untersucht.

Aus Abbildung 4.39 wird deutlich, dass mit sämtlichen Kupfersalzen außer Kupfer(II)-acetat eine vollständige Zersetzung des Linkers **10** eintritt. Das von Morgan *et al.* erfolgreich zur BTR-Komplexierung verwendete Kupfer(II)hfac (s. Einleitung, Kap. 1.2.3.) führt unter den in MOF-Ansätzen üblichen erhöhten Temperaturen und Drücken ebenfalls zu einer Zersetzung des BTRs **10**.^[32] In Anlehnung an die aussichtsreichen Ergebnisse von Morgan *et al.* wurden weiterhin, wie bereits erwähnt, verschiedene MOF-Ansätze zusätzlich bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei es jedoch auch nach Monaten in keinem dieser Ansätze zu einer Ausfällung kam (vgl. Kap. 4.2.1.1.).

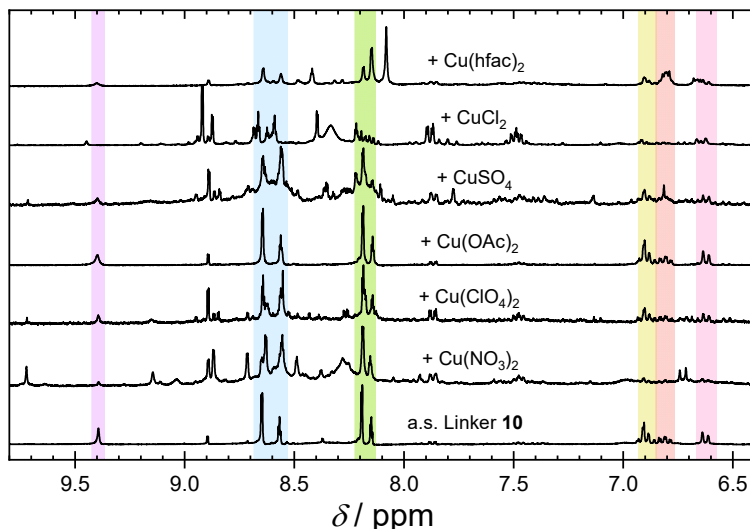


Abbildung 4.39 ^1H -NMR-Spektren der salzsauer isolierten organischen Bestandteile nach der solvothermalen Behandlung des H_4BDPBTR Linkers unter **P2**-Synthesebedingungen in Gegenwart verschiedener Kuper(II)-Salze. Die ursprüngliche Bandenlage der Protonen beim identisch behandelten a.s. Linker **10** ist farbig hinterlegt.

Abschließend wurde der Einfluss verschiedener Säuren untersucht. Der Abbildung 4.40 ist zu entnehmen, dass neben der bereits betrachteten partiellen Zersetzung durch Salzsäure ähnliche Ergebnisse für äquimolare Mengen an Tetrafluoroborsäure vorzufinden sind. Bei der Verwendung von Schwefelsäure ist die Zersetzung etwas weiter fortgeschritten, während in Gegenwart von Essigsäure keine Zersetzung der radikalischen Baueinheit zu beobachten ist. Es kann allerdings bei dem -N-H Signal (Triazinsignal), welches für seine Empfindlichkeit gegenüber der Umgebung bekannte ist, eine Verschiebung von 9.39 ppm in Richtung Tieffeld auf 9.46 ppm beobachtet werden.^[248]

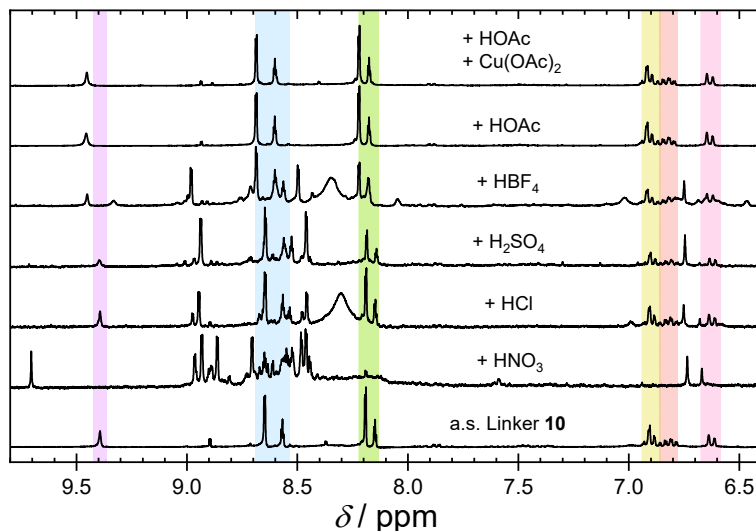


Abbildung 4.40 ^1H -NMR-Spektren der salzsauer isolierten organischen Bestandteile nach der solvothermalen Behandlung des H_4BDPBTR Linkers unter **P2**-Synthesebedingungen in Gegenwart verschiedener Säuren. Die ursprüngliche Bandenlage der Protonen beim identisch behandelten a.s. Linker **10** ist farbig hinterlegt.

Zusammengefasst konnte unter den für MOF-Synthesen üblichen erhöhten Temperaturen und Drücken nur in Gegenwart von Kupfer(II)-acetat und Essigsäure eine vollständige Stabilität des H_4BDPBTR Linkers nachgewiesen werden. Mit diesen Agenzien wurden die in Kapitel 4.2.1.1. (Abb. 4.28) beschriebenen umfangreichen Synthesereihen durchgeführt, wobei bis zum Abschluss der praktischen Arbeiten lediglich amorphes Material ohne nennenswerte BET-Oberflächen erhalten werden konnte. Die Linkerintegrität der amorphen Materialien aus diesen Ansätzen konnte NMR-spektroskopisch belegt werden (s. Abb. 4.40, ganz oben). Aufgrund der hohen Vielzahl an möglichen variablen Parametern ist es gut denkbar, dass die richtigen Synthesebedingungen mit diesen beiden Agenzien noch nicht gefunden wurden. Eventuell liegt die Ursache aber auch bei der, gegenüber den anorganischen Säuren, verhältnismäßig schwachen Essigsäure und es ist nicht möglich einen MOF mit Kupferacetat und Essigsäure durch sukzessiven Austausch der Acetate durch die Linkercarboxylate zu erhalten. Der Einsatz höherer Menge Essigsäure wird das Gleichgewicht vermutlich auf die Seite einer Kupferkoordination durch Acetat verschieben und den Linker verdrängen.

Abschließend sei angemerkt, dass sich sämtliche in den Abbildungen 4.38 bis 4.40 gezeigten Signalmuster der NMR-spektroskopisch untersuchten Zersetzung von H_4BDPBTR agenzienabhängig unterschieden, aber bei Wiederholung mit demselben Agens

reproduzieren lassen. Demzufolge treten durch Kontakt mit jeder Komponente reproduzierbar andere Zersetzungsprodukte auf bzw. die Zersetzung ist unterschiedlich weit fortgeschritten.

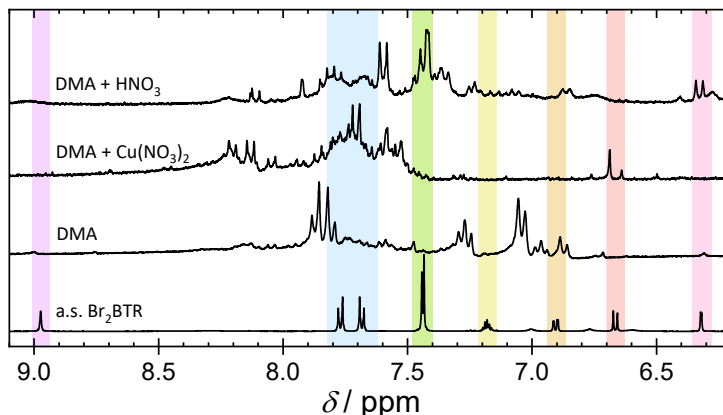


Abbildung 4.41 ^1H -NMR-Spektren der salzsauer isolierten organischen Bestandteile nach der solvothermalen Behandlung des bisbromierten BTR-Derivats **1** unter **P2**-Synthesebedingungen bei Zusatz von DMA, DMA + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sowie DMA + HNO_3 . Die ursprüngliche Bandenlage der Protonen im identisch salzsauer behandelten a.s. BTR **1** ist farbig hinterlegt.

Im nächsten Untersuchungsschritt wurde überprüft, ob die beobachtete BTR-Zersetzung unter den MOF-Synthesebedingungen lediglich bei der Tetracarbonsäure **10** auftritt und die Problematik durch die Synthese einer alternativen Linkerstruktur gelöst werden könnte. Daher wurde auch das bisbromierte Derivat **1** unter **P2**-Synthesebedingungen in Gegenwart der einzelnen MOF-Syntheseagenzien untersucht. Die Ergebnisse nach Entfernung des Lösungsmittels und salzsaurer Aufarbeitung der Rückstände sind in Abbildung 4.41 dargestellt und belegen bereits in der ausschließlichen Gegenwart des Syntheselösungsmittels DMA bei 60 °C eine vollständige Zersetzung von **1**. Folglich ist es nicht überraschend, dass auch die Spektren der Ansätze mit Zugabe von Kupfer(II)-nitrat und Salpetersäure eine massive Zersetzung des bisbromierten BTRs unter Ausbildung von polyaromatischen Spektren zeigen.

Die deutlich verringerte Stabilität des bisbromierten BTRs **1** im Gegensatz zur Tetracarbonsäure **10** lässt sich vermutlich auf das durch die Säurefunktionen erweiterte konjugierte Elektronensystem (+M-Effekt vs. -I-Effekt) zurückführen, während die elektronegativen Bromsubstituenten lediglich Elektronendichte aus dem aromatischen System abziehen (-I-Effekt). Weiterhin ist eine leichte Stabilisierung gegenüber dem bisbromierten BTRs **1** aufgrund einer sterischen Abschirmung durch die Säurefunktionen am

Linker **10** denkbar. Die aus den NMR-Studien gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Stabilität des Tetracarboxylatlinkers **10** verdeutlichen eindrucksvoll, weshalb es nicht möglich war, durch Einsatz dieses paramagnetischen Linkers, einen MORF zu erhalten.

4.2.2. Ansätze unter Verwendung der linearen BTR-Dicarbonsäure

Der mittels Heck-Kreuzkupplung aus dem bisbromierten BTR **1** erhaltene lineare Dicarbonsäurelinker **28** eignet sich aufgrund seiner Geometrie zur Ergänzung der IRMOF-Reihe von Yaghi mit Zink(II) um einen radikalischen IRMOF. Auf Basis der Synthesebedingungen der zuvor testweise erfolgreich reproduzierten IRMOFs-1 und -9, wurde das BTR **28** mit Zink(II)-nitrat in DEF umgesetzt. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.2.1.3. festgestellten Instabilität der BTRs erfolgten zunächst Ansätze bei niedrigeren Synthesetemperaturen als den für IRMOFs üblichen 105 °C. Bei einer Synthesetemperatur von 80 °C konnte nach 48 Stunden ein Niederschlag erhalten werden, während die Bildung eines solchen bei 60 °C auch nach zwei Wochen ausblieb. Die unter Einsatz der radikalischen Baueinheit **28** erhaltenen schwarzen Pulver stellten sich bei der Untersuchung mittels P-XRD als amorph heraus. Die IRMOFs werden in der Regel ohne einen Zusatz von Säure synthetisiert; in Anlehnung an die Ergebnisse zur Umsetzung des Linkers **10** wurde dies der Vollständigkeit halber jedoch mit untersucht. Die Zugabe von 2,2, 10 und 22 Äquiv. Salpetersäure führte stets zu amorphen Materialien.^[69,249;250]

4.2.2.1. NMR-spektroskopische Studie

Vor der Durchführung umfangreicher Synthesereihen zur Untersuchung der Bedingungen, welche zu einem kristallinen Produkt bei der Umsetzung des BTRs **28** und Zink(II) führen könnten, wurde auf Basis der in Kapitel 4.2.1.3. gewonnenen Erkenntnisse zunächst die Stabilität des Linkers **28** unter MOF-Synthesebedingungen NMR-spektroskopisch untersucht (s. Abb. 4.42). Neben den erhaltenen amorphen Pulvern wurde außerdem die Stabilität der Dicarbonsäure **28** während einer 24-stündigen Behandlung in den Standardsyntheselösungsmitteln DMF und DEF bei milderer 60 °C untersucht. Bei dieser Temperatur wurde zwar kein Niederschlag erhalten, es konnte auf diese Weise aber ein direkter Vergleich zwischen den Stabilitäten der BTRs **1**, **10** und **28** angestellt werden.

Nach Entfernung des Syntheselösungsmittels und Behandlung mit 1 M Salzsäure wurden die in Abbildung 4.42 dargestellten ¹H-NMR-Spektren erhalten. Obwohl sich der Linker **28** als Feststoff in der TA erst eine Zersetzung zwischen 500–700 °C aufweist (vgl. Anhang, Abb. A.47) und somit thermisch noch stabiler als der Tetracarbonsäurelinker **10** ist (s. Kap. 4.2.1.1., Abb. 4.33, rechts), trat bereits unter diesen verhältnismäßig milden Bedingungen die

vollständige Zersetzung von **28** zu Produkten unbekannter Zusammensetzung auf. Die Analyse der im Rahmen erster IRMOF-Ansätze bei 80 °C in Gegenwart von Zink(II)-nitrat und Salpetersäure erhaltenen Pulver bestätigte folglich ebenfalls die Zersetzung der Dicarbonsäure **28**. Die Darstellung eines radikalischen IRMOFs ist dementsprechend ebenfalls nicht möglich und wurde nicht weiterverfolgt. Mit der Zersetzung des BTRs **28** in Gegenwart der Syntheselösungsmittel ohne weitere Additive bei 60 °C reiht sich dieses Derivat von der Stabilität her im Bereich des bisbromierten BTRs **1** ein. Folglich scheint insbesondere die verstärkte sterischen Abschirmung durch die insgesamt vier Säurefunktionen des Linkers **10** eine leicht erhöhte Stabilität dieses BTR Derivats gegenüber den Radikalen **1** und **28** zu bewirken.

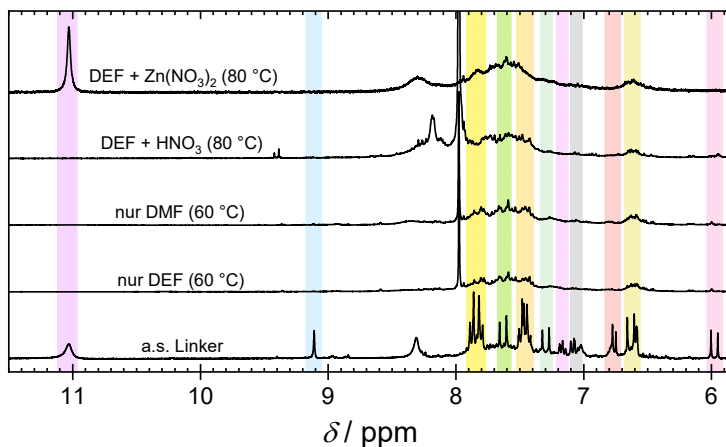


Abbildung 4.42 ¹H-NMR-Spektrum des Linkers **28** nach Behandlung mit Lösungsmittel (24 h bei 60 °C) bzw. der salzsauer isolierten organischen Bestandteile der bei 80 °C gebildeten Pulver. Die ursprüngliche Bandenlage der Protonen im a.s. Linker **28** ist farbig hinterlegt.

4.2.3. Mixed-Linker-MOFs

Mit der Absicht trotz der bisher beobachteten Zersetzung die BTRs in eine metall-organische Gerüststruktur zu integrieren, wurde die literaturbekannte Struktur des PCN-306 von Liu *et al.*, welche aus H₄TPTA (**11**) und Cu(II)-PWs aufgebaut wird, als Basis für die Synthese von *mixed*-Linker-MOFs gewählt.^[61] Mit verschiedenen Anteilen *x* des strukturell ähnlichen, radikalischen Linkers H₄BDPBTR (**10**) konnte auf diesem Wege die neue MOF-Serie [Cu₂(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x] dargestellt und der Einfluss des steigenden Radikalanteils auf die MOFs untersucht werden.^[206]

4.2.3.1. Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung dieser Serien wurde eine Lösung des Linkergemischs und Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in *N,N*-Dimethylformamid mit Salpetersäure versehen und unter Argonatmosphäre sieben Tage bei 60 °C unter statischen Bedingungen in einem druckstabilen Glas solvothermal behandelt. Auf diesem Wege konnten, abhängig vom Radikalanteil, türkise bis schwarze mikrokristalline Pulver dargestellt werden, welche a.s. zunächst mittels P-XRD untersucht worden sind. Die genaue Durchführung ist im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kap. 7.4.3.) beschrieben.

Die in Abbildung 4.43 dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen eine drastische Abnahme der Probenkristallinität ab einem Radikalanteil von 40 % ($x \geq 0.4$). Diese Beobachtung lässt auf eine Störung der PCN-Strukturbildung mit steigender Radikalzugabe schließen. Obwohl sich die eingesetzten Linker **10** und **11** strukturell ähneln, sind sie eben nicht identisch und die PCN-306-Struktur scheint den sich topologisch anders verhaltenden Blatter-Radikallinker nur bis zu einer gewissen Konzentration kompensieren zu können.

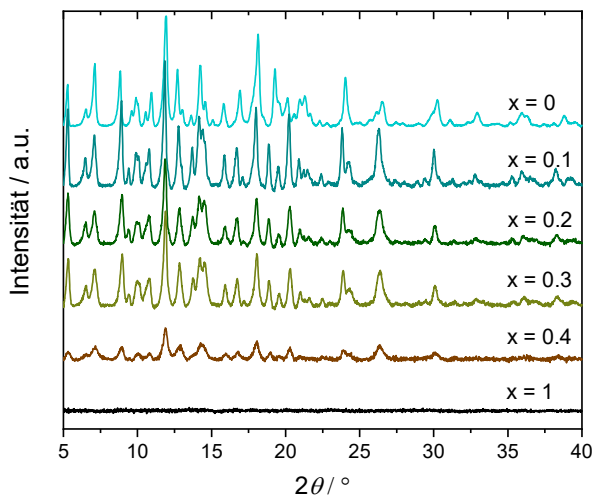


Abbildung 4.43 Röntgenpulverdiffraktogramme der aus H_4BDPBT (**10**) und H_4TPTA (**11**) erhaltenen aktivierten $[Cu_2(TPTA)_{1-x}(BDPBT)_x]$ -MOFs nach Subtraktion des Untergrunds. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von A. S. Poryvaev *et al.*, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8471–8479. Copyright © 2019 American Chemical Society.

Um sicherzustellen, dass es sich bei dem erhaltenen kristallinen Produkt um die PCN-306 Struktur handelte, wurde das Pulverdiffraktogramm von $x = 0$ mit dem aus dem CIF (*Crystallographic Information File*) berechneten Diffraktogramm des PCN-306 verglichen.^[61] Die in Abbildung 4.44 dargestellten Diffraktogramme zeigen eine Übereinstimmung der

Reflexlagen, während die Intensitäten in Abhängigkeit von den instrumentellen Feineinstellungen (vgl. Kap. 7.1.3.2.) variieren.

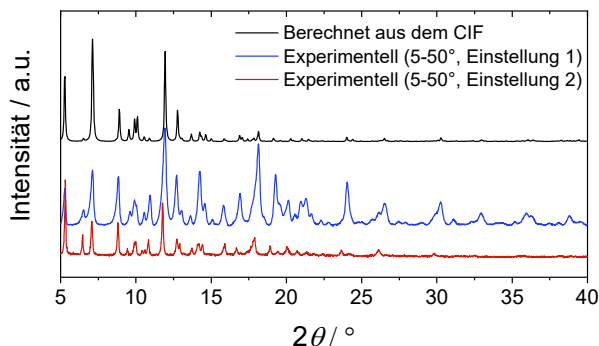


Abbildung 4.44 Röntgenpulverdiffraktogramm des PCN-306 (berechnet aus dem CIF) im Vergleich mit den Diffraktogrammen der Probe $x = 0$, aufgenommen bei verschiedenen Geräteeinstellungen. Einstellung 1 hat sich bewährt, um die Intensitäten im Weitwinkelbereich zu intensivieren.^[61]

Durch Einsatz des H_4PDDA -Linkers (5,5'-(Pyridin-3,5-diyl)diisophthalsäure), welcher einen zentralen Pyridinring statt des Phenylrings im H_4TPTA trägt und den zu PCN-306 isostrukturellen PCN-305 ausbildet, sollte untersucht werden, ob sich die hier nochmals verringerte strukturelle Differenz zum ebenfalls Stickstoffatome tragenden BTR-Linker **10** positiv auf die Kristallinität entsprechender *mixed*-Linker-MOFs mit höherem Radikalanteil x auswirkt.

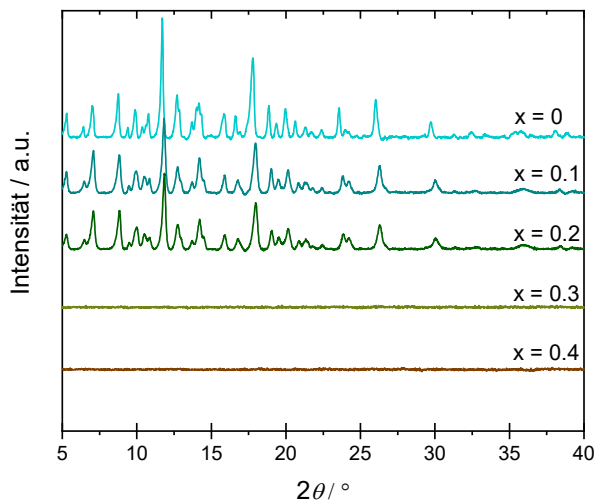


Abbildung 4.45 Röntgenpulverdiffraktogramme der aus $H_4BDPBTR$ (**10**) und H_4PDDA erhaltenen aktivierten $[Cu_2(PDDA)_{1-x}(BDPBTR)_x]$ -MOFs nach Subtraktion des Untergrunds.

Die in Abbildung 4.45 dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramme der hieraus erhaltenen Materialien belegen den Erhalt der zu PCN-306 (vgl. Abb. 4.44) isostrukturellen PCN-305-Struktur. Die Ergebnisse belegen allerdings auch, dass bei der Synthese von *mixed*-Linker-MOFs auf Basis des PCN-305 die Struktur bereits ab einer Zugabe von 30 % des radikalischen Linkers nicht mehr ausgebildet wird und stattdessen zu einem amorphen Material führt.

Zur Ermittlung der Oberflächen der synthetisierten $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs wurden verschiedene Aktivierungsstrategien (vgl. Kap. 1.3.2.) am radikalfreien ($x = 0$) PCN-306 getestet und die Materialien anschließend mittels Stickstoffphysisorption untersucht. Zum Vergleich gegenüber dem a.s. Material wurde zum einen eine überkritische Aktivierung nach Austausch des DMF gegen zunächst Amylacetat und anschließend gegen CO_2 durchgeführt. Zum anderen wurde das Syntheselösungsmittel zur thermischen Aktivierung der Materialien erst gegen THF oder Acetonitril und dann gegen DCM, ein Lösungsmittel mit hohem Dampfdruck, ausgetauscht. Die Verwendung eines vermittelnden Lösungsmittels als Zwischenschritt war zur Vermittlung der Mischbarkeit nötig. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.46 zusammengefasst.

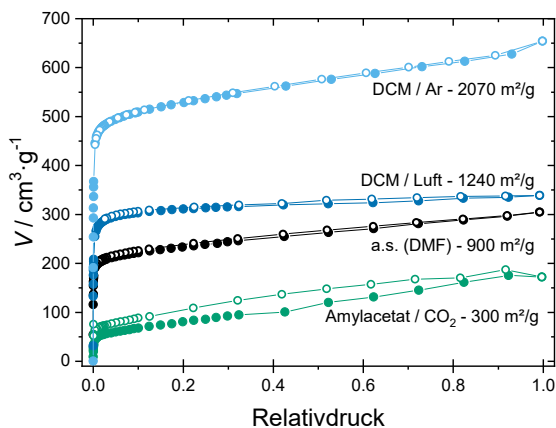


Abbildung 4.46 Physisorptionsisothermen (N_2 , 77 K) unterschiedlich aktivierter $\text{Cu}_2(\text{TPTA})$ -MOFs (PCN-306). Schwarz: a.s. Material mit Resten von DMF in den Poren nach thermischer Aktivierung. Grün: Überkritische Aktivierung mit CO_2 nach Austausch gegen Amylacetat. Dunkelblau: Lösungsmittelaustausch $\text{DMF} \rightarrow \text{THF} \rightarrow \text{DCM}$ und Trocknung an Luft vor der thermischen Aktivierung. Türkis: Lösungsmittelaustausch $\text{DMF} \rightarrow \text{THF} \rightarrow \text{DCM}$ und Trocknung im Argonstrom vor der thermischen Aktivierung. Die thermischen Aktivierungen wurden für 18 Stunden bei 80°C durchgeführt.

Sämtliche Stickstoffphysisorptionsmessungen an den $\text{Cu}_2(\text{TPTA})$ -MOFs liefern Typ-I-Isothermen. Die im a.s. Material nach der thermischen Aktivierung noch im Porenvolumen vorliegenden hochsiedenden DMF-Moleküle belegen Adsorptionsplätze, weswegen die nach

BET ermittelte Oberfläche nur 900 m²/g beträgt. Die als besonders schonend bekannte überkritische Aktivierung lieferte lediglich eine Oberfläche von 300 m²/g, welche vermutlich auf einen Strukturzusammenbruch zurückzuführen ist. Dieser kann in Materialien mit OMS, wie im vorliegenden Fall der Cu-PWs, aus einer starken Wechselwirkung des verwendeten CO₂ mit den OMS resultieren.^[251]

Mittels Lösungsmittelaustausch und anschließender Trocknung an Luft konnte für den radikalfreien Cu₂(TPTA)-MOF eine spezifische Oberfläche von 1240 m²/g erreicht werden. Durch eine Trocknung im Argonstrom anstelle an Luft konnte die Oberfläche weiter auf 2070 m²/g erhöht werden, wodurch sie sogar über den von Liu *et al.* publizierten 1927 m²/g liegt. Die deutlich verringerte Oberfläche des aktivierten Materials nach Luftkontakt, spricht für eine Zersetzung der Cu-PWs durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit. Diese Zersetzung von MOFs bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit ist ein bekanntes Phänomen.^[108]

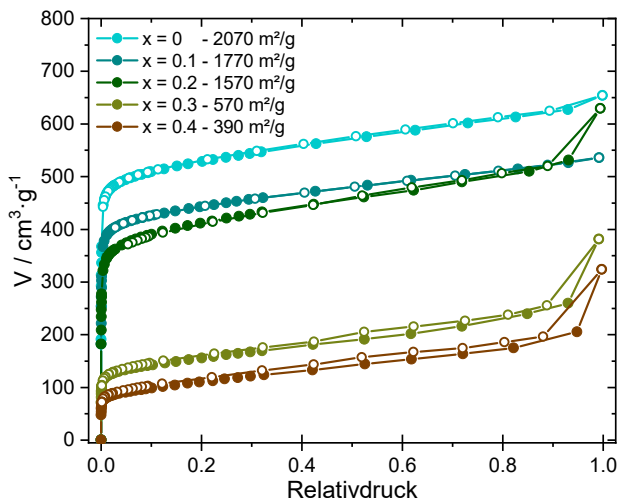


Abbildung 4.47 Physisorptionsisothermen (N₂, 77 K) der aktivierten [Cu₂(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x]-MOFs nach Lösungsmittelaustausch DMF→THF→DCM und Trocknung im Argonstrom vor der thermischer Aktivierung (80 °C, 18 h). Verwendung mit freundlicher Genehmigung von A. S. Poryvaev *et al.*, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8471–8479. Copyright © 2019 American Chemical Society.

Die Stickstoffphysisorptionsmessungen der nach dem optimierten Protokoll aktivierten [Cu₂(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x]-MOFs (Abb. 4.47) belegen, anhand der mit steigendem Radikalanteil abnehmenden (bereits ab $x \geq 0.3$ signifikant) spezifischen Oberflächen, die zuvor mittels P-XRD beobachtete abnehmende Ordnung der Materialien innerhalb der Reihe. Auch optisch kann die geringere Kristallinität mit steigendem Radikalanteil nachvollzogen werden. Während die Proben $x = 0$ – 0.2 unter den gewählten Synthesebedingungen verwachsene

Mikrokristallite mit hoher Dichte bilden, bilden die Proben $x = 0.3$ und 0.4 ein voluminöses Pulver mit geringer Dichte (s. Abb. 4.48).

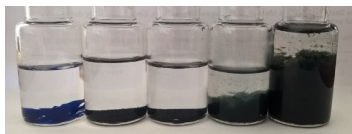


Abbildung 4.48 Reihe der $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs beim finalen Lösungsmittelaustauschschritt mit DCM nach mehrstündigem Absetzen des Niederschlags. Von links nach rechts: $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

Nach Durchführung der Stickstoffphysorption wurden sämtliche Proben erneut mittels P-XRD charakterisiert (Abb. 4.49), wobei anhand eines hohen Kristallinitätsverlusts der Strukturzusammenbruch festgestellt wurde.

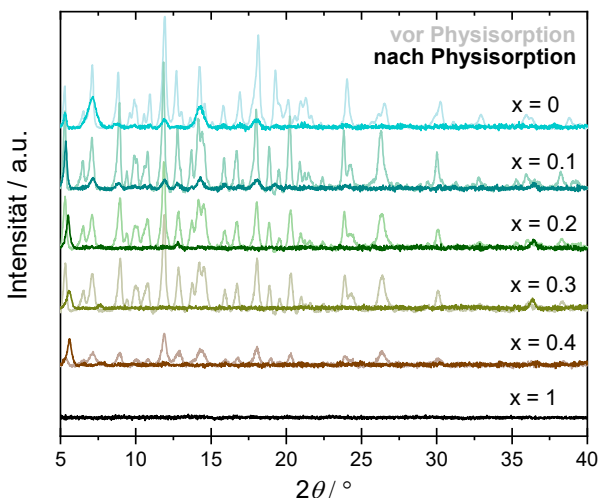


Abbildung 4.49 Die nach der Sorptionsmessung aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme mit subtrahiertem Untergrund belegen einen Strukturzusammenbruch der $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs infolge der Sorption.

4.2.3.2. Elementanalyse

Die Zusammensetzung der neu synthetisierten MOFs wurde mittels Elementanalyse überprüft. Hierzu wurden die aktivierten Materialien, methodisch bedingt, eine Stunde vor der Analyse mit Luftatmosphäre in Kontakt gebracht, um gleiche Messbedingungen zu gewährleisten. Es ist bekannt, dass im aktivierten CuBTC drei Wassermoleküle pro Summenformeleinheit vorliegen.^[57] Da auch der PCN-306 aus PWs mit zwei OMS besteht, wurde auf dieser Basis die theoretische Zusammensetzung mit drei koordinierten Wassermolekülen berechnet (s. Tab. 4.3). Aufgrund der bereits beobachteten Fragilität der aktivierten PCN-306 Struktur bei Luftkontakt könnte die Anzahl der Wassermoleküle bedingt durch die Zersetzung auch größer sein. Der absolute Stickstoffgehalt der MOFs bliebe hiervon aber unbeeinflusst und erlaubt somit Hinweise auf die Zusammensetzung.

Tabelle 4.3 Elementaranalyse an $\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $x = 0\text{--}0.4$.

x	berechnet / %					gefunden / %				
	C	H	N	O	Cu	C	H	N	O	Cu
0	45.29	2.76	0.00	30.16	21.78	44.03	3.24	0.51	30.01	19.37
0.1	45.09	2.73	0.66	29.90	21.59	44.07	3.25	1.19	31.52	19.29
0.2	44.89	2.71	1.32	29.65	21.41	42.92	3.10	1.76	30.06	18.51
0.3	44.69	2.68	1.98	29.39	21.23	42.77	3.32	2.39	25.83	17.39
0.4	44.46	2.66	2.64	29.14	21.04	45.72	4.65	8.37	26.04	12.42

Wie der Tabelle 4.3 entnommen werden kann, ist der gefundene Stickstoffgehalt höher als erwartet. Für die Proben ab $x = 0.1$ und größer könnte der Grund natürlich in einem bevorzugten Einbau des stickstoffhaltigen radikalischen Linkers **10** liegen, allerdings erklärt dies nicht den in der Probe $x = 0$ gefunden Stickstoff. Eine plausible Erklärung wäre eine unzureichende Entfernung des Syntheselösungsmittels DMF mittels des verwendeten Aktivierungsprotokolls. Demzufolge wurde ein erweitertes Protokoll untersucht, bei welchem das Lösungsmittel jeweils alle 10 Minuten durch Frisches ausgetauscht wurde; zunächst dreimal gegen THF, dann zehnmal gegen Acetonitril und anschließend zehnmal gegen DCM.^[245] Die Ergebnisse der Elementaranalyse nach diesem erweiterten Aktivierungsprotokoll (Tab. 4.4) bestätigen für die MOFs mit $x = 0\text{--}0.2$ die Abwesenheit von zusätzlichem Stickstoff aus DMF. Die Oberflächen der auf diese Weise aktivierten Materialien entsprechen den zuvor ermittelten. In den Proben mit $x = 0.3\text{--}0.4$ liegt nach wie vor überschüssiges DMF vor. Unter Berücksichtigung der abnehmenden Ordnung und der hiermit einhergehenden geringeren Dichten der Proben mit $x = 0.3\text{--}0.4$ (s. Abb. 4.48) wird deutlich, dass die vollständige Entfernung des Syntheselösungsmittels in diesen Proben trotz des erweiterten Aktivierungsprotokolls nicht möglich ist.

Tabelle 4.4 Elementaranalyse an $\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $x = 0\text{--}0.4$ nach erweitertem Aktivierungsprotokoll

x	berechnet / %					gefunden / %				
	C	H	N	O	Cu	C	H	N	O	Cu
0	45.29	2.76	0.00	30.16	21.78	46.50	3.86	0.00	29.18	18.39
0.1	45.09	2.73	0.66	29.90	21.59	46.16	3.85	0.67	29.59	17.83
0.2	44.89	2.71	1.32	29.65	21.41	44.99	3.60	1.41	28.71	17.23
0.3	44.69	2.68	1.98	29.39	21.23	45.32	4.20	3.30	29.69	15.52
0.4	44.46	2.66	2.64	29.14	21.04	44.56	4.84	9.17	25.83	12.14

Der mittels ICP-MS und F-AAS ermittelte Kupfergehalt liegt für beide Protokolle im Mittel etwa 30 % unter den erwarteten Werten, während die Sauerstoff- und Wasserstoffanteile oberhalb der erwarteten Werte liegt. Es ist daher anzunehmen, dass, wie eingangs erwähnt, infolge einer Zersetzung der MOFs nach Luftkontakt mehr als drei Wassermoleküle pro PW

vorliegen. Ein Indiz hierfür wurde im Zuge der Vermessung der nach dem erweitertem Aktivierungsprotokoll erhaltenen Probe $x = 0.3$ (Tab. 4.4) geliefert. Sämtliche Werte der Elementaranalyse basieren auf Dreifachbestimmungen. Der dritte Wert der Probe $x = 0.3$ konnte jedoch erst am Folgetag vermessen werden. Während die beiden ersten Bestimmungen ebenso wie die Werte der anderen Bestimmungen nur geringfügig streuten und einen Mittelwert von 17.39 ± 0.03 % lieferten, ergab die vierte Messung nur noch einen Kupfergehalt von 13.64 %, welche den in Tabelle 4.4 aufgeführten Mittelwert von 15.52 ± 1.09 % deutlich beeinflusste.

4.2.3.3. NMR-spektroskopische Studie

Die Integrität der reisolierten Linker nach salzsaurem MOF-Aufschluss wurde auch für die *mixed*-Linker-MOFs NMR-spektroskopisch überprüft. Die in Abbildung 4.50 dargestellten Ergebnisse bestätigen die im Zusammenhang mit der Synthese reiner MORFs bereits beobachtete überwiegende Zersetzung von H_4 BDPBTR, während der diamagnetische Linker **11** unverändert zurückgewonnen werden kann. Dieser zeigt lediglich im Bereich von 8.5 ppm für die Signale der Isophthalatfunktionen eine geringe Verschiebung gegenüber dem identisch behandelten a.s. Linker **11**.

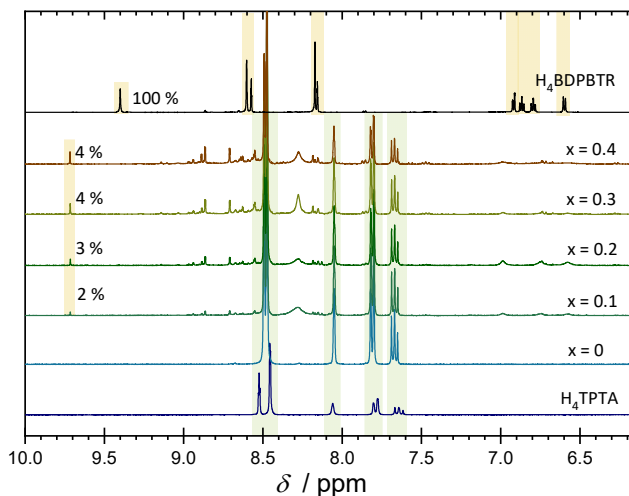


Abbildung 4.50 ^1H -NMR-Spektren der salzsauer isolierten organischen Bestandteile aus den $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs im Vergleich zu den Spektren der identisch behandelten Linker **10** und **11**. Durch Integration der Triazinsignale wurde die tatsächlich noch in den MOFs vorliegenden Menge an **10** bestimmt: 2 % ($x = 0.1$), 3 % ($x = 0.2$) und 4 % ($x = 0.3$ sowie 0.4).

Mittels Integration der Signale und einen Vergleich der Intensitäten mit dem unveränderten diamagnetischen Linker **11** können anhand des Triazinprotonensignals in der Probe $x = 0.1$

anstelle der eingesetzten 10 % des Linkers **10** nur noch 2 % wiedergefunden werden. In der Probe $x = 0.2$ beträgt der Wert 3 %, für $x = 0.3$ sowie $x = 0.4$ sind es jeweils 4 %. Anders ausgedrückt finden sich nur noch 20 % ($x = 0.1$), 15 % ($x = 0.2$), 13 % ($x = 0.3$) und 10 % ($x = 0.4$) der eingesetzten Menge des radikalischen Linkers $H_4BDPBTR$ in den synthetisierten MOFs wieder.

Weiterhin fällt bei Betrachtung der in Abbildung 4.50 dargestellten 1H -NMR-Spektren für den Linker **10** eine deutlich ausgeprägtere Verschiebung des Triazinprotonensignals von 9.40 ppm beim identisch behandelten a.s. Linker **10** auf 9.72 ppm nach dem salzsauren Aufschluss auf. Folglich liegt die Frage nahe, ob es sich noch um das Triazin handelt. Bei anschließenden gepulsten EPR-spektroskopischen Untersuchungen (s. Kap. 4.2.3.4.1.) konnte allerdings bestätigt werden, dass noch geringe Mengen des intakten $H_4BDPBTR$ Linkers in den *mixed*-Linker-MOFs vorliegen. Zusätzlich entspricht der mittels EPR abgeschätzte Anteil des Linkers **10** den anhand der NMR-Spektren ermittelten Werten. Die ausgeprägte Verschiebung des, auf seine Umgebung sehr sensitiven reagierenden, Triazinprotonensignals könnte auf das Vorhandensein der radikalischen Zersetzungsprodukte und damit einer veränderten magnetischen Umgebung zurückzuführen sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die kontinuierliche Abnahme von Kristallinität und spezifischer Oberfläche (s. Abb. 4.43 und 4.47) der $[Cu_2(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x]$ -MOFs mit steigendem Radikalanteil x offensichtlich auf eine Zunahme an Defekten in der PCN-306-Struktur aufgrund der Zersetzungsprodukte des Linkers **10** zurückgeführt werden kann. Entsprechend den Ergebnissen unter ausschließlicher Verwendung des Radikallinkers (vgl. Kap. 4.2.1.) wird etwa ab der Probe $x = 0.4$ keine MOF-Struktur mehr gebildet.

4.2.3.4. EPR-spektroskopische Studien

Zum tiefergehenden Verständnis der Defekte in den $[Cu_2(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x]$ -MOFs und zur Ermittlung magnetischer Wechselwirkungen in diesen Materialien wurden unter der Leitung von M. V. Fedin durch A. S. Poryvaev und D. M. Polyukhov am *International Tomography Center SB RAS* (ITC) in Novosibirsk, Russland umfangreiche EPR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die hieraus erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden eingehender vorgestellt und führten ferner zu einer gemeinsamen Publikation.^[206]

4.2.3.4.1. Magnetische Wechselwirkungen in den *mixed*-Linker-MOFs

Zu Beginn der EPR-spektroskopischen Untersuchungen an den $[Cu_2(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x]$ -MOFs wurden cw-EPR-Messungen bei 10 K durchgeführt. Bei diesen tiefen Temperaturen wird das breite Cu-PW-Signal des angeregten Triplettzustands, infolge eines Übergangs zum nicht im Spektrum sichtbaren Singulettzustand, ausgeschaltet. Auf diese Weise wurde untersucht, ob

trotz der NMR-spektroskopisch ermittelten Zersetzung, noch radikalischer Linker **10** in den Materialien vorliegt.^[107]

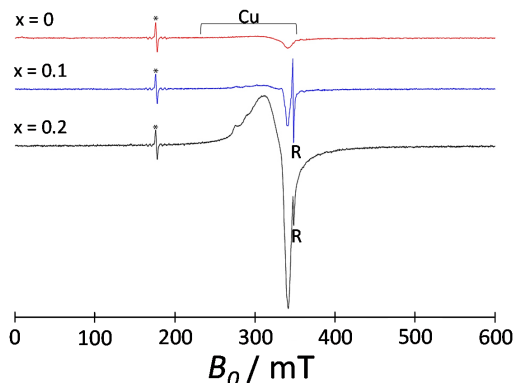


Abbildung 4.51 Die X-Band-cw-EPR-Spektren (10 K) der $\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x$ MOFs mit $x = 0$ bis $x = 0.2$ belegen die Gegenwart des radikalischen Linkers **10** („R“) in den Proben $x = 0.1$ und $x = 0.2$. Der Anteil an nicht koppelndem Cu(II) („Cu“) nimmt mit steigendem Radikalanteil zu, weshalb Proben mit $x > 0.2$ nicht weiter untersucht worden sind. Die verwendete interne Referenz ist mittels Sternchen gekennzeichnet und die Spektrenintensitäten sind auf diese Referenz normiert.

Tatsächlich bestätigen die in Abbildung 4.51 dargestellten Tieftemperaturmessungen die Gegenwart des Organoradikals („R“) in den Proben $x = 0.1$ und $x = 0.2$ sowie die erwartete Abwesenheit in der $x = 0$ Probe. Weiterhin ist das Signal der im Zusammenhang mit **P1** und **P2** bereits angesprochenen nicht koppelnden Cu(II)-Ionen („Cu“, vgl. Kap. 4.2.1.2.) auch in diesen Materialien sichtbar. Allerdings zeigt sich auch eine Zunahme der nicht koppelnde Cu(II)-Ionen von 1 % bei $x = 0$, über 3 % bei $x = 0.1$ bis zu 20 % bei $x = 0.2$, weswegen die Proben $x = 0.3$ – 0.4 nicht mehr mittels dieser aufwendigen Messmethode vermessen worden sind. Über die Konzentration des nicht koppelnden Cu(II) konnte der Radikalanteil berechnet werden. Anstelle der eingesetzten 10 % des radikalischen Linkers **10** im Material mit $x = 0.1$ wurden nur mehr um die 2 % BTR nachgewiesen. Diese Zersetzung des Radikals deckt sich mit dem Ergebnis der NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Abb. 4.50).

Da die Erhöhung der Radikallinkermenge mit einer Zunahme an nicht koppelndem Cu(II) korreliert, folgt hieraus in logischer Konsequenz, dass die Radikale entweder die Bildung von Cu(II)-PWs stören oder mit einem der beiden Cu(II) in den PWs koppeln, woraus im EPR nicht sichtbare Kupfer-Organoradikal-Paare resultieren würden. Im letzteren Fall würde das zweite, nun entkoppelte Cu(II)-Ion des PWs im EPR sichtbar. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde die gepulste EPR-Methode HYSCORE angewendet, mit welcher, ähnlich der 2D NMR-Spektroskopie, die HFW zwischen dem Elektronenspin des nicht koppelnden Cu(II) und benachbarten Kernspins ($I \neq 0$) detektiert werden.

Abbildung 4.52 zeigt die HYSCORE-Spektren, welche bei Frequenzen nahe der Absorption der nicht koppelnden Cu(II)-Ionen aufgenommen worden sind. Es wurden die Proben mit $x = 0$

(links dargestellt) und $x = 0.1$ (rechts dargestellt) bei zwei Magnetfeldpositionen B untersucht, um benachbarte Kernspins in axialer ($B = 285$ mT, $g_{||}$) und äquatorialer Position ($B = 338$ mT, $g_{\perp}$) zu detektieren. Bei einer Larmor-Frequenz von $\omega(^1\text{H}) \approx 14$ MHz sind HFWs mit benachbarten Protonen ($I \neq \frac{1}{2}$) in unterschiedlichem Ausmaß für die beiden Orientierungen sichtbar: In axialer Position (Abb. 4.52a) ist die Wechselwirkung deutlich stärker, als in äquatorialer Position (Abb. 4.52b). Dieses Ergebnis ist am plausibelsten mit einer Lokalisierung der nicht koppelnden Cu(II)-Ionen in PWs erklärbar, da hier die äquatoriale Position durch koordinierende Carboxylatfunktionen blockiert ist.

Weitaus interessanter sind die HFWs mit benachbarten Stickstoffkernen bei einer Larmor-Frequenz von $\omega(^{14}\text{N}) \approx 1$ MHz. Diese Wechselwirkungen sind im *mixed-Linker*-MOF mit $x = 0.1$ unverkennbar intensiver, als im radikalfreien Material ($x = 0$) und können somit auf eine räumliche Nähe des Radikals zu den in Cu-PWs lokalisierten, nicht koppelnden Cu(II)-Ionen zurückgeführt werden.

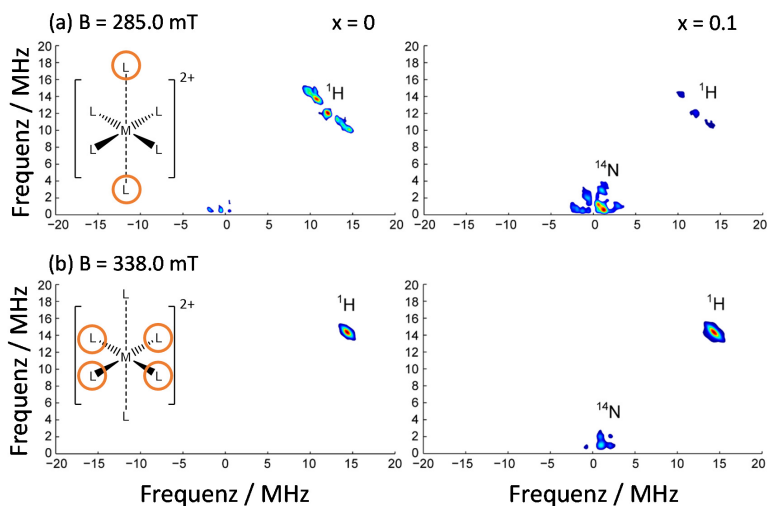


Abbildung 4.52 X-Band-HYSCORE-Spektren der MOFs mit $x = 0$ (links) und $x = 0.1$ (rechts); detektiert bei zwei Feldpositionen 285 mT (a, $g_{||}$) zur Untersuchung axialer Nachbarn und 338 mT (b, $g_{\perp}$) für äquatoriale Nachbarn der nicht koppelnden Cu(II)-Ionen. Die ^1H - und ^{14}N -Signale (für $x = 0.1$) sind entsprechend beschriftet. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von A. S. Poryvaev *et al.*, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8471–8479. Copyright © 2019 American Chemical Society.

Die sehr schwache Stickstoffwechselwirkung in der radikalfreien und somit eigentlich auch stickstofffreien Probe mit $x = 0$ in axialer Position (Abb. 4.52a, links) kann über die, in der Elementanalyse (Tab. 4.3) bereits beobachtete, unvollständige Entfernung des Syntheselösungsmittels DMFs gemäß dem ersten Aktivierungsprotokoll erklärt werden.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass in dem *mixed*-Linker-MOF mit $x = 0.1$ der radikalische Linker mit 2 % und die nicht koppelnden Cu(II)-Ionen mit 3 % vorliegen, ist es statistisch sehr unwahrscheinlich, dass die anhand der HYSORE-Spektren belegte Lokalisierung des Organoradikals am in den Cu-PWs lokalisierten, nicht koppelnden Cu(II) zufällig ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Radikalzersetzung und die Entkopplung des Cu(II) korrelieren. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Trend der abnehmenden Kristallinität und Porosität mit steigendem Radikalanteil und erklärt, warum keine MOFs unter ausschließlicher Einsatz des radikalischen Linkers **10** erhalten werden konnten.

Zur Untersuchung magnetischer Austauschwechselwirkungen zwischen Cu(II)-PWs und verbliebenem Organoradikal wurden im nächsten Schritt temperaturabhängige cw-EPR-Messungen der Probe mit $x = 0.1$ unter Variation der Mikrowellenleistung durchgeführt. Eine hohe Mikrowellenleistung bildet die schnell relaxierenden Cu-PWs ab, während das Signal der langsam relaxierenden Organoradikale unterdrückt ist. Bei niedriger Mikrowellenleistung hingegen werden nur die Signale der nicht koppelnden bzw. monomeren Cu(II)-Ionen sowie des freien Radikals aufgelöst.

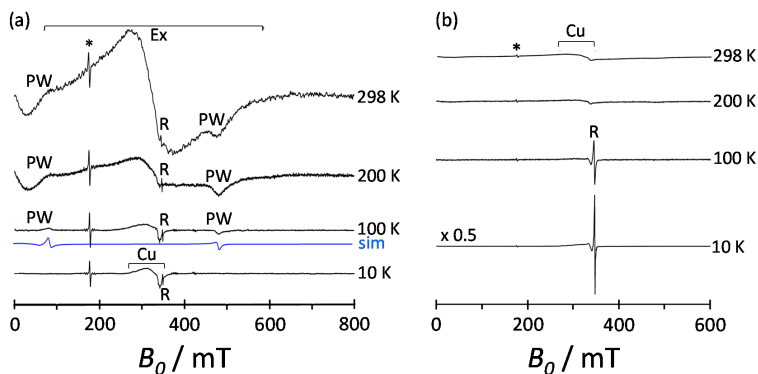


Abbildung 4.53 Temperaturabhängige X-Band-cw-EPR-Spektren von $x = 0.1$. (a) Hohe Mikrowellenleistung I_1 . Die Spektren bei 100–298 K sind auf das Signal der internen Referenz normiert. Der blaue Graph bildet ein simuliertes Cu(II)-PW Spektrum bei 100 K ab. (b) Niedrige Mikrowellenleistung $I_2 = I_1/1000$. (Cu: nicht koppelnde Cu(II)-Ionen, R: freies Organoradikal, PW: Cu(II)-PWs, Ex: durch Inter-PW-Austauschwechselwirkungen verbreiterten Linie, *: Signal der zur Spektrennormierung beigefügten internen Referenz. Das Spektrum bei $T = 10 \text{ K}$ ist um den Faktor 0.5 skaliert.) Verwendung mit freundlicher Genehmigung von A. S. Poryvaev *et al.*, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8471–8479. Copyright © 2019 American Chemical Society.

Die in Abbildung 4.53a dargestellten, bei hoher Mikrowellenleistung aufgenommenen Spektren zeigen oberhalb von $\sim 80 \text{ K}$ die allmähliche Besetzung des angeregten Tripletzustands der Cu(II)-PWs („PW“). Mit zunehmender Besetzung des Tripletzustands wird die Wahrscheinlichkeit benachbarter PWs im paramagnetischen Zustand größer und das Spektrum

fließt durch Inter-PW-Austauschwechselwirkungen zunehmend zusammen („Ex“, *exchange narrowing*, vgl. Kap. 3.1.5.). Anhand dieser Ergebnisse wird der in Abbildung 4.54 gelb gekennzeichnete Pfad über die verbrückenden Phenylringe für einen magnetischen Austausch durch die PCN-306-Struktur vorgeschlagen.

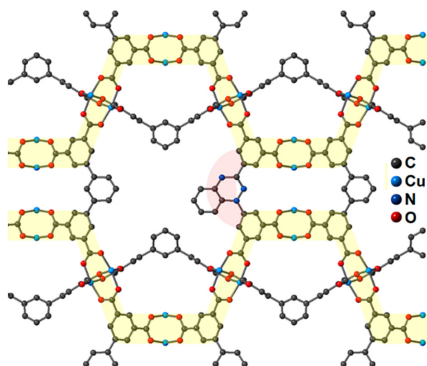


Abbildung 4.54 Postulierte magnetische Austauschwechselwirkungen in den $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs bei RT. Der für $x = 0$ gültige Pfad ist gelb hinterlegt und die zusätzlich bei $x = 0.1$ auftretende Wechselwirkung über den radikalen Linker **10** ist rot hervorgehoben. Erstellt auf Grundlage von cw-EPR-Messungen. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von A. S. Poryvaev *et al.*, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8471–8479. Copyright © 2019 American Chemical Society.

Die bei niedriger Mikrowellenleistung (Abb. 4.53b) aufgenommenen EPR-Spektren zeigen eine Abnahme der Signalintensität des freien Organoradikals („R“) mit zunehmender Temperatur. Die vollständige Abwesenheit des Radikalsignals ab 200 K und höher kann nur durch eine Miteinbeziehung des Radikals in die magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den PWs erklärt werden. Diese Wechselwirkung über die organische Linkerbrücke hinweg ist in Abbildung 4.54 rot gekennzeichnet.

4.2.3.4.2. Temperatur-initiierte strukturelle Änderung

Während der Durchführung von ed-EPR-Messungen bei 10 K im Rahmen von Vorstudien zur Beladung der $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs mit paramagnetischen Gastmolekülen, wurde ein kinetisches Phänomen beobachtet: Nach dem Überführen der MOFs in den Kryostaten des Spektrometers konnte eine langsame Zunahme der Signalintensitäten von Organoradikal und nicht koppelndem Cu(II) über mehrere Stunden beobachtet werden.

Üblicherweise benötigt die Thermalisierung von Proben bei diesen Messungen nur wenige Minuten und nach spätestens 20 Minuten ist ein Gleichgewichtszustand erreicht. Um einen Präparationsfehler und hierdurch eine verminderte Wärmeleitfähigkeit der im Vakuum versiegelten Probe auszuschließen, wurde ein der Gruppe Fedin bekannter, ebenfalls aus PWs aufgebauter, MOF identisch präpariert und als Referenz vermessen (Abb. 4.55b, „Ref“). Dieser weist jedoch keinen kinetischen Effekt auf. Dessen Signalintensität bleibt nach 30 Minuten unverändert.^[252]

Die in Abbildung 4.55a aufgetragenen gepulsten EPR-Spektren nach Einbringen der Probe $x = 0.1$ in den Kryostaten zeigen eine enorme, etwa 30-fache Zunahme der Cu(II)-Signalintensität binnen vier Stunden. Die Intensität des Radikalsignals nimmt in dieser Zeit etwa halb so viel zu, also 15-fach (vgl. Abb. 4.55b). Auch für die Probe $x = 0$ kann ein Anstieg, wenn auch deutlich schwächer (~ 6 -fach) und in kürzerer Zeit (~ 75 min), beobachtet werden. Bei der $x = 0.2$ Probe hingegen tritt der kinetische Effekt nicht auf, was vermutlich auf den hohen Defektanteil in der Struktur zurückgeführt werden kann.

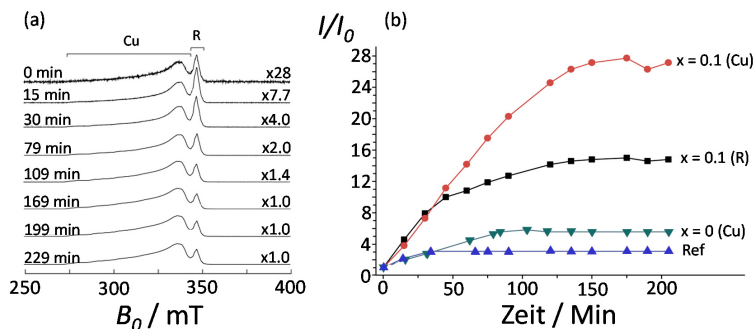


Abbildung 4.55 Kinetisches Phänomen der $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs. (a) Echo-detektierte EPR-Spektren des $x = 0.1$ MOFs nach Kühlung der Probe von RT auf 10 K als Funktion der Zeit (links). Das breite Signal („Cu“) kann den einzelnen Cu(II)-Ionen und das schmale Signal („R“) dem Organoradikal zugeordnet werden. (b) Auftragung der Intensitäten aus den gepulsten EPR-Spektren als Funktion der Zeit für die Proben $x = 0$, $x = 0.1$ und der Referenz („Ref“). Verwendung mit freundlicher Genehmigung von A. S. Poryvaev et al., *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8471–8479. Copyright © 2019 American Chemical Society.

Die Ursache des in Abbildung 4.55 zu beobachtenden kinetischen Effekts wird in einer strukturellen Änderung vermutet, welche bereits im ursprünglichen PCN-306 ($x = 0$) vorhanden ist. Unter der Annahme, dass eine Hochtemperaturstruktur des MOFs labiler als die entsprechende Tieftemperaturstruktur ist, würde der Strukturübergang langsam bei tiefen Temperaturen erfolgen. Es wird weiterhin angenommen, dass aufgrund der mittels den durch die Radikale eingebrachten strukturellen Defekte der Anteil an besagter Hochtemperaturstruktur zunimmt und der kinetische Effekt ausgeprägter wird.

Die Tatsache, dass die strukturelle Änderung für $x = 0.1$ zu zwei monomeren Cu(II)-Ionen pro einem Organoradikal führt, bedeutet, dass in der Hochtemperaturstruktur eine Spintriade vorliegen muss, d.h. drei ungepaarte Elektronenspins treten in Wechselwirkung miteinander. Innerhalb der Spintriade muss eine große Austauschwechselwirkung vorliegen, ansonsten wäre das Signal nicht derart stark verbreitert, dass zunächst alle drei Spins EPR-unsichtbar

sind. Weiterhin dürfen diese drei paramagnetischen Zentren nicht kovalent gebunden vorliegen, da sie in der Tieftemperaturstruktur deutlich voneinander separiert vorliegen müssen.

Genaue Modelle für diese beiden Strukturen sowie die strukturelle Änderung können nicht zweifelsfrei vorgelegt werden. Es ist bekannt, dass der Linker **11** innerhalb der PCN-306 Struktur zwei Konformationen einnimmt.^[61] Bei der ersten Konformation liegen die beiden peripheren Phenylringe gleichartig nahezu um 45° gedreht zum zentralen Ring vor (s. gefaltete Konformation der horizontal orientierten Linkerbrücken in Abb. 4.54). Bei der zweiten Konformation sind die peripheren Phenylringe entgegengesetzt zueinander, das heißt einer nach vorne und einer nach hinten, leicht verdreht (s. verdrehte Konformation der vertikal orientierten Linkerbrücken in Abb. 4.54).

Ein mögliches Szenario zur Deutung der strukturellen Änderung begründet sich auf der Tatsache, dass der radikalische Linker **10** eine geringfügig andere Geometrie als sein diamagnetisches Analogon **11** aufweist. Es ist vorstellbar, dass der zusätzlich am Radikal **10** vorliegende anellierte Benzolring durch sterische Effekte oder eine bevorzugte Linkerkonformation Einfluss auf die Bindungseigenschaften hat. Würden die Carboxylgruppen einer Seite effektiver an PWs koordinieren als die andere, stünde das noch unkoordinierte benachbarte PW konkurrierenden Reaktionspartnern zur Verfügung. Es ist beispielsweise bekannt, dass sich die nach dem ersten Aktivierungsprotokoll noch in an den *mixed*-Linker-MOFs vorliegenden DMF-Reste leicht zu Formaldehyd zersetzen. Formaldehyd kann wiederum Cu(II) zu Cu(I) reduzieren und wird hierbei selbst zu Formiat oxidiert, welches an die PWs koordinieren kann. Kürzlich führten Fu *et al.* Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen an defekten Zirkonium-Clustern im UiO-66 durch und fanden heraus, dass Zirkonium-Defektstellen mit fehlenden Linkern durch die Überbrückung bidental bindender Acetatspezies oder auch durch eine Mischung aus Acetat und Wasser, jeweils im monodentalen Bindungsmodus, erheblich stabilisiert werden können.^[253]

Der für die $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs beobachtete kinetische Effekt setzt das Vorliegen zweier Orientierungen mit einem energetischen Minimum der Tieftemperaturphase voraus, welche die Spins der Triade im EPR sichtbar werden lässt indem die Spinzentren räumlich voneinander entfernt werden. Unter der Annahme einer Formiatkoordination an PWs in Nachbarschaft zum einseitig frei schwingenden BTR-Linker **10** und Berücksichtigung der möglichen Linkerkonformationen wird das in Abbildung 4.56 dargestellte Modell vorgeschlagen. Eine konkurrierende Formiatkoordination ist auch im radikalfreien PCN-306 nicht auszuschließen, wenngleich der Effekt aufgrund der hohen Symmetrie des Linkers **11** hier deutlich geringer ausfällt, als bei Verwendung des BTR-Linkers **10**.

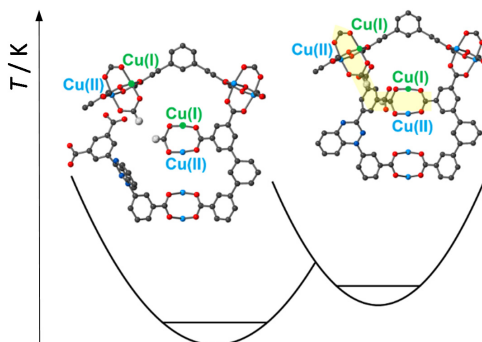


Abbildung 4.56 Modellentwurf der Energieniveaus einer Hoch- und Tieftemperaturstruktur in den $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs, basierend auf einer in beiden Strukturen präsenten Formiatkoordination an PWs in Nachbarschaft zum einseitig PWs koordinierenden Linker. Die Tieftemperaturstruktur entspricht räumlich stärker getrennten Cu(II)- und Radikalzentren, während bei der Hochtemperaturstruktur Cu(II)- und Radikationen in räumlicher Nähe vorliegen und eine starke Austauschkopplung (gelb markiert) resultiert. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von A. S. Poryvaev *et al.*, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8471–8479. Copyright © 2019 American Chemical Society.

Bei einer Wiederholung der Messungen wurde festgestellt, dass der kinetische Effekt mit Alterung der Probe schwächer wird und nach einem Jahr schlussendlich nicht mehr zu beobachten ist. Hierfür können zwei Ursachen angenommen werden. Zum einen ist anzunehmen, dass die $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs aufgrund von Relaxationseffekten mit der Zeit auch bei RT langsam in die Tieftemperaturphase übergehen. Weiterhin ist bekannt, dass die Gerüststruktur diverser MOFs infolge von Alterungsprozessen zusammenbricht und eine Temperatur-initiierte strukturelle Änderung ebenso wenig stattfinden kann wie in den Proben mit $x \geq 0.2$.

Ferner wurden die nach dem erweiterten Aktivierungsprotokoll DMF-frei erhaltenen $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs im Hinblick auf den kinetischen Effekt untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass besagter Effekt aufgrund der Abwesenheit von DMF nur noch sehr schwach und binnen 30 Minuten abgeschlossen war. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme der Beteiligung von Formiat an der Temperatur-initiierten strukturellen Änderung. Weiterhin wurde auch in diesen Materialien ein Signal von nicht koppelnden Cu(II)-Ionen („Cu“, vgl. Kap. 4.2.1.2.) beobachtet. Allerdings konnten mittels HYSOCORE keine Radikaleinheiten mehr in Nähe zu dieser Cu(II)-Spezies detektiert werden. Das Signal kann folglich überwiegend auf in den Poren vorliegende, echte Cu(II)-Monomere zurückgeführt werden.^[107]

4.2.3.4.3. Wechselwirkung mit paramagnetischen Gastmolekülen

Weiterhin von besonderem Interesse waren Wechselwirkungen der $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs mit paramagnetischen Gästen wie Stickstoffmonoxid. Hierzu wurden 5 mg der MOF-

Proben in einem EPR-Röhrchen von 2.5 mL Volumen für etwa eine Minute bei einem Druck von 67 mbar mit Stickstoffmonoxid beladen und anschließend das Röhrchen mit ca. 7 μmol Stickstoffmonoxid in der Gasphase versiegelt.

Die anschließende EPR-spektroskopische Untersuchung der mit NO beladenen, DMF-haltigen $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]\text{-MOFs}$ bei 80 K zeigte interessanterweise keinerlei Wechselwirkung der Radikalfunktionen mit dem paramagnetischen Gas, während eine deutliche Intensitätsabnahme des Signals der nicht koppelnden Cu(II)-Ionen beobachtet wurde (s. Abb. 4.57, links). Das zugesetzte NO koppelt folglich bevorzugt mit dieser aufgrund von DMF-Resten in den Cu-PWs vorliegenden, entkoppelten Cu(II)-Spezies. In Anbetracht der allgemein größeren magnetischen Momente von Metallen im Vergleich zu Organoradikalen ist dieses Ergebnis nicht überraschend.

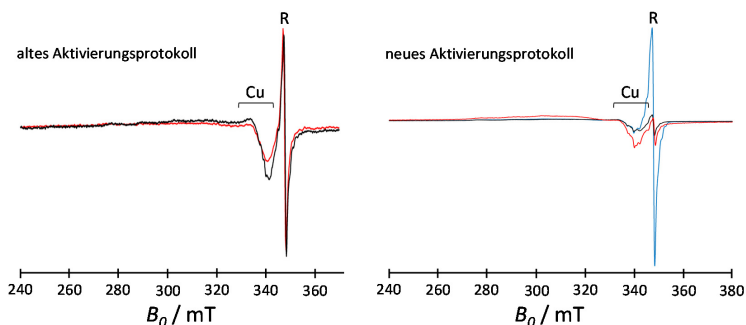


Abbildung 4.57 X-Band-cw-EPR-Spektren (80 K) der $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]\text{-MOFs}$, welche nach dem alten Aktivierungsprotokoll beladen wurden (links, schwarz: vor der Beladung, rot: +NO) sowie der nach dem neuen Protokoll erhaltenen MOFs (rechts, blau: vor der Beladung, schwarz: +NO, rot: nach thermischem Aktivierungsschritt bei 120 °C). Die auf nicht koppelnde Cu(II)-Ionen zurückführbaren Signale sind mit „Cu“ gekennzeichnet und die Signale des freien Organoradikals mit „R“.

Die Untersuchung der DMF-freien *mixed*-Linker-MOFs nach der Beladung mit Stickstoffmonoxid bestätigte hingegen tatsächlich die Wechselwirkung des paramagnetischen Gastmoleküls mit den Radikalfunktionen. Rechts in der Abbildung 4.57 ist die entsprechende Intensitätsabnahme dargestellt, während das Signal der monomeren Cu(II)-Ionen unverändert bleibt.

Das rechts in Abbildung 4.57 rot dargestellte EPR-Spektrum wurde nach dem Versuch einer thermischen Aktivierung bei 120 °C zur Freisetzung des in die $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]\text{-MOFs}$ eingelagerten Stickstoffmonoxids erhalten. Da hier kein Radikalsignal sichtbar ist, scheint eine NO-Freisetzung aus den DMF-freien *mixed*-Linker-MOFs unter den gewählten Bedingungen nicht möglich zu sein. Gleichzeitig wurde eine Zunahme der Signalintensität für die nicht koppelnden Cu(II)-Ionen beobachtet. Im Hinblick auf die eingeschränkte Stabilität der MOF-

Reihe sowie des in Abbildung 4.49 dargestellten Strukturzusammenbruchs nach der Gasphysorption ist die Zunahme des Cu(II)-Signals höchstwahrscheinlich auf eine Zersetzung des MOFs zurückzuführen. Weiterhin erscheint es naheliegend, dass die Ursache für das nicht zurückerhaltene Radikalsignal auch in der NMR-spektroskopisch belegten thermischen Zersetzung der Radikalfunktion (s. Kap. 4.2.3.3.) liegt. Die in Kapitel 4.3.4. (s.u.) vorgestellten Ergebnisse der Adsorption paramagnetischer Gastmoleküle in radikalische Organosilicas bestätigen nämlich die grundsätzlich reversiblen Wechselwirkungen von Stickstoffmonoxid mit der BTR-Funktion.

4.3. Nanoporöse, radikalische Organosilicas

Zur Synthese vollständig metallfreier, paramagnetischer und poröser Wirtstrukturen galt es zunächst das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten des neuartigen, radikalischen Präkursors **30** zu untersuchen, bevor durch SDA-Zusatz die Ausbildung einer porösen Mesophase optimiert werden könnte. Im Folgenden werden ausschließlich die unter wässrigen, sauren Reaktionsbedingungen durchgeführten Optimierungen vorgestellt, da sämtliche Versuche einer Kondensation unter basischen Reaktionsbedingungen zu unporösen Pulvern führten. Der Gruppe Koutentis ist außerdem bekannt, dass im Alkalischen eine partielle Dimerisierung^[38] unter Ausbildung des in Abbildung 4.58 dargestellten Radikals erfolgt. Dieses Dimerisierungsprodukt stellt keine optimale Zugänglichkeit des Elektronenspins für paramagnetische Gäste in Aussicht. Die Bildung von Kleinstmengen dieses Radikals unter schwach wässrig-alkalischen Reaktionsbedingungen konnte bei der chromatographischen Reinigung von Produkten diverser organischer Synthesen als tiefblaues Nebenprodukt beobachtet werden.

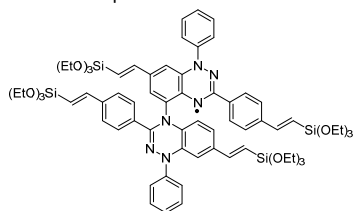


Abbildung 4.58 Radikalisches Dimerisierungsprodukt des BTR-Präkursors **30** unter stark basischen Reaktionsbedingungen.

Die erhaltenen Organosilica-Materialien sollten abschließend mittels EPR-Spektroskopie hinsichtlich ihrer selektiven Speicherfähigkeit gegenüber paramagnetischen Gastmolekülen untersucht werden.

4.3.1. Radikalisches Xerogel

Zu Beginn wurden Untersuchungen zum Hydrolyse- und Kondensationsverhalten des Silyl ethers **30** gemäß des klassischen, nicht templatisierten Sol-Gel-Prozesses durchgeführt. Hierbei zeigte sich anhand einer schwachen Braunfärbung der wässrigen Phase, dass auch

der unter Ethanolabspaltung erhaltene hydrolysierte Präkursor nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweist. Dies ist auf die Größe der organischen Brücke zurückzuführen. Die Braunfärbung der wässrigen Phase trat bei einer Verringerung des pH-Werts von 7 bis auf 1 schneller auf. Im weiteren Reaktionsverlauf konnte aus dieser wässrigen Lösung des BTRs die Kondensation zu geringen Mengen eines dunkelgrünen Gels beobachtet werden. Bei einer weiteren pH-Werterniedrigung, blieb die Braunfärbung der wässrigen Phase vollständig aus und das aus diesen Ansätzen zurückgewonnene braune Pulver konnte auch in Ethylacetat nicht mehr in Lösung gebracht werden. Auf Grundlage dieser Beobachtung und im Hinblick auf die zunehmende Hydrolysegeschwindigkeit mit sinkendem pH-Wert, muss davon ausgegangen werden, dass bei sehr niedrigen pH-Werten die durch Hydrolyse gebildeten Silanolgruppen scheinbar sofort kondensierten. Die beste Löslichkeit durch Hydrolyse bei einer etwas verzögerten Kondensation war demnach bei pH = 1 zu beobachten; allerdings ging auch hier nur ein Teil des eingesetzten Präkursors in Lösung. Bei der Verwendung alternativer, mit Wasser mischbarer Lösungsmittel, wie Ethanol, THF und 1,4-Dioxan, konnte nach einer gewissen Zeit zwar eine vollständige Löslichkeit des Präkursors **30** verzeichnet werden, doch bei der anschließenden, tropfenweisen Zugabe der wässrigen Phase fiel das Radikal bereits nach Kontakt mit Kleinstmengen an Wasser wieder aus und setzte sich an der Reaktionsgefäßwand ab.

Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen wurde im Folgenden der Einsatz eines Zweiphasenlösungsmittelgemischs untersucht. Der bissilylierte Präkursor **30** zeigte eine hervorragende Löslichkeit in Ethylacetat. Eine solche Lösung wurde mit einem wässrigen System stark gerührt, um die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen zu erhöhen und so die Gelierung zu beschleunigen. Dabei wurden zwei verschiedene Synthesebedingungen gewählt. In Anlehnung an den klassischen Sol-Gel-Prozess wurde zunächst mit einem 1:1-Gemisch der radikalischen Ethylacetatlösung und einer 1 M wässrigen Salzsäurelösung bei einem pH-Wert von 0 gearbeitet. Der Ansatz wurde erst bei RT stark gerührt und anschließend bei 80 °C in einem verschlossenen Gefäß statisch behandelt. Binnen fünf Minuten konnte die Gelierung der braunen Emulsion zu einem dunkelgrünen Feststoff (Xerogel **A**) beobachtet werden. Zur Realisierung einer Kondensation ohne Säurezusatz wurde die radikalische Ethylacetat-Lösung mit Wasser gemischt und direkt bei 80 °C gerührt. Innerhalb von 30 Minuten wurde die Kondensation beobachtet (Xerogel **B**).

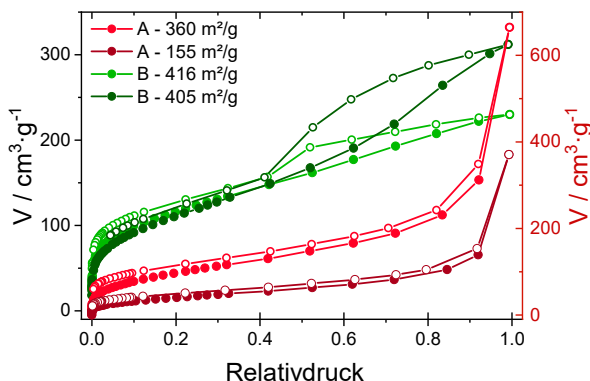
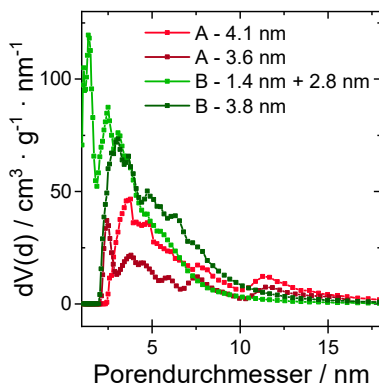


Abbildung 4.59 Physisorptionsisothermen (N_2 , 77 K) der über unterschiedliche Synthesen erhaltenen, radikalischen Xerogele **A** und **B** nach Filtration, Waschen und thermischer Aktivierung (80 °C, 18 h). Es sind die durch Reproduktionen erhaltenen Materialien mit jeweils höchster (hell) und niedrigster (dunkler) BET-Oberfläche dargestellt.

Die in Abbildung 4.59 rot dargestellten Stickstoffphysisorptionsmessungen des Xerogels **A** zeigen Isothermen vom Typ II, wie sie typischerweise für unporöse oder makroporöse Feststoffe zu beobachten sind. Bei geringem Relativdruck kann ein Mono-Multilagen-Übergang beobachtet werden, welcher in einen nahezu linearen Verlauf übergeht und ab $p/p_0 = 0.8$ in einem auf interpartikuläre Kondensation zurückführbaren exponentiellen Anstieg endet. Der kontinuierliche, leichte Anstieg im linearen Abschnitt entspricht einer, für ein ungeordnetes Material zu erwartenden, sehr breiten PSD. Dies wird durch die den Isothermen zugrunde gelegten DFT-Berechnungen (s. Abb. 4.60) bestätigt. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die spezifischen BET-Oberflächen der nach Filtration, Waschen und thermischer Aktivierung erhaltenen Pulver bei Reproduktion der Materialien zwischen 150 und 360 m^2/g schwanken. Es ist naheliegend, dass die aus der Anordnung der Präkursoren bedingte Porosität infolge der sehr raschen, säurekatalysierten Kondensation stark variiert. Das System hat nur wenig Zeit einen reproduzierbaren Ordnungszustand einzunehmen ehe die Kondensation einsetzt. Weiterhin ist es im Hinblick auf die Zersetzung der BTRs unter MOF-Synthesebedingungen (vgl. Kap. 4.2.1.3.) nicht auszuschließen, dass auch bei der Synthese des Xerogels **A** eine durch die zugesetzte Säure initiierte partielle Zersetzung des BTRs einsetzt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung zur Bestätigung dieses Verdachts ist für die Organosilicas nicht möglich, da die Monomere aus dem Kondensationsprodukt nicht mehr isolierbar sind und die Reduktion der radikalischen Triazinyleinheiten zum NMR-spektroskopisch detektierbaren, diamagnetischen Triazin (vgl. Kap. 7.1.5.1.) im Polymer nicht erfolgreich durchgeführt werden kann.

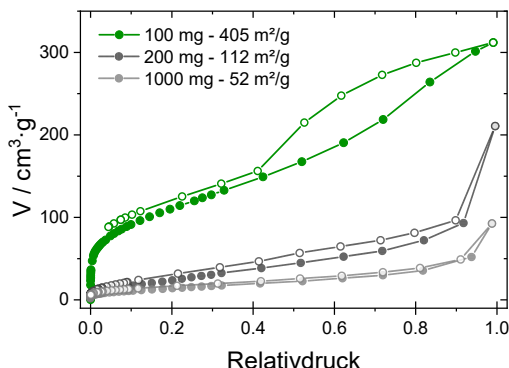
Abbildung 4.60 Porengrößenverteilungen der radikalischen Xerogele aus den Stickstoffphysisorptionsisothermen nach Anwendung des Quantachrome-NLDFT-Kernels für die Adsorption von N_2 auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Porenmodell (best fit). Es sind die durch Reproduktion erhaltenen Materialien mit jeweils höchster (dunkel) und niedrigster (hell) BET-Oberfläche dargestellt.



Die für das Xerogel **B** erhaltenen, in Abbildung 4.59 grün dargestellten, Isothermen unterscheiden sich von den Isothermen des Xerogels **A** in einem deutlich stärkerem Anstieg im Niederdruckbereich, einem etwas steileren Anstieg des linearen Abschnitts, dem fehlenden exponentiellen Anstieg bei hohem Relativdruck und dem Auftreten einer Hysterese. Teilweise konnten bei der Reproduktion des Ansatzes auch Isothermen (dunkelgrün) erhalten werden, die einen sehr schwach ausgeprägten Kapillarkondensationsschritt in Richtung einer Typ-IV-Isotherme aufweisen. Eine Beurteilung der Hystereseschleifen zur Beschreibung der vorliegenden Porensysteme ist bei den vorliegenden, nicht eindeutig einem Typ entsprechenden Isothermen schwierig. Ohne Templatisierungsmechanismus ist jedoch auch in diesem Fall eine uneinheitliche Porengeometrie zu erwarten. Die DFT-Porengrößenverteilungen des Xerogels **B** sind gegenüber dem Material **A** zwar schmaler, mit deutlichen Maxima im mesoporösen Bereich, die Verteilung erstreckt sich allerdings trotzdem noch über einen Bereich von etwa 1–10 nm. Unter den Synthesebedingungen zum Xerogel **B** konnten dafür reproduzierbar spezifische Oberflächen von knapp über $400 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten werden (s. Abb. 4.59).

Allerdings nahmen die Oberflächen des Xerogel **B** bei dem Versuch die Ansätze aufzukalieren stark ab (Abb. 4.61). Bereits die Verdopplung der Ansatzgröße geht mit einer Abnahme der Oberfläche auf $100 \text{ m}^2/\text{g}$ einher. Aufgrund des vorliegenden Zweiphasengemischs ist es denkbar, dass durch das doppelte Volumen die Durchmischung der Phasen beim Rühren, spätestens mit der Fällung des voluminösen Niederschlags, nicht mehr in gleicher Weise gewährleistet ist und in einer Abnahme der Oberflächen resultiert.

Abbildung 4.61 Physisorptionsisothermen (N_2 , 77 K) der *Up-scaling*-Syntheseprodukte des radikalischen Xerogels **B** nach Filtration, Waschen und thermischer Aktivierung (80 °C, 18 h).



Beim Vergleich der erhaltenen radikalischen Xerogele mit auf ähnliche Weise aus sterisch anspruchsvollen Präkursoren hergestellten diamagnetischen Xerogelen, wie dem Material von Bilo *et al.*^[173], fällt die deutlich geringere spezifische Oberfläche der radikalischen Materialien auf. Sofern kein templatisierender Mechanismus zugrunde liegt, resultiert sämtliche Porosität nach der Kondensation aus einer willkürlichen Orientierung der verwendeten Präkursorstrukturen sowie aus interpartikulären Zwischenräumen. Bei stärker verzweigten und sterisch anspruchsvollen Präkursoren können auf diesem Wege recht hohe Oberfläche erhalten werden. Die planare Struktur der BTRs hingegen neigt zum π -stacking (vgl. Kap. 1.2.).

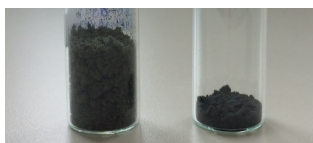


Abbildung 4.62 Vergleich der Volumina zweier **B**-Proben gleicher Masse nach überkritischer Aktivierung mit CO_2 (links) und Trocknung des Gels an Luft (rechts).

Weiterhin wurde der Einfluss des Trocknungsprozesses auf die Oberfläche der Materialien untersucht. Hierzu wurden die erhaltenen Gele an Luft (Xerogel) sowie überkritisch unter Verwendung von CO_2 (Aerogel) getrocknet. Die Aerogele wiesen erwartungsgemäß ein deutlich größeres Volumen auf (vgl. Abb. 4.62), zeigten hinsichtlich der resultierenden spezifischen Oberflächen jedoch keine Unterschiede. Folglich ist das größere Volumen ausschließlich auf makroporöse, mittels Stickstoffphysisorption nicht detektierbare interpartikuläre Zwischenräume zurückführbar. Dies bedeutet, dass während der Schrumpfung des Gels bei der Trocknung an Luft keine nennenswerte Nachkondensation im Material mehr auftritt, weshalb im Weiteren auf die überkritische Trocknung verzichtet wurde.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme sämtlicher, nach dem klassischen Sol-Gel-Prozess, also ohne SDA-Zusatz, erhaltenen Xerogele belegten erwartungsgemäß amorphe Strukturen (exemplarisches Röntgenpulverdiffraktogramm s. Anhang, Abb. A.2).

In Abbildung 4.63 ist die thermische Analyse von Xerogel **B** (die TA des Materials **A** war nahezu identisch) im Vergleich zum BTEV-BTR-Präkursor (**30**), ergänzt durch eine massenspektrometrische Detektion der Hauptverbrennungsprodukte Wasser ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), NO ($m/z = 30$) und CO₂ ($m/z = 44$) zur Untersuchung der Zersetzung an Luft dargestellt. Auf den ersten Blick wird der ähnliche Temperaturbereich beider Zersetzungen deutlich. In Übereinstimmung mit den deutlich niedrigeren Oberflächen dieses Xerogels im Vergleich zu den oben erwähnten diamagnetischen Xerogelen, liegen die stabilisierend wirkenden π - π -Wechselwirkungen der planaren BTRs offensichtlich auch nach der Kondensation des Präkursors vor, sodass die thermische Stabilität unbeeinflusst bleibt (vgl. Verlust der thermischen Stabilität des Linkers **10** vor und nach der Koordination von Cu^{II}, Kap. 4.2.1.1., Abb. 4.11).

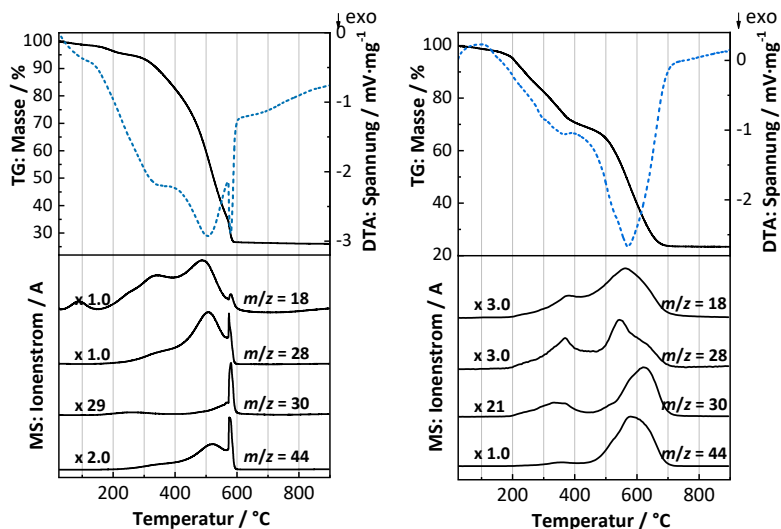


Abbildung 4.63 TG/DTA/MS-Analyse des Xerogels **B** (links) und des BTEV-BTR-Präkursors (**30**, rechts), gemessen in Ar/O₂ (80:20) mit einer Heizrate von 5 K·min⁻¹.

Für das Xerogel kann vor der thermischen Zersetzung die Freisetzung von Wasser im Temperaturbereich von 25–150 °C aus dem Porenvolumen beobachtet werden, für den monomeren Präkursor **30** hingegen ist hier keine Freisetzung zu beobachten. Die Zersetzung des Xerogels selbst findet zwischen 150–590 °C statt und kann in drei, teilweise parallel stattfindende Prozesse unterteilt werden. Zwischen 150–400 °C wird weiteres Wasser freigesetzt. Im Bereich von 200–550 °C zersetzt sich die periphere organische Brücke, während das für BTRs typische, schmale Maximum zwischen 550–590 °C vermutlich auf die bereits angesprochene Zersetzung der zentralen Triazineinheit zurückzuführen ist. Die Zersetzung des BTEV-

BTR-Präkursors erfolgt in einem Bereich von 150–700 °C in zwei Stufen. Während der ersten Stufe, im Bereich von 150–440 °C, kann neben weiterer Wasserfreisetzung auch die beginnende Zersetzung der organischen Brücke beobachtet werden, welche in der zweiten Stufe vervollständigt wird. Das schmale Maximum, welches der Zersetzung der zentralen Triazineinheit zugeordnet wurde, tritt hier interessanterweise nicht auf, sondern scheint unter der recht breiten zweiten Stufe zu liegen. Eine plausible Erklärung kann hierfür nicht gefunden werden, da dieses Maximum, mit Ausnahme des durch die Cu(II)-Koordination beschleunigte Zersetzung des Linkers **10** (Kap. 4.2.1.1., Abb. 4.11), für sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Blatter-Radikal-basierten Proben gefunden worden ist.

Tabelle 4.5 Ergebnisse der thermischen Analyse von Xerogel **B**.

Stufe	T-T' / °C		Massenverlust / %		Zuordnung
	Xerogel	BTEV-BTR	Xerogel	BTEV-BTR	
1	25–150	/	2.0	/	Wasserfreisetzung
2	150–590	150–700	72	75	Zersetzung
2.1	150–400	150–440	16	29	Weitere Wasserfreisetzung
2.2	200–550	440–700	55	46	Zersetzung periphere Organik
2.3	550–590		14		Zersetzung zentrale Triazineinheit

Die Restmasse nach der Verbrennung des Xerogels **B** beträgt 26.1 % und liegt in der Größenordnung der berechneten Restmasse von 27.4 %. Die aus dem Massenverlust durch die Verbrennung der Vorläuferverbindung **30** berechnete Restmasse von 27.1 % kommt sehr nahe an diesen theoretischen Wert heran. Beide Verbrennungsrückstände wurde mittels P-XRD als amorphes Siliciumdioxid charakterisiert (s. Anhang, Abb. A.3 für das Xerogel **B**).

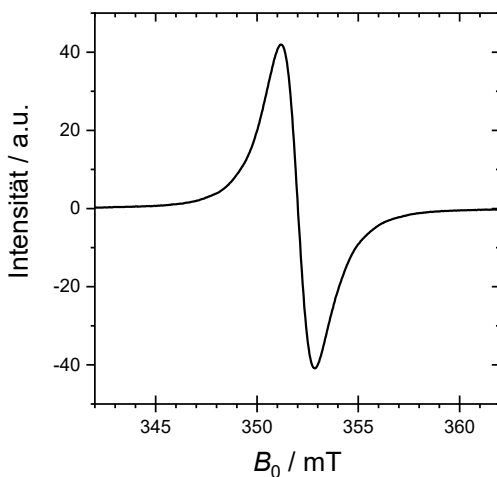


Abbildung 4.64 X-Band-cw-EPR-Spektrum (RT) des a.s. Xerogels **B** (g -Faktor = 2.0043, **A** liefert ein identisches Spektrum).

Das in Abbildung 4.64 dargestellte X-Band-cw-EPR-Spektrum bei RT bestätigt den Erhalt der paramagnetischen Baueinheiten nach der Kondensation in beiden Xerogelen (**A/B**). Der g -Faktor liegt mit einem Wert von 2.0043, wie für organische Radikale üblich, in der Größenordnung des freien Elektrons. Die Hyperfeinaufspaltung in sieben Linien ist aufgrund der hohen Elektronendichte nicht mehr sichtbar.

4.3.2. Bifunktionale PMOs

Nachdem geeignete Bedingungen zur Kondensation des verbrückenden Präkursors **30** eruiert wurden, sollte die Synthese von PMOs unter Verwendung eines SDAs untersucht werden. Allerdings erlaubt die Verwendung eines Zweiphasengemischs den Einsatz von Tensiden nicht, da sich diese an den Grenzflächen des Gemischs anlagern und der Flüssigkristall-Temperatur-Mechanismus somit gestört wird. Die in Abbildung 4.65 dargestellten REM-Aufnahmen bestätigen dies anschaulich. Links ist eine Aufnahme des Xerogels **B** abgebildet und rechts das Produkt eines vergleichbaren Zweiphasen-Ansatzes, dem zur Kondensation ein SDA zugegeben wurde. Hierbei sind sehr gut sphärische, durch die Präparierung aufgebrochene, Hohlkugeln zu erkennen. Es wird angenommen das Letztere entstehen, wenn sich SDAs um die in der Emulsion stabilisierten Wassertröpfchen anlagern und der in der umgebenden Ethylacetatphase gelöste Präkursor um diese SDA-umhüllten Tröpfchen herum kondensiert. Aufgrund der unterschiedlichen Größen der hieraus entstehenden Hohlkugeln konnten keine entsprechenden Reflexe im P-XRD beobachtet werden.

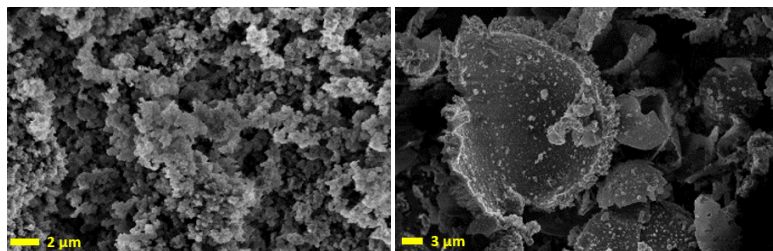


Abbildung 4.65 REM-Aufnahmen des Xerogels **B** (links) und eines Ansatzes nach SDA-Zusatz (rechts).

Eine Synthese radikalischer PMOs, welche ausschließlich aus dem BTEV-BTR aufgebaut sind, erscheint folglich nicht möglich. Die spezifischen Oberflächen der Testansätze mit SDA fielen deutlich geringer aus als die Oberflächen der Xerogeale ohne SDA Zusatz (s. Anhang, Abb. A.11). Eventuell lässt sich dies auf eine kummulierte Anlagerung des Präkursors entlang der hydrophoben Tensid-Grenzflächen und eine mit dieser Verdichtung einhergehende Abnahme der Zwischenräume zurückführen.

Aufgrund der eingangs beobachteten partiellen Wasserlöslichkeit wurde alternativ die Synthese bifunktionaler PMOs untersucht, indem zu klassischen PMO-Synthesen kleinere Mengen des radikalischen Präkursors zugesetzt werden. Als Grundlage wurden zwei Systeme mit kleinen und flexiblen Präkursoren gewählt, welche sich bestmöglich um den großen BTR-Präkursor anordnen können. Hierbei fiel die Wahl auf BTEE und BTEB (s. Kap. 1.3.2.1, Abb. 1.33), um mit der Ethanbrücke ein aliphatisches System mit dem aromatischen Benzol-system vergleichen zu können. In ersten Testansätzen zur Synthese bifunktionaler PMOs wurde, bei dem zuvor für den Präkursor **30** als ideal ermittelten pH-Wert von 1, die möglichst zeitgleiche Hydrolyse und Kondensation der dia- und paramagnetischen Präkursoren untersucht. Allerdings kondensierte selbst bei sehr kleinen Anteilen des BTRs **30** von lediglich 1 mol% stets ein Teil des Radikals direkt, ohne zuvor in Lösung zu gehen. Als vielsprechender Ausweg wurde die Löslichkeit des BTEV-BTR in den flüssigen Präkursoren BTEE und BTEB ausgenutzt. Aufgrund der hohen Viskosität dieser beiden Präkursoren erfolgte der Lösungsprozess zwar sehr langsam, bis zu einem Anteil des radikalischen Feststoffs von 20 mol% dafür aber vollständig. Hierbei ist es entscheidend ein möglichst schmales Gefäß zu verwenden, dessen Innendurchmesser nur geringfügig größer als die Länge des verwendeten zylindrischen Magnetrührstäbchen ist (vgl. Experimenteller Teil, Kap. 7.5.2.). Anderenfalls verbleiben größere Mengen des BTEV-BTR in der Boden-Wand-Winkelung. Diese Art der Präparierung erlaubte bei der im Folgenden vorgestellten Synthese bifunktionaler PMOs im Säuern auch die Arbeit bei pH-Werten unterhalb des pH = 1 und somit das Arbeiten nahe an den Literaturvorschriften zum E- und B-PMO. Ein engmaschiges Rastern der Säurekonzentration in Testansätzen ohne Radikalzusatz bestätigte die höchste Ordnung der radikalfreien PMOs bei den publizierten pH-Werten. Die im Folgenden für die bifunktionalen PMOs verwendete Nomenklatur **R0**, **R1**, **R5**, **R10** und **R20** bezieht sich auf die eingesetzten Anteile an BTEV-BTR von 0, 1, 5, 10 und 20 mol%.

4.3.2.1. E/BTR-PMO

Die Synthese eines bifunktionalen E_{1-x}/BTR_x -PMOs unter Verwendung der Präkursoren BTEE (100-x mol%) und BTEV-BTR (x mol%) in variierenden Molprozenten erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift der Gruppe Fröba, welche erstmals die Synthese eines PMOs unter sauren Reaktionsbedingungen beschrieb. Hierfür wurde zunächst das Radikal **30** in den erforderlichen Anteilen im BTEE gelöst.^[254] Ab einem Gemisch von 80 mol% BTEE und 20 mol% BTEV-BTR war das Volumen des radikalischen Feststoffs im Verhältnis zum BTEE-Öl bereits sehr groß und der Ansatz nur noch schwierig handhabbar. Parallel wurde das Blockcopolymer Pluronic® P123 in einer wässrigen Salzsäurelösung gelöst. Zur vollständigen Überführung des

äußerst viskosen Präkursorengemischs wurde die wässrige Lösung in zwei Portionen zugegeben. Zur verbesserten Löslichkeit durch eine möglichst ideale Feinverteilung der Präkursortropfchen in der wässrigen Phase wurde die Emulsion vor der Überführung in ein druckstabiles Reaktionsgefäß einer zweiminütigen Ultraschallbehandlung unterzogen. Mit der zweiten Hälfte der wässrigen Lösung wurde dieses Prozedere wiederholt und das Präkursorengemisch auf diese Weise vollständig überführt. Die Gelierung erfolgte während des zweitägigen Rührens bei 35 °C. Zur weiteren Alterung wurden die Ansätze 24 Stunden in einem verschlossenen Gefäß bei 85 °C statisch behandelt. Die genauen Synthesebedingungen sind dem experimentellen Teil im Kapitel 7.5.2.1. zu entnehmen.

Wie aus den in Abbildung 4.66 dargestellten Röntgenpulverdiffraktogrammen deutlich wird, weisen die erhaltenen Materialien keine nennenswerte Ordnung durch die Templatisierung auf. Selbst der ohne Radikalzusatz dargestellte PMO (**R0**) zeigt keine Mesoreflexe, sondern nur eine, bei logarithmischer Ordinatenkalierung deutlich sichtbare, leichte Schulter bei $2\theta = 1^\circ$. Der Unterschied zur Synthese nach Literaturbedingungen, welche zu Materialien mit zweidimensional-hexagonaler Ordnung führt (vgl. Abb. 4.66, grau), besteht in der erwähnten Ultraschallbehandlung. Es ist denkbar, dass die während der Kondensation gebildeten Partikelkerne aufgrund der Behandlung im Ultraschallbad sehr fein zerschlagen werden, sodass die resultierenden Partikel nicht dieselbe Größe wie nach Literaturbedingungen erreichen.

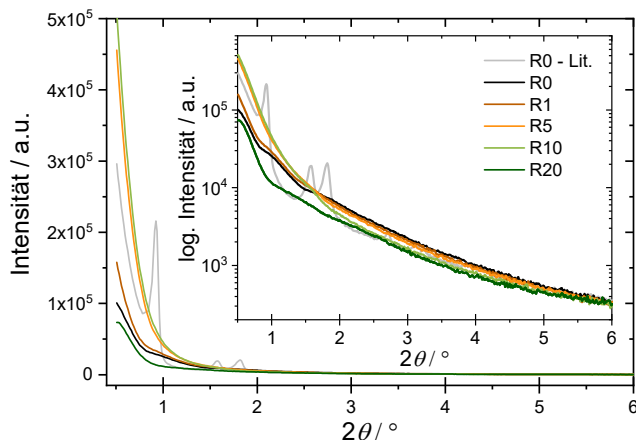


Abbildung 4.66 Röntgenpulverdiffraktogramme der E_{1-x}/BTR_x -PMOs. Neben der linearen Auftragung wurde zur besseren Sichtbarkeit potentieller Reflexe zusätzlich eine logarithmische Skalierung der Ordinate (Einfügung) gewählt. Weiterhin ist das Diffraktogramm eines klassisch nach Literaturbedingungen dargestellten E-PMOs abgebildet.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden REM-Aufnahmen des ultraschallbehandelten Materials **R0** mit einem nach Literaturbedingungen hergestellten E-PMO verglichen. Bei der

Synthese unter sauren Reaktionsbedingungen kommt es üblicherweise zur Bildung kettenförmiger Netzwerke (vgl. Schema 1.1, Kap. 1.3.2.2.1.), sodass entsprechend längliche Partikelmorphologien erwartet wurden. Die in Abbildung 4.67 links dargestellten REM-Aufnahme des E-PMOs nach Literaturbedingungen zeigt diese länglichen Morphologien, aber auch globuläre, aus kleineren Partikeln aggregierte Morphologien. Die Intensitäten der $hk0$ -Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm dieser Probe bestätigen eine moderate mesoskopische Ordnung. Der ultraschallbehandelte E-PMO hingegen weist keine näher definierbare Morphologie auf. Es sind ausschließlich leicht verwachsene, kleine Partikel mit einem Durchmesser von etwa 100 nm zu sehen. Unter Berücksichtigung eines d -Werts von 10 nm können somit etwa zehn Netzebenen in diesen Partikeln angenommen werden. Aus dieser geringen Anzahl an Netzebenen kann eine Verbreiterung der Reflexe zu den lediglich als Schultern sichtbaren 100-Reflexen der ultraschallbehandelten Materialien **R0** und **R1** resultieren. Es ist folglich nicht auszuschließen, dass eine mittels P-XRD nicht sichtbare mesoskopische Ordnung in den E/BTR-PMOs vorliegt. Im Weitwinkelbereich sind bis auf den durch Netzwerkeffekte sichtbaren Untergrund im Bereich der Si-O-Bindung bei $2\theta = 22^\circ$ keine Reflexe sichtbar (s. Anhang, Abb. A.4).

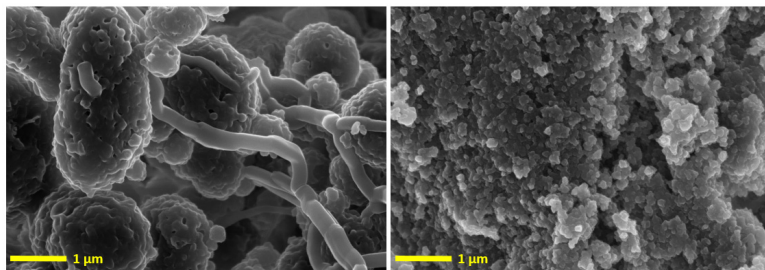


Abbildung 4.67 REM-Aufnahmen von radikalfreien E-PMOs, welche nach Literaturbedingung der Gruppe Fröba (links) und nach der modifizierten Synthese mit Ultraschallbehandlung (rechts) dargestellt worden sind.

Selbstverständlich wurden verschiedene Alternativen zu der Behandlung im Ultraschallbad untersucht. So war beispielsweise ein Zutropfen des Präkursorengemischs zur salzsauren Tensidlösung die nächstliegende Wahl. Diese Methode war aufgrund der mit zunehmendem Radikalanteil steigenden Viskosität des Gemischs allerdings nur bis zu einem BTR-**30**-Anteil von 5 mol% durchführbar. Weiterhin wurde versucht, die salzsaure Tensidlösung vollständig zum kräftig gerührten Präkursorengemisch zu geben und die Reaktion in diesem Gefäß durchzuführen. Die hohe Viskosität des Präkursorengemisch limitierte aber die Verteilung in der wässrigen Phase, sodass erneut ein Teil der Präkursoren kondensierte, ohne zuvor in

Lösung zu gehen und am Templatisierungsmechanismus teilzunehmen. Folglich gewährleistete lediglich die Ultraschallbehandlung bei höheren Radikalanteilen eine gute Überführbarkeit und Verteilung. Eine in den Diffraktogrammen nicht sichtbare Ordnung wurde daher in Kauf genommen.

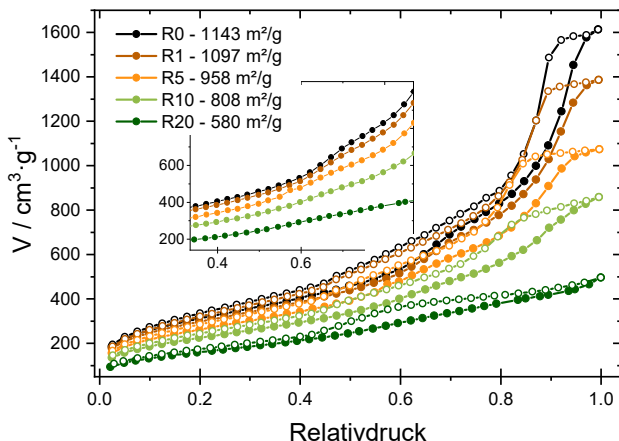


Abbildung 4.68 Physisorptionsisothermen (N_2 , 77 K) der E_{1-x}/BTR_x -PMOs nach Soxhlet-Extraktion und thermischer Aktivierung (80 °C, 18 h). Der Ausschnitt zeigt die Adsorptionsverläufe im Relativdruckbereich von 0.33–0.87.

Die in Abbildung 4.68 dargestellten Stickstoffphysisorptionsmessungen der bifunktionalen Ethan/BTR-PMOs zeigen Isothermen in Richtung des Typs IV mit großen Poren und einer breiten Größenverteilung. Die auftretenden Hysteresen können am ehesten dem Typ H2(b) zugeordnet werden und sprechen somit für komplexe Netzwerkeffekte mit weiten Größenverteilungen der Porenhäule. Für alle Proben bis einschließlich der Probe **R10** ist unverkennbar eine Art diffuser Kapillarkondensationsschritt bei einem Relativdruck von 0.8–0.9 sichtbar. Es jedoch sehr unwahrscheinlich, dass Poren von 6.4–5.3 nm Durchmesser erst bei einem derart hohen Relativdruck gefüllt werden. Ein zweiter, deutlich kleinerer Anstieg kann bei einem Relativdruck von etwa 0.6–0.7 ausgemacht werden, welcher bei Vergrößerung dieses Bereichs sichtbar wird.

In Übereinstimmung mit den Isothermenverläufen sowie den Hysteresereformen sind die zugehörigen DFT-PSDs (Abb. 4.69) dementsprechend breit und weisen ein Maximum im mesoporösen Bereich auf. Die zusammen mit den PSD aufgetragenen normierten, kumulativen Porenvolumina verdeutlichen, dass beim Maximum der PSD eine Füllung von nur knapp einem Drittel vorliegt. In der Konsequenz folgt, dass die Füllung der Poren, wie entsprechend der Literatur^[254] zu erwarten, im Bereich der kleineren Stufe beim Relativdruck von 0.6–0.7

erfolgt und der zweite Anstieg bei einem Relativdruck von 0.8–0.9 auf interpartikuläre Zwischenräume zurückzuführen ist.

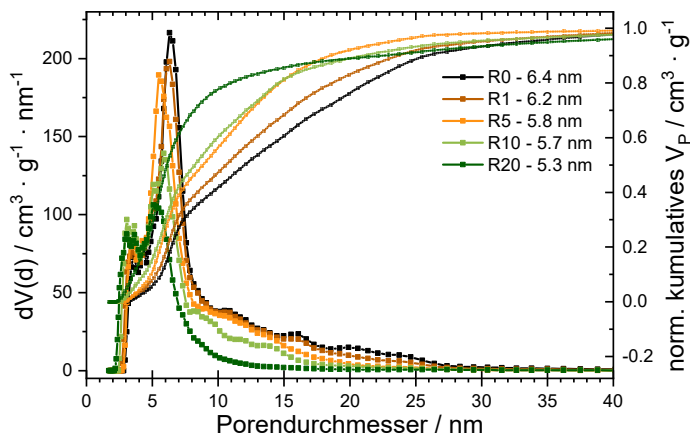


Abbildung 4.69 Porengrößenverteilungen und normiertes kumulatives Porenvolumen der E_{1-x}/BTR_x -PMOs aus den Stickstoffphysorptionsisothermen nach Anwendung des Quantachrome NLDFT-Kernels für die Adsorption von N_2 auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Porenmodell.

Die für E-PMOs unerwarteten Isothermenverläufe, auch bereits bei der radikalfreien Probe **R0**, können anhand der, bereits im Zusammenhang mit der P-XRD diskutierten und mittels REM-Aufnahmen bestätigten, Zerschlagung der PMO-Keime unter Zunahme kleinster interpartikulärer Zwischenräume durch die Ultraschallbehandlung gedeutet werden.

Mit steigendem Radikalanteil geht eine Abnahme der BET-Oberflächen ebenso wie eine Verschiebung der mittleren PSD von 6.4 nm zu 5.3 nm einher. Aus der sterisch anspruchsvollen Geometrie des BTR **30** dürften nicht nur Störungen während der Anordnung im Templatisierungsmechanismus resultieren, es ist auch anzunehmen, dass die große hydrophobe Brücke Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Teil des Tensids eingeht und somit zusätzlich die Ordnung stört.^[163] Der lineare Verlauf der Porositätsabnahme mit steigendem Radikalanteil ist in Abbildung 4.70 aufgetragen.

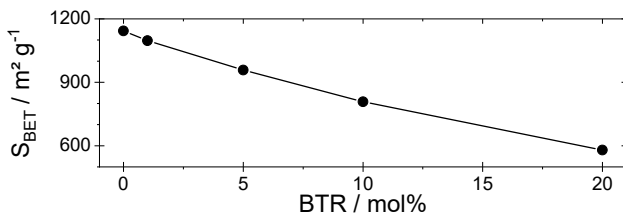


Abbildung 4.70 Abhängigkeit der Oberflächenabnahme der E_{1-x}/BTR_x -PMOs mit steigendem Radikalanteil.

In Abbildung 4.71 ist die thermische Analyse der E_{1-x}/BTR_x -PMOs, ergänzt durch eine massenspektrometrische Detektion der Hauptverbrennungsprodukte Wasser ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), NO ($m/z = 30$) und CO_2 ($m/z = 44$) zur Untersuchung der Zersetzung dieser Materialien an Luft dargestellt. Zu erwähnen ist, dass bei einem Masseladungsverhältnis von 30, welches in der Regel dem NO-Molekül zugeordnet wird, auch in der radikal- und damit stickstofffreien Probe **R0** Zersetzungsprodukte detektiert wurden. Da weiterhin ein stickstofffreies SDA in der PMO-Synthese eingesetzt worden ist, sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass eine Masse von 30 auch diversen weiteren Fragmenten, wie beispielsweise $C_2H_6^{+}$, zugeordnet werden kann.

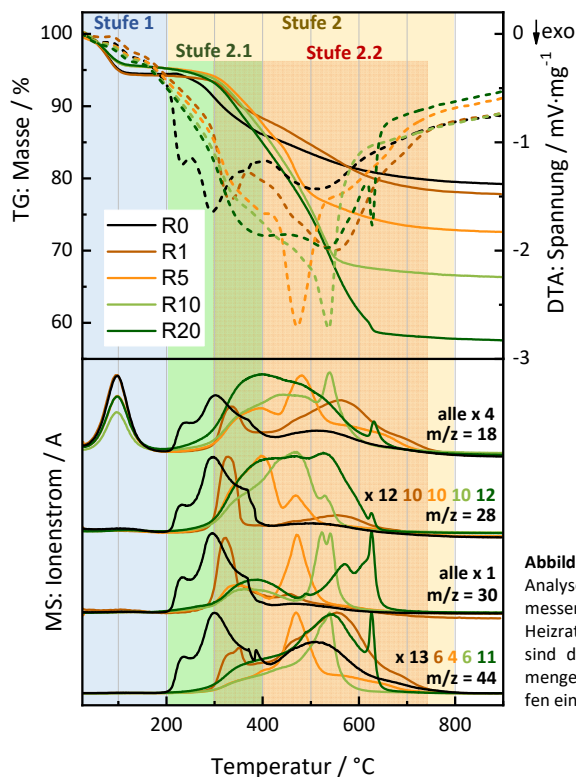


Abbildung 4.71 TG/DTA/MS-Analyse der E_{1-x}/BTR_x -PMOs, gemessen in Ar/O_2 (80:20) bei einer Heizrate von $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Zusätzlich sind die in Tabelle 4.6 zusammengefassten Verbrennungsstufen eingezeichnet.

Vor den eigentlichen Verbrennungen kann in der Abbildung 4.71 die Freisetzung von Wasser im Temperaturbereich von $25\text{--}200\text{ °C}$ (Stufe 1) beobachtet werden. Die Zersetzung der organischen Brücken findet in einem relativ breiten Temperaturbereich von $200\text{--}800\text{ °C}$ (Stufe 2)

statt. Anhand der radikalfreien Probe **R0** kann die Hauptzersetzung der Ethanbrücke auf einen Bereich zwischen 200–400 °C (Stufe 2.1) festgesetzt werden, wobei bis etwa 700 °C noch ein leichter Masseverlust detektiert wird. Zum Teil wird Letzterer auf die Kondensation der Silanolgruppen unter Wasserfreisetzung ($m/z = 18$) bei 550 °C zurückzuführen sein. Doch auch die Freisetzung von CO₂, welches vermutlich aus einer Zersetzung von Resten der organischen Brücke stammt, kann beobachtet werden. In sämtlichen radikalhaltigen Proben beginnt die thermische Zersetzung der organischen Brücken, einschließlich der Ethanbrücke, erst ab 300 °C und ist bis 800 °C vollständig abgeschlossen (Stufe 2.2). Bemerkenswert ist, dass mit steigendem Radikalanteil eine Verschiebung der Hauptzersetzung zu höheren Temperaturen erfolgt. Weiterhin kann bei $m/z = 30$ für die Probe **R10** eine Signalaufspaltung in zwei Maxima beobachtet werden. Das zweite Maximum kann in Anbetracht des für die Probe **R20** wieder deutlich sichtbaren und zuvor bereits auf die Zersetzung der zentralen Triazineinheit zurückgeführten scharfen Signals, in dem steigenden Radikalanteil begründet werden. In Abbildung 4.72 sind die Temperaturen der Maxima in den Freisetzungen bei $m/z = 28$ und $m/z = 30$ graphisch aufgetragen.

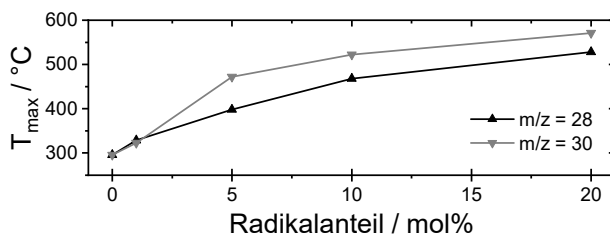


Abbildung 4.72 Temperaturen bei den Maxima der CO- und NO-Freisetzungen ($m/z = 28$ und 30) in den E_{1-x}/BTR_x-PMOs, wobei x dem Radikalanteil entspricht.

Diese erhöhte thermische Stabilität spricht für das Vorliegen neuer kooperativer Effekte im Material sowie gegen eine Phasenseparierung der beiden verschiedenen Präkursoren. Bei einer Phasenseparierung würde sich nämlich die Zersetzung der BTR-Brücke, wie für das Xerogel (s. Kap. 4.3.1., Abb. 4.63) vorgefunden, mit einer Zersetzung der Ethanbrücke, entsprechend der Probe **R0**, überlagern. Wie im Rahmen der TA des BTR-Präkursors **30** bereits diskutiert, könnte die hohe thermische Stabilität der BTRs auf π -stacking-Effekte zurückgeführt werden. Diese wirken in den PMOs offensichtlich bereits ab 1 mol% effektiv und gehen mit einer Stabilitätssteigerung um 100 °C einher.

Das für BTRs typische, der Zersetzung der zentralen Triazineinheit zuzuordnende schmale Maximum, ist für die Probe **R20** (dunkelgrün) deutlich zu sehen. Bei der Probe **R10** (hellgrün)

ist es als zweites Maximum ebenfalls sichtbar und bei **R5** (orange) dürfte es unter der Flanke des breiteren Maximums liegen.

Die Restmassen nach der Verbrennung betragen für die Proben **R0–R20** 79.2 %, 77.9 %, 72.6 %, 66.3 % sowie 57.6 % und liegen somit leicht unterhalb der für eine Vollkondensation berechneten theoretischen Restmassen von 84.7 %, 83.6 %, 77.3 %, 71.1 % sowie 62.4 %. Der zu große Massenverlust ist neben dem unbestimmbaren Hydrolyse- und Kondensationsgrad größtenteils auf die Wasserverluste zum Beginn der TA sowie kleinen Restmengen an nicht entferntem Tensid zurückzuführen. Die Verluste durch die Wasserfreisetzung betragen etwa 5 % (s. Tab. 4.6) und bedingen somit einen erheblichen Anteil an den Restmassedifferenzen. In den mittels P-XRD untersuchten weißen Verbrennungsrückständen konnten, neben dem auf Netzwerkeffekte im Bereich der Si-O-Bindung bei $2\theta = 22^\circ$ zurückführbaren sichtbaren Untergrund, keine Reflexe detektiert werden (s. Anhang, Abb. A.5).

Tabelle 4.6 Ergebnisse der thermischen Analyse von den E_{1-x}/BTR_x -PMOs.

Stufe	T–T' / °C	Δm / %					Zuordnung
		0	1	5	10	20	
1	25–200	6	6	5	5	5	Wasserfreisetzung
2	200–800	15	16	22	29	37	Zersetzung organische Brücken
2.1	200–400	8	6	7	9	10	Hauptzersetzung Ethanbrücke
2.2	300–750	6	9	16	23	30	Hauptzersetzung E/BTR-Brücke

Neben dem unbekannten Hydrolyse- und Kondensationsgrad der Präkursoren ist die Berechnung des BTR-Gehalts aus der TA weiterhin durch die sich überschneidenden Temperaturbereiche der Zersetzung der beiden organischen Brücken erschwert. Wäre der Anteil an Ethanbrücken in jedem Material identisch, könnte durch eine Subtraktion des Masseverlusts Δm der Probe **R0** von den Masseverlusten in den Proben **R1–R20** der vom BTR resultierende Anteil berechnet und die Gewichtsprozentanteile an BTR im Material bestimmt werden. Um in jedem der Ansätze das Verhältnis von Präkursoren zu Tensid einzuhalten, wurde der Anteil an BTEE jedoch mit zunehmendem BTEV-BTR-Anteil reduziert. Folglich weichen die auf diese Weise erhaltenen, in Tabelle 4.7 dargestellten Gewichtsprozentanteile von den theoretisch berechneten Gewichtsprozentanteilen ab (genaue Berechnung s. Anhang, Gl. A.2–A.4 sowie Tab. A.1 und A.2).

Tabelle 4.7 Vergleich der berechneten Gewichtsprozentanteile von BTR in den E_{x-1}/BTR_x -PMOs mit den aus TA und EPR ermittelten Werten.

Gew. %	R0	R1	R5	R10	R20
berechnet	0	3.5	16	33	54
aus TA	0	1.6	9.8	19	29

Die in Abbildung 4.73 dargestellten X-Band-cw-EPR-Spektren bei RT bestätigen den Erhalt der paramagnetischen Baueinheiten bei der Kondensation. Indem für die Analyse identische Massen sämtlicher Materialien eingewogen wurden, lassen sich die Intensitäten direkt miteinander vergleichen. Die Intensitäten der EPR-Spektren entsprechen den in den Materialien vorliegenden, relativen Radikalanteilen.

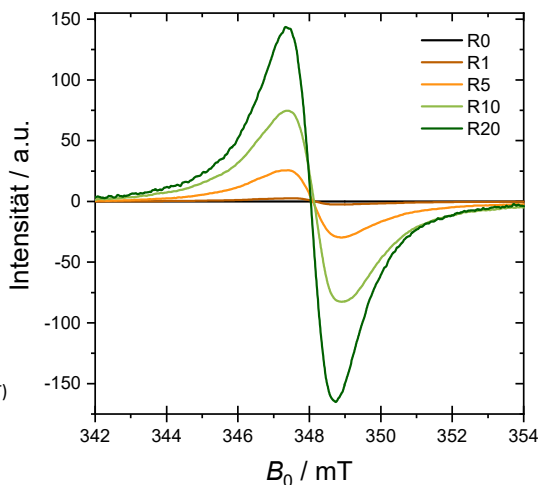


Abbildung 4.73
X-Band-cw EPR-Spektren (RT)
der E_{1-x}/BTR_x -PMOs.

4.3.2.2. B/BTR-PMO

Die Synthese eines bifunktionalen B_{1-x}/BTR_x -PMOs unter Verwendung der Präkursoren BTEB ($100 - x$ mol%) und BTEV-BTR (x mol%) in variierenden Anteilen erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift der Gruppe Inagaki unter sauren Reaktionsbedingungen mit radikalbedingten Adaptionen.^[145] Auch bei der Synthese dieses bifunktionalen PMOs wurde das Radikal **30** vor der Synthese in entsprechenden Anteilen im diamagnetischen BTEB gelöst. Das Pluronic® P123 wurde bei 0 °C in einer 55 mM, wässrigen Salzsäurelösung gelöst und in zwei Portionen zum viskosen Präkursorengemisch gegeben, bevor die zweiminütige Ultraschallbehandlung erfolgte. Während die Emulsion noch 1 Stunde weiter bei 0 °C gerührt wurde, setzte die Kondensation ein. Anschließend wurde über Nacht bei 35 °C gerührt und die Ansätze weitere 24 Stunden bei 100 °C statisch behandelt. Die genauen Synthesebedingungen sind dem experimentellen Teil im Kapitel 7.5.2.2. zu entnehmen.

Die in Abbildung 4.74 dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramme der B_{1-x}/BTR_x -PMOs weisen nur wenige schwache Reflexe auf und liefern somit ein ähnliches Ergebnis wie zuvor die bifunktionalen E/BTR-PMOs (vgl. Kap. 4.3.2.1., Abb. 4.66). Für die Materialien **R0** und **R1** ist

bei $2\theta = 0.92^\circ$ der (100)-Reflex mit geringer Intensität zu erkennen. Bei logarithmischer Ordinatenskalisierung sind außerdem die (110)- und (200)-Reflexe bei $2\theta = 1.6^\circ$ bzw. $2\theta = 1.8^\circ$ sichtbar. Für höhere Radikalanteile können keine auf Mesoporen zurückführbaren Reflexe mehr beobachtet werden. Die Ordnung innerhalb der Reihe nimmt folglich mit steigendem Radikalanteil ab.

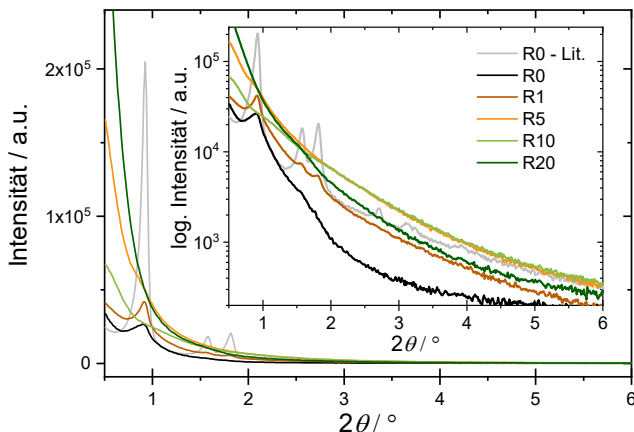


Abbildung 4.74 Röntgenpulverdiffraktogramme der B_{1-x}/BTR_x -PMOs. Neben der linearen Auftragung wurde zur besseren Sichtbarkeit aller Reflexe zusätzlich eine logarithmische Skalierung der Ordinate (Einfügung) gewählt. Weiterhin ist das Diffraktogramm eines klassisch nach Literaturbedingungen dargestellten B-PMOs abgebildet.

Die Ursache der deutlich geringeren Ordnung der Probe **R0** gegenüber dem nach Literaturbedingungen hergestellten PMO mit sehr guter zweidimensional-hexagonaler Ordnung (vgl. Abb. 4.74, grau), wird auch hier in kleineren Partikelgröße als Folge der Ultraschallbehandlung vermutet.

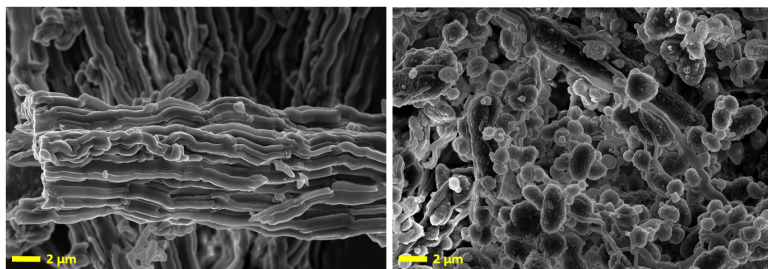


Abbildung 4.75 REM-Aufnahmen von radikalfreien B-PMOs, welche nach Literaturbedingung der Gruppe Inagaki (links) und nach der modifizierten Synthese mit Ultraschallbehandlung (rechts) dargestellt worden sind.

Die in Abbildung 4.75 dargestellten, vergleichenden REM-Aufnahmen bestätigen ausschließlich Partikel mit länglichen Morphologien in dem klassisch nach Literaturbedingungen hergestellten B-PMO. In dem ultraschallbehandelten Materials **R0** ist diese Morphologie nur noch vereinzelt zu beobachten und weist einen verringerten Durchmesser von ca. 200 nm auf. Die überwiegend vorliegenden globulären Morphologien stellen Aggregate kleiner Partikel von ca. 100 nm Durchmesser dar. Bei einem d-Wert von gerundet 10 nm liegen somit 10 bis 20 Netzebenen in den Partikeln beider Morphologien vor und eine Verbreiterung der Reflexe in den Diffraktogrammen, wenngleich weniger stark ausgeprägt als bei den E/BTR-PMOs (vgl. Kap. 4.3.2.1., Abb.4.67), erscheint plausibel. Im Weitwinkelbereich sind bis auf den durch Netzwerkeffekte sichtbaren Untergrund im Bereich der Si-O-Bindung bei $2\theta = 22^\circ$ keine Reflexe sichtbar (s. Anhang, Abb. A.6).

Die in Abbildung 4.76 dargestellten Stickstoffphysisorptionsmessungen der bifunktionalen B/BTR-PMOs weisen eine größere Ähnlichkeit mit Isothermen des Typs IV eines mesoporösen Systems auf als die Isothermen der E/BTR-PMOs (vgl. Abb. 4.68). Auch die Hysteresen tendieren hier eher in Richtung des Typs H2(a) und liefern ein Indiz für Netzwerkeffekte mit engerer Größenverteilung der Porenhäule. Analog belegen die in Abbildung 4.77 dargestellten DFT-PSDs ein deutlich charakteristischeres Maximum im mesoporösen Bereich (6–7 nm) für den Hauptanteil der Poren auf. Offensichtlich interagieren die beiden aromatischen Präkursor deutlich harmonischer in der Ausbildung der Netzwerkstruktur miteinander, sodass Fehlordnungen weniger ausgeprägt sind und eine besser geordnete Porenstruktur erhalten werden kann.

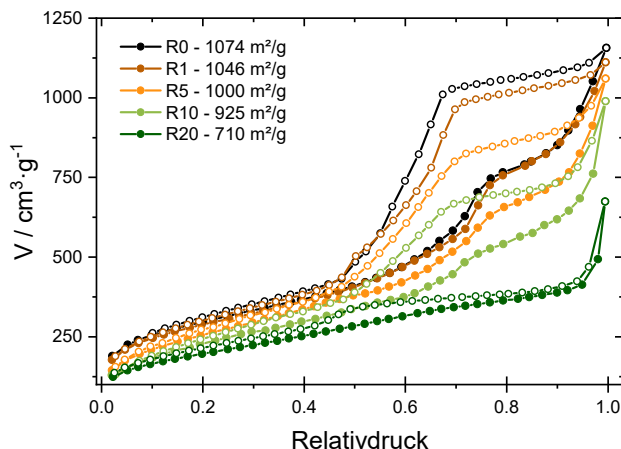


Abbildung 4.76 Physisorptionsisothermen (N_2 , 77 K) der $\text{B}_{1-x}/\text{BTR}_x$ -PMOs nach Soxhlet-Extraktion und thermischer Aktivierung (80 °C, 18 h).

In Abweichung zum klassischen Typ-IV, weisen die Isothermen der B/BTR-PMOs bei hohen Relativdrücken anstelle des Plateaus allerdings einen exponentiellen Anstieg auf. In sämtlichen Isothermen der Proben bis einschließlich **R10**, treten zwei deutlich identifizierbare Stufen in den Adsorptionszweigen bei $p/p_0 = 0.6–0.8$ und $0.9–1$ auf. Die in Abbildung 4.77 mit aufgetragenen normierten, kumulativen Porenvolumina belegen, dass beim PSD-Maximum weniger als die Hälfte des Porenvolumens gefüllt ist. Ähnlich zu den Ergebnissen der E/BTR-PMOs, kann der erste Anstieg bei einem Relativdruck von $0.6–0.8$ mit den Maxima der PSDs in Übereinstimmung gebracht werden und entspricht den Werten aus der Literatur.^[145] Die zweite Stufe bei $p/p_0 = 0.9–1$ kann auch für diese Materialien auf eine Füllung der interpartikulären Zwischenräumen als Folge der Ultraschallbehandlung (vgl. REM-Aufnahme, Abb. 4.75) zurückgeführt werden. Dies wird zusätzlich bei Betrachtung der Sorptionsisotherme des Materials **R20** deutlich. Die Isotherme dieser Probe ähnelt eher einer Typ-II-Isotherme, deren exponentieller Anstieg bei hohem Relativdruck auf interpartikuläre Zwischenräume zurückzuführen ist.

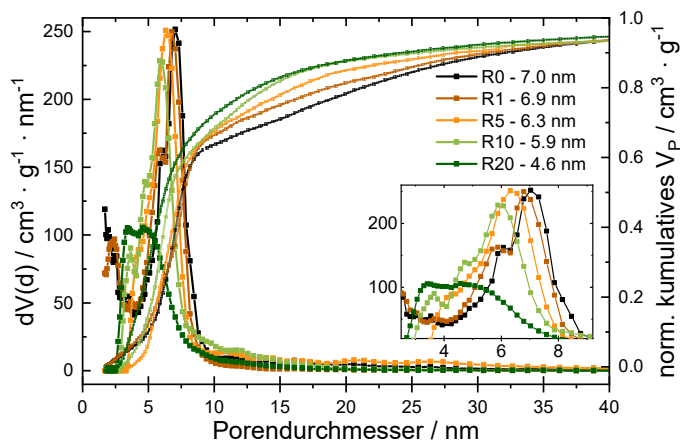


Abbildung 4.77 Porengrößenverteilungen und normiertes kumulatives Porenvolumen der B_{1-x}/BTR_x -PMOs aus den Stickstoffphysorptionsisothermen nach Anwendung des Quantachrome NLDFT-Kernels für die Adsorption von N_2 auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Porenmodell.

Weiterhin ist auch für die B/BTR-PMOs mit steigendem Radikalanteil eine Verschiebung der mittleren PSD von 7 nm zu kleineren Durchmessern von 4.6 nm sowie eine Abnahme der BET-Oberflächen (s. Abb. 4.78) zu verzeichnen.

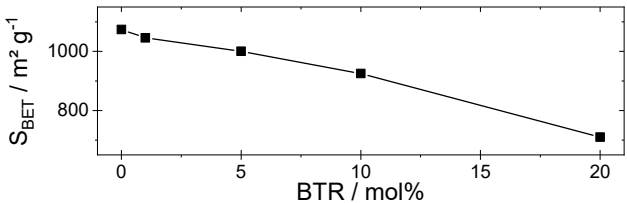


Abbildung 4.78 Abhängigkeit der Oberflächenabnahme der B_{1-x}/BTR_x-PMOs mit steigendem Radikalanteil.

In Abbildung 4.79 ist die thermische Analyse der B_{1-x}/BTR_x-PMOs zur Untersuchung der Zersetzung an Luft, ergänzt durch eine massenspektrometrische Detektion der Hauptverbrennungsprodukte Wasser ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), NO (und weitere Fragmente für $m/z = 30$) und CO₂ ($m/z = 44$), dargestellt.

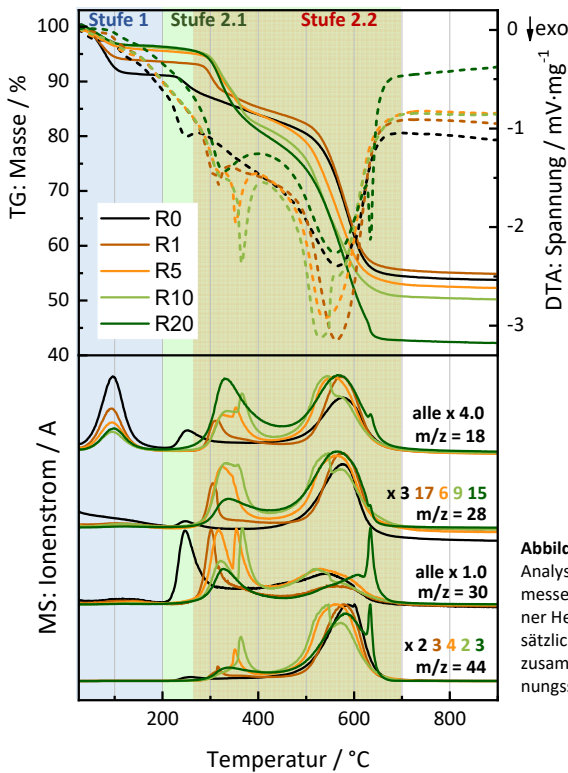


Abbildung 4.79 TG/DTA/MS-Analyse der B_{1-x}/BTR_x-PMOs, gemessen in Ar/O₂ (80:20) bei einer Heizrate von 5 K·min⁻¹. Zusätzlich sind die in Tabelle 4.9 zusammengefassten Verbrennungsstufen eingezeichnet.

Vor der thermischen Zersetzung kann erwartungsgemäß für alle Proben die Freisetzung von Wasser im Temperaturbereich von 25–200 °C (Stufe 1) beobachtet werden. Die Zersetzung

der Benzolbrücke in der Probe R0 erfolgt zwischen 200–300 °C sowie zu einem größeren Anteil zwischen 500–700 °C (Stufe 2.1). Der zweite Massenverlust dürfte, neben einer Kondensation der Silanolgruppen unter Wasserfreisetzung ($m/z = 18$) bei 550 °C, auf die vollständige Zersetzung der durch π - π -Wechselwirkungen deutlich stabileren aromatischen Benzolbrücke, im Vergleich zur aliphatischen Ethanbrücke, zurückzuführen sein.

In den benzolbasierten bifunktionalen PMOs verschiebt sich der Zersetzungsbeginn der organischen Brücken ebenfalls bereits ab einem Radikalanteil von 1 mol% (Probe R1) um 60 °C auf einen Temperaturbereich von 260–700 °C (Stufe 2.2). Somit wird auch in diesen Materialien von neuen kooperativen Effekten durch ein π -stacking im Material ausgegangen, welche gegen eine Phasenseparierung der beiden verschiedenen Präkursoren sprechen. Die schrittweise Verschiebung der Hauptzersetzungen zu höheren Temperaturen kann für die B/BTR-PMOs insbesondere anhand der bei $m/z = 30$ detektierten Verbrennungsprodukte entsprechend Abbildung 4.80 abgeleitet werden. Das für BTRs typische schmale Maximum, welches zuvor auf die Zersetzung der zentralen Triazinyleinheit zurückgeführt wurde, ist aufgrund des erhöhten Radikalanteils für die Probe R20 (dunkelgrün) deutlich zu sehen.

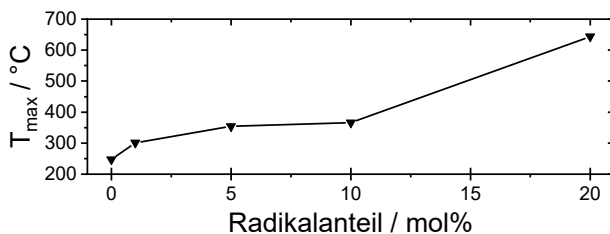


Abbildung 4.80 Temperaturen bei den Maxima der NO-Freisetzung ($m/z = 30$) in den B_{1-x}/BTR_x-PMOs.

Die bereits ab 1 mol% Radikal vorliegende effektive Stabilitätserhöhung beider bifunktionaler PMOs lässt eine Dotierung diamagnetischer PMOs mit kleinstmengen des BTR 30 interessant erscheinen. Da Porenvolumen, -ordnung und innere Oberfläche der klassischen diamagnetischen PMOs nahezu unbeeinflusst bleiben, könnten radikalisch dotierte Materialien für Anwendungen unter höherer thermischer Belastbarkeit, zum Beispiel in der Abgasreinigung, von Interesse sein.

Die Restmassen nach der Verbrennung betragen für die Proben R0–R20 53.8 %, 54.9 %, 52.3 %, 50.2 % sowie 42.3 % und liegen somit unterhalb der berechneten Restmassen von 62.7 %, 61.3 %, 56.7 %, 54.1 % sowie 45.9 %. Der zu große Massenverlust ist neben dem unbestimmbaren Hydrolyse- und Kondensationsgrad größtenteils auf die Wasserverluste zum Beginn der TA sowie kleinen Restmengen an nicht entferntem Tensid zurückzuführen.

Die auf die Wasserfreisetzung zurückführbaren Verluste durch betragen zwischen 9 % und 4 % (s. Tab. 4.9) und stimmen in etwa mit den Restmassendifferenzen überein. Die mittels P-XRD untersuchten weißen Verbrennungsrückständen wiesen neben dem auf Netzwerkeffekte im Bereich der Si-O-Bindung bei $2\theta = 22^\circ$ zurückführbaren sichtbaren Untergrund keine Reflexe auf (s. Anhang, Abb. A.7).

Tabelle 4.9 Ergebnisse der thermischen Analyse von den B_{1-X}/BTR_X-PMOs.

Stufe	T-T' / °C	Δm / %					Zuordnung
		0	1	5	10	20	
1	25–200	9	6	4	4	4	Wasserfreisetzung
2.1	200–700	37	39	44	46	54	Zersetzung Benzolbrücke
2.2	260–700	26	32	39	42	50	Zersetzung B/BTR-Brücke

Für die Berechnung des BTR-Gehalts aus der TA gilt selbiges wie für die E/BTR-PMOs (Berechnungen Gewichtsprozentanteile s. Anhang, Gl. A.2–A.4 sowie Tab. A.3 und A.4).

Tabelle 4.10 Vergleich der berechneten Gewichtsprozentanteile von BTR in den B_{X-1}/BTR_X-PMOs mit den aus TA und EPR ermittelten Werten.

Gew. %	R0	R1	R5	R10	R20
berechnet	0	2.4	12	24	50
aus TA	0	1.8	7.7	11	22

Beim Vergleich der theoretischen Gewichtsprozentanteile beider bifunktionaler PMO Materialien (s. Tab. 4.7 und 4.10), können leichte Abweichungen festgestellt werden. Obwohl für beide Ansatzreihen identische Radikalmengen in mol% eingesetzt wurden, nehmen die Massen der unterschiedlich schweren organischen Brücken während der Hydrolyse zu unterschiedlichen gewichtsprozentualen Anteilen ab. Die detaillierten Ausführungen zu dieser Ursache sind dem Kapitel 9.1.2 (insbesondere Abb. A1) im Anhang zu entnehmen.

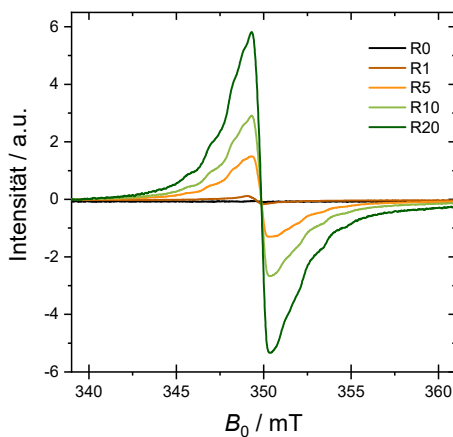


Abbildung 4.81 X-Band-cw EPR-Spektren (RT) der B_{1-X}/BTR_X-PMOs.

Ein Erhalt der paramagnetischen Baueinheiten während der Kondensation konnte mittels der in Abbildung 4.81 dargestellten X-Band-cw-EPR-Spektren auch hier bestätigt werden. Die Auslöschung der HFW durch *exchange narrowing* (Kap. 3.1.) ist in den B_{1-x}/BTR_x -PMOs nicht vollständig, sodass die Wechselwirkungen des freien Elektronspins mit den Stickstoffkernspins noch leicht sichtbar sind. Die relativen Intensitäten der B_{1-x}/BTR_x -PMOs stimmen mit den eingesetzten Radikalmengen überein.

4.3.3. Postpräparative Funktionalisierung von SBA-15

Die Synthese radikalischer Organosilicas aus BTRs im Rahmen eines Sol-Gel-Prozesses unter Anwendung des Flüssigkristall-Templat-Mechanismus brachte eine Vielzahl an bereits erwähnten Restriktionen und Problematiken mit sich. So erlaubt das BTR nur eine Umsetzung im Säuren. Weiterhin ist die Löslichkeit der großen organischen Brücke im wässrigen Reaktionsmedium sehr gering und der Flüssigkristall-Templat-Mechanismus wird durch die hydrophobe Brücke infolge von Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Teil des Tensids vermutlich gestört.^[163] Auch die Geometrie des radikalischen Präkursors dürfte aufgrund seiner Form und Größe eine optimale Anordnung um den Flüssigkristall erschweren. Es wurde daher im Folgenden die auch als Pfpfropfung bekannte postpräparative Funktionalisierung (s. Kap. 1.3.2.1., Abb. 1.34) einer reinen SBA-15 Silicamatrix gemäß Abbildung 4.82 untersucht.

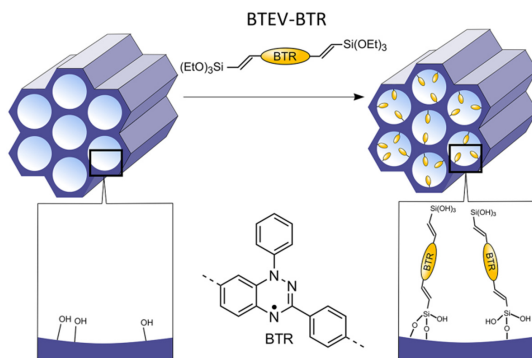


Abbildung 4.82 Schematische Darstellung der postpräparativen Funktionalisierung einer reinen SBA-15 Silicamatrix mit BTEV-BTR **30**. Urheber: A. S. Poryvaev *et al.* doi.org/10.1002/anie.202015058. Lizenz: CC BY 4.0.

Zur Vermeidung eines Porenverschlusses wurde die SBA-15 Matrix mit Poren von $9.1 \text{ nm}^{\text{XII}}$ bei 100°C nach einer Vorschrift von N. Speil in Anlehnung an eine Synthese von Zhao *et al.*

^{XII} Der Einsatz von Mizellenexpandern, wie Triisopropylbenzol, zu Erhalt größerer Porendurchmesser wurde wegen einer limitierten Reproduzierbarkeit nicht weiter untersucht.^[257]

synthetisiert.^[255,256] Ausgehend von dem Größenverhältnis des 1.8 nm langen (von Si- zu Si-Atom gemessen) bissilylierten BTEV-BTRs **30** zum Porendurchmesser, ist nicht mit *pore-blocking*-Effekten zu rechnen. Die postpräparative Funktionalisierung erfolgte nach angepassten Literaturbedingungen binnen 24 Stunden unter Rückfluss in absolutem Toluol.^[258] SBA-15 und BTEV-BTR wurden zuvor über Nacht bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet, die berechnete Menge an Radikal im trockenen Toluol gelöst und die Suspension zur einheitlichen Verteilung des Präkursors **30** in den zweidimensional-hexagonalen Poren des SBA-15 zunächst zwei Stunden bei RT gerührt.

Vorstudien zum Kondensationsverhalten des BTEV-BTR in absolutem Toluol belegten den Beginn der Kondensation unter Rückfluss nach etwa zwei Stunden, wobei binnen 24 Stunden nur etwa 40 % des eingesetzten BTEV-BTR kondensiert waren. Dahingegen konnte in Gegenwart von SBA-15 nach dem gleichen Zeitraum nahezu kein BTEV-BTR mehr im Reaktionslösungsmittel nachgewiesen werden. Die hohe Dichte an Silanolgruppen auf der Oberfläche der Silicamatrix beschleunigt die Kondensation offensichtlich, wobei bezüglich der Initialisierung dieser gesagt sei, dass auch „absolutes“ Toluol niemals gänzlich frei von Restmengen an Wasser^{xiii} ist.

Aufgrund der zum Ende von Kapitel 4.3.2.2. bereits diskutierten, abweichenden theoretischen Gewichtsprozente bei einer identischen Zugabe an mol% BTEV-BTR, wurden die zugegebenen Mengen an Radikal so gewählt, dass die resultierenden theoretischen Gewichtsprozente in grober Größenordnungen der beiden bifunktionalen PMO Materialien liegen (genaue Berechnung s. Anhang, Tab. A.5 und A.6). Die fünf hieraus erhaltenen Materialien werden im Sinne einer einheitlichen Nomenklatur weiterhin mit **R0**, **R1**, **R5**, **R10** und **R20** bezeichnet, um die Vergleichbarkeit mit den bifunktionalen PMOs zu gewährleisten, bei welchen sich die Nomenklatur auf die eingesetzten Anteile an BTEV-BTR mit tatsächlich 0, 1, 5, 10 und 20 mol% bezieht.

Die in Abbildung 4.83 dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramme weisen für jedes Material fünf Reflexe auf und bestätigen somit die Erhaltung einer guten mesoskopischen, zweidimensional-hexagonalen Ordnung der SBA-15 Materialien nach der postpräparativen Funktionalisierung. Auf den ersten Blick wird die Abnahme der Reflexintensitäten mit steigendem Radikalanteil, insbesondere bei der Betrachtung des (100)-Reflexes, deutlich.

^{xiii} 0.005 % zum Zeitpunkt der Abfüllung für das verwendete Toluol der Fa. Thermo Fischer Scientific Inc. (Acros Organics)

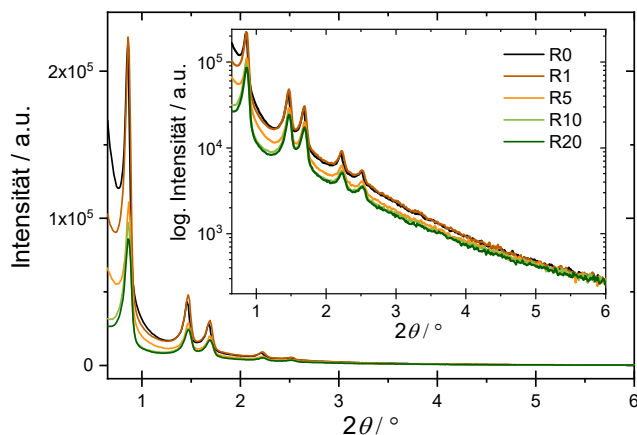


Abbildung 4.83 Röntgenpulverdiffraktogramme der mit BTR **30** postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien. Neben der linearen Auftragung wurde zur besseren Sichtbarkeit aller Reflexe zusätzlich eine logarithmische Skalierung der Ordinate (Einfügung) gewählt.

Die Auftragung der absoluten $hk0$ -Reflexintensitäten gegen den Funktionalisierungsgrad mit BTR **30** in der Abbildung 4.84 liefert einen Trend welcher, abgesehen von dem systematischen Ausreißer für **R1**, den Ergebnissen von Sauer *et al.* entspricht.^[259] Diese stellten eine Abnahme der Reflexintensitäten mit zunehmender Rauheit der inneren Oberfläche fest, welche durch eine Elektronendichtekontrastabnahme erklärt werden kann. Die Theorie kann analog angewandt werden, wenn das Radikal in den Poren des SBA-15 vorliegt. Somit entspricht dieses Ergebnis der Erwartung und bestätigt eine erfolgreiche Funktionalisierung des SBA-15-Porensystems mit dem BTR **30**. Die Ausprägung der Intensitätsabnahme nimmt mit steigenden Indices der $hk0$ -Reflexe ab, da die Intensität dieser Reflexe von vornherein deutlich geringer ist.

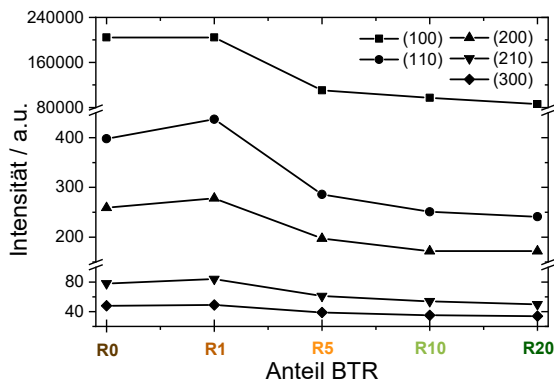


Abbildung 4.84 Vergleich der absoluten Intensitäten der $hk0$ -Reflexe mit einer zunehmenden Radikalbeladung.

Eine Verschiebung der Reflexlagen durch die Funktionalisierung ist nicht zu verzeichnen. Dies kann den in Tabelle 4.12 aufgetragenen Reflexlagen bzw. d -Werten entnommen werden. Zur Beurteilung der relativen hkl -Reflexintensitäten wurden die Röntgenpulverdiffraktogramme außerdem auf den (100)-Reflex normiert.

Tabelle 4.12 Millersche Indices (hkl), Reflexlagen, d -Werte und relative Intensitäten der Reflexe aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen der mit BTR 30 postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien.

h	k	l	$2\theta / ^\circ$	d -Wert / Å	relative Intensitäten / %				
					0	1	5	10	20
1	0	0	0.86	103	100	100	100	100	100
1	1	0	1.47	60.1	19.5	21.4	25.9	25.8	28.1
2	0	0	1.69	52.2	12.7	13.6	17.9	17.4	20.0
2	1	0	2.22	39.7	3.82	4.10	5.54	5.52	5.85
3	0	0	2.52	35.0	2.35	2.41	3.58	3.64	3.97

Die in Abbildung 4.85 dargestellten Stickstoffphysisorptionsmessungen der postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien zeigen für alle Proben eine klassische Typ-IV-Isotherme mit für zylindrische Poren typischen H1 Hysteresen. Die DFT-PSDs, welche in Abbildung 4.86 aufgetragen sind, weisen schmale Maxima im mesoporösen Bereich auf.

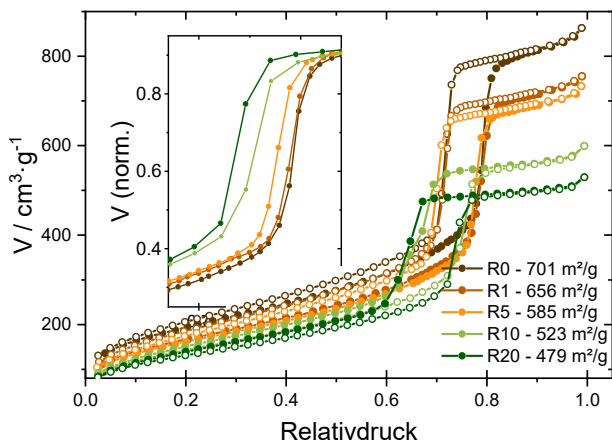


Abbildung 4.85 Physisorptionsisothermen (N_2 , 77 K) der mit BTR 30 postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien nach Soxhlet-Extraktion und thermischer Aktivierung (80 °C, 18 h). Im Ausschnitt sind die normierten Adsorptionszweige dargestellt.

Der normierten Darstellung des adsorbierten Volumens (s. Vergrößerung in Abb. 4.85) kann entnommen werden, dass sich der Kapillarkondensationsschritt mit zunehmendem Radikalanteil zu kleineren Relativdrücken verschiebt. Die Ursache für eine mit steigendem Radikalanteil beschleunigt auftretende Kapillarkondensation könnte in der zunehmenden Ober-

flächenrauigkeit oder in tatsächlich abnehmenden Porendurchmessern im Zuge der postpräparativen Funktionalisierung liegen. Analog zur Verschiebung des Kapillarkondensations-schritts weisen die berechneten Porendurchmesser (s. Vergrößerung in Abbildung 4.86) mit steigendem Radikalanteil eine Verschiebung der mittleren PSD von 9.1 nm zu 7.6 nm auf.

Die an den Wendepunkten berechneten Breiten der Hysteresen zeigen zudem eine leichte Zunahme von 0.08 zu 0.09 mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad (**R0** zu **R20**). Dieser nur sehr schwach ausgeprägte Trend ist ein Indiz gegen das Auftreten signifikanter *pore-blocking* Effekte in den vorliegenden Materialien. Bei echtem *pore-blocking* würde die Desorption der funktionalisierten Materialien erst bei deutlich niedrigeren Relativdrücken als im unfunktionalisiertem Material erfolgen. Dies begründet sich in dem Umstand, dass die Desorption mit dem Druck im Gleichgewicht steht, welcher wiederum mit der Größe der Porengänge korreliert. Bei durch *pore-blocking* verkleinerten Porengängen würden somit die Hysteresen deutlich verbreitert.

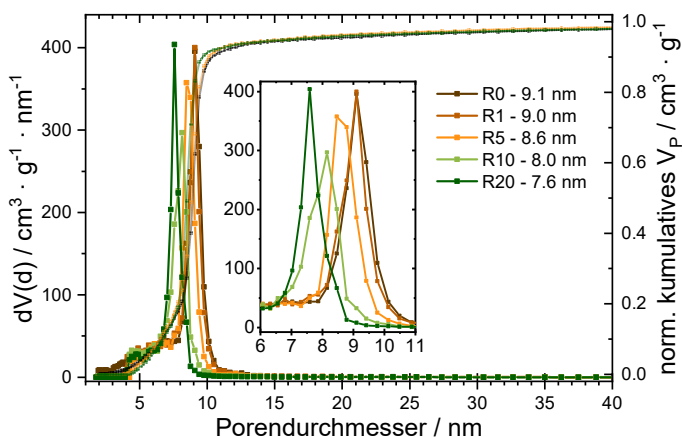


Abbildung 4.86 Porengrößenverteilungen und normiertes kumulatives Porenvolumen der mit BTR **30** postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien aus den Stickstoffphysorptionsisothermen nach Anwendung des Quantachrome NLDFT-Kernels für die Adsorption von N₂ auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Porenmodell.

Im Vergleich zu den weiteren in dieser Arbeit vorgestellten radikalischen Organosilicamaterialien sind, zusätzlich zu den aus den Adsorptionszweigen nach DFT berechneten PSDs, in Abbildung 4.86 ebenfalls die normierten, kumulativen Porenvolumina aufgetragen. Hier wird deutlich sichtbar, dass im Bereich der PSD-Maxima beinahe das gesamte im Material vorliegende Volumen befüllt wird. Der weitere leichte Anstieg ist auf interpartikuläre Zwischenräume zurückzuführen, die in den hier vorliegenden, sehr geordneten Materialien jedoch einen verhältnismäßig kleinen Anteil am Gesamtvolumen haben.

Die Verschiebung des mittleren Porendurchmessers ab der Probe **R5** spricht im Zusammenhang mit den bei steigendem Radikalanteil abnehmenden BET-Oberflächen für eine erfolgreiche gleichmäßige Auskleidung der Porenwände infolge der postpräparativen Funktionalisierung.

Aufgrund der Massenzunahme einer porösen Matrix infolge der postpräparativen Beladung würde eine Abnahme der Oberflächen, angegeben in der Einheit „Fläche pro Masse“, auch dann vorliegen, wenn der radikalische Präkursor lediglich unter Ausbildung einer zweiten Phase an der äußeren Oberfläche des SBA-15 kondensiert. Anhand der mittels TA (s. unten, Tab. 4.14) berechneten Anteile an kondensiertem BTR **30** in den Proben, kann die mit einer Massenzunahme einhergehende Abnahme der Oberfläche pro Gramm ausgehend von der spezifischen Oberfläche des SBA-15-**R0** berechnet werden. Diese Oberflächenabnahme fällt allerdings deutlich schwächer als die experimentell vorgefunden Werte aus (vgl. Abb. 4.85) und liefert somit ein weiteres Indiz für eine erfolgreiche Funktionalisierung der Porenwände.

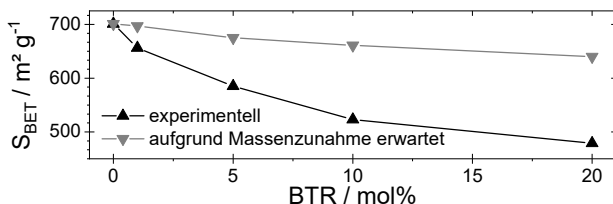


Abbildung 4.87 Experimentell ermittelte Abhängigkeit der Oberflächenabnahme (schwarz) mit steigendem Radikalanteil für die mit BTR **30** postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien und die aufgrund der Massenzunahme erwartete Oberflächenabnahme (grau). Die aus der TA berechneten, erwarteten Oberflächen betragen für **R1–R20**: 697 m²/g, 675 m²/g, 661 m²/g und 640 m²/g.

In Abbildung 4.88 ist die thermische Analyse der postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien, ergänzt durch eine massenspektrometrische Detektion der Hauptverbrennungsprodukte Wasser ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), NO (und weitere Fragmente für $m/z = 30$) und CO₂ ($m/z = 44$) zur Untersuchung der Zersetzung an Luft dargestellt.

Erneut wird vor der eigentlichen Verbrennung die Freisetzung von Wasser im Temperaturbereich von 25–210 °C beobachtet werden. Diese überlappt allerdings mit der Freisetzung weiterer Substanzen zwischen 100–600 °C, wie der massenspektrometrischen Detektion der reinen SiO₂-Probe **R0** deutlich entnommen werden kann. Die Freisetzung erfolgt hier hauptsächlich in zwei Stufen bis 300 °C. Da die Probe **R0** neben SiO₂ keine weiteren intrinsischen Bestandteile aufweist und aufgrund der Calcination bei 550 °C nach der Synthese des SBA-15 auch keine Tensidreste mehr im Material verblieben sein dürften, sollte es, abgesehen von durch Luftkontakt im Material eingelagerten Wasserresten, eigentlich keinerlei Masseverlust

in der TA erfahren. Es erscheint daher naheliegend, dass der zusätzliche Masseverlust überwiegend auf Reste des regulär bei 110.6 °C siedenden Toluols in den Poren des SBA-15 zurückzuführen ist. Dieses ist mit der postpräparativen Funktionalisierung ins Material gelangt und kann durch Waschschrte allein offensichtlich nicht vollständig entfernt werden.

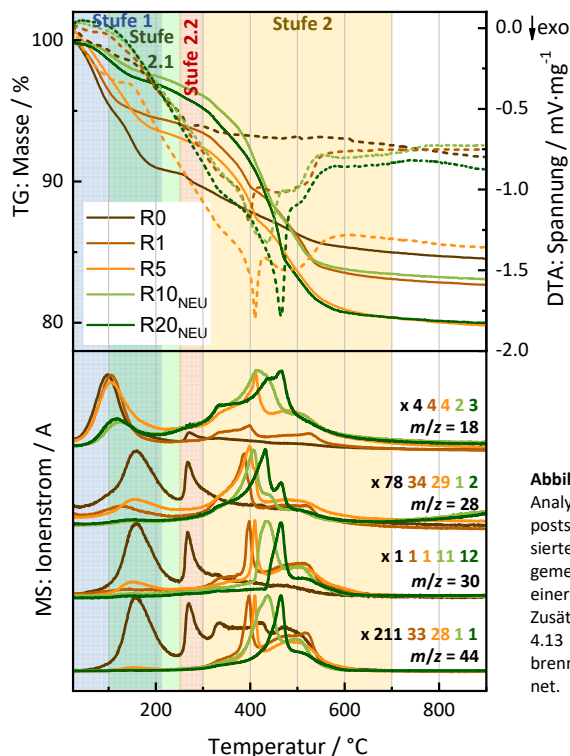


Abbildung 4.88 TG/DTA/MS-Analyse der mit BTEV-BTR postsynthetisch funktionalisierten SBA-15 Materialien, gemessen in Ar/O₂ (80:20) bei einer Heizrate von 5 K·min⁻¹. Zusätzlich sind die in Tabelle 4.13 zusammengefassten Verbrennungsstufen gekennzeichnet.

Während einer Anpassung des Radikalanteils für die Herstellung der hier vorgestellten Materialien wurden die Proben **R10** und **R20** zu einem späteren Zeitpunkt mit korrigierten Radikalanteilen synthetisiert und bei dieser Gelegenheit ein Lösungsmittelaustausch mit dem deutlich niedriger siedendem Lösungsmittel Ethylacetat durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde hierzu alle 24 Stunden und insgesamt drei Mal dekantiert und durch Frisches ersetzt. Weiterhin wurden diese Proben unter vermindertem Druck getrocknet und bis zur Durchführung der Thermoanalyse unter Schutzgas gelagert, um eine erneute Wassereinlagerung im Porenvolumen gering zu halten.

Die Zersetzung der BTR-Brücke erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 300–700 °C, wobei, vermutlich aufgrund der räumlichen Entfernung, nur sehr schwache kooperative

Effekte hinsichtlich der thermischen Stabilität der organischen Brücke mit einem steigenden Anteil selbiger auftreten. Dies wird aus der graphischen Auftragung der Maximalagen in der massenspektrometrischen Detektion für $m/z = 28$ und $m/z = 30$ deutlich (s. Abb. 4.89).

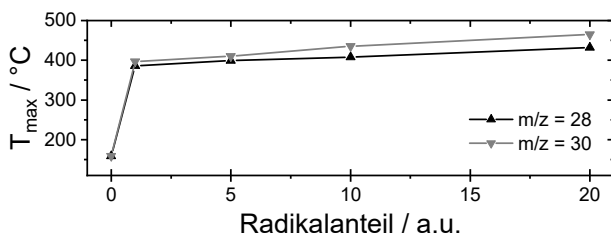


Abbildung 4.89 Temperaturen bei den Maxima der NO-Freisetzung ($m/z = 28$ und $m/z = 30$) in den mit BTEV-BTR postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien.

Die Restmassen nach der Verbrennung betragen für die Proben **R0–R20** 84.5 %, 82.7 %, 79.9 %, 83.9 % sowie 79.9 % und weisen teils erhebliche Diskrepanzen zu den berechneten Restmassen von 100 %, 97.9 %, 91.6 %, 81.9 % sowie 62.6 % auf. Die Schwankungen könnten, neben einer Diskrepanz zwischen der erwarteten und tatsächlichen Menge an Radikal in der Silicamatrix, auf variierende Wasser- und Toluolanteile zurückgeführt werden. Diese wären dann allerdings trotz des Lösungsmittelaustausch auch in den Materialien **R10** und **R20** nicht hinreichend entfernt worden, sodass die tatsächlich in den Materialien vorliegende Radikalmenge in Frage gestellt werden muss. In den mittels P-XRD untersuchten weißen Verbrennungsrückständen konnten neben dem auf Netzwerkeffekte im Bereich der Si-O-Bindung bei $2\theta = 22^\circ$ zurückführbaren sichtbaren Untergrund keine Reflexe detektiert werden

(s. Anhang, Abb. A.10).

Tabelle 4.13 Ergebnisse der thermischen Analyse des mit BTR funktionalisiertem SBA-15.

Stufe	T-T' / °C	Δm / %					Zuordnung
		0	1	5	10 _N	20 _N	
1	25–210	9	6	6	3	3	Wasserfreisetzung
2.1	100–240	4	2	4	2	3	Toluolfreisetzung - 1. Stufe
2.2	240–300	1	1	1	3	1	Toluolfreisetzung - 2. Stufe
3	300–700	5	6	12	11	15	Zersetzung BTR-Brücke

Der Massenverlust der radikalfreien, jedoch zur Vergleichbarkeit ebenfalls in Toluol refluxierten, Probe **R0** durch Wasser sowie Toluolreste kann von den anderen Proben subtrahiert werden, um den Masseverlust durch das Radikal in der Silicamatrix zu berechnen. Obwohl die Berechnung, im Vergleich zu den bifunktionalen PMOs, somit deutlich vereinfacht ist, weichen die auf diese Weise bestimmten Gewichtsprozente aufgrund der variierenden Wasser- und Toluolanteile von den theoretisch berechneten Gewichtsprozenten ab. Die genauen

Berechnungen der in Tabelle 4.14 aufgeführten Gewichtsprozentanteile sind im Anhang (Gl. A.2–A.4 sowie Tab. A.5 und A.6) dargelegt.

Tabelle 4.14 Vergleich der berechneten Gewichtsprozentanteile von BTR in den mit BTEV-BTR postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien mit den aus TA und EPR ermittelten Werten.

Gew. %	R0	R1	R5	R10 _{NEU}	R20 _{NEU}
berechnet	0	3.2	12	25	52
aus TA	0	3.8	9.2	10.1	13.1

Insbesondere die für die Proben **R10** und **R20** aus der simultanen Thermoanalyse bestimmten Anteile an BTR lassen darauf schließen, dass durch eine höhere Radikalkonzentration im Syntheselösungsmittel zur postpräparativen Funktionalisierung offensichtlich nur eingeschränkt ein höherer Beladungsgrad erreicht werden kann. Für diese beiden Proben, mit den oben erwähnten angepassten Radikalanteilen, konnte auch nach der postpräparativen Funktionalisierung noch eine deutliche Braunfärbung des abgetrennten Syntheselösungsmittels festgestellt werden. In zukünftigen Untersuchungen wäre daher eine mehrfache Wiederholung des Funktionalisierungsschritts mit geringer konzentrierten BTEV-BTR Lösungen, zum Beispiel auf Grundlage der Synthesebedingungen der Probe **R5** denkbar, um eventuell einen höheren Beladungsgrad zu realisieren.

4.3.3.1. EPR-spektroskopische Studien

Eingangs ist zu erwähnen, dass die Gruppe Fedin eine Langzeitstabilität der paramagnetischen Funktionalität in den SBA-15 Materialien feststellte. Die EPR-spektroskopischen Eigenschaften der eingelagerten BTR-Einheiten waren auch nach über einem Jahr noch unverändert. In Anbetracht der bisher lediglich zeitlich limitiert realisierten paramagnetischen Eigenschaften in Silicamaterialien (s. Einleitung Kap. 1.3.2.4.2.) ist dieses Ergebnis äußerst bemerkenswert.^[195,196,197]

4.3.3.1.1. X-Band-cw-EPR-Spektroskopie bei RT

Die mittels X-Band-cw-EPR-Spektroskopie bestimmten relativen Intensitäten in den Materialien (s. Abb. 4.90, links) entsprechen den aus der TA ermittelten Gewichtsanteilen. Aufgrund der postpräparativen Zugabe des BTRs **30** zur Silicamatrix in überwiegender Abwesenheit von katalytisch auf die Silyletherhydrolyse und -kondensation einwirkenden H^+/OH^- -Ionen wäre es denkbar, dass das Radikal lediglich reversibel adsorbiert im Porenvolumen des SBA-15 vorliegt, anstelle kovalent gebunden zu sein. Um dies zu überprüfen wurden die frisch imprägnierten Materialien **R10** und **R20** in trockenem Toluol suspendiert und sieben Tage unter Rückfluss gerührt. Alle 24 Stunden wurde eine Probe der Extrakte sowie nach sieben Tagen ebenfalls die imprägnierten Materialien EPR-spektroskopisch untersucht. Wie der Nulllinie in

Abbildung 4.90, rechts (rote Spektren) zu entnehmen ist, konnten keinerlei *Leaching*-Effekte beobachtet werden. Demnach wird von einem kovalent gebundenen Radikal ausgegangen.

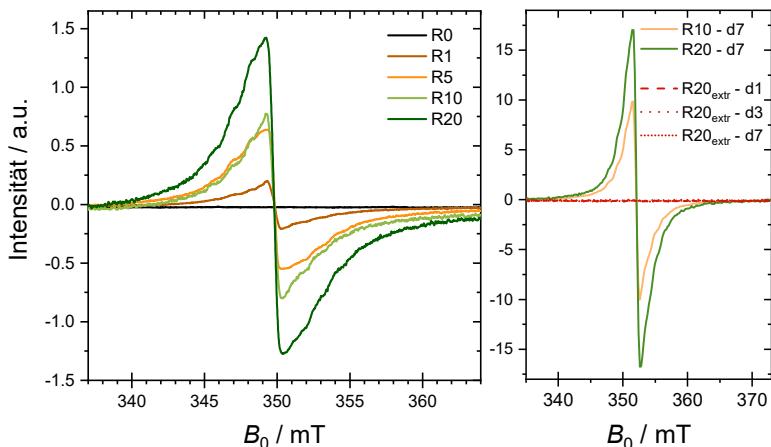


Abbildung 4.90 X-Band-cw-EPR-Spektren (RT) der postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien (links) und exemplarischer Auszug aus der *Leaching*-Studie zur Überprüfung der kovalenten Bindung des BTRs **30** an die Silicamatrix (rechts). Die Intensitäten der beiden an unterschiedlichen Tagen durchgeführten Messungen sind nicht miteinander vergleichbar, da sie von der Kalibrierung des Spektrometers sowie den eigewogenen Massen der untersuchten Proben abhängen.

4.3.3.1.2. Verwendung als Quantenbits

Weiterhin konnte die Gruppe Fedin bei Untersuchungen an den postpräparativ mit BTEV-BTR funktionalisierten SBA-15 Materialien weltrekordverdächtige Relaxationszeiten bei Raumtemperatur feststellen. Mit dieser Eigenschaft qualifizieren sich die BTR-funktionalisierten SBA-15 Materialien als neuartige Quantenbits (Qubits) für den Einsatz in Quantencomputern und der Quanteninformationsverarbeitung (QC/QIP). Diese Technik stellt an Qubit-Kandidaten die immense Herausforderung einer Elektronenspinkohärenz, welche auch bei Raumtemperatur lang genug ist um eine effiziente Spinmanipulation durch Mikrowellenpulse zu ermöglichen. Die mesoporöse, vollständig kernspinfreie Struktur des SBA-15 scheint, auch im Hinblick auf die zuvor erwähnte hohe Stabilität der eingelagerten und so gegen äußere Einflüsse geschützten BTRs, eine aussichtsreiche Nanoplatzform für spin-basierte QC/QIP zu sein. Die Ergebnisse hierzu wurden kürzlich publiziert.^[260] Die Gruppe Fedin untersuchte eine Probencharge in welcher die Radikalanteile noch nicht an die in den bifunktionalisierten PMOs vorliegenden Anteile angepasst wurde (s. oben Kapitel 4.3.3.). Entsprechend der bisher verwendeten Nomenklatur sind die folgenden Proben mit **R0**, **R0.2**, **R1**, **R2** und **R5** zu bezeichnen. Sie wurden durch Zugabe von 0, 1, 5, 10 und 20 mol% BTR **30** erhalten.

Eingangs wurde die Fixierung der BTEV-BTRs auf der Silicamatrix untersucht. Hierzu wurde die mittels FID (engl. *free induction decay*, freier Induktionszerfall) detektierten EPR-Spektren der postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien bei Raumtemperatur (Abb. 4.91b) aufgenommen. Die hieraus erhaltenen Spektren wurden mit den analog für den $H_4BDPBTR$ Linker (**10**) in gefrorenem Toluol erhaltenen Spektren bei 80 K (Abb. 4.91a) verglichen.^[206] Die und große Übereinstimmung spricht für die Immobilisierung der Blatter-Radikalstruktur auf der Silicamatrix.

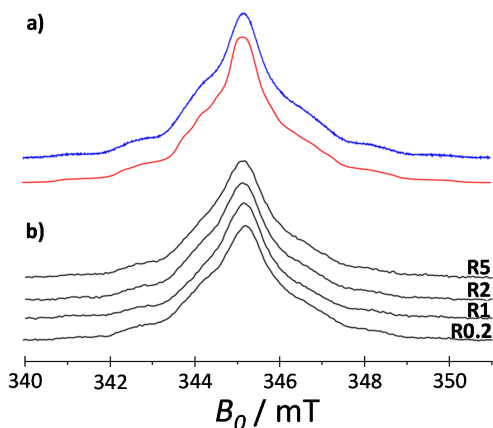


Abbildung 4.91 FID-detektierte X-Band-EPR-Spektren a) eines Radikals in gefrorenem Toluol bei 80 K (blau: Experiment; rot: Simulation) und b) der postpräparativ mit BTEV-BTR funktionalisierten SBA-15 Materialien bei Raumtemperatur. Urheber: A. S. Poryvaev *et al.* doi.org/10.1002/anie.202015058. Lizenz: CC BY 4.0.

Zur Beurteilung einer Eignung der BTR-funktionalisierten SBA-15 Materialien als Qubits wurden anschließend die transversalen (T_m) und longitudinalen (T_1) Elektronenspinrelaxationszeiten bei Raumtemperatur im globalen Maximum der FID-detektierten EPR-Spektren der Proben bestimmt. Die hieraus erhaltenen, in Tabelle 4.15 zusammengefassten Relaxationszeiten sind fast alle signifikant länger als die für stickstoffmonoxidbasierte Derivate, wie Vanadyl-Qubits, bisher typischerweise erhaltenen Werte von $T_m \approx 1 \mu s$.^[261,262] Diese Derivate waren aufgrund ihrer unzureichenden Stabilität bisher allerdings ungeeignet für industrielle Anwendungen. Die für die Probe **R0.2** erzielte Relaxationszeit $T_m = 2.3 \mu s$ bei Raumtemperatur ist zudem rekordverdächtig. Durch die Einlagerung von Triarylmethylradikalen in glasige Trehalose (ein Disaccharid) konnten bisher Relaxationszeiten von $T_m = 2.2 \mu s$ erreicht werden.^[263] Die ausgesprochen lange Relaxationszeit T_m der postpräparativ mit BTEV-BTR funktionalisierten SBA-15 Materialien wird der Natur der BTRs und, was noch wichtiger ist, der kernspinfreien Zusammensetzung des SBA-15 Materials zugeschrieben. Die einzigen magnetischen Kerne in der Nähe der ungepaarten Elektronenspin sind die radikal-eigenen Protonen und Stickstoffe. Durch Substitution der Protonen durch Deuteronen kann die Relaxationszeit T_m des BTRs weiter erhöht werden.^[264]

Tabelle 4.15 Relaxationszeiten bei RT für **R0.2–R5**. Die Genauigkeit für T_1 beträgt 0.5 μs und für T_m 0.01 μs .

Probe	$T_1 / \mu\text{s}$	$T_m / \mu\text{s}$
R0.2	36	2.30
R1	29	1.73
R2	26	1.43
R5	20	0.98

Aus den in Tabelle 4.15 wiedergegebenen, nahezu linear mit abnehmendem Funktionalisierungsgrad zunehmenden Relaxationszeiten kann geschlossen werden, dass Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Radikalen eine tragende Rolle hinsichtlich der Gesamtrelexation spielen. In der Abbildung 4.92 sind die Temperaturabhängigkeiten der am höchsten und am niedrigsten konzentrierten BTR/SBA-15 Proben **R0.2** und **R5** graphisch veranschaulicht. Beide Relaxationszeiten, T_m und T_1 , der Probe **R5** zeigen eine nur schwache Temperaturabhängigkeit. Für **R0.2** werden eine moderate Erhöhung von T_m und eine deutliche Erhöhung von T_1 bei niedrigen Temperaturen beobachtet. Der konzentrationsinduzierte Beitrag scheint demgemäß sehr entscheidend Einfluss zu nehmen.

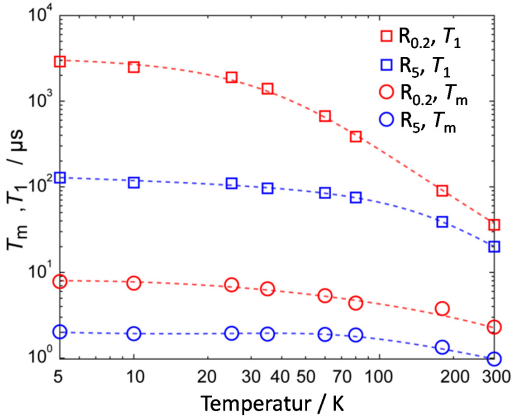


Abbildung 4.92 Vergleich der für die Proben **R0.2** und **R5** in Abhängigkeit von der Temperatur erhaltenen Relaxationszeiten, T_m und T_1 . Urheber: A. S. Porryaev *et al.* doi.org/10.1002/anie.202015058. Lizenz: CC BY 4.0.

Die maximalen T_m -Werte der Vanadyl-Qubits von 1 μs wurden zudem an der Schulter und nicht am globalen Maximum der EPR-Spektren erhalten, sodass stets ein Kompromiss zwischen Signalintensität und längeren T_m -Werten geschlossen werden muss. Dieser Umstand motivierte die Gruppe Fedin, den T_m -Wert über das gesamte echodetektierte EPR-Spektrum der BTR-funktionalisierten SBA-15 Materialien zu untersuchen.

Das in Abbildung 4.93a schwarz dargestellte Spektrum der Probe **R0.2** ist aufgrund der drei ^{14}N -HFI-Konstanten und vielen kleineren unaufgelösten Protonen-Konstanten recht komplex. Dem Spektrum überlagert ist die in Abbildung 4.93a blau dargestellte Auftragung von T_m der

Probe **R0.2** gegen das Magnetfeld. Abbildung 4.93b zeigt den 3D-Plot der Echosignalintensität der repräsentativ vermessenen Probe **R0.2** gegen die Zeit und das Magnetfeld. Es ist deutlich erkennbar, dass der längste Echoabfall T_m beim globalen Maximum des EPR-Spektrums zu beobachten ist. Daher muss im Fall der postpräparativ mit BTEV-BTR funktionalisierten SBA-15 Materialien die Signalintensität nicht zugunsten einer längeren T_m geopfert werden, und die Durchführung von Quantenoperationen kann im globalen Maximum erfolgen.

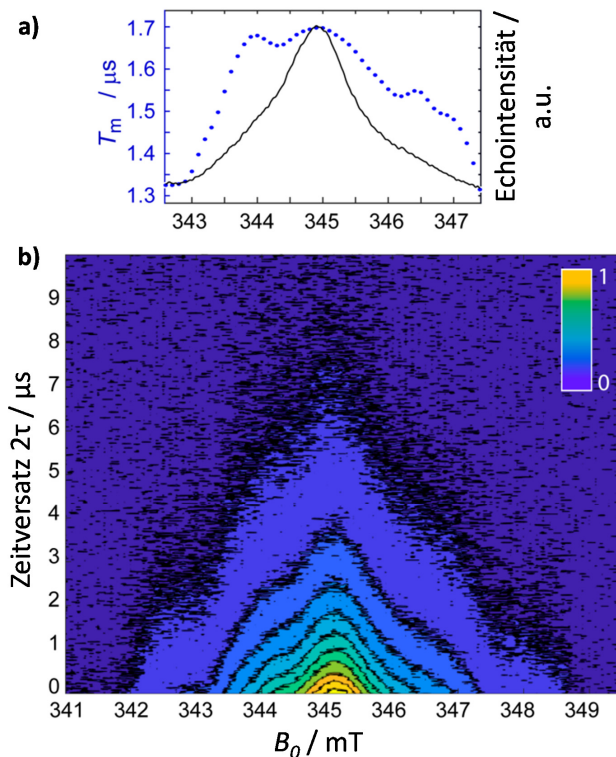


Abbildung 4.93 Relaxationsmessungen an der Probe **R0.2** bei Raumtemperatur. a) Magnetfeldabhängigkeit von T_m (blau) überlagert mit dem entsprechenden echodetektierten EPR-Spektrum (schwarz). Die Genauigkeit von T_m beträgt 0.01μ s. b) Zwei-Puls-Echointensität (durch Farbkarte dargestellt) aufgetragen gegen das Magnetfeld und die Pulsverzögerung τ . Urheber: A. S. Poryvaev *et al.* doi.org/10.1002/anie.202015058. Lizenz: CC BY 4.0.

Die Funktionalisierung der Kavität des SBA-15 mit dem BTEV-BTR Präkursor unter Ausbildung kovalenter Bindungen schützt die paramagnetische Funktionalität nicht nur vor äußeren Einflüssen, sondern bietet außerdem ein ideales Werkzeug zur homogenen Verteilung selbiger. Es ist anzunehmen, dass eine weitere Verdünnung der radikalischen Lösung bei der Funktionalisierung zu noch höheren Relaxationszeiten führen würde. Allerdings sollte hierbei das

Signalintensität-Relaxationszeit-Verhältnis beachtet werden. Mit anderen Worten, wenn die Signalintensität zu gering wird, kann auch kein Nutzen mehr aus noch höheren Relaxationszeiten gezogen werden.

Die poröse Struktur der radikaldekorierten SBA-Materialien bietet außerdem Möglichkeiten, ihre Funktionalitäten zu modifizieren und mit den Qubit-Funktionen zu kombinieren, indem Gastmoleküle eingebettet und Wirt-Gast-Wechselwirkungen sowie molekulare Siebeigenschaften ausgenutzt werden. Um eine Verkürzung der Relaxationszeiten zu vermeiden, werden kernspinfreie Gäste bevorzugt, da eine Füllung der Kanäle mit z.B. protonentragenden Molekülen erwartungsgemäß zu einer Verkürzung der Relaxation aufgrund der Kernspindiffusion führen würde. Das wirkliche Potential derartiger neuer Spinstrukturen wurde in der vorliegenden Arbeit noch nicht erforscht. Erste Voruntersuchungen zum Einbringen paramagnetischer Gastspezies werden aber im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.3.4. Wechselwirkungen mit paramagnetischen Gastspezies

Zum Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Gastmolekülen und den radikalisch funktionalisierten Hohlräumen von Organosilicas wurden Untersuchungen des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens gegenüber paramagnetischen Gastspezies, wie Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und TEMPO, im Vergleich zu rein diamagnetischen Materialien ähnlicher Porengrößen und Porenvolumina unter Verwendung von Physisorption und EPR durchgeführt.

4.3.4.1. Sauerstoffphysisorption

Als erstes paramagnetisches Testsystem wurden Physisorptionsmessungen unter Verwendung von Sauerstoff bei 77 K durchgeführt (vgl. Kap. 3.2.3.). Aufgrund dessen einfacher Verfügbarkeit und den nicht toxischen Eigenschaften erlaubt dieses Diradikal ohne größeren Aufwand direkt im Vergleich zur Stickstoffphysisorption erste Rückschlüsse auf die Natur der Wechselwirkung mit der paramagnetischen Matrix. Von besonderem Interesse war an dieser Stelle, ob die Aufnahme reversibel ist. Eine irreversible Wechselwirkung durch Elektronenspinpaarung, würde sich äußerst limitierend auf potentielle Anwendungen der nanoporösen radikalischen Wirtstrukturen auswirken.

In Abbildung 4.94 ist die Sauerstoffphysisorptionsmessung an dem Xerogel **A** mit einer BET-Oberfläche von 360 m²/g (vgl. Kap. 4.3.1.) dargestellt. Wie deutlich zu sehen ist, schließt der Desorptionszweig die Isotherme bei niedrigem Relativdruck wieder, sodass von einer vollständigen Entfernung des Sauerstoffs und dementsprechend von einer reversiblen Wechselwirkung des paramagnetischen Gases mit dem porösen BTR-Polymer ausgegangen werden

kann. Der Verlauf der Sauerstoffisotherme entspricht ebenso, wie bei der Stickstoffphysisorption, einer Typ-II-Isotherme. Wie der Vergrößerung in Abbildung 4.94 entnommen werden kann, zeigt das Xerogel im Vergleich zum Stickstoff-Adsorptionszweig gegenüber Sauerstoff eine deutlich höhere Aufnahme bei niedrigem Relativdruck. Entsprechend erfolgt auch die Desorption des Sauerstoffs gegenüber der des Stickstoffs verzögert. Trotz der mit Sauerstoff im Vergleich zu Argonmessungen erhaltenen vergleichbaren Ergebnisse,^[213] besteht bei der Verwendung des noch recht jungen Adsorptivs für Physisorptionsmessungen die gegenwärtig noch nicht abschließend geklärte Frage wie sich die Molekülgröße des Sauerstoffs auf das Sorptionsverhalten auswirkt. Ebenso steht auch die Frage einer bevorzugten Orientierung (*side- / end-on*) im Raum. Eine einfache Übertragung der für Stickstoff in vielen Jahren untersuchten und modellierten Bedingungen bzw. der den Stickstoffphysisorptionsmessungen zugrundeliegenden *Kernels* auf Sauerstoff als Adsorptiv kann nicht erfolgen. Folglich wurden Volumen und Oberfläche der unter Verwendung von Sauerstoff als Adsorptiv vermessenen Proben nicht berechnet.

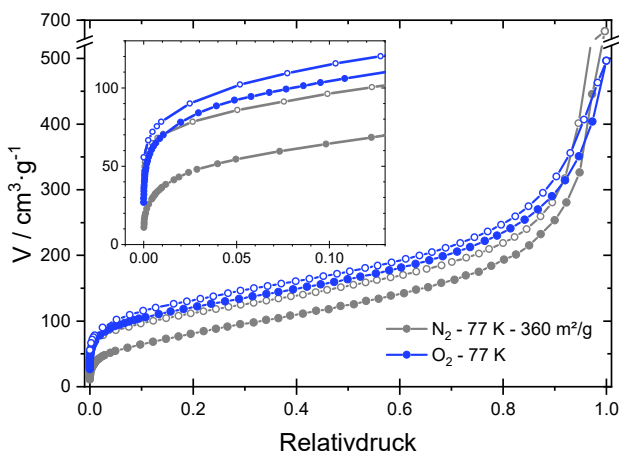


Abbildung 4.94 Sauerstoffphysisorptionsmessung (blau) des radikalischen Xerogel **A** mit einer BET-Oberfläche von 360 m²/g bei 77 K, direkt im Anschluss an die Stickstoffphysisorptionsmessung (grau) durchgeführt.

Die in Abbildung 4.95 blau dargestellten Sauerstoffphysisorptionsmessungen liefern klassische Typ-IV-Isothermen für die postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien **R0**, **R1** und **R5**, welche neben einer reversiblen Sauerstoffaufnahme eine hohe Ähnlichkeit zu den zuvor durchgeführten, grau dargestellten Stickstoffphysisorptionsmessungen bestätigen. Eine, wie zuvor beim Xerogel beobachtete, höhere Aufnahme von Sauerstoff gegenüber Stickstoff im Niederdruckbereich tritt aufgrund der im Verhältnis zum Xerogel deutlich geringeren Organoradikaldichte kaum auf. Auffällig ist jedoch die höhere Menge des

insgesamt absorbierten Sauerstoffvolumens in sämtlichen Proben. Da dies auch für die radikalfreie Probe **R0** gilt, ist dieses Phänomen allerdings nicht auf einen Einfluss des Radikals, sondern der Sauerstoffsorption zurückzuführen. Sowohl die Physisorptionsmessungen mit Stickstoff, als auch mit Sauerstoff werden bei 77 K durchgeführt. Während diese Temperatur dem Siedepunkt von Stickstoff entspricht, liegt der Siedepunkt von Sauerstoff bei 90 K. Die Dichte des Adsorptivs Sauerstoff ist bei der Messtemperatur von 77 K demnach deutlich höher, als beim Adsorptiv Stickstoff. Dies korreliert mit einem deutlich geringeren Dampfdruck. In der Konsequenz wird mehr Sauerstoff als Stickstoff im Adsorbens aufgenommen.

Erwähnenswert ist jedoch die Verschiebung des Kapillarkondensationsschritts ab der SBA-15-**R1**-Probe zu niedrigen Relativdrücken, welcher bei der Stickstoffphysisorptionsmessung erst ab der **R5**-Probe beobachtet wurde. Die Ursache wird in stärkeren Wechselwirkungen des paramagnetischen Gases mit der zunehmend radikalischen Matrix vermutet. Je höher der Radikalanteil, desto früher setzt der Kapillarkondensationsschritt ein und desto verzögerter wird Sauerstoff wieder freigegeben. Aufgrund unzureichender Vergleichsdaten könnte es sich hierbei jedoch ebenfalls um einen Adsorptivinduzierten Effekt handeln.

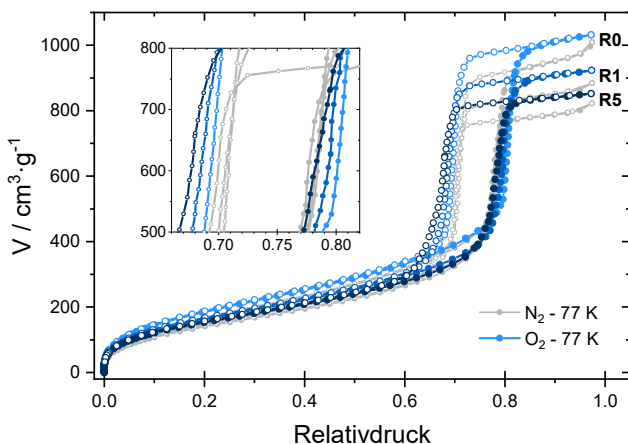


Abbildung 4.95 Sauerstoffphysisorptionsmessung (blau) der SBA-15 Proben **R0**, **R10** und **R20** bei 77 K direkt im Anschluss an die Stickstoffphysisorptionsmessung (grau) durchgeführt.

Der Nachweis einer bei hoher Radikaldichte (s. Xerogel) offensichtlich reversiblen und zusätzlich bevorzugten Wechselwirkung mit paramagnetischen Gasen erfüllt sämtliche Kriterien, welche bei der Synthese poröser, radikalischer Wirtstrukturen in dieser Hinsicht angestrebt worden sind. Aufgrund der für detailliertere Schlussfolgerungen unzureichende Vergleichsdaten für dieses Adsorptiv sowie aufgrund des Umstands, dass die Durchführung der Mes-

sungen mit einem Umbau der Sorptionsstation verbunden war, wurden die zu einem späteren Zeitpunkt synthetisierten bifunktionalisierten PMOs sowie das Xerogel-B nicht mehr via Sauerstoffphysisorption vermessen. Stattdessen wurde im nächsten Schritt die Beladung sämtlicher radikalischer Organosilicas mit TEMPO durchgeführt.

4.3.4.2. Spinsonden-EPR-Studien mit Stickstoffmonoxid-Radikalen

In den folgenden beiden Kapiteln werden die Ergebnisse der Wechselwirkungen zwischen den radikalischen Organosilicaphasen mit Stickstoffmonoxidgas und TEMPO in Lösung vorgestellt. Die Stabilität von Stickstoffmonoxid-Radikalen wurde bereits in der Einleitung kurz angesprochen. Die Dimerisierung von Stickstoffmonoxid unter Ausbildung einer zentralen N-N-Bindung erfolgt sehr rasch und reversibel. Das stickstoffmonoxidbasierte Radikal TEMPO hingegen weist aufgrund sterischer Effekte eine gewisse Persistenz auf. Eine Dimerisierung dieses Radikals tritt nicht auf, da eine aus $R-N-O^{\bullet} + ^{\bullet}O-N-R$ resultierende $R-N-O-O-N-R$ Bindung nicht stabil wäre.

TEMPO bietet gegenüber der Arbeit mit Stickstoffmonoxid die Vorteile einer geringeren Toxizität sowie einfacheren Handhabung, da Lösungen der Spinsonden eingesetzt werden können. Das ITC in Novosibirsk verfügt über die benötigte Ausstattung zur Beladung von EPR-Röhrchen mit paramagnetischen Gasen und hat die dementsprechenden Studien durchgeführt. An der Uni Hamburg hingegen wurde mit TEMPO in Lösung gearbeitet. Hierbei stützte sich die Durchführung auf die Arbeiten der Gruppen Cool und Van Doorslaer, welche mittels EPR Spinmobilitäten in PMOs untersuchten und auf diese Weise Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften zogen.^[187,188]

4.3.4.2.1. TEMPO in Lösung (Universität Hamburg)

Das EPR-Spektrum des in verdünnter Lösung frei rotierenden TEMPOs zeigt, aufgrund der Wechselwirkung mit einem Stickstoffkern ($I = 1$) und dementsprechend einer Aufspaltung in drei Kern-Zeeman-Niveaus ($2I + 1$), ein Dreilinienspektrum mit identischen Intensitäten (s. Abb. 4.96).

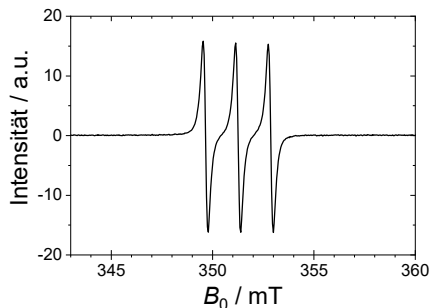


Abbildung 4.96 TEMPO X-Band-cw-EPR-Spektrum in $CHCl_3$ ($c = 1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} = 6.4 \text{ mM}$, 20°C).

Wird TEMPO in seiner freien Rotation limitiert, so resultiert ein anisotropes Signal, welches sich mit dem isotropen Signal überlagert. Je nach Verhältnis zwischen mobiler und immobilisierter TEMPO-Phase resultieren aus der Überlagerung somit verschiedene Signalformen. In der Literatur finden sich zahllose Herleitungen und Berechnungen zu den EPR-Signalformen bei der Verwendung von TEMPO-Derivaten als Spinsonden.^[181,187,188,189,265]

In den anschließenden Ausführungen sind die Signale der mobilen TEMPO-Phase mit einem pinken Pfeil und die Signale der immobilisierten Phase mit einem blauen Pfeil gekennzeichnet. Zur kurzen Einführung der Thematik sollen die Untersuchungen der Gruppen Cool und Van Doorslaer an B-PMOs mit unterschiedlichen Porengeometrien im Folgenden etwas detaillierter vorgestellt werden.

Exkurs Spinsondenmobilität in B-PMOs (nach Cool und Van Doorslaer)

Als Spinsonden wurden die in Abbildung 4.97 dargestellten Verbindungen TEMPO, 3-CP und 4-HTB verwendet. Das wasserlösliche TEMPO wechselwirkt mit der Oberfläche der B-PMOs über Van-der-Waals und Dipol-Dipol Wechselwirkungen und hat die Option zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mittels seiner NO-Funktion. Das deutlich hydrophilere 3-CP kann durch die zusätzliche Carbonsäurefunktion beidseitig Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Letzteres ist auch im 4-HTB über die Carbonylfunktion möglich, wobei dieses darüber hinaus aufgrund des Phenylrings über π - π -Wechselwirkungen mit den ebenfalls aromatischen Porenwänden des B-PMOs wechselwirken kann.^[188]

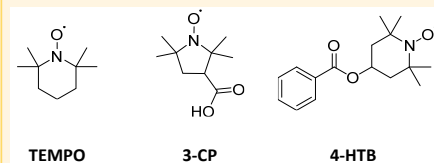


Abbildung 4.97 Verschiedene paramagnetische TEMPO-Spinsonden (3-CP: 3-Carboxyproxyl; 4-HTB: 4-Hydroxy-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl)benzoat).^[188]

Die drei von den Gruppen Cool und Van Doorslaer untersuchten B-PMO-Materialien unterschieden sich insbesondere hinsichtlich ihrer Porengrößen und der Ordnung in den Porenwänden. Beim Material A handelte es sich um ein B-PMO mit kristallähnlichen Porenwänden und einem Porendurchmesser von 2.5 nm, während Material B amorphe Porenwände und einen Porendurchmesser von 2.8 nm aufwies. Deutlich größere Poren mit einem Durchmesser von 4.7 nm und amorphen Wänden lagen im Material C vor. Nach der Spinsondenbeladung wurden die Proben mittels EPR untersucht.^[188]

Beim Vergleich der resultierenden Spektren (Abb. 4.98) für die drei verschiedenen Materialien fiel zunächst die geringe Signalintensität des kleinstporigen Materials A auf. Es wurde angenommen, dass nur geringe Mengen der jeweiligen Spinsonden in die Kavität gelangt sind.

Zusätzlich sind die Linien stark verbreitert. Dies erklären die Autoren mit lokalen Ansammlungen unter starken Austauschwechselwirkungen zwischen den wenigen vorhandenen Spinsonden. Analog eines *pore-blocking* Effekts werden Spinsondenphasen an den Poreneingängen vermutet. Der Porendurchmesser im Material B ist geringfügig größer als der des Materials A. Folglich konnte eine größere Menge an Spinsonden in das Porenvolumen eingelagert werden. Die höchste Spinsondenaufnahme zeigt das Material C. Neben der besseren Zugänglichkeit erklären die Autoren dies mit den, durch die Verwendung von Blockcopolymeren zur PMO-Synthese, zusätzlich vorliegenden Mikroporen. Aufgrund des hohen Wechselwirkungspotentials wurde vermutet, dass die Mikroporen große Mengen der Gastmoleküle aufnehmen. Allerdings sind die Parameter dieser Mikroporen nicht näher definiert worden, sodass sich die Frage stellt, ob die TEMPO-Moleküle tatsächlich in diese Poren passen.^[188]

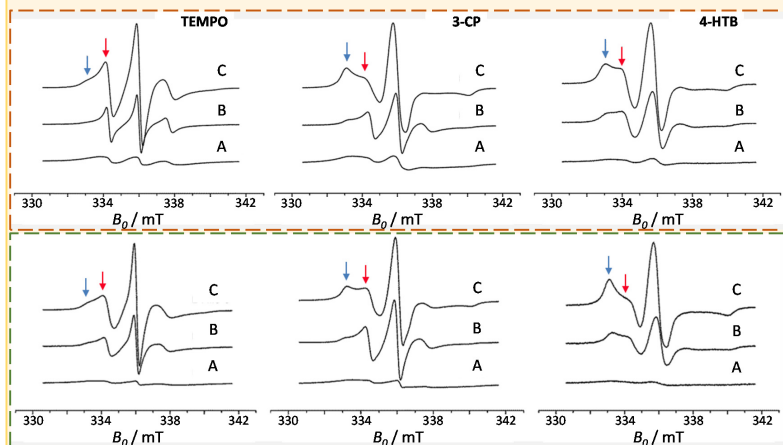


Abbildung 4.98 Raumtemperatur cw-EPR-Spektren von in den Poren verschiedener B-PMO Materialien adsorbiertem TEMPO, 3-CP und 4-HTB (von links nach rechts) vor (oben, orange) und nach (unten, grün) einer Rehydratisierung der Organosilicamaterialien. Die auf eine hohe Mobilität der Spinsonden zurückführbaren Linien in den Spektren sind mit pinken Pfeilen gekennzeichnet. Die auf eine niedrige Mobilität der Spinsonden zurückführbaren Linien in den Spektren sind mit blauen Pfeilen versehen. Nachdruck aus F. Lin *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22623–22631 mit freundlicher Genehmigung der PCCP Owner Societies.

Beim Vergleich der Spinsondenmobilität in den wasserfreien Materialien wies TEMPO die höchste Mobilität auf. Dies wurde auf die im Vergleich schwächeren Wechselwirkungen zurückgeführt. Aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen wies das TEMPO-Derivat 3-CP entsprechend die geringste Mobilität im B-PMO-C auf. Eine Erklärung für die höhere Mobilität dieser Sonde im Material B bleibt in den Ausführungen offen. Die Sonde 4-HTB wurde etwas detaillierter betrachtet. Laut den Autoren erschwerten die pseudokristallinen Porenwände im B-PMO-A ein π -stacking (vgl. Abb. 4.98, rechts),

sodass die Aufnahme dieser Sonde hierin am geringsten war. In den Materialien B und C hingegen wurde angenommen, dass die π -Elektronen für Wechselwirkungen zur Verfügung stünden. Im B-PMO-B weist 4-HTB von allen Sonden die geringste Mobilität auf.^[188]

Mobilitätsänderungen infolge einer Rehydratisierung erlaubten Aussagen über Wechselwirkungsstärken der Sonde mit der Wirtstruktur. So wurden insbesondere für das Material C Änderungen in der Mobilität der Spinsonden festgestellt. Aufgrund der hydrophoben Eigenschaften von 4-HTB wechselwirkt diese Sonde mit zunehmendem Wassergehalt in den Poren verstärkt mit den hydrophoben Bereichen der Porenwände. Die Mobilität nimmt folglich ab. TEMPO zeigte, entgegen der Erwartungen der Autoren im Zusammenhang mit dessen Wasserlöslichkeit, eine leichte Mobilitätsabnahme. Als mögliche Erklärung dieses unerwarteten Resultats werden unter anderem Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen der Silicawände und der NO-Funktion des TEMPOs angeführt, welche als etwa 30% stärker gegenüber einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Wassermolekülen angegeben werden.^[266] Die hydrophile Funktion des ansonsten hydrophoben Moleküls stünde somit nicht mehr für Wechselwirkungen mit Wasser zur Verfügung. Diese Erklärung erscheint jedoch fragwürdig. Eine ähnliche Erklärung wird von den Autoren zur Deutung der nur geringen Mobilitätszunahme des hydrophilen 3-CP genannt.^[188]

Auch wenn die Deutung der Ergebnisse aus den EPR-Studien möglicherweise weiterer Untersuchungen bedarf, veranschaulicht die Arbeit der Gruppen Cool und Van Doorslaer die Abhängigkeit der verschiedenen Spinsondenmobilitätsphasen recht anschaulich.

Die TEMPO Adsorption in den dehydratisierten radikalischen Organosilicas der vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an das Prozedere von Lin *et al.* unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Beladungen erfolgten mit einer verdünnten (0.5 mM) und einer konzentrierten (6.4 mM) TEMPO-Lösung in Chloroform. In einigen Fällen, wenn die BTR-Konzentration im Silica zu hoch war um das Signal der Spinsonde im EPR aufzulösen, wurde zusätzliche eine noch höher konzentrierte (10 mM) TEMPO-Lösung in Chloroform verwendet. Zum Zweck einer übersichtlichen Nomenklatur wurden die mit verdünnter, konzentrierter und höherkonzentrierter TEMPO-Lösung beladenen Materialien mit den Abkürzungen V (verdünnt), K (konzentriert) und KK (höher konzentriert) gekennzeichnet. Nach der EPR-spektroskopischen Untersuchung der getrockneten Pulver wurden diese für 24 Stunden bei 25 °C unter 85 % relativer Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank rehydratisiert und erneut EPR-spektroskopisch untersucht. Somit sollten die Wechselwirkungsstärken der Wirtstrukturen mit der wasserlöslichen TEMPO-Spinsonde beurteilt werden.^[187,188]

Als Lösungsmittel für die TEMPO-Stammlösungen wurde ferner auch das unpolarere Lösungsmittel Hexan untersucht. Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, dass die Spinsonde mit dem, im Verhältnis zum SiO_2 , deutlich unpolareren BTRs in Wechselwirkung treten kann. Tests lieferten jedoch identische Ergebnisse für beide Lösungsmittel.

Weiterhin wurde eine Beladung der SBA-15-**R20** Proben bei 80 °C anstelle bei RT untersucht. Die Konzentrationsänderung der überstehenden TEMPO-Lösung (6.4 mM) gegen die Beladungszeit wurde hierbei via Gaschromatographie mit Massenspektrometriekopplung (GC-MS) verfolgt (s. Abb. 4.99, links).

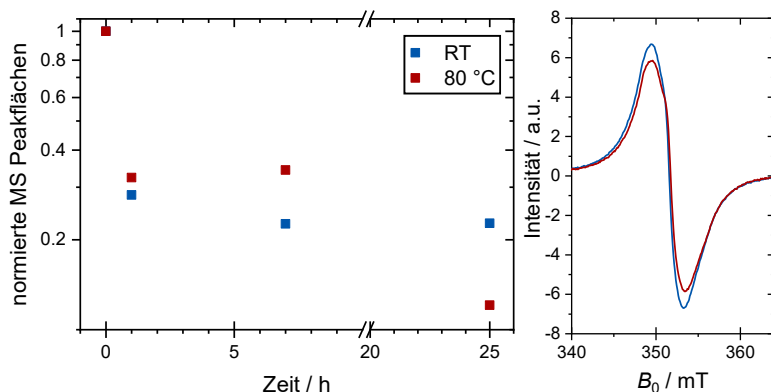


Abbildung 4.99 Links: Verfolgung der TEMPO-Konzentration mit der Beladungszeit via GC-MS unter Verwendung einer 6.4 mM TEMPO-Lösung sowie zweier SBA-15-**R20** Proben bei RT und 80 °C. Rechts: X-Band-cw-EPR-Spektren (RT) der Proben nach 25-stündiger Beladungszeit.

Es stellte sich allerdings heraus, dass bei 80 °C, nach einer anfänglichen Abnahme der Konzentration, selbige zwischen einer bis sieben Stunden wieder zunahm. Eventuell führten die höheren Temperaturen zu einer Freisetzung der zunächst im Porenvolumen eingelagerten Spinsonden oder der Wert bei 7 Stunden stellt einen Ausreißer dar. Während weiterhin die Konzentration der TEMPO-Lösung bei RT zwischen 7 und 25 Stunden nahezu konstant geblieben ist, zeigt sich eine deutliche Abnahme der Lösungskonzentration bei 80 °C. Die zusätzlich an den beladenen Proben aufgenommenen EPR-Spektren (s. Abb. 4.99, rechts) weisen jedoch eine geringere Intensität und somit einen niedrigeren Beladungsgrad der Probe bei 80 °C auf. Ausgehend von der höheren Temperatur wird nach 25 Stunden von Spinsondenverlusten durch ein, im Zuge der Probenentnahmen, nicht mehr vollständig dichtes Septum ausgegangen. Auf Grundlage der Schwankungen bei der 80 °C-Beladung wurde im Folgenden bei RT beladen.

Zur Überprüfung der Methodik wurde die Spinsonde TEMPO zunächst in klassische, diamagnetische PMOs eingebracht und die Ergebnisse hinsichtlich Oberflächenpolaritäten und Spinsondenwechselwirkungen mit den in der Dissertation von J. B. Mietner veröffentlichten Daten verglichen.^[163] Hierzu wurden ein divinylbenzolverbrücktes DVB-PMO, ein B-PMO und ein divinylanilinverbrücktes DVA-PMO mit ähnlichen Porendurchmessern (s. Tab. 4.16) verwendet.^{xiv} Die in den Materialien vorliegenden Oberflächenpolaritäten nehmen vom DVB-PMO über das B-PMO zum DVA-PMO aufgrund der Eigenschaften der organischen Brücken zu.

Tabelle 4.16 Materialeigenschaften der mittels EPR untersuchten diamagnetischen PMOs

	DVB-PMO	B-PMO	DVA-PMO
BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1035	903	1325
d_{Pore} / nm	3.7	3.9	4.2
V_{Pore} / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.882	0.718	1
d_{100} / nm	4.68	4.49	4.2
d_{Wand} / nm	1.7	1.3	0.65

Die in Abbildung 4.100 dargestellten EPR-Spektren stimmen mit den Erwartungen hinsichtlich der Oberflächenpolaritäten überein. Maxima bzw. Schultern welche der immobilen TEMPO-Phase zugeordnet werden können, sind mit einem blauen Pfeil gekennzeichnet und die Maxima der mobilen TEMPO-Phase mit einem pinken Pfeil.

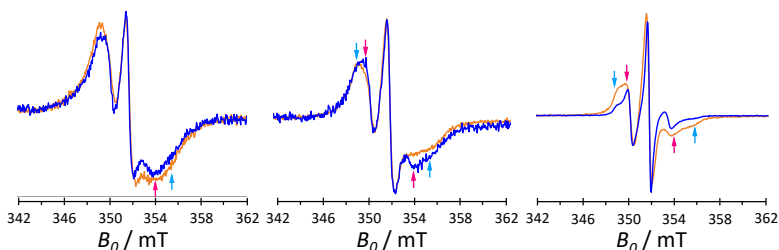


Abbildung 4.100 Normierte X-Band-cw-EPR-Spektren von TEMPO als Spinsonde in DVB-PMO, B-PMO und DVA-PMO (von links nach rechts). Es wurde die 0.5 mM TEMPO-Lösung zur Beladung verwendet. Orange: Dehydriert, blau: Rehydriert, blauer Pfeil: immobile TEMPO-Phase, pinker Pfeil: mobile TEMPO-Phase.

Im DVB-PMO (Abb. 100, links) ist der Anteil an SiO_2 gegenüber der unpolaren, organischen Brücke gering. Demensprechend stehen nur wenige Adsorptionsplätze für die polare Spinsonde TEMPO zur Verfügung und nach dem Waschen liegt nur wenig TEMPO im PMO vor. Das Signal-Rausch-Verhältnis des zugehörigen Spektrums ist entsprechend niedrig. Aus

^{xiv} Synthetisiert von T. Simon (DVB-PMO), M. Bilo (B-PMO) und A. Westhues (DVA-PMO).

diesem Grund kann durch die Rehydratisierung des mit TEMPO beladenen DVB-PMOs nur eine sehr geringe Veränderung der Signalform durch eine leichte Zunahme des Maximums der mobilen TEMPO-Phase beobachtet werden. Aufgrund der Wasserlöslichkeit von TEMPO entspricht die Mobilitätszunahme den Erwartungen, wenn davon ausgegangen wird, dass sich mit der Rehydratisierung lokal ein dünner Wasserfilm an den Porenwänden abscheidet. Die geringe Ausprägung dieses Trends ist vermutlich zudem auf die geringen Wechselwirkungsmöglichkeiten und somit auf die, bereits vor der Wasserabscheidung, hohe Mobilität des TEMPOs im DVB-PMO zurückzuführen.

Im B-PMO (mittig) ist der SiO₂ Anteil in den Porenwänden pro definierter Fläche aufgrund der kleineren organischen Brücke etwas höher. Dem polaren TEMPO stehen folglich mehr Adsorptionsplätze pro definierter Fläche zur Verfügung und die Mobilitätszunahme der Spinsonde, also die Freisetzung von zuvor immobilisiertem TEMPO, infolge der Rehydratisierung ist deutlicher ausgeprägt. Zu erwähnen ist, dass dieses Ergebnis im genauen Gegensatz zu den Beobachtungen von Lin *et al.* bei der Beladung eines B-PMOs mit TEMPO steht. Die Gruppe erwartete zwar eine Mobilitätszunahme mit der Rehydratisierung, wie sie im Rahmen der gegenwärtig vorliegenden Arbeit bestätigt und gedeutet worden ist, beobachtete stattdessen jedoch eine Mobilitätsabnahme nach der Rehydratisierung (s. Exkurs oben).^[188]

Das DVA-PMO (rechts), mit seiner polaren organischen Brücke, bietet der polaren Spinsonde die meisten Adsorptionsplätze pro definierter Fläche. Wie dem guten Signal-Rausch-Verhältnis entnommen werden kann, wurde hier folglich die größte Menge an TEMPO eingelagert. Der Effekt einer Mobilitätsabnahme mit der Rehydratisierung ist daher besonders ausgeprägt.

Die im Folgenden sowie im Anhang gezeigten Spektren der mit TEMPO beladenen, radikalischen Organosilicas wurden aufgrund eines Defekts des hausinternen Spektrometers an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel aufgenommen. Bei sämtlichen Proben zeigte sich die bereits diskutierte Zunahme der Spinsondenmobilität im Zuge der Hydratisierung (s. Anhang, Kap. 8.2.7.).

Zunächst werden die normierten Spektren der beladenen E/BTR-PMOs anhand der in Abbildung 4.101 dargestellten Auswahl diskutiert. Die mit der konzentrierten TEMPO-Lösung beladene radikalfreie Probe **R0** zeigt eine etwas höhere Mobilität der Spinsonde als die mit verdünnter TEMPO-Lösung beladenen Probe. Dies kann auf einen leichten, durch den Waschschritt nicht vollständig beseitigten, Adsorptionsüberschuss zurückgeführt werden. Das EPR-Spektrum der Probe **R1-K** ähnelt dem der Probe **R0-K**. Im Spektrum der Probe **R1-V** ist das Signal der TEMPO-Spinsonde aufgrund einer Spinpaarung mit dem BTR nahezu nicht mehr

sichtbar. Durch die Rehydratisierung (**R1-V-H₂O**) wird die auf eine kleine mobile TEMPO-Phase zurückführbare Schulter jedoch wieder sichtbar.

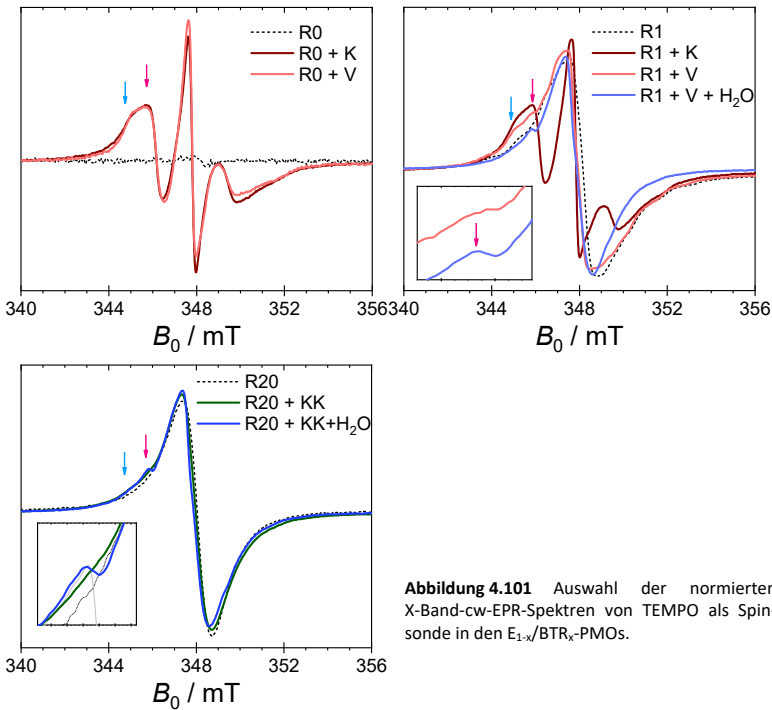


Abbildung 4.101 Auswahl der normierten X-Band-cw-EPR-Spektren von TEMPO als Spinsonde in den E_{1-x}/BTR_x-PMOs.

Der in Tabelle 4.17 zusammengefassten Übersicht kann entnommen werden, dass sich bei Beladung der Probe **R1-V** etwa gleich viele Spins in der TEMPO-Lösung (1 μmol) wie im E/BTR-PMO-**R1** (0.97 μmol) befanden.

Tabelle 4.17 Materialeigenschaften der mittels EPR untersuchten, TEMPO-beladenen E_{1-x}/BTR_x-PMOs (Anzahl der Spins n_{Spins} in 20 mg Probe, berechnet aus TA) und Sichtbarkeit des Spinsonden-signals in den PMOs. +: Spinsonde sichtbar, $\pm$: Mobile Phase der Spinsonde nach Rehydratisierung sichtbar, -: Spinsonde nicht sichtbar.

E/BTR -PMO	BET / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	d_{pore} / nm	n_{Spins} / (μmol / 20 mg PMO)	Sichtbarkeit TEMPO-Signal		
				V (1 μmol / 20 mg PMO)	K (13 μmol / 20 mg PMO)	KK (20 μmol / 20 mg PMO)
R0	1143	6.4	0	+	+	/
R1	1097	6.2	0.97	$\pm$	+	/
R5	958	5.8	5.9	-	+	/
R10	808	5.7	11	-	$\pm$	/
R20	580	5.3	18	-	-	$\pm$

Hinsichtlich des in der Probe **R1-V** noch sichtbaren Signals der BTR-Brücke kann nicht differenziert werden, ob unzugängliche BTR-Funktionen die Ursache waren oder eine beispielsweise aufgrund der verhältnismäßig hohen Polarität des Wirtsmaterials gehemmte Diffusion der Spinsonde in das Porenvolumen. Ab der Probe **R5** ist in den mit verdünnter TEMPO-Lösung beladenen Materialien neben dem Signal der BTR-Brücke keine Spinsonde mehr sichtbar. Analog ist im Spektrum der Probe **R10-K** das TEMPO-Signal aufgrund von Spinpaarung nahezu nicht mehr sichtbar (vgl. Anhang, Kap. 8.2.7.). Im E/BTR-PMO-**R20** kann das TEMPO-Signal nur noch unter Verwendung der höher konzentrierten TEMPO-Lösung („KK“) nach der Rehydratisierung visualisiert werden. In beiden Fällen befanden sich im PMO sowie den jeweiligen TEMPO-Lösungen etwa gleich viele Spins.

Sofern die TEMPO-Spinsonde in den EPR-Spektren sichtbar ist, zeigt sich in sämtlichen Proben der E/BTR-PMOs ein größerer Anteil der Spinsonde in der mobilen als in der immobilen Phase. Dies ist auf eher schwache Wechselwirkungen mit der Porenwand zurückzuführen. Hierfür spricht auch die Aufhebung der Spinpaarung mit Rehydratisierung der Proben **R1-V-H₂O**, **R10-K-H₂O** und **R20-KK-H₂O** unter Freisetzung von TEMPO in die mobile Phase.

Als nächstes werden die normierten Spektren der beladenen B/BTR-PMOs anhand der in Abbildung 4.102 dargestellten Auswahl diskutiert. Die Porenwände dieser Materialien weisen aufgrund der Präsenz einer etwas größeren und aromatischen, diamagnetischen Brücke neben dem BTR eine niedrigere Polarität gegenüber den E/BTR-PMOs auf.

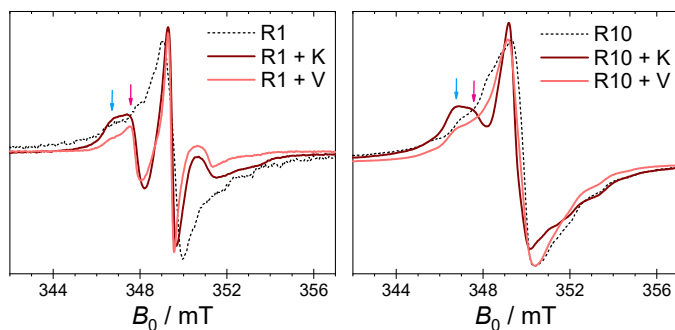


Abbildung 4.102 Auswahl der normierten X-Band-cw-EPR-Spektren von TEMPO als Spinsonde in den B_{1-x}/BTR_x-PMOs.

Im Unterschied zu den E/BTR-PMOs ist das TEMPO-Signal bei Verwendung der verdünnten Lösung (1 μmol TEMPO) zur Beladung der B/BTR-PMOs erst ab der Probe **R20** (18 μmol) nicht mehr neben dem Signal der BTR-Brücke sichtbar. Bei Verwendung der konzentrierten Lösung (13 μmol TEMPO) nimmt das TEMPO-Signal ab der Probe **R20** leicht ab. Es kann folglich angenommen werden, dass die Zugänglichkeit der BTR-Brücken für die Spinsonde in den

B/BTR-PMOs stark vermindert ist. Somit würde eine Spinpaarung unter Auslöschung des TEMPO-Signals erst bei sehr hohen BTR-Anteilen erfolgen (vgl. Tab. 4.18). Unter Berücksichtigung der Synthesebedingungen zu den bifunktionalen PMOs könnte eine Erklärung hierfür eine gute Mischbarkeit des BTR-Präkursors mit dem ebenfalls aromatischen Benzolpräkursor sein. In der Konsequenz wären die BTR-Brücken besser eingebettet bzw. schlechter zugänglich. Dies deutete sich bereits anhand der mittels Stickstoffphysisorption bestimmten verbesserten Porenordnung der B/BTR-PMOs gegenüber den E/BTR-PMOs an. Bei einer Entmischung unter Verwendung des aliphatischen Ethanpräkursors würde die im Unterschuss vorliegende BTR-Brücke hingegen an die Grenzflächen der Organosilicawände verdrängt und deren Zugänglichkeit erhöht.

Tabelle 4.18 Materialeigenschaften der mittels Spinsonden-EPR-Spektroskopie untersuchten, TEMPO-beladenen B_{1-x}/BTR_x-PMOs (Anzahl der Spins n_{Spins} in 20 mg Probe, berechnet aus TA) und Sichtbarkeit des Spinsondensignals in den PMOs. +: Spinsonde sichtbar, $\pm$: Mobile Phase der Spinsonde nach Rehydratisierung sichtbar, -: Spinsonde nicht sichtbar.

B/BTR-PMO	BET / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$d_{\text{pore}} / \text{nm}$	$n_{\text{Spins}} / (\mu\text{mol} / 20 \text{ mg PMO})$	Sichtbarkeit TEMPO	
				V (1 $\mu\text{mol} / 20 \text{ mg PMO}$)	K (13 $\mu\text{mol} / 20 \text{ mg PMO}$)
R0	1074	6.8	0	+	+
R1	1046	6.7	1.1	+	+
R5	1000	6.2	4.7	+	+
R10	925	5.9	6.7	$\pm$	+
R20	710	4.7	13	-	$\pm$

Ein weiterer Unterschied der dehydratisierten B/BTR- gegenüber den E/BTR-PMOs besteht im Anteil der Spinsonde in der mobilen bzw. immobilen Phase. In den B/BTR-PMO-Proben **R0** und **R1** ist der Anteil an TEMPO in der mobilen Phase größer, während sich dieses Verhältnis in den Proben **R5** und **R10** umkehrt. Trotz der hierin gehemmten Spinpaarung, nimmt die Wechselwirkung der Spinsonde mit der Porenwand mit deren zunehmend radikalischen Eigenschaften offensichtlich zu. TEMPO scheint sich den in eine aromatische Benzolmatrix eingebetteten BTR-Brücken effizienter nähern zu können, als wenn selbige in einer Ethanmatrix vorliegen. Hierfür spricht auch, dass die in geringem Umfang im B/BTR-PMO auftretende Spinpaarung zwischen TEMPO und BTR nicht durch eine Rehydratisierung aufgehoben werden kann (s. **R10-V-H₂O**). Allerdings könnte Letzteres auch allgemein auf die hydrophobe Natur der aromatischen, also unpolaren Benzolbrücken zurückgeführt werden.

Abschließend werden die normierten Spektren der postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien anhand der in Abbildung 4.103 dargestellten Auswahl vorgestellt. Die mit BTR funktionalisierten SiO₂-Porenwände dieser Materialien dürften die im Vergleich höchste Polarität aufweisen. Trotzdem kann ab der Probe **R1**, deutlicher im **R5** Material, eine Zu-

nahme der immobilen Spinondenphase mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad beobachtet werden. Anders als beim mittels Cokondensation in die Porenwände bifunktionaler PMOs eingebrachtem Organoradikal, kleidet das BTR nach der postpräparativen Funktionalisierung die Porenwänden aus und ist somit optimal zugänglich für die Spinsonden. Das TEMPO-Signal ist, ähnlich zu den E/BTR-PMOs, bereits recht früh, ab den Proben **R1-V** und **R10-K** (vgl. Spektren im Anhang, Kap. 8.2.7.), nahezu nicht mehr sichtbar neben dem Signal der BTR-Brücke.

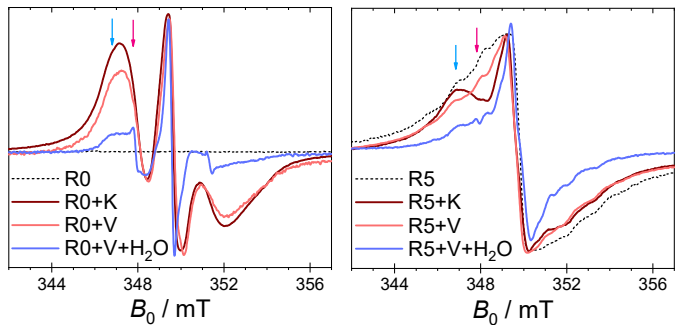


Abbildung 4.103 Auswahl der normierten X-Band-cw-EPR-Spektren von TEMPO als Spinsonde in den postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien.

Betrachtet man in der Tabelle 4.19 das Verhältnis an Spins in den Feststoffen gegenüber den eingesetzten Lösungen, so wird deutlich, dass bei Verwendung der konzentrierteren TEMPO-Lösung gegenüber jeder SBA-15-Probe ein Spinondenüberschuss bestand.

Tabelle 4.19 Materialeigenschaften der mittels EPR untersuchten, TEMPO-beladenen postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien (Anzahl der Spins n_{Spins} in 20 mg Probe, berechnet aus TA) und Sichtbarkeit des Spinondensignals in den PMOs. +: Spinsonde sichtbar, ±: Mobile Phase der Spinsonde nach Rehydatisierung sichtbar, -: Spinsonde nicht sichtbar.

B/BTR-PMO	BET / m ² g ⁻¹	d_{pore} / nm	n_{Spins} / (μmol / 20 mg PMO)	Sichtbarkeit TEMPO	
				V (1 μmol / 20 mg PMO)	K (13 μmol / 20 mg PMO)
R0	701	9.1	0	+	+
R1	656	9.0	1.7	±	+
R5	585	8.6	4.2	±	+
R10	523	8.0	4.6	-	±
R20	479	7.6	6.0	-	±

Abgesehen von den TEMPO-BTR-Wechselwirkungen interagiert offensichtlich jedoch nur eine gewisse Menge der Spinsonden mit den unfunktionalisierten, polaren SiO₂-Wänden. Folglich konnte überschüssiges TEMPO beim Waschvorgang aus dem Porenvolumen entfernt werden. Die Spinpaarung der Proben **R1-V-H₂O**, **R5-V-H₂O** und **R10-K-H₂O** wird durch die Re-

hydratisierung, unter Freisetzung von TEMPO in die mobile Phase, aufgehoben. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die hohe Hydrophobizität der polaren Silicamatrix sein. Diese könnte zur Ausbildung eines Wasserfilms in den Poren führen in dessen Folge die Wechselwirkungen zwischen TEMPO und dem BTR aufgehoben werden.

Die Beladung des radikalischen Xerogels **A** mit TEMPO in Lösung erlaubte aufgrund der hohen BTR-Dichte im Material keine Rückschlüsse auf die Spinsonde. Trotz der Zugabe sehr hochkonzentrierter Lösungen zur Spinsättigung der, bei Annahme einer Vollkondensation, 47 μmol BTR in 20 mg Xerogel, konnte keine Spinpaarung beobachtet werden und das EPR-Spektrum wird weiterhin vom Signal des BTRs dominiert. Es ist anzunehmen, dass die gelöste Spinsonde nicht in alle Zwischenräume des Xerogels vordringen kann. An dieser Stelle erscheint die Beladung mit gasförmigen Spinsonden vielversprechender.

Im Anschluss an die vorliegenden Ergebnisse wäre, ähnlich zu den Studien der Gruppen Cool und Van Doorslaer, eine Beladung mit alternativen Spinsonden von besonderem Interesse gewesen. TEMPO-Derivate mit verschiedenen Größen und funktionellen Gruppen, welche unterschiedliche Wechselwirkungsmöglichkeiten sowie Mobilitäten in den radikalischen Organosilicas aufweisen, hätten weitere Rückschlüsse auf die Poreneigenschaften und die Verteilung des BTRs im Porenvolumen erlaubt. Bevor diese Studien ergänzt werden konnten, wies das EPR-Spektrometer an der Universität Hamburg jedoch einen Defekt auf, welcher bis zum Abschluss der praktischen Arbeiten nicht behoben werden konnte. Aufgrund des enormen präparativen Aufwands konnten entsprechende Messungen auch nicht nach Kiel verlegt werden.

4.3.4.2.2. Stickstoffmonoxid in der Gasphase (ITC Novosibirsk)

Vor Beladung der radikalischen Organosilicaphasen mit Stickstoffmonoxid, evakuierte die Gruppe Fedin die Proben im EPR-Röhrchen bei 80 °C im dynamischen Hochvakuum. In diesem Zustand wurden cw-EPR-Spektren aufgenommen ehe die Beladung unter Zugabe eines Überschusses an Stickstoffmonoxidgas ($4 \cdot 10^{-5}$ M) zur evakuierten Probe erfolgte. Nach erneuter Vermessung der beladenen Proben mittels cw-EPR, wurden diese bei 77 K eingefroren und die Quarzröhrchen versiegelt.

In Abbildung 4.104, links sind die Ergebnisse der NO-Beladungen der postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien **R1** und **R5** dargestellt. Infolge der Beladung trat eine Spinpaarung ein welche zur Auslöschung des BTR-Signals (rote Linie) führte. Das in Abbildung 4.104 rechts dargestellte Spektrum der Probe **R5**, aufgenommen bei 10 K, zeigt das Signal im Überschuss vorliegenden Stickstoffmonoxids (breites Signal zwischen 350 and 500 mT).

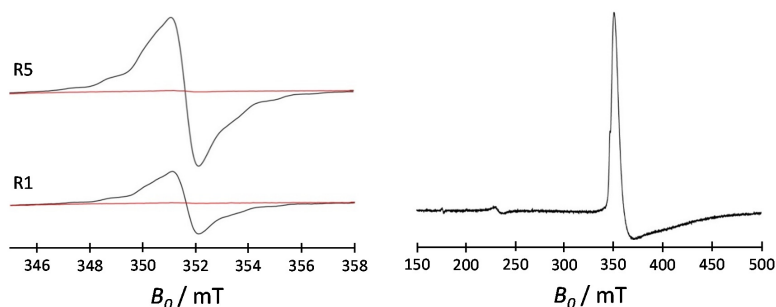


Abbildung 4.104 Links: RT cw-EPR-Spektren der postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien **R1** und **R5** während der Evakuierung im dynamischen Hochvakuum (schwarz) und nach der Beladung mit NO ($4 \cdot 10^{-5}$ M, rot). Die Spektren wurden auf einer Referenz normiert. Rechts: Tieftemperatur (10 K) cw-EPR-Spektren der Probe **R5**.

Es wurde versucht die mit NO beladenen Proben zur Entfernung des adsorbierten Stickstoffmonoxids bei RT zu evakuieren. Die Spinpaarung konnte auf diese Weise jedoch nicht wieder aufgehoben werden. Aus diesem Grund wurde im Folgenden eine thermische Aktivierung bei 120 °C durchgeführt, welche das Radikalsignal erfolgreich wieder freisetzte. Der Fortschritt wurde mittels cw-EPR-Spektroskopie verfolgt (s. Abb. 4.105, links). Hierbei wurde jedoch ebenfalls deutlich, dass nach 90-minütiger Aktivierungszeit lediglich 40 % der ursprünglichen Signalintensität zurückerhalten werden konnten, bevor die Signalintensität irreversibel wieder abnahm (s. Abb. 4.105, rechts). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der simultanen Thermoanalyse (vgl. Kap. 4.3.3., Abb. 4.88 und Tab. 4.13) ist zu vermuten, dass die Intensitätsabnahme nach längerem Erhitzen der Probe auf 120 °C auf eine beginnende Zersetzung der BTR-Brücke zurückzuführen ist. In zukünftigen Studien sollte daher unbedingt die bereits erprobte Aktivierung bei 80 °C untersucht werden.

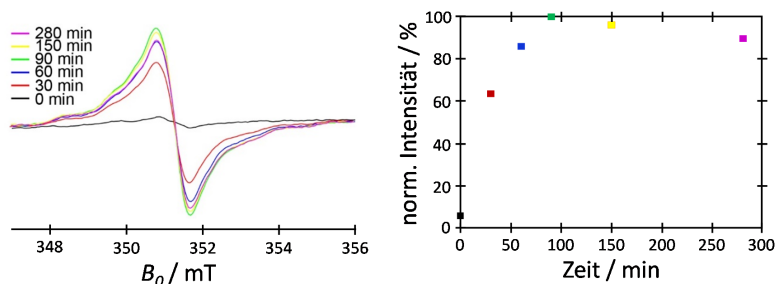


Abbildung 4.105 Links: RT cw-EPR-Spektren der Stickstoffmonoxid-beladenen, postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Probe **R1** während der thermischen Aktivierung (links) und der hierbei auftretende kinetische Effekt, beobachtet anhand der normierten Signalintensitäten.

Nichtsdestotrotz bestätigen die obigen Ergebnisse sowohl eine sehr starke als auch reversible Wechselwirkung zwischen Stickstoffmonoxid und der neuartigen radikalischen Organosilicaphase, welche ein großes Potential derartiger Materialien in der selektiven Gasspeicherung verspricht. Im Zusammenhang mit der vor der Physisorption durchgeführten Aktivierung (80 °C über 18 h) der neuartigen radikalischen Organosilicas wurde keinerlei Zersetzung beobachtet. Es ist anzunehmen, dass unter diesen Bedingungen auch die Desorption von Stickstoffmonoxid durchführbar ist.

Die Gruppe Fedin bestätigte außerdem die grundsätzliche Zyklisierbarkeit der Stickstoffmonoxidbeladung und -entladung anhand von drei Zyklen. Die Ergebnisse sind aufgrund der leichten Zersetzung des Radikals durch die zu hoch gewählte Aktivierungstemperatur jedoch nur bedingt belastbar.

Die mit Stickstoffmonoxid beladenen, radikalischen SBA-15 Materialien wurden außerdem mittels ed-EPR-Spektroskopie vermessen und die von den Spinabständen sowie -wechselwirkungen abhängigen Relaxationszeiten (T_2) bestimmt. Es konnte für sämtliche Proben eine signifikante Erhöhung der Relaxationszeiten mit der Beladung beobachtet werden. So änderte sich die für das Material **R20** ermittelte Relaxationszeit beispielsweise von $T_{2\text{-bare}} \approx 200$ nm auf $T_{2\text{-NO}} \approx 7.0$ μs . Dieser deutlich höhere Wert ist auf eine Abnahme der lokalen Spinkonzentration infolge der Spinkopplung (vgl. nicht mehr sichtbares BTR-Signal nach NO-Beladung, Abb. 4.104) zurückzuführen. Im Hinblick auf die in Kapitel 4.3.3.1.2. angesprochene Verwendung der postpräparativ mit BTR funktionalisierten SBA-15 Matrix als Quantenbits wäre somit eine Feineinstellung oder weitere Erhöhung der Relaxationszeiten durch paramagnetische Gäste möglich.

Analog zur Beladung der SBA-15 Materialien wurden auch die Xerogele, allerdings nach einer thermischen Aktivierung bei 120 °C im dynamischen Hochvakuum, mit Stickstoffmonoxidgas ($4 \cdot 10^{-5}$ M) beladen, die Probenröhrchen verschlossen und mittels cw-EPR-Spektroskopie bei 80 K vermessen.

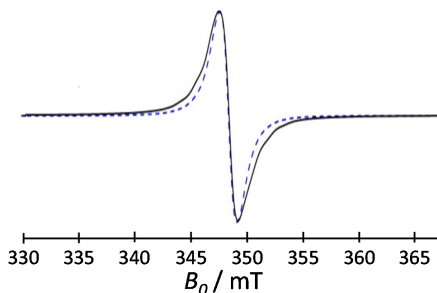


Abbildung 4.106 X-Band-cw-EPR-Spektren (80 K) vor (durchgehende Linie) und nach der NO-Beladung (gestrichelte Linie) des Xerogels **A**.

Das Beispiel des in Abbildung 4.106 dargestellten cw-EPR-Spektrum des Xerogels **A** bestätigt eine leichte Abnahme der Linienbreite nach der Stickstoffmonoxidbeladung. Diese ist auf eine Abnahme der Spindichte im Material zurückzuführen. Mit anderen Worten, es kann von einer Spinpaarung durch Wechselwirkung des Organoradikals mit dem paramagnetischen Gas ausgegangen werden. Werden die evakuierten Xerogelproben nicht direkt nach der Zugabe des Stickstoffmonoxidgases verschlossen, sondern erst nach 1.5 Stunden vermessen, so kann eine 60 %-ige Abnahme des BTR-Signals in den Xerogelen beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass eine Beladung über einen noch längeren Zeitraum zur vollständigen Auslöschung des BTR-Signals führen würde. Derartig lange Messungen sind in der Praxis aufgrund des hohen Messbedarfs am ITC, Novosibirsk jedoch nicht möglich. Vermutlich hätte auch eine längere Beladungszeit mit der gelösten TEMPO-Spinsonde irgendwann zur Signalauslöschung geführt. Aufgrund des Defekts des hausinternen EPR-Spektrometers zum Ende dieser Forschungsarbeit konnten derartige Untersuchungen jedoch nicht mehr durchgeführt werden.

Die zur Untersuchung der Wechselwirkung mit paramagnetischen Gastmolekülen durchgeführten Studien belegen zunächst einmal die generelle Reversibilität und Zyklisierbarkeit der Adsorption sämtlicher Testsysteme. Die Ausbleibende Radikaldimerisierung ist von entscheidender Bedeutung für potentielle Anwendungen der nanoporösen radikalischen Organosilicas.

Bei den bifunktionalen PMOs zeigte sich eine deutlich stärkere Wechselwirkung der Spinsonde TEMPO mit dem im Vergleich unpolaren B/BTR- als mit dem E/BTR-BMO. Dafür war die Zugänglichkeit der BTR-Funktion in den E/BTR-BMOs deutlich erhöht, was auf eine Entmischung der unterschiedlich polaren Präkursoren zurückgeführt werden könnte. Die Silicawände der postpräparativ mit BTR funktionalisierten SBA-15 Materialien wiesen die höchste Polarität von den vorliegend untersuchten Organosilicas auf. Infolge der nachträglichen Funktionalisierung war das BTR hierin dennoch optimal für die Spinsonde zugänglich. Allerdings konnte die BTR-TEMPO-Wechselwirkung durch eine Rehydratisierung auch wieder leicht aufgehoben werden. Während bei der Beladung des rein radikalischen Xerogels mit gelöstem TEMPO keine Signalveränderung beobachtet wurde, konnte eine deutliche Spinpaarung nach der Zugabe von Stickstoffmonoxid detektiert werden. Aufgrund der hohen Spindichte im Xerogel verlief die Spinpaarung jedoch sehr langsam. Weiterhin zeigte sich bei Beladung der postpräparativ mit BTR funktionalisierten SBA-15 Materialien mit Stickstoffmonoxid eine deutlich stärkere Wechselwirkung als mit TEMPO, welche bei Raumtemperatur nicht reversibel war. Hier sind zukünftig weitergehende Studien zur Ermittlung optimaler Aktivierungsbedingungen nötig.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei große Themengebiete bearbeitet. An die Entwicklung und Umsetzung der Synthese geeigneter 1,2,4-Benzotriazin-4-ylradikale, schloss sich die Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten der organoradikalischen Brücken zur Synthese von MOFs und Organosilicas an. Sämtliche erfolgreich synthetisierten paramagnetischen Produkte, von den monomeren BTRs bis zu den paramagnetischen Hybridstrukturen, wurden in umfangreichen X-Band cw-EPR-Spektroskopiestudien untersucht.

5.1. Benzotriazinylradikalderivate

Es wurden eine Vielzahl an Synthesen zu unterschiedlichen 1,2,4-Benzotriazin-4-ylradikalen entwickelt und fünf neuartige BTR-Derivate in hoher Reinheit erfolgreich isoliert. Das 7-Brom-3-(4'-bromphenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**1**) wurde ausgehend von Phenylhydrazin und 4-Brombenzaldehyd mit einer Gesamtausbeute von 21 % in einer vierstufigen Synthese dargestellt. Die hohe Reinheit dieses Produkts konnte insbesondere mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nach Reduktion des Triazinyls zum entsprechenden Triazin nachvollzogen werden. Das BTR **1** konnte als einziges Derivat im Rahmen dieser Arbeit mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden und sowohl die Struktur als auch das in Blatter-Radikalkristallen übliche π -stacking in 1D-Heisenbergketten bestätigt werden. Das bisbromierte Derivat diente als Vorläuferverbindung in verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen zur Realisierung geeigneter organoradikalischer Brücken, wobei Carboxylat- oder Silyletherfunktionen eingebracht wurden.

Die Synthese einer linearen Benzotriazinyltetracarbonsäure **9** mittels Suzuki-Miyaura-Reaktion am bisbromierten BTR **1** war jedoch nicht möglich. Während die Kupplungsreaktion der sehr elektronenarmen Boronsäure aufgrund der hohen Elektronendichte bevorzugt in C7-Position erfolgt, ist die Reaktion mit der ebenfalls elektronenarmen C3-Position äußerst gehemmt. Der Einsatz von Katalysatoren mit höherer Reaktivität führte zu einer massiven, nicht identifizierbaren Zersetzung des BTRs. Von alternativen Synthesen zum BTR **9** wurde abgesehen, da zeitgleich von der Gruppe Herrmann ein nur äußerst schwacher magnetischer Austausch in potentiellen Cu-PW MOFs mit diesem Linker berechnet wurde. Die Ursache für diesen schwachen Austausch liegt in der geringen Spindichte am Phenylring in C3-Position sowie dem großen Abstand zwischen Kupfer und zentraler Triazineinheit.

Auf Grundlage einer von der Gruppe Koutentis entwickelten Radikalsynthese wurden als Nächstes eine Kreuzkupplung am Radikal umgangen und die Carbonsäuregruppen direkt am

aromatischen System des BTRs eingefügt. Das 1,3-Bis(3,5-dicarboxyphenyl)-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**10**) konnte in einer achtstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 12 % aus Dimethyl-5-aminoisophthalat (**16**) und Trimesinsäure (**19**) in hoher Reinheit erhalten werden. Die Carbonsäurefunktionen wurden hierbei, geschützt als Esterfunktionen, durch die gesamte Radikalsynthese getragen. Das gewinkelte Radikal **10** weist eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zum H₄TPTA-Linker (**11**) auf, welcher in der Synthese des PCN-306 eingesetzt worden ist.

In Anlehnung an die erfolgreiche Synthese des BTRs **10** wurde zusätzlich eine sechsstufige Synthese zum neuartigen 1,5-Bis-(3,5-dicarboxyphenyl)-3-methyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**20**) entwickelt. Dieser lineare Linker umgeht neben der Kreuzkupplung am Radikal außerdem die geringen Elektronendichten am Phenylring in C3-Position, indem eine Dicarboxyphenylfunktion in C5-Position eingeführt wird. Allerdings konnten NMR-spektroskopisch lediglich das Edukt **23** sowie die Zersetzung des Hydrazids **21** bestätigt werden. Das EPR-Spektrum bestätigte sehr geringe Mengen einer paramagnetischen Substanz, welche wahrscheinlich auf die Bildung des Linkers **20** zurückzuführen war.

Während der Durchführung von Voruntersuchungen zur Heckkreuzkupplung am bisbromierten Derivat **1**, konnte weiterhin das 7-((*E*-Carboxyvinyl)-3-(4'-((*E*-carboxyvinyl)phenyl)-1-phenyl)-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**28**) unter Verwendung von Methylacrylat in einer Ausbeute von 28 % mit sehr hoher Reinheit erhalten werden. In Anlehnung an diese erfolgreiche Synthese wurde unter Verwendung von Triethoxysilylsilan als Kupplungsreagenz auch die Darstellung von 7-((*E*-2-(Triethoxysilyl)ethenyl)-3-(4'-((*E*-2-(triethoxysilyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl)-1,2,4-benzotriazin-4-yl (**30**) untersucht. Die Bildung des gewünschten Präkursors **30** sowie eine vollständige Umsetzung des Edukts **1** konnten neben der Bildung geringer Mengen von Nebenprodukten mittels MS bestätigt werden. Das NMR-Spektrum wirkte allerdings eher wie das Spektrum eines polyaromatischen Systems, wodurch eine exakte Signalzuordnung und eine sinnvolle Integration unmöglich war. Die Ursache hierfür wurde in einer Polymerisation des Silylethers **30** oder einer fehlenden Regioselektivität während der Heck-Kreuzkupplungsreaktion vermutet. Die Bildung von Oligomeren konnte jedoch EPR-spektroskopisch anhand der Linienbreite ausgeschlossen werden. Untersuchungen zur Beeinflussung der Regioselektivität erfolgten auf Grundlage bewährter Methoden für diamagnetische Systeme. Der Einsatz höher reaktiver Kupplungsagenzien oder Katalysatoren führte erneut zur Zersetzung des BTRs. Vielversprechend für zukünftige Organosilicasynthesen war die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Isopropoxyvinylsilans als Kupplungsreagenz. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigten die höhere Reinheit des auf diesem Wege erhaltenen 7-((*E*-2-(Tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)-3-(4'-((*E*-2-

(tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikals (**31**). Es wird angenommen, dass die sterische Abschirmung durch die Isopropoxygruppen eine leichte Verschiebung der Regioselektivität in Richtung des β -Produkts bewirkt haben. Vor dem zukünftigen Einsatz des BTR **31** zur Synthese von Organosilicas muss eine Aufskalierung des Syntheseansatzes durchgeführt werden.

5.2. Metall-organische Gerüststrukturen

Es war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich reine MORFs unter Verwendung geeigneter BTR-Linker zu synthetisieren, um eine dreidimensionale magnetische Austauschwechselwirkung durch das gesamte Koordinationsnetzwerk zu realisieren. In umfangreichen Studien wurden unzählige MOF-Ansätze unter Verwendung des gewinkelten Tetracarboxylatlinkers **10** durchgeführt. Hierbei wurde in einem ersten Testansatz das unporöse Material **P1** erhalten, welches vielversprechende, MOF-typische Reflexlagen bei kleinen 2θ Werten aufwies. Aufgrund der mikrokristallinen Beschaffenheit des Materials **P1** konnte nicht auf die Einkristallröntgenstrukturanalyse zurückgegriffen werden. Es wurde daher versucht, die Struktur mittels Homologiemodellings und Vergleich der auf diese Weise simulierten Röntgenpulverdiffraktogramme analog zu den Strukturen von UHM-6/25/62 bzw. PCN-12/12' zu lösen. Das experimentell erhaltene Diffraktogramm der Substanz **P1** wies allerdings keine Übereinstimmung mit den Reflexlagen der simulierten Diffraktogramme auf, weshalb es nicht möglich war, die Struktur von **P1** aufzuklären. Da dieses Material außerdem nicht reproduziert werden konnte, wird vermutet, dass die nicht identifizierten Nebenprodukte der ersten Linkercharge zu den Reflexen in **P1** geführt haben.

Während der Versuche **P1** zu reproduzieren wurde ein Material **P2** mit Oberflächen zwischen 200 m²/g und 500 m²/g sowie einer reproduzierbar auftretenden geringen Kristallinität erhalten, welche im Zuge einer systematischen Parametervariation lediglich begrenzt erhöht werden konnte. Außerdem wurde die Abhängigkeit der Kristallinität von den Syntheseparametern untersucht. Es zeigte sich eine Abnahme der Ordnung mit sinkenden Synthesetemperaturen, wobei unterhalb von 60 °C kein Niederschlag erhalten werden konnte. Weiterhin nahm die Kristallinität mit einer Erhöhung der Ansatzkonzentration ebenso wie mit steigenden Anteilen Salpetersäure und Kupfernitrat zu. Die eingesetzten Säuremengen von 22 Äquiv. zur höchstmöglichen Kristallinität waren für den Einsatz einer anorganischen Säure in MOF-Ansätzen jedoch ungewöhnlich hoch. Ferner führten sämtliche alternativ zu Kupfernitrat eingesetzten Kupfer(II)-salze ebenso wie andere Säuren als Salpetersäure ausschließlich zu amorphen Pulvern.

Die Ursache der ungewöhnlichen Ergebnisse aus der Syntheseparametervariation konnte anhand einer NMR-spektroskopischen Studie identifiziert werden. Diese belegte eine vollständige Zersetzung des Linkers **10** unter exakt denselben Synthesebedingungen welche zur Fällung des geringkristallinen Niederschlags unter der Verwendung der als Oxidationsmittel bekannten Agenzien Kupfernitrat und Salpetersäure führten. Offensichtlich scheinen die Zersetzungsprodukte eben dieser beiden Agenzien essentiell für die Kristallinität von **P2** zu sein. Die Zersetzung des Radikals **10** während der Synthese der Materialien **P1** und **P2** wurde in beiden Fällen EPR-spektroskopisch über die Abwesenheit eines Signals des Organoradikals neben dem für Cu-PWs typischen Signal bestätigt. Auch diverse alternative Agenzien zu Kupfernitrat und Salpetersäure resultierten in leichten Zersetzungen des BTRs **10** unter MOF-Synthesebedingungen. Nur in Gegenwart von Kupfer(II)-acetat und Essigsäure konnte eine vollständige Stabilität des H₄BDPBTR Linkers nachgewiesen werden. Mit diesen Agenzien durchgeführte umfangreiche Synthesereihen ergaben bis zum Abschluss der praktischen Arbeiten jedoch lediglich amorphe Materialien ohne nennenswerte BET-Oberflächen. Aufgrund der hohen Vielzahl an möglichen variablen Parametern ist es gut denkbar, dass die richtigen Synthesebedingungen mit diesen beiden Agenzien noch nicht gefunden wurden. Eventuell liegt die Ursache aber auch bei der, gegenüber den anorganischen Säuren, verhältnismäßig schwachen Essigsäure.

Entsprechend den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Studie am Linker **10** wurde auch die Stabilität des bisbromierten BTRs **1** und der Dicarbonsäure **28** unter MOF-Synthesebedingungen untersucht. Hierbei zeigte sich eine Zersetzung beider Derivate nach der ausschließlichen Behandlung mit Lösungsmittel unter Erhöhung von Temperatur und Druck bereits ohne die Zugabe weiterer Agenzien. Folglich wurde nicht weiter versucht den Linker **28** in MOF-Ansätzen umzusetzen.

Aufgrund der Labilität des Radikals unter MOF-Synthesebedingungen wurde, ähnlich zur Probenpräparation für die NMR-spektroskopische Untersuchung der BTRs, versucht, statt des Triazinyls **10** die *in situ* reduzierte, diamagnetische Triazintetracarbonsäure einzusetzen. Die P-XRD Ergebnisse solcher Triazinansätze belegten allerdings eine Reduktion des eingesetzten Cu(II) durch die Ascorbinsäure zu Cu(I) und elementarem Kupfer.

Über die Synthese der neuartigen *mixed*-Linker-MOF-Serie [Cu₂(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x] konnte das Radikal **10** trotz einer anteiligen Zersetzung letztendlich doch in eine metall-organische Gerüststruktur integriert werden. Die MOF-Reihe basiert auf der literaturbekannten Struktur des PCN-306. Die Struktur konnte aus H₄TPTA (**11**) und Cu(II)-PWs mit hoher Kristallinität und durch ein optimiertes Aktivierungsprotokoll mit einer spezifischen Ober-

fläche oberhalb des publizierten Werts reproduziert werden. Mit steigendem Radikalanteil wurde allerdings eine mehr oder weniger kontinuierliche Abnahme der Ordnung in der Gerüststruktur, einhergehend mit einem Porositätsverlust, beobachtet. In Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Ergebnissen bei ausschließlicher Verwendung des radikalischen Linkers **10** wurde ab einem Radikalanteil von etwa 40% kein MOF mehr gebildet. NMR-spektroskopisch konnten noch 20 % bis 10 % der ursprünglich eingesetzten Radikallinkermenge in den $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs nachgewiesen werden.

Von der Gruppe Fedin am ITC durchgeführte EPR-spektroskopische Studien bestätigten die überwiegende Zersetzung des paramagnetischen Linkers sowie die Integration der verbliebenen radikalischen Brücken in der PCN-306-Struktur. Anhand temperaturabhängiger Messungen bei variierender Mikrowellenleistung konnte eine magnetische Austauschwechselwirkung zwischen Cu-PWs über die radikalische Struktur hinweg nachgewiesen werden.

Im Zuge von Vorstudien zur Beladung der $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]$ -MOFs mit paramagnetischen Gästen wurde in den DMF-haltigen Materialien eine Temperatur-initiierte strukturelle Änderung von einer Hoch- in eine Tieftemperaturphase beobachtet. Beim Abkühlen der Materialien $x = 0$ und $x = 0.1$ auf 10 K konnten eine etwa 30-fache Zunahme der Cu(II)-Signalintensität sowie eine 15-fache Zunahme der Intensität des Radikalsignals innerhalb von vier Stunden beobachtet werden. Die zur Erklärung dieses kinetischen Effekts vorgeschlagenen Hoch- und Tieftemperaturstrukturen basieren auf einer in beiden Strukturen präsenten Formiatkoordination an PWs in Nachbarschaft zu einem nur einseitig koordinierenden Linker. Die Bildung von Formiat aus DMF und Kupferreduktion ist ein bekanntes Phänomen. Die Tieftemperaturstruktur entspricht räumlich stärker getrennten und somit im EPR-Spektrum sichtbaren Cu(II)- und Radikalzentren, während bei der Hochtemperaturstruktur Cu(II)-Ionen und Radikal in räumlicher Nähe vorliegen und eine starke Austauschkopplung resultiert. In den DMF-freien Materialien war der kinetische Effekt nur noch sehr schwach und binnen 30 Minuten abgeschlossen. HYSORE-Messungen belegten, dass die in dieser MOF-Reihe vorliegenden nicht koppelnden Cu(II)-Ionen nicht in Cu-PWs lokalisiert, sondern vielmehr monomer im Porenvolumen vorlagen.

Die Beladung der *mixed*-Linker-MOFs mit Stickstoffmonoxid zeigte eine bevorzugte Wechselwirkung des paramagnetischen Gases mit den in Cu-PWs lokalisierten, nicht koppelnden Cu(II)-Ionen. Bei Abwesenheit dieser Cu(II)-Spezies trat Stickstoffmonoxid bevorzugt mit der radikalischen Brücke in Wechselwirkung. Eine Kopplung des Stickstoffmonoxids mit den dimeren Cu(II)-PWs sowie den monomer im Porenvolumen vorliegenden Cu(II)-Ionen konnte

nicht beobachtet werden. Die thermische Freisetzung der mit Stickstoffmonoxid beladenen $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]\text{-MOFs}$ bei 120 °C war allerdings nicht erfolgreich und resultierte vermutlich in einer Zersetzung der MOF-Struktur sowie der radikalischen Brücke **10**.

5.3. Nanoporöse, radikalische Organosilicas

Im Rahmen dieser Arbeit konnten auf drei unterschiedlichen Wegen weiterhin erfolgreich nanoporöse Organosilicas mit dem BTR-Derivat **30** unter sauren Reaktionsbedingungen erhalten werden. Nanoporöse Xerogele mit breiter Porengrößenverteilung konnten durch die Kondensation des radikalischen Präkursors ohne Zusatz eines SDAs erhalten werden. Hierdurch wurden Materialien mit einer bemerkenswert hohen Spindichte erhalten. Aufgrund der großen Hydrophobie des BTRs **30** wurde zu diesem Zweck ein kräftig gerührtes Zweiphasenlösungsmittelgemisch verwendet. Das Xerogel **A** wurde unter Verwendung eines Gemischs der radikalischen Ethylacetatlösung und einer wässrigen Salzsäurelösung erhalten nachdem der Ansatz zunächst bei RT stark gerührt und anschließend statisch bei 80 °C behandelt wurde. Die spezifischen Oberflächen variierten während diverser Reproduktionen zwischen 155 m²/g und 360 m²/g. Das Xerogel **B** mit einer reproduzierbaren spezifischen Oberfläche von etwa 400 m²/g wurde ohne Säurezusatz durch kräftiges Rühren eines Gemischs von in Ethylacetat gelöstem Präkursor mit Wasser bei 80 °C erhalten.

Ein PMO unter Verwendung von SDAs konnte bei ausschließlicher Verwendung des radikalischen Präkursors nicht erhalten werden. Die Ursache lag insbesondere an der nicht gegebenen Wasserlöslichkeit des hydrophoben BTRs **30**. Der Einsatz von Zweiphasengemischen analog zur Synthese des zuvor erwähnten Xerogels greift in den Templatisierungsmechanismus der SDAs ein und war zu diesem Zweck nicht zielführend.

Es konnten jedoch erfolgreich bifunktionale PMOs mit einem Radikalanteil von bis zu 20 mol% erhalten werden, indem der radikalische Präkursor in diamagnetischen Präkursoren mit flüssigem Aggregatzustand gelöst wurde. Aufgrund der hohen Viskosität des Präkursorengemischs wurden die Ansätze nach der Überführung in die salzsaure Tensidlösung ultraschallbehandelt und auf diese Weise eine ideale Feinverteilung der Präkursorentropfen in der wässrigen Phase realisiert. Die bifunktionalen PMOs wurden mittels der kleinen Ethanol- und Benzolbrücken realisiert. Diese sollten sich bestmöglich um den großen BTR-Präkursor anordnen können und erlaubten den Vergleich zwischen einer aliphatischen und einer aromatischen Matrix.

Infolge der Ultraschallbehandlung bildeten sich nur sehr kleiner Partikel der bifunktionalen PMOs. Mittels P-XRD konnte für die E/BTR-PMOs keine mesoskopische Ordnung und für die

B/BTR-PMOs eine nur sehr geringe Ordnung detektiert werden. Mit steigendem Radikalanteil geht eine Abnahme der BET-Oberflächen in den bifunktionalen PMOs ebenso wie eine Verschiebung der mittleren PSD zu kleineren Werten einher. Die Oberfläche der E/BTR-PMOs nimmt hierbei mit einer Differenz von $1143 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $580 \text{ m}^2/\text{g}$ stärker ab als die der B/BTR-PMOs mit einer Differenz von $1074 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $710 \text{ m}^2/\text{g}$. Aus der sterisch anspruchsvollen Geometrie des BTR **30** dürften nicht nur Störungen während der Anordnung im Templatmechanismus resultieren, es ist auch anzunehmen, dass die große hydrophobe Brücke Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Teil des Tensids eingeht und somit zusätzlich die Ordnung stört. In Anbetracht der massiveren Oberflächenabnahme wird angenommen, dass sich das aromatische BTR besser in die ebenfalls aromatische Benzolmatrix einfügt, als in die Umgebung der aliphatischen Ethanbrücken. Zusätzlich konnte bereits ab Zugabe von 1 mol% Radikal eine bemerkenswerte Erhöhung der thermischen Stabilität um 100°C für die E/BTR-PMOs bzw. von 60°C für die B/BTR-PMOs beobachtet werden, deren Ursache in kooperativen Effekten durch π -stacking vermutet wird.

Mittels postpräparativer Funktionalisierung konnten die Problematiken der Verwendung des Präkursors **30**, bedingt durch dessen Größe und hohe Hydrophobie, im Flüssigkristall-Templat-Mechanismus umgangen werden. Die Verwendung einer SBA-15 Matrix mit Poren von 9.1 nm erlaubte die Funktionalisierung mit dem etwa 1.8 nm langen BTR ohne das Auftreten eines Porenverschlusses, wie die Verschiebung des mittleren Porendurchmessers ab der Probe **R5** in Kombination mit den abnehmenden BET-Oberflächen bestätigten. Die abnehmenden Reflexintensitäten der P-XRDs sind auf eine zunehmende Rauheit zurückzuführen und sprechen zusätzlich für eine erfolgreiche Funktionalisierung der inneren Oberflächen. Die aus der simultanen Thermoanalyse erhaltenen Restmassen wiesen teils erhebliche Diskrepanzen zu den berechneten Werten auf, welche auf in den Materialien variierende Anteile von Wasser sowie des Funktionalisierungslösungsmittels Toluol zurückgeführt werden können. Die sukzessive Extraktion gegen niedriger siedende Lösungsmittel zur Entfernung sämtlicher Toluolreste führte nicht zum gewünschten Erfolg und sollte in zukünftigen Untersuchungen weiter optimiert werden. Die irreversible Funktionalisierung der SBA-15-Silicamatrix über eine kovalente Bindung des BTRs konnte anhand einer 7-tägigen *Leaching*-Studie bestätigt werden.

Die EPR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigten für sämtliche Materialien den Erhalt der paramagnetischen Baueinheiten nach der Kondensation. Es stellte sich darüber hinaus, dass die postpräparativ mit BTR funktionalisierten SBA-15-Proben bemerkenswert hohe Relaxationszeiten bei Raumtemperatur aufweisen. Diese mit abnehmendem BTR-Gehalt

zunehmenden Relaxationszeiten können zum einen auf die Natur des BTRs selbst, insbesondere aber auf die weite gestreute Verteilung der Spinträger auf der ansonsten vollständig spinfreien SiO_2 -Matrix zurückgeführt werden. Derart lange Reaktionszeiten bei Betriebstemperatur machen dieses Material zu höchstinteressanten Quantenbit-Kandidaten in Quantencomputern, da sie ausreichend Zeit zur Manipulation des Elektronenspins lassen. Ein weiteres Vorteil dieses Materials besteht in der Bereitstellung der – ohnehin bereits für ihre hohe Stabilität bekannten BTRs – in der schützenden Umgebung des Porenvolumens.

Aufgrund eingangs erwähnter Seltenheit stabiler Vertreter der Organoradikale haben diese bisher kaum Aufmerksamkeit als potentielle Präkursoren erhalten. Die wenigen veröffentlichten Beispiele von kovalent im Silicagerüst gebundener radikalischer Funktionalität basieren auf einer postsynthetischen Generierung der Radikale aus den Präkursoren und beschränken sich bisher auf zeitlich limitierte paramagnetische Eigenschaften. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten nicht nur erstmals stabile Organoradikalpräkursoren synthetisiert werden, diese konnten zudem erfolgreich als radikalische Brücken in diverse Organosilicas eingebracht werden. Zusätzlich konnte der Erhalt der radikalischen Funktionalität mittels EPR-Spektroskopie auch nach über einem Jahr noch bestätigt werden. Ein Material mit derartigen Eigenschaften wurde bisher nicht synthetisiert und ist bemerkenswert. Mögliche Anwendungsgebiete dieser neuen Materialklasse wurden in ersten Untersuchungen der Wechselwirkung mit paramagnetischen Gastspezies erforscht und sollen im Rahmen eines sich an die vorliegende Arbeit anschließenden DFG-RFBR-Projekts ausgeweitet werden.

Sauerstoffphysisorptionsmessungen am Xerogel **A** und den postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien **R0**, **R1** und **R5** bestätigten eine grundsätzlich reversible Wechselwirkung der paramagnetischen Wirtstrukturen mit dem Diradikal Sauerstoff. Die Beladung der radikalischen Organosilicas mit TEMPO als Spinsonde erlaubte darüber hinaus Rückschlüsse auf die Wechselwirkungsstärken sowie Zugänglichkeiten der paramagnetischen Funktionen in den radikalischen Wirtstrukturen. Zur Überprüfung der Methodik wurde TEMPO zunächst in klassische diamagnetische PMOs eingebracht. Die Ergebnisse hinsichtlich Oberflächenpolaritäten und Wechselwirkungen mit der Spinsonde bestätigten die literaturbekannten Eigenschaften der diamagnetischen PMOs.

Das Signal des in die E/BTR-PMOs eingelagerten TEMPOs war bei etwa äquivalenten Anteilen von Spinsonde und BTR im Probengefäß durch Spinpaarung nicht mehr sichtbar. Die Wechselwirkungen des TEMPOs mit den Porenwänden waren schwach, wie der hohen Intensität des Signals der mobilen Phase sowie der Aufhebung der Spinpaarung im Zuge der Rehydratisierung entnommen werden konnte.

Die unpolaren B/BTR-PMOs wiesen deutlich stärkere und mit steigendem Radikalanteil zunehmende Wechselwirkungen der Spinsonde auf. Befand sich bei den Proben **R0** und **R1** noch ein Überschuss TEMPO in der mobilen Phase, so drehte sich dieses Verhältnis in den Materialien **R5** bis **R20** um. Die stärkere Wechselwirkung zeigte sich außerdem in dem Umstand, dass die Spinpaarung nicht durch eine Rehydratisierung aufgehoben werden konnte. Weiterhin war das TEMPO-Signal bei Verwendung der verdünnten Lösung (1 μmol TEMPO) zur Beladung erst ab der Probe **R20** (18 μmol) nicht mehr sichtbar. Dies wird auf die Cokondensation des BTR mit dem unpolaren und ebenfalls aromatischen Benzolpräkursor zurückgeführt, welche zu einer besseren Einbettung und damit einhergehend zu einer verminderten Zugänglichkeit der BTR-Brücke führen dürfte. Eine entsprechende Entmischung bei der Verwendung des polaren Ethanpräkursors führte analog zur Verdrängung der BTR-Brücke an die Porenoberflächen, wodurch die Zugänglichkeit deutlich erhöht wäre.

In den postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien konnte trotz der hohen Polarität der SiO_2 -Wände ab der Probe **R1** eine Zunahme der immobilisierten Spinsondenphase mit zunehmendem Radikalanteil beobachtet werden. Anders als beim mittels Cokondensation in die Porenwände bifunktionaler PMOs eingebrachtem Organoradikal befand sich das BTR nach der postpräparativen Funktionalisierung auf den Porenwänden und ist somit optimal zugänglich für die Spinsonden. Das TEMPO-Signal war trotz eines Spinsondenüberschusses bereits recht früh nahezu nicht mehr sichtbar. Offensichtlich wechselwirkte nur eine gewisse Menge der Spinsonden aus der Lösung mit dem polaren Material und der Überschuss wurde beim Waschvorgang aus dem Porenvolumen entfernt. Die Spinpaarung konnte durch Rehydratisierung, unter Freisetzung von TEMPO in die mobile Phase, aufgehoben werden.

Die Beladung der radikalischen Xerogele mit TEMPO in Lösung erlaubte aufgrund der hohen BTR-Dichte im Material keine Rückschlüsse auf die Spinsonde. Trotz der Zugabe sehr hochkonzentrierter Lösungen zur Spinsättigung des BTRs konnte keine Spinpaarung beobachtet werden und das EPR-Spektrum wurde weiterhin vom Signal des BTRs dominiert. Die von der Gruppe Fedin durchgeführten Beladungen mit Stickstoffmonoxid in der Gasphase konnten eine 60 %-ige Abnahme des Signals nach 1,5 Stunden feststellen. Es ist anzunehmen, dass eine Beladung über einen noch längeren Zeitraum zur vollständigen Auslöschung des BTR-Signals geführt hätte.

Die von der Gruppe Fedin zusätzlich durchgeführten Stickstoffmonoxid-Beladungen der postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien bestätigten eine uneingeschränkte Zugänglichkeit der paramagnetischen Funktionalitäten. Die Signale der BTRs konnten durch Spinpaarung vollständig ausgelöscht werden. Über eine thermische Aktivierung bei 120 °C wurde

versucht die Proben unter NO-Freisetzung wieder zu aktivieren. Nach 1.5-stündiger Aktivierungszeit konnte auf diesem Wege 40 % der ursprünglichen Signalintensität zurück-erhalten werden, bevor die Signalintensität irreversibel wieder abnahm. Vermutlich führte die längere Erhitzung der Probe auf 120 °C zur Zersetzung der BTR-Brücke. In fortführenden Studien sollte daher die bereits erprobte Aktivierung bei 80 °C untersucht werden. Nichts-destotrotz bestätigten die obigen Ergebnisse sowohl eine sehr starke als auch reversible Wechselwirkung zwischen Stickstoffmonoxid und der neuartigen radikalischen Organo-silicaphase, welche großes Potential derartiger Materialien in der selektiven Gasspeicherung verspricht. Die Fragestellung einer selektiven Stickstoffmonoxidspeicherung konnte bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht mehr beantwortet werden und wird ebenfalls Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Die in dieser Arbeit entwickelten und vorgestellten porösen, magnetischen Wirtstrukturen wurden bisher in zwei Publikationen in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. M. Fedin veröffentlicht. Weitere auf der vorliegenden Arbeit basierenden Studien sind anhängig. Im Zusammenhang mit dem bereits erwähnten DFG-RFBR-Projekt, werden in der Zukunft zudem weitere Fragestellungen bearbeitet.

6. Abstract and Outlook

Over the course of this thesis, three main subject areas were dealt with. The development and implementation of the synthesis of suitable 1,2,4-benzotriazin-4-yl radicals was followed by the investigation of the possible applications of organoradical bridges for the synthesis of MOFs and organosilicas. Any of the successfully synthesized paramagnetic products, from the monomeric BTRs to the paramagnetic hybrid structures, have been investigated in extensive X-band cw-EPR spectroscopy studies.

6.1. Benzotriazinyl radical derivatives

A large number of syntheses for different 1,2,4-benzotriazin-4-yl radicals were developed and five novel BTR derivatives were successfully isolated in high purity. Starting from phenylhydrazine and 4-bromobenzaldehyde, the 7-bromo-3-(4'-bromophenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-yl radical (**1**) was synthesized with a total yield of 21 % in a four-step synthesis. The high purity of this product was most effectively verified by ^1H -NMR spectroscopy, after reduction of the triazinyl to the corresponding triazine. The BTR **1** was the only derivative in this project that was examined by single crystal X-ray structure analysis. This allowed confirmation of the crystal structure as well as the π -stacking in 1D-Heisenberg chains, which is common in Blatter radical crystals. The bisbrominated precursor compound was subjected to various cross-coupling reactions in order to realize suitable organoradical bridges by the inclusion of carboxylate or silyl ether functions.

The following synthesis of a linear benzotriazinyltetracarboxylic acid **9** by a Suzuki-Miyaura reaction at the bisbrominated BTR **1** was, however, not successful. While the coupling of the electron deficient boronic acid takes preferential place in the C7 position due to the high electron density, the reaction at the C3 position, which is also electron deficient, is extremely inhibited. The use of catalysts with higher reactivity led to a massive, unidentifiable decomposition of the BTR. Alternative syntheses to BTR **9** were not investigated, as the group of Prof. Herrmann had simultaneously calculated an extremely weak magnetic exchange in potential Cu-PW MOFs containing this linker. The reason for this weak exchange is the low spin density at the phenyl ring in C3 position and the large distance between the copper and the central triazine unit.

On the basis of a new radical synthesis developed by the group of Prof. Koutentis, the next step was to bypass a cross-coupling at the radical and insert the carboxylic acid groups directly at the aromatic system of the BTR. Thus, the 1,3-bis-(3,5-dicarboxyphenyl)-1,2,4-benzotriazin-4-yl radical (**10**) was obtained in an eight-step synthesis with a total yield of 12 %

from dimethyl-5-aminoisophthalate (**16**) and trimesic acid (**19**) in high purity. The carboxylic acid functions, protected as ester functions, were carried through the entire radical synthesis. The angled radical **10** shows a high structural similarity to the H₄TPTA linker (**11**), which was used in the synthesis of PCN-306.

Furthermore, derived from the successful synthesis of BTR **10**, a six-step synthesis route to the novel 1,5-bis-(3,5-dicarboxyphenyl)-3-methyl-1,2,4-benzotriazin-4-yl radical (**20**) was developed. As well as the cross-coupling at the radical, this linear linker also bypasses the low electron densities at the phenyl ring in C3 position by introducing a dicarboxyphenyl function in C5 position. However, NMR spectroscopy only confirmed the starting material **23** and the decomposition of hydrazide **21**. The EPR spectrum showed very small amounts of a paramagnetic substance in the product mixture, which probably resulted from some formation of the linker **20**.

During preliminary studies on the Heck cross-coupling of bisbrominated derivative **1**, the 7-((E)-carboxyvinyl)-3-(4'-((E)-carboxyvinyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-yl radical (**28**) was successfully obtained in a yield of 28 % with very high purity using methyl acrylate. In accordance with this result, the preparation of 7-((E)-2-(triethoxysilyl)ethenyl)-3-(4'-((E)-2-(triethoxysilyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-yl (**30**) through the use of triethoxyvinylsilane as coupling reagent was also investigated. The formation of the desired precursor **30** as well as a complete conversion of the reactant **1** was confirmed by MS in addition to the formation of small amounts of by-products. However, the NMR spectrum appeared rather like the spectrum of a polyaromatic system, which made an exact signal assignment and a meaningful integration impossible. The reason for this was suspected to be either a polymerization of silyl ether **30** or a lack of regioselectivity during the Heck cross-coupling reaction. However, the formation of oligomers was excluded by EPR spectroscopy based on line width. Investigations on the influence of regioselectivity were performed based on proven methods for diamagnetic systems. The use of more highly reactive coupling agents or catalysts again led to decomposition of the BTR. A promising approach for future organosilica syntheses was the use of the sterically more demanding isopropoxy vinyl silane as a coupling reagent. NMR spectroscopic and mass spectrometric investigations confirmed the higher purity of the 7-((E)-2-(tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)-3-(4'-((E)-2-(tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-yl radical (**31**) obtained in this way. It was assumed that the steric shielding by the isopropoxy groups caused a slight shift in regioselectivity towards the β -product. Before using BTR **31** for the synthesis of organosilicas in the future, a scaling up of the synthesis approach must be carried out.

6.2. Metal-organic frameworks

Within the scope of the present studies, it was not possible to synthesize pure MORFs using suitable BTR linkers to realize a three-dimensional magnetic exchange interaction through the entire coordination network. In extensive studies, numerous MOF approaches were performed with angled tetracarboxylate linker **10**. In a first test approach, the non-porous material **P1** was obtained, which showed promising MOF-typical reflective layers at small 2θ values. Due to the microcrystalline nature of the material **P1**, it was not possible to perform a single crystal X-ray structure analysis. Therefore, attempts were made to solve the question of structure by means of homology modelling and comparison of the X-ray powder diffraction patterns which were simulated to be analogous to the structures of UHM-6/25/62 or PCN-12/12'. However, the experimentally obtained diffraction pattern of substance **P1** did not show any correspondence with the reflection positions of the simulated diffraction patterns, which is why it was not possible to clarify the structure of **P1**. Furthermore, since this material was not reproduced, it is assumed that the unidentified by-products of the first linker batch led to the reflections in **P1**.

During attempts to reproduce **P1**, a material **P2** with specific surface areas between 200 m²/g and 500 m²/g and a reproducible low crystallinity was obtained. Only limited increases in crystallinity were achieved by systematic parameter variation. Furthermore, the dependence of crystallinity on the synthesis parameters was investigated. A decrease of order with decreasing synthesis temperatures was found, whereas no precipitation was obtained below 60 °C. In addition, the crystallinity increased with a higher preparation concentration as well as with increasing amounts of nitric acid and copper nitrate. However, the applied acid quantities of 22 eq. for the highest possible crystallinity were unusually large for an inorganic acid in MOF preparations. Every Cu salt used as an alternative to copper nitrate and every acid other than nitric acid led solely to amorphous powders.

The cause of the unusual results from the synthesis parameter variation was identified by means of an NMR spectroscopic study. It demonstrated a complete decomposition of the linker **10** under exactly the same synthesis conditions that led to the precipitation of the low-crystalline precipitate using the agents copper nitrate and nitric acid known as oxidizing agents. Obviously, the decomposition products of these two agents seem to be essential for the crystallinity of **P2**. The decomposition of radical **10** during the synthesis of the materials **P1** and **P2** was EPR-spectroscopically confirmed in both cases by the absence of a signal of the organo-radical. Various alternative agents to copper nitrate and nitric acid also resulted in slight decomposition of BTR **10** under MOF synthesis conditions. Only in the presence of

copper(II) acetate and acetic acid a complete stability of the $H_4BDPBTR$ linker was demonstrated. Extensive syntheses performed with these agents resulted in amorphous materials without significant BET surfaces up until the end of the research project. Due to the large number of possible variable parameters, it is quite conceivable that the right synthesis conditions with these two agents have not yet been found. It is also possible, however, that the reason for this is the relative weakness of acetic acid in comparison to inorganic acids.

Due to the results of the NMR spectroscopic study at linker **10**, the stability of the bisbrominated BTR **1** and dicarboxylic acid **28** under MOF synthesis conditions was also investigated. Both derivatives decomposed after exclusive treatment with solvent under increased temperature and pressure without the addition of further agents. Consequently, no further attempts were made to use linker **28** in MOF approaches.

Since the radical turned out to be unstable under MOF synthesis conditions, an attempt was made to use the *in situ* reduced diamagnetic triazine tetracarboxylic acid instead of triazinyl **10**, just the way it is done in sample preparation for the NMR spectroscopic analysis of BTRs. However, the P-XRD results of such triazine preparations showed a reduction of the Cu(II) by ascorbic acid to Cu(I) and elemental copper.

With the synthesis of the novel mixed-linker-MOF-series $[Cu_2(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x]$, radical **10** was finally integrated into a metal-organic framework structure despite a partial decomposition. The MOF series is based on the well-known structure of PCN-306 by Lui et al. This structure was reproduced from H_4TPTA (**11**) and Cu(II)-PWs with high crystallinity and by an optimized activation protocol with a specific surface area above the published value. With increasing radical content, however, a more or less continuous decrease of order in the framework structure was observed, accompanied by a loss of porosity. In accordance with the previously discussed results using only the radical linker **10**, no MOF was formed when radical content was above 40 %. NMR spectroscopy revealed that 20 % to 10 % of the amount of radical linker originally used was still present in the $[Cu_2(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x]$ -MOFs.

EPR spectroscopic studies conducted by the group of Prof. Fedin at the ITC confirmed the major decomposition of the paramagnetic linker and the integration of the remaining radical bridges into the PCN-306 structure. By using temperature-dependent measurements at varying microwave power, a magnetic exchange interaction between Cu-PWs across the radical structure was demonstrated.

During preliminary studies on the loading of $[Cu_2(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x]$ -MOFs with paramagnetic guests, a temperature-induced structural change from a high to a low temperature phase was observed in the materials containing DMF. When cooling the materials $x = 0$ and

$x = 0.1$ to 10 K, an approximately 30-fold increase in Cu(II) signal intensity and a 15-fold increase in radical signal intensity was observed within four hours. The high and low temperature structures proposed to explain this kinetic effect are based on a formate coordination present in both structures at PWs adjacent to a linker which coordinates only on one side. The formation of formate from DMF and copper reduction is a well-known phenomenon. The low-temperature structure corresponds to Cu(II) and radical centers which are markedly spatially separated and thus visible in the EPR spectrum. High temperature structures, on the other hand, have Cu(II) ions and radicals close to each other, resulting in a strong exchange coupling. In the DMF-free materials, the kinetic effect was only very weak and completed within 30 minutes. HYSORE measurements proved that the non-coupling Cu(II) ions present in this MOF series were not localized in Cu-PWs, but rather monomerically present in the pore volume. The loading of mixed-linker MOFs with nitric oxide showed a preferred interaction of the paramagnetic gas with the non-coupling Cu(II) ions localized in Cu-PWs. In the absence of these Cu(II) species, nitric oxide interacted preferentially with the radical bridge. Coupling of nitric oxide with the dimeric Cu(II) PWs and the Cu(II) ions present in the pore volume was not observed. However, the thermal release of the nitric oxide-loaded $[\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x]\text{-MOFs}$ at 120 °C was not successful and presumably resulted in a decomposition of the MOF structure and the radical bridge **10**.

6.3. Nanoporous, radical organosilica

Within the scope of this work, three different nanoporous organosilica materials were successfully obtained with the BTR derivative **30** under acidic reaction conditions. Nanoporous xerogels with broad pore size distribution were obtained by condensation of the radical precursor without addition of an SDA. This resulted in materials with a remarkably high spin density. Due to the hydrophobicity of the BTR **30**, a strongly stirred two-phase solvent mixture was used for this purpose. The xerogel **A** was obtained using a mixture of the radical ethyl acetate solution and an aqueous hydrochloric acid solution by stirring the batch strongly at room temperature and then treating it statically at 80 °C. The specific surface area varied between 155 m²/g and 360 m²/g during various reproductions. Xerogel **B** with a reproducible specific surface area of about 400 m²/g was obtained without acid addition by vigorously stirring a mixture of precursor dissolved in ethyl acetate with water, starting directly at 80 °C.

The use of the radical precursor alone did not make it possible to obtain a PMO using SDAs. The reason for this was in particular the lack of water solubility of the hydrophobic BTR **30**. The use of two-phase mixtures analogous to the synthesis of the aforementioned xerogel

interfered with the templating mechanism of the SDAs and was not appropriate for this purpose.

However, bifunctional PMOs with a radical content of up to 20 mol% were successfully obtained by dissolving the radical precursor in diamagnetic precursors with a liquid aggregate state. Due to the high viscosity of the precursor mixture, the precursors were ultrasonically treated after transfer into the hydrochloric acid surfactant solution, ensuring ideal fine distribution of the precursor droplets in the aqueous phase. The bifunctional PMOs were realized by using small ethane and benzene bridges. These small bridges were chosen in the expectation of being able to arrange themselves as well as possible around the large BTR precursor and allowed the comparison of an aliphatic with an aromatic matrix.

Due to the ultrasonic treatment, only very small particles of the bifunctional PMOs were formed. Therefore, P-XRD did not detect a mesoscopic order for the E/BTR PMOs and only a very small order for the B/BTR PMOs. With increasing radical content, the BET surfaces in the bifunctional PMOs decreased and the mean PSD shifted to smaller values. The surface area of the E/BTR PMOs decreased from 1143 m²/g to 580 m²/g, more strongly than that of the B/BTR PMOs difference of 1074 m²/g to 710 m²/g. The sterically demanding geometry of BTR **30** was not only expected to result in disturbances during the arrangement in the template mechanism, but it can also be assumed that the large hydrophobic bridge interacts with the hydrophobic part of the surfactant and thus additionally disturbs the order. In view of the larger surface decrease, it is assumed that the aromatic BTR fits better into the aromatic benzene matrix instead of the different environment of the aliphatic ethane bridges. In addition, there was a remarkable increase of thermal stability. Increases of 100 °C for the E/BTR-PMOs and 60 °C for the B/BTR-PMOs was already observed with the addition of 1 mol% radical. The reason for this is assumed to be cooperative effects caused by π -stacking.

Post-preparative functionalization made it possible to circumvent the problems of using the precursor **30** in the liquid crystal template mechanism due to its size and high hydrophobicity. The use of an SBA-15 silica matrix with pores of 9.1 nm allowed functionalization with the approximately 1.8 nm long BTR without any pore closure. This was confirmed by the shift of the mean pore diameter from sample R5 in combination with the decreasing BET surfaces. The decreasing reflection intensities of the P-XRDs are due to an increasing roughness and additionally indicate a successful functionalization of the inner surfaces. The residual masses obtained from the simultaneous thermal analysis partly showed partly considerable discrepancies to the calculated values, which can be attributed to varying proportions of water and the functionalizing solvent toluene in the materials. The successive extraction against lower

boiling solvents to remove all toluene residues did not lead to the desired outcome and should be further optimized in future investigations. The irreversible functionalization of the SBA-15 matrix via covalent binding of the BTR was confirmed by a 7-day leaching study.

EPR spectroscopic studies confirmed for all organosilica materials the preservation of the paramagnetic components after condensation. It was found that the post-preparative SBA-15 samples functionalized with BTR showed remarkably high relaxation times at room temperature. These relaxation times, which increase with decreasing BTR content, can be attributed to the nature of the BTR itself, but especially to the wide scattering of the spin carriers on the otherwise completely spin-free SiO₂ matrix. Such long reaction times at ambient conditions render this material interesting as quantum bit candidates in quantum computing, since they allow sufficient time for manipulation of the spins. A further advantage of this material is that the BTRs – already known for their high stability – are provided in the protective environment of the pore cavity.

Due to the rarity of stable organoradicals, they have received little attention as potential precursors. The few published examples of covalently bound radical functionality in the silicate backbone are based on a post-synthetic generation of the radicals from the precursors. Up to now, they were furthermore limited to temporary paramagnetic properties. In the present work, not only were stable organoradical precursors synthesized for the first time, but they were also successfully introduced as radical bridges into various organosilicas. In addition, the preservation of the radical functionality was confirmed by EPR spectroscopy even after more than one year. A material having such properties has never been synthesized before and is remarkable. Possible fields of application of this new class of materials were investigated in initial studies of the interaction with paramagnetic guest species and are to be expanded in a DFG-RFBR project following the herewith presented work.

Oxygen physisorption on xerogel A and the post-preparative functionalized SBA-15 materials **R0**, **R1** and **R5** confirmed a fundamentally reversible interaction of the paramagnetic host structures with the diradical oxygen. Additionally, the loading of the radical organosilicas with TEMPO as a spin probe allowed conclusions to be drawn about the strengths of the interactions and the accessibility of the paramagnetic functions in the radical host structures. To verify the methodology, TEMPO was first introduced into classical diamagnetic PMOs. The results regarding surface polarities and interactions with the spin probe confirmed the properties of diamagnetic PMOs known from literature.

The signal of TEMPO incorporated in E/BTR-PMOs was no longer visible at approximately equivalent proportions of spin probe and BTR in the sample vessel due to spin pairing. The

interactions of TEMPO with the backbone of these materials were weak. This was seen from the high signal intensity of the mobile phase as well as from the loss of the spin pairing during rehydration.

The non-polar B/BTR-PMOs showed significantly stronger interactions with the spin probe, which increased with increasing radical content. While in samples **R0** and **R1** there was an excess of TEMPO in the mobile phase, this ratio reversed in materials **R5** to **R20**. The stronger interaction was also shown by the fact that the spin pairing was not reversed by rehydration. Furthermore, using the diluted solution (1 μmol TEMPO) for loading, the TEMPO signal was only no longer visible with sample **R20** (18 μmol). This is attributed to the co-condensation of the BTR with the non-polar and also aromatic benzene precursor, which probably led to a better embedding and thus reduced accessibility of the BTR bridge. A respective separation during the use of the polar ethane precursor would lead to a displacement of the BTR bridge to the pore surfaces, which would significantly increase the accessibility.

Despite the high polarity of the SiO_2 walls, an increase of the immobile spin probe phase with increasing radical content was observed in the post-preparatively functionalized SBA-15 materials from sample **R1** onwards. In contrast to the bifunctional PMOs, obtained by co-condensation and containing the organoradical inside the pore walls, after postpreparative functionalization the BTR was located on top of the pore walls and is therefore optimally accessible for the spin probes. Even though there was an excess of spin probes in the solution, the TEMPO signal was almost invisible. Apparently only a certain amount of the spin probes from the solution interacted with the polar material and the excess was removed from the pore volume during the washing process. The spin pairing was lifted by rehydration, releasing TEMPO into the mobile phase.

Loading the radical xerogels with TEMPO in solution did not allow any conclusions to be drawn about the spin probe due to the high BTR density in these materials. Despite the addition of very highly concentrated solutions for spin saturation of the BTR, no spin pairing was observed and the EPR spectrum was still dominated by the signal of the BTR. The gas phase nitric oxide loading performed by the Fedin group showed a 60 % decrease in the signal after 1.5 hours. It can be assumed that a loading over an even longer period of time would have led to the complete extinction of the BTR signal.

Nitric oxide loading of post-preparative functionalized SBA-15 materials additionally performed by the Fedin group confirmed unrestricted access to paramagnetic functionalities of these materials. The signals of the BTRs were completely extinguished due to spin pairing. Thermal activation at 120 °C was used to reactivate the samples with NO release. After 1.5

hours activation time, 40 % of the original signal intensity was recovered in this way before the signal intensity irreversibly decreased again. Presumably the longer heating of the sample to 120 °C led to the decomposition of the BTR bridge. In further studies, the activation at 80 °C, which has already been tested, should therefore be investigated. Nevertheless, the above results confirmed both a very strong and reversible interaction between nitric oxide and the novel radical organosilica phase, which promises great potential for such materials in selective gas storage. The question of selective nitric oxide storage remained uncompleted up until the end of research studies and will also be the subject of future investigations.

The porous magnetic host structures developed and presented in this work have been published so far in two publications in cooperation with the group of Prof. Dr. M. Fedin. Further studies based on the present work are pending. In connection with the DFG-RFBR project mentioned above, further questions will be addressed in the future.

7. Experimenteller Teil

7.1. Methoden und Geräte

Im Folgenden sind die verwendeten Messbedingungen und Geräte zur Charakterisierung sämtlicher organischer und anorganischer Reaktionsprodukte aufgeführt. Weiterhin sind die zur Auswertung verwendete Softwares und Auswertungsmethoden definiert.

7.1.1. Paramagnetische Elektronenresonanz-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit dargestellten cw-EPR-spektroskopischen Messungen bei RT wurden an der Universität Hamburg an einem Bruker Elexsys E500 X-Band-cw-Spektrometer ($T = 96\text{--}293\text{ K}$) in wiederverwendbaren Quarzröhrchen ($OD = 4\text{ mm}$) durchgeführt.

Die Aufnahme der weiterführenden, vom Kooperationspartner Prof. Matvey Fedin in Novosibirsk durchgeführten Messungen erfolgten an einem Bruker Elexsys E580 X/Q-Band EPR-Spektrometer ($T = 4\text{--}300\text{ K}$) in versiegelten Quarzröhrchen ($OD = 2.8\text{ mm}$) unter Vakuum. Es wurden cw-EPR-Spektren, Echo-detektierte Spektren (Zwei-Puls Hahn Echosequenz $\pi/2\text{--}\tau\text{--}\pi\text{--}\tau$) und Standard-HYSCORE Spektren aufgenommen.

Zur Auswertung und Spektrensimulation wurde die *EasySpin Toolbox* für Matlab verwendet.

7.1.2. Physisorption

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen erfolgten bei 77 K an den Geräten Quadrasorb®-Si-MP/ Quadrasorb evo™ oder Quantachrome Autosorb® 6B der Fa. 3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG (ehem. Quantachrome GmbH & Co. KG). Die Reinheit des verwendeten Stickstoffgases betrug 99.999 %. Die Argon- und Sauerstoffsorptionsmessungen erfolgten an einer Autosorb®-iQ-MP derselben Firma bei 87 K bzw. 77 K . Vor den Messungen wurden die Proben im Vakuum an einer MasterPrep Degasser-Station derselben Firma ausgeheizt. Die Ausheizzeit betrug etwa 18 Stunden bei probenabhängig angelegten Temperaturen zwischen $80\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Auswertung erfolgte mit der Software QuadraWin™ 6.0 der Fa. 3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG (ehem. Quantachrome GmbH & Co. KG). Wenn nicht anders angegeben, wurden Porendurchmesserverteilungen in Stickstoff-Isothermen aus dem Adsorptionszweig mit NLDFT-*Kernel* für Silica, zylindrische Poren berechnet und in Argon-Isothermen Isothermen aus dem Adsorptionszweig mit NLDFT-*Kernel* für Zeolithe/Silica, zylindrische Poren. Bei mesoporösen Materialien wurden nur Poren kleiner 20 nm berücksichtigt, da größere Werte auf interpartikuläre Zwischenräume zurückzuführen sind. Die Porendurchmesser wurden nach FWHW (*Full Width at Half Maximum*) bestimmt

7.1.3. Röntgendiffraktometrie

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kristallstrukturanalysen wurden durch die Röntgenserviceabteilung des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

7.1.3.1. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde an einem SuperNova 4-Kreis-Einkristalldiffraktometer in Kappa-Geometrie mit 50 W-Cu-Mikrofokusröntgenröhre, Atlas-CCD-Detektor (jeweils Rigaku Oxford Diffraction) und Cryostream 700-Stickstoffstromkühlung (Oxford Cryosystems Ltd.) eingesetzt. Die Datenerfassung, Zellverfeinerung, Datenreduktion und Absorptionskorrektur erfolgte durch CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction). Kristalle wurden in PAO 100/100-Öl eingebracht und mittels einer Hampton Research CryoLoop™ auf dem Goniometerkopf fixiert. Anschließend wurde der Kristall im 100 K-Stickstoffstrom zentriert und bei dieser Temperatur vermessen.

Die Absorptionskorrektur wurde nach empirischem Modell^[267] anhand der ausgebildeten Flächen des vermessenen Kristalls durch Gauß-Integration^[268] (*gaussian*) vorgenommen.

Das Lösen und Verfeinern erfolgte wie nachfolgend beschrieben. Die Zuordnung der Raumgruppe erfolgte durch GRAL (Rigaku Oxford Diffraction), die folgende Lösung und Verfeinerung erfolgte aus Olex^{2[269]} heraus. Die Strukturlösung erfolgte mittels der in SHELXT^[270] implementierten Dualraummethodik. Die Verfeinerung erfolgte mittels der Methode der kleinsten Quadrate an der vollen Matrix gegen F^2 mittels SHELXL.^[271] Primäre Atomlagen waren Ergebnis der genutzten Lösungsmethode. Alle nicht-H-Atome wurden mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. H-Atome wurden nach dem Reitermodell an das jeweilige C-Atom angefügt. $U_{\text{iso}}(\text{H})$ wurde auf 1.2-fache von U_{eq} des Mutteratoms fixiert. Die vollständig verfeinerten Daten wurden abschließend mit PLATON validiert.^[272]

7.1.3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit gefilterter $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung an einem MPD X'Pert Pro Reflexionspektrometer der Fa. Malvern Panalytical GmbH bei RT durchgeführt ($U = 45 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$, 0.013° Schrittweite). Es wurden ein programmierbarer Divergenzschlitz (12 mm bestrahlte Länge) und eine 10 mm-Strahlmaske auf der Quellenseite verwendet. Auf Detektorseite wurden außerdem ein programmierbarer Anti-Streuschlitz und ein Ni-K- β -Filter verwendet.

Im Winkelbereich wurde hierbei standardmäßig im Bereich von $2\theta = 4\text{--}50^\circ$ gemessen und 0.04 rad -Sollerschlitze auf Quellen- und Detektorseite verwendet, während zur Vermessung

von Organosilicas im Kleinwinkelbereichs ($2\theta = 0.5\text{--}10^\circ$) Sollerschlitze von 0.01 rad auf Quellen- und Detektorseite und zusätzlich ein Anti-Streuschlitz $1/16^\circ$ auf der Quellenseite eingesetzt wurden, um die verhältnismäßig breiten Reflexe der mesoporös hexagonal geordneten Systeme besser aufzulösen.

Die Auswertung erfolgte mit der Software X'Pert HighScore Plus 2.2.5 der Fa. Malvern Panalytical GmbH.

7.1.3.2.1. Homologiemodelling

Sofern es nicht möglich ist, von einer Probe Einkristalle mit ausreichender Größe für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu synthetisieren, so findet zur Strukturaufklärung das sogenannte^{xv} Homologiemodelling Anwendung. Hierbei wird als Basis eine mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelöste Verbindung gewählt, welche potentiell isostrukturell (ähnliche Linkergeometrie und -maße) zur ungelösten Struktur ist. Im nächsten Schritt wird der Originallinker dieser bekannten Struktur durch den Linker der unbekannten Struktur ersetzt. Nach Aufhebung der Symmetriebeschränkungen werden im Rahmen von Rietveld-Verfeinerung Geometrie- sowie Energieoptimierungen durchgeführt. Von der auf diese Weise erhaltenen Struktur wird ein Röntgenpulverdiffraktogramm simuliert, welches mit den experimentellen Diffraktogrammen der erhaltenen Verbindungen verglichen wird. Stimmen die Reflexlagen des simulierten mit denen des experimentell erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramms überein, so kann davon ausgegangen werden, dass die zugrunde gelegte Strukturmodellierung der tatsächlichen Struktur im mikrokristallinen Material entspricht. Abweichungen in den relativen Intensitäten können häufig auf Reste des Syntheselösungsmittels in der experimentellen Struktur zurückgeführt werden.^[273,274]

7.1.4. Simultane thermische Analyse

Die Thermogravimetrie (TG), die Emissionsgasthermoanalyse (EGA) sowie die Differenzthermoanalyse (DTA) erfolgten an einer STA 449 F3 Jupiter der Fa. Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, welche an ein Quadrupol Massenspektrometer QMS 403 Äölos derselben Firma gekoppelt war. Es wurde in Abhängigkeit von der zu untersuchenden Probe ein Temperaturbereich von RT bis zu 900 K mit einer Heizrate von 5 K/min untersucht. Als Atmosphäre wurde ein Argon-Sauerstoff-Gemisch (80:20) mit einer Flussrate von 20 mL/min verwendet.

Die Auswertung erfolgte über die Software Proteus Thermal Analysis 6.1.0 der Fa. Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG.

^{xv} Nach Dr. F. Hoffmann in Anlehnung an das Verfahren zur Aufklärung von Proteinstrukturen benannt.

7.1.5. Kernspinresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte bei RT an einem Fourier 300 der Fa. Bruker Corporation bei 300 MHz.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels der Software MestReNova 8.0.0 der Fa. Mestrelab Research S.L, wobei die literaturbekannten chemischen Verschiebungen des eingesetzten deuterierten Lösungsmittels als Referenz dienten. Die Signalformen sind in der Auswertung mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quintett) sowie teilweise dem Präfix b (breit) gekennzeichnet. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D NMR-Spektroskopie (COSY, HSQC und HMBC).

7.1.5.1. Kernspinresonanzspektroskopie von Radikalen

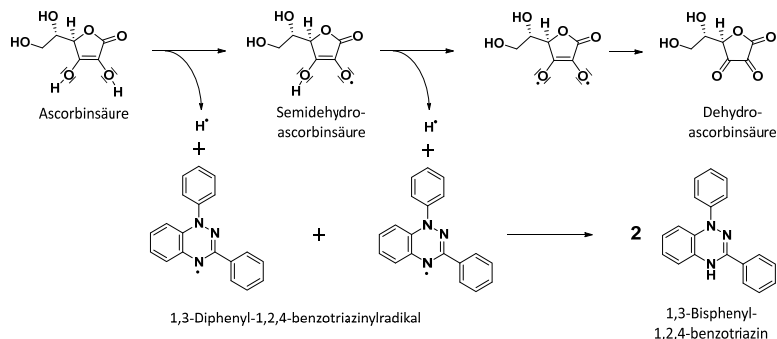
Die Aufnahme von NMR-Spektren paramagnetischer Substanzen in Lösung stellt eine Herausforderung dar, da durch die Gegenwart der ungepaarten Elektronen zusätzlich zu den Kernspin-Kopplungen eine HFW zwischen Elektronenspin und Kernspins unter Veränderung der lokalen Magnetfelder auftritt. Je nach Ausmaß der HFW resultieren hieraus nicht vorher-sagbare, unterschiedlich starke Verschiebungen δ der Kernsignale:

$$\delta_{\text{lokal}} = \delta_{\text{diamagnetisch}} + \delta_{\text{paramagnetisch}} \quad (7.1)$$

Diese Veränderung der Suszeptibilität im Systems führt weiterhin dazu, dass die Frequenz des Systems nicht mehr auf die Resonanzfrequenz des deuterierten Lösungsmittels festgelegt werden kann. Beim Durchführen einer Standard-NMR-Messung kann also der Lock auf das angegebene Lösungsmittel nicht erfolgen und die Messung wird abgebrochen. Nichtsdestotrotz ist es möglich NMR-Spektren paramagnetischer Substanzen aufzunehmen indem die Festlegung auf die Resonanzfrequenz des deuterierten Lösungsmittels unterlassen wird. Allerdings kommt hierdurch zu den Signalen mit unvorhersagbaren Verschiebungen noch eine starke Verbreiterung der Signale hinzu.^[275,276]

Um die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten BTRs NMR-spektroskopisch zu charakterisieren, wurden diese direkt vor der Messung zu ihren diamagnetischen Triazinderivaten reduziert. Hierzu wurde einer Lösung der BTRs im deuterierten Dimethylsulfoxid (DMSO) ein Äquivalent Ascorbinsäure zugesetzt und das Gemisch im Ultraschallbad behandelt. Die Ascorbinsäure ist ein sehr bekannter Vertreter der natürlichen Antioxidantien. Diese verhindern die Oxidation anderer Substanzen, indem sie selbst oxidiert werden. Entscheidend hierfür ist das niedrige Redoxpotential dieser Elektronendonatoren. Ascorbinsäure spielt eine wichtige physiologische Rolle als Fänger freier Radikale. Sie vermag während ihrer Oxidation zur Dehydroascorbinsäure über die resonanzstabilisierte, radikalische Zwischenstufe Semi-

dehydroascorbinsäure zwei freie Radikale zu reduzieren. In vivo handelt es sich bei den reduzierten Radikalen meist um reaktive Sauerstoffspezies, wie das Hyperoxidradikalanion. Genau dieses Prinzip wird genutzt, um die paramagnetischen BTRs entsprechenden Schema 7.1 zu ihren diamagnetischen Triazinderivaten zu reduzieren und diese anschließend NMR spektroskopisch zu untersuchen.^[277,278,279]



Schema 7.1 Reduktion zweier Blatter-Radikalmoleküle zu den diamagnetischen Triazinen durch eine zweistufige Oxidation von Ascorbinsäure, über die paramagnetische Semidehydroascorbinsäure zur Dehydroascorbinsäure.

Ohne die Arbeit mit entgasten Lösungsmitteln unter Schutzgas ist es wichtig die NMR-spektroskopische Untersuchung zeitnah durchzuführen, da die Triazine in Gegenwart von Sauerstoff rasch wieder zu den Triazinylen oxidieren.

7.1.6. Massenspektrometrie

Sämtliche gezeigten MS Spektren wurden durch die massenspektrometrische Abteilung des Fachbereichs Chemie unter der Leitung von Frau Dr. Maria Riedner an der Universität Hamburg aufgenommen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Massenspektrometrie (MS) basierte größtenteils auf der hochaufgelösten (*high resolution*, HR) Elektrosprayionisierung (ESI) und in wenigen Ausnahmen auf der Elektronenionisierung (EI). Die ESI-HR-Massenspektren wurden an einem Agilent 6224 ESI-TOF Massenspektrometer der Fa. Agilent Technologies Inc. aufgenommen. Die Proben wurden mittels LC-MS in das Spektrometer eingebracht. Die Aufnahme von EI-Massenspektren erfolgte an einem Thermo ISQ LT EI der Fa. Thermo Fischer Scientific Inc., nach dem Einbringen der Probe mittels GC-MS.

Die Auswertung erfolgte unter Verwendung der Software MestReNova 8.0.0 der Fa. Mestrelab Research S.L.

7.1.7. Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR) erfolgte an einem Bruker VERTEX 70 FT-IR Spektrometer in einem Messbereich von $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Die Proben wurden hierzu als KBr-Presslinge im Transmissionsmodus vermessen.

Die Auswertung der IR-Spektren wurde mit Hilfe der Software OPUS 7.0 der Fa. Bruker Corporation durchgeführt. Die Bandenstärke ist in der Auswertung mit s für *strong*, m für *medium* und w für *weak* wiedergegeben. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand des Tabellenwerkes von G. Socrates.^[280]

7.1.8. Elementaranalyse

Sämtliche quantitative Elementaranalysen wurden durch die Zentrale Element Analytik des Fachbereichs Chemie unter der Leitung von Herrn Dr. Dirk Eifler an der Universität Hamburg durchgeführt.

Die der Elemente C, H, N und O wurden für diese Arbeit mittels eines Euro EA CHNSO Elementanalysators der Fa. HEKAtech Analysenservice GmbH bestimmt, welcher mit einem HEKAtech HT Sauerstoffanalysator gekoppelt ist. Während die Probenverbrennung zur C-, H-, N-Analyse unter Sauerstoffatmosphäre erfolgte, wurde zur Sauerstoffbestimmung Argon verwendet.

Die Kupferbestimmung im Rahmen dieser Arbeit erfolgte klassisch mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie an einem Thermo Solaar S Series der Fa. Thermo Fischer Scientific Inc. sowie zur Kontrolle an einem ICP-OES Arcos Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) der Fa. SPECTRO Analytical Instruments GmbH.

Für jedes Element wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt und der Mittelwert berechnet.

7.1.9. Säulenchromatographische Reinigung

Für die säulenchromatographische Reinigung wurden die im folgenden aufgeführten Produkte verwendet.

7.1.9.1. Normalphasenchromatographie:

- Kieselgel 60 (0.063–0.2 mm) MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG
- DC-Fertigfolien ALUGRAM® Xtra SIL G/UV₂₅₄ (0.20 mm Kieselgel 60 mit Fluoreszenz-Indikator UV₂₅₄ auf Aluminium) MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG
- Celite® 545 (0.02–0.1 mm) Merck KGaA

7.1.9.2. Umkehrphasensäulenchromatographie:

- POLYGOPREP® 100–50 C18 ec (40–63 µm, *endcapped*) MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG
- DC-Fertigfolien TLC Silica gel 60 RP-18 F₂₅₄S (0.20–0.27 mm Kieselgel 60 C18, nicht *endcapped* mit Fluoreszenz-Indikator UV₂₅₄ auf Aluminium) Merck KGaA

7.1.10. Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

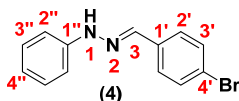
Sofern keine Synthese angegeben ist, wurden die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Die Lösungsmittel wurden in analysenreiner Qualität (HPLC oder Reag. Ph Eur.) der Firmen OMNILAB-LABORZENTRUM GmbH & Co. KG (Grüsing), Th. Geyer GmbH & Co. KG und VWR International eingesetzt. Das verwendete THF von der Firma VWR in HPLC-Qualität enthielt keinen zugesetzten Stabilisator. Die trockenen Lösungsmittel wurden von den Firmen Thermo Fischer Scientific Inc. (Acros Organics) und Merck KGaA (Sigma-Aldrich, Fluka) über Molsieb gelagert bezogen.

7.2. Synthese der Benzotriazinylradikalderivate

Im folgenden Kapitel werden die Synthesen der BTRs beschrieben. Die erfolgreiche Durchführung der einzelnen Stufen wird jeweils mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden (i. d. R. Massenspektrometrie, ^1H -NMR-, ^{13}C NMR- und IR-Spektroskopie) bestätigt.

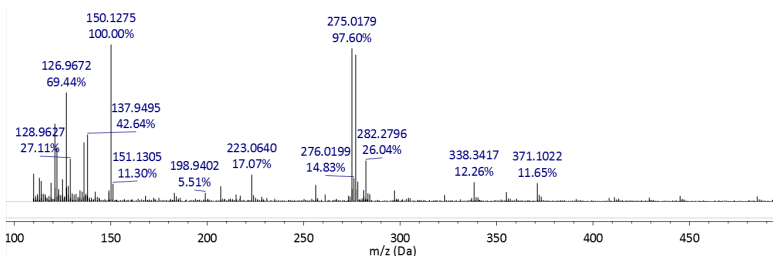
7.2.1. Bisbromiertes Triazinylradikal als Vorläuferverbindung

7.2.1.1. 1-(4'-Brombenzyliden)-2-phenylhydrazin (4)



4-Brombenzaldehyd (**6**, $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}$, 75.0 g, 405 mmol) wurde langsam zu einer gerührten Lösung von Phenylhydrazin (**5**, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$, 43.8 mL, 48.2 g, 446 mmol) in Methanol (500 mL) gegeben. Es bildete sich innerhalb von einer Minute ein hellgelber, kristalliner Feststoff. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus MeOH gereinigt und das Produkt (**4**, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrN}_2$, 87.3 g, 317 mmol, 78 % bezogen auf **6**) als blass-gelbe Kristalle erhalten.^[217]

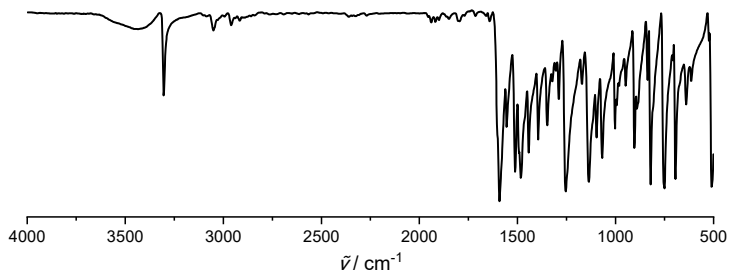
Rf-Wert = 0.85 (DCM/MeOH, 9:1, Detektion mittels UV-Aktivität)



HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 274.0106 [M]⁺, gef. (CHCl_3): 275.0177 [M+H]⁺⁺

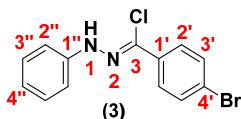
^1H -NMR (Abb. A.15, 300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$): δ / ppm = 7.66 (bs, 1H, N-H), 7.62 (s, 1H, H-3), 7.54-7.47 (m, 4H, H-2'/3'), 7.28 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2H, H-3''), 7.11 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 2H, H-2''), 6.89 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, H-4''). Weitere Signale: δ / ppm = 7.26 (Chloroform), 1.54 (Wasser), 0.07 (Tribuflon®)

^{13}C -NMR (Abb. A.16, 75 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$): δ / ppm = 144.5 (C-1''), 136.0 (C-3), 134.4 (C-1'), 131.9 (C-3'), 129.5 (C-3''), 127.7, (C-2'), 122.3 (C-4'), 120.5 (C-4''), 112.9 (C-2''). Weitere Signale: δ / ppm = 77.2 (Chloroform)



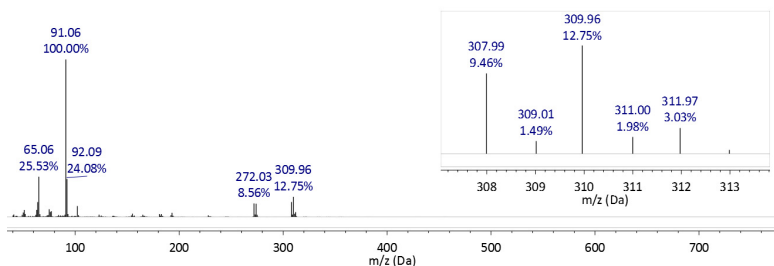
IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3440$ (w), 3304 (m, $\nu(-\text{N-H})$), 3050 (w, $\nu(=\text{C-H, Aromat})$), 2960 (w), 2916 (w, $\nu(-\text{N}=\text{C-H})$), 1593 (s, $\nu(\text{C}=\text{C-}, \text{Aromat})$), 1555 (m), 1512 (s), 1482 (s), 1443 (m), 1393 (m), 1348 (m), 1288 (m), 1255 (s), 1136 (s), 1097 (m), 1069 (m), 1004 (m), 904 (m), 822 (s, $\delta(\text{out-of-plane}, 1,4\text{-disubstituierter Aromat})$), 750 (s, $\delta(\text{out-of-plane}, \text{monosubstituierter Aromat})$), 693 (s), 640 (m), 508 (s, aromatische Ringdeformationsschwingung).

7.2.1.2. 4-Brom-(*N*-phenyl)benzencarbohydrazonylchlorid (3)



Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von Patel *et al.* und wurde nach Standard-Schlenk-Technik unter Stickstoffatmosphäre mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Bildung des Corey-Kim Reagenzes wurde *N*-Chlorsuccinimid (1.64 g, 12.3 mmol) in DCM (50 mL) auf 0 °C gekühlt und Dimethylsulfid (1.9 mL, 1.6 g, 26 mmol) innerhalb von 10 min zu getropft. Die entstandene farblose Suspension wurde zunächst weitere 10 min bei 0 °C gerührt und dann auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde in DCM (35 mL) gelöstes 1-(4'-Brombenzyliden)-2-phenylhydrazin (**4**, C₁₃H₁₁BrN₂, 2.30 g, 8.36 mmol) innerhalb von 30 min zugegeben. Die entstandene gelbe Suspension wurde 16 Stunden gerührt, wobei sie sich mit dem Kühlbad langsam auf RT erwärmte und eine dunkelblaue Färbung annahm. Zum Abbruch der Reaktion wurde zunächst kaltes Wasser (50 mL) zugegeben und der Ansatz nach Zugabe einer gesättigten NaCl-Lösung (25 mL) sowie, zur besseren Phasentrennung, weiterem DCM (50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Suspendieren des Rückstandes in einem Gemisch aus *n*-Hexan/DCM (4:1) und anschließende Filtration unter vermindertem Druck, konnten die leichter löslichen Verunreinigungen vom gelbgrünen Produkt **5** (C₁₃H₁₀BrClN₂, 1.66 g, 5.35 mmol, 64 % bezogen auf **4**) abgetrennt werden.^[216]

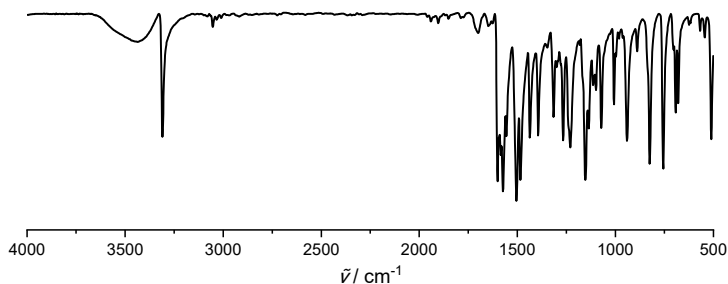
R_f-Wert = 0.65 (*n*-Hexan/EtOAc, 4:1, Detektion mittels UV-Aktivität)



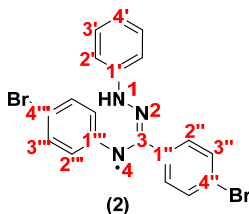
MS (DIP-EI): m/z (%) = ber.: 307.97 [M]⁺, gef. (CHCl₃): 307.99, 309.96 [M+H]⁺ (Isotopenmuster für ein Chlor- und ein Bromatom im Molekül)

¹H-NMR (Abb. A.17, 300 MHz, CDCl₃-d₁): δ / ppm = 8.05 (bs, 1H, N-1-H), 7.78 (td, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 2H, H-2'), 7.53 (td, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 2H, H-3'), 7.35–7.51 (m, 2H, H-3''), 7.19–7.16 (m, 2H, H-2''), 6.96 (tt, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H, H-4''). Weitere Signale: δ / ppm = 7.26 (Chloroform), 1.54 (Wasser), 0.07 (Tribuflon®)

¹³C-NMR (Abb. A.18, 75 MHz, CDCl₃-d₁): δ / ppm = 143.2 (C-1''), 133.6 (C-3), 131.7 (C-2'), 129.6 (C-3''), 127.9, (C-3'), 123.7 (C-1'), 123.5 (C-4'), 121.6 (C-4''), 113.6 (C-2''). Weitere Signale: δ / ppm = 77.2 (Chloroform)

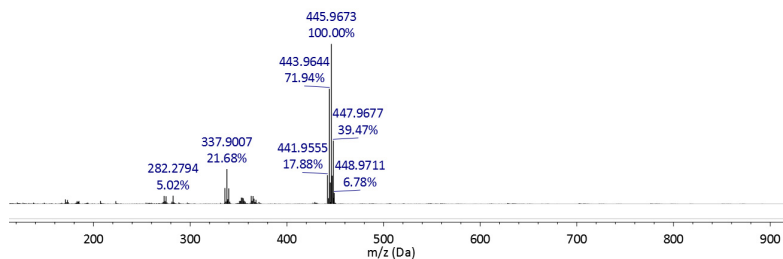


IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3434 (w), 3307 (m, ν (N-H)), 3051 (w, ν (C-H, Aromat)), 1600 (s), 1573 (s, ν (C=C, Aromat)), 1505 (s), 1482 (s), 1436 (m), 1395 (m), 1315 (m), 1268 (m), 1231 (m), 1152 (s), 1071 (m), 1006 (m), 941 (m), 825 (s, δ (out-of-plane, 1,4-disubstituierter Aromat)), 755 (s, δ (out-of-plane, monosubstituierter Aromat)), 694 (m), 680 (m), 511 (s, aromatische Ringdeformationsschwingung)

7.2.1.3. *N*-4-Bromphenyl-*N'*-phenyl-(4-brombenzol)carbohydrazonamid (2)

Die folgende Synthese wurde nach Vorschriften von Koutentis *et al.* und Benincori *et al.* angepasst und unter Standard-Schlenk-Technik unter Stickstoffatmosphäre mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. 4-Bromanilin ($\text{C}_6\text{H}_6\text{BrN}$, 1.37 g, 7.96 mmol) wurden in Benzol (8.0 mL) gelöst und das Hydrazon **3** ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrClN}_2$, 1.52 g, 4.90 mmol) sowie Triethylamin (740 μL , 540 mg, 7.96 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden dem roten Rückstand Wasser (70 mL) sowie EtOAc (70 mL) zugesetzt und die organische Phase wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, wurde der rote Rückstand in wenig DCM suspendiert und nach Filtration unter vermindertem Druck sowie mehrmaligem Spülen mit DCM, die leichter löslichen Verunreinigungen vom blassbeigen Produkt **6** ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_3$, 0.79 g, 1.76 mmol, 36 % bezogen auf **3**) abgetrennt.^[30,215]

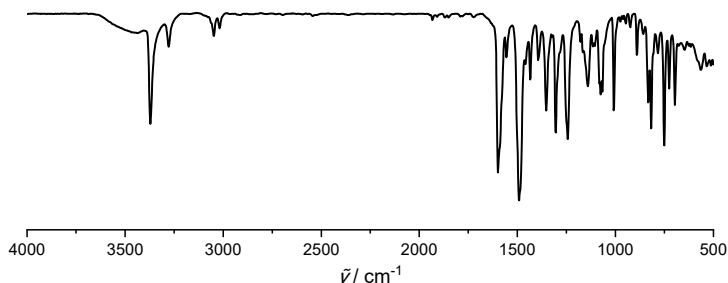
R_f-Wert = 0.80 (*n*-Hexan/ EtOAc, 4:1, Detektion mittels UV-Aktivität)



HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 442.9633 [M]⁺, gef. (EtOAc): 443.9644, 445.9673 [$\text{M}+\text{H}$]⁺⁺ (Isotopenmuster für zwei Bromatome)

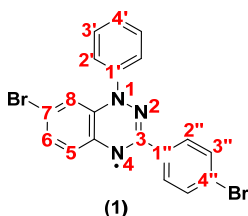
¹H-NMR (Abb. A.19, 300 MHz, DMSO- d_6): δ / ppm = 9.36 (s, 1H, N-1-H), 8.22 (s, 1H, N-4-H), 7.57–7.50 (m, 4H, H-2'/3'), 7.29 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, 2H, H-2'''), 7.23–7.16 (m, 4H, H-2''/3''), 6.75 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 1H, H-4'), 6.53 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz, 2H, H-3'''). Weitere Signale: δ / ppm = 3.34 (Wasser), 2.50 (DMSO)

^{13}C -NMR (Abb. A.20, 75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ / ppm = 145.4 (C-1''), 142.3 (C-1'''), 135.1 (C-3), 134.1 (C-1'), 131.5 (C-2'''), 131.3 (C-2'), 128.9 (C-3'), 128.4 (C-3''), 121.3 (C-4'''), 118.9 (C-4''), 118.0 (C-3'''), 112.8 (C-2''), 110.2 (C-4'). Weitere Signale: δ / ppm = 39.5 (DMSO)



IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3456 (w), 3371 (m), 3278 (w, $\nu(\text{-N-H})$), 3048 (w), 3018 (w, $\nu(\text{C-H, Aromat})$), 1600 (s), 1555 (w), 1492 (s, $\nu(\text{C=C, Aromat})$), 1433 (m), 1394 (w), 1352 (m), 1301 (m), 1242 (m), 1140 (m), 1076 (m), 1066 (m), 1009 (m), 891 (w), 831 (m), 818 (m, $\delta(\text{out-of-plane, 1,4-disubstituierter Aromat})$), 751 (m), 726 (m), 697 (s, $\delta(\text{out-of-plane, mono-substituierter Aromat})$)

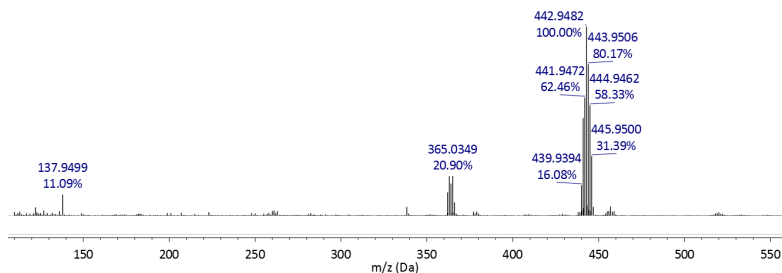
7.2.1.4. 7-Brom-3-(4'-bromphenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (1)



Die folgende Synthese wurde nach einer Vorschrift von Koutentis *et al.* mit absoluten Lösungsmitteln in ofengetrockneten Glasgeräten und mit aufgesetztem Calciumchloridtrockenrohr durchgeführt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (240 μL , 245 mg, 1.60 mmol) und ein 10 %-iger Pd/C-Katalysator (26 mg, 24 μmol ,) wurden zu einer kräftig gerührten Lösung des Imidhydrazins **2** ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_3$, 700 mg, 1.60 mmol) in DCM (10 mL) gegeben und die Suspension etwa 17 Stunden bei RT kräftig gerührt, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte. Der Katalysator wurde mittels Filtration unter vermindertem Druck über Celite® 545 von der dunkelbraunen Lösung abgetrennt und das Filtrat zwei Mal mit Wasser (25 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Umkristallisation aus Toluol konnte

das Radikal **1** ($\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_3$, 608 mg, 1.38 mmol, 86 % bezogen auf **2**) in Form schwarzer Kristalle erhalten werden.^[30]

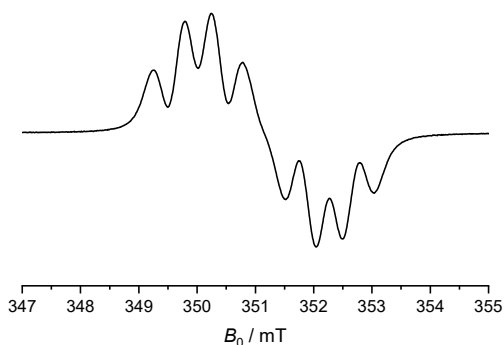
R_f-Wert = 0.70 (*n*-Hexan/ EtOAc, 4:1, Detektion mittels UV-Aktivität)



HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 439.9398 $[\text{M}]^+$, gef. (CHCl_3): 440.9465 $[\text{M}+\text{H}]^{++}$

^1H -NMR (Abb. A.21, 300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_1$): δ / ppm = 8.97 (s, 1H, Triazin $\text{N}^4\text{-H}$), 7.77 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2H, H-3''), 7.68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2H, H-2''), 7.43 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz, 4H, H-2'/3'), 7.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 4.3$ Hz, 1H, H-4'), 6.90 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, H-6), 6.67 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1H, H-5), 6.32 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H-8). Weitere Signale: δ / ppm = 5.50–1.50 (Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure), 3.34 (Wasser), 2.50 (DMSO)

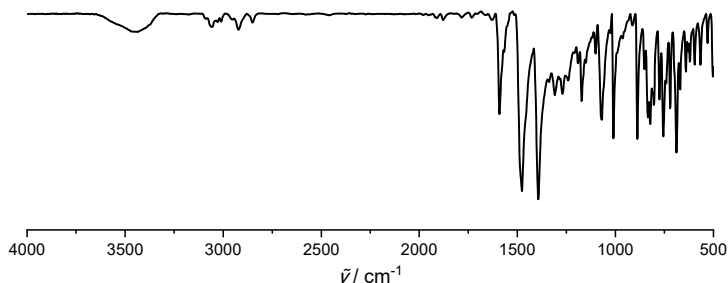
^{13}C -NMR (Abb. A.22, 75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 146.9 (C-3), 143.1 (C-1'), 135.8 (C-4a), 132.9 (C-7), 131.5 (C-2''), 130.1 (C-1''), 129.3 (C-3'), 127.9 (C-3''), 125.3 (C-6), 124.5 (C-4'), 123.7 (C-4''), 122.1 (C-2'), 115.2 (C-5), 114.5 (C-8a), 113.2 (C-8). Weitere Signale: δ / ppm = 118.0–15.0 (Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure), 39.5 (DMSO)



X-Band-cw-EPR (CH_2Cl_2 , $c = 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 20°C): Siebenlinienspektrum, $g = 2.0031$

Elementaranalyse:

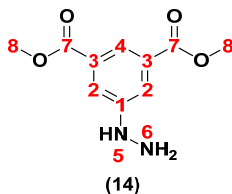
C = 51.53 % (ber.: 51.62 %), H = 3.46 % (ber.: 2.74 %), N = 9.56 % (ber.: 9.50 %)



IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3453 \text{ (w)}, 3056 \text{ (w, } \nu(\text{C-H, Aromat})\text{)}, 2925 \text{ (w)}, 2853 \text{ (w)}, 1591 \text{ (m)}, 1477 \text{ (s, } \nu(\text{C=C, Aromat})\text{)}, 1394 \text{ (s)}, 1310 \text{ (w)}, 1270 \text{ (w)}, 1172 \text{ (m)}, 1072 \text{ (m)}, 1009 \text{ (m)}, 889 \text{ (m)}, 837 \text{ (m)}, 823 \text{ (m, } \delta(\text{out-of-plane, 1,4-disubstituierter Aromat})\text{)}, 802 \text{ (m)}, 775 \text{ (m)}, 757 \text{ (m)}, 721 \text{ (m)}, 689 \text{ (m, } \delta(\text{out-of-plane, monosubstituierter Aromat})\text{)}, 671 \text{ (w)}, 641 \text{ (w)}, 596 \text{ (w)}, 566 \text{ (w)}, 531 \text{ (w)}, 504 \text{ (w)}, 484 \text{ (w)}$

7.2.2. Tetracarbonsäure-Triazinylradikale

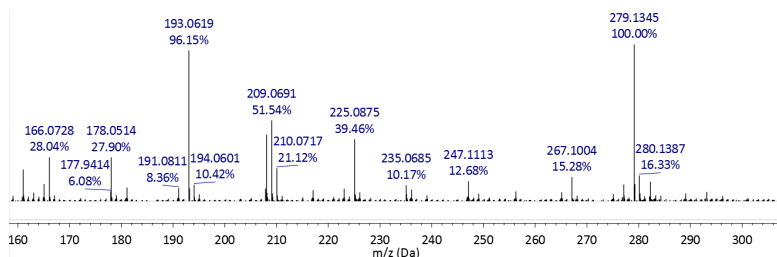
7.2.2.1. Dimethyl-5-hydrazinylisophthalat (14)



Fein gemörsertes Isophthalatanilin (**16**, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$, 4.77 g, 22.8 mmol) wurde in einem auf 0 °C gekühltem Lösungsmittelgemisch aus Salzsäure (37%) und Ethanol (1:1, 140 mL) suspendiert. Mittels eines NaCl-Eisbades wurde die Suspension auf -5 bis 0 °C gekühlt und eine auf 0 °C gekühlte, wässrige Natriumnitrit-Lösung (20 mL, 1.2 M; 1.65 g, 24.0 mmol) langsam zugegeben, sodass die Temperatur nicht über 5 °C stieg. Anschließend wurde 90 min bei etwa 0 °C gerührt. Die Suspension des Diazoniumsalzes wurde langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von Zinn(II)-chlorid-Dihydrat (26.8 g, 119 mmol) in Salzsäure (27 mL, 37%) gegeben, wobei zunächst der klare Überstand überführt wurde. Das verbleibende Salz wurde in eisgekühltem Wasser (100 mL) gelöst und zu dem zwischenzeitlich durchgeliierten Feststoff gegeben. Dieser wurde manuell durchmengt und das Kühlbad entfernt. Während des Weiteren zweistündigen Rührens bei RT wurde der Kolben in regelmäßigen Abständen manuell geschwenkt, um ein erneutes Gelieren zu verhindern. Der hellgelbe Niederschlag wurde abschließend unter vermindertem Druck von der salzsauren Lösung abgetrennt, in Wasser

(300 mL) gelöst und die gelbe Lösung mit Natronlauge (2 M) neutralisiert, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Suspension wurde mittels Ethylacetat (3 x 300 mL) extrahiert und die gelbe organische Phase über Natriumsulfat getrocknet bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Durch Umkristallisieren aus MeOH wurde das Produkt **14** als hellgelbe Kristalle ($C_{10}H_{12}N_2O_4$, 2.12 g, 9.41 mmol, 41 % bezogen auf **16**) erhalten.

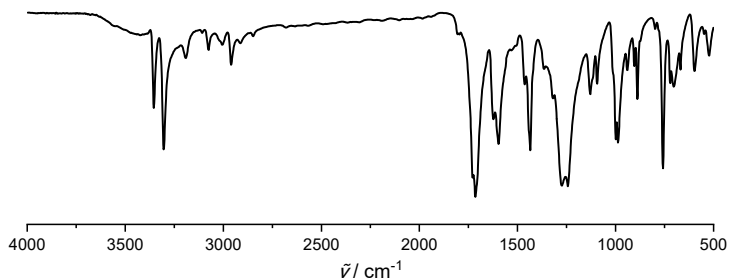
R_f-Wert: 0.61 (*n*-Hexan/Diethylether, 3:1, Detektion mittels UV-Aktivität)



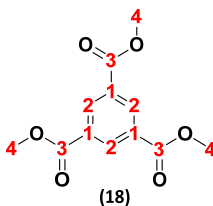
HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 224.0797 [M]⁺, gef. (EtOAc): 225.0875 [M+H]⁺⁺

¹H-NMR (Abb. A.23, 300 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 7.70 (t, $^4J_{H,H} = 1.57$ Hz, 1H, H-4), 7.60 (d, $^4J_{H,H} = 1.57$ Hz, 2H, H-2), 7.34 (s, 1H, N-5-H), 4.24 (bs, 1H, N-6-H), 3.85 (s, 6H, H-8). Weitere Signale: δ / ppm = 2.50 (DMSO), 3.32 (Wasser)

¹³C-NMR (Abb. A.24, 75 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 166.1 (C-7), 153.1 (C-1), 130.4 (C-3), 117.3 (C-4), 115.7 (C-2), 52.2 (C-8). Weitere Signale: δ / ppm = 39.5 (DMSO)

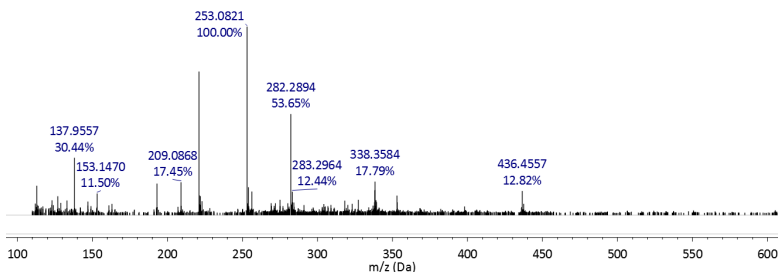


IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3354 (m, ν (N-H)), 3304 (s), 3191 (w), 3075 (w, ν (C-H)), 3005, 2960 (w, ν (-CH₃)), 1715 (s, ν (C=O)), 1623(m) , 1598 (m), 1466 (w), 1435 (m, δ (-CH₂)), 1276 (s, δ (-CH₃)), 1243 (s), 1130 (m), 1054 (m), 999 (m), 987(m, δ (C-H)), 938 (m), 905 (w), 889 (m), 759 (s, δ (N-H)), 722 (m), 703 (m), 669 (m), 597 (m), 523 (w)

7.2.2.2. 1,3,5-Tris(methoxycarbonyl)benzen (**18**)

Benzol-1,3,5-tricarbonsäure (**19**, $C_9H_6O_6$, 21.0 g, 100 mmol) wurde in einem Gemisch aus Methanol (400 mL) sowie Schwefelsäure (5 mL, 95%) gelöst und der Ansatz entsprechend einer Vorschrift von Xu *et al.* für 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die nach dem Abkühlen erhaltene farblose Suspension wurde unter vermindertem Druck auf etwa ein Viertel eingengt. Nach Zugabe einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung (800 mL) wurde eine Stunde bei RT gerührt. Durch Filtration unter vermindertem Druck und Waschen mit wenig Wasser konnte das Produkt **18** in Form eines farblosen Pulvers ($C_{12}H_{12}O_6$, 24.0 g, 95.2 mmol, 95 % bezogen auf **19**) erhalten werden.^[222]

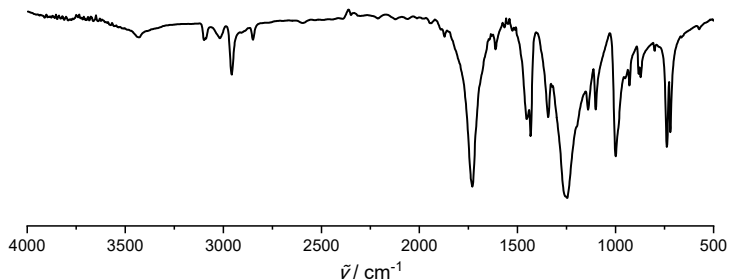
R_f-Wert = 0.63 (*n*-Hexan/Diethylether, 1:1, Detektion mittels UV-Aktivität)



HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 252.0634 [M]⁺, gef. (DCM): 253.0821 [M+H]⁺⁺

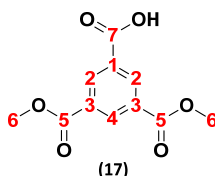
¹H-NMR (Abb. A.25, 300 MHz, $CDCl_3-d_1$): δ / ppm = 8.86 (s, 8H, H-2), 3.98 (s, 9H, H-4). Weitere Signale: δ / ppm = 7.26 (Chloroform)

¹³C-NMR (Abb. A.26, 75 MHz, $CDCl_3-d_1$): δ / ppm = 165.7 (C-3), 134.8 (C-2), 131.4 (C-1), 52.9 (C-4). Weitere Signale: δ / ppm = 77.16 (Chloroform)



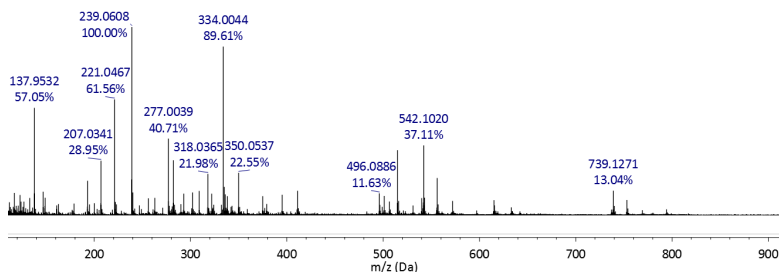
IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3438 (w), 3099 (w), 3020 (w, ν (=C-H, Aromat)), 2956 (m, ν (-CH₃)), 2847 (w), 1732 (s, ν (-C=O)), 1433 (m, δ (-CH₂)), 1247 (s, δ (-CH₃)), 1140 (w), 1102 (w, ν (-C-O-C-)), 999 (m), 928 (w), 883 (w), 871 (w), 738 (m, δ (=C-H)), 721 (m)

7.2.2.3. 3,5-Bis(methoxycarbonyl)benzoesäure (**17**)



1,3,5-Tris(methoxycarbonyl)benzen (**18**, C₁₂H₁₂O₆, 10.0 g, 40.0 mmol) wurde nach einer Vorschrift von Xu *et al.* in Methanol (500 mL) suspendiert und Natronlauge (35 mL, 1 M; 1.4 g, 35 mmol) über einen Zeitraum von 24 Stunden mittels Spritzenpumpe (1.5 mL/h) zugegeben. Im Verlauf der Zugabe konnte eine zunehmende Löslichkeit des farblosen Niederschlags beobachtet werden. Anschließend wurde weitere 36 Stunden kräftig bei RT gerührt. Nach Entfernung des Syntheselösungsmittels unter vermindertem Druck, wurde eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat (10.6 g, 100 mmol) in Wasser (200 mL) zugegeben und die Suspension zwei Stunden bei 50 °C gerührt. Überschüssiges Edukt, welches im Alkalischen unlöslich ist, wurde mittels Filtration unter vermindertem Druck abgetrennt und mit wenig Wasser gewaschen. Durch langsame Zugabe von Salzsäure (37%) wurde ein pH-Wert von 1 eingestellt. Es wurde stets erst dann wieder Säure zugegeben, wenn keine Gasentwicklung durch die vorherige Zugabe mehr beobachtet werden konnte. Durch Filtration unter vermindertem Druck und Waschen mit wenig Wasser konnte das Produkt **17** in Form eines farblosen Pulvers (C₁₁H₁₀O₆, 5.66 g, 23.8 mmol, 60 % bezogen auf **18**) erhalten werden.^[222]

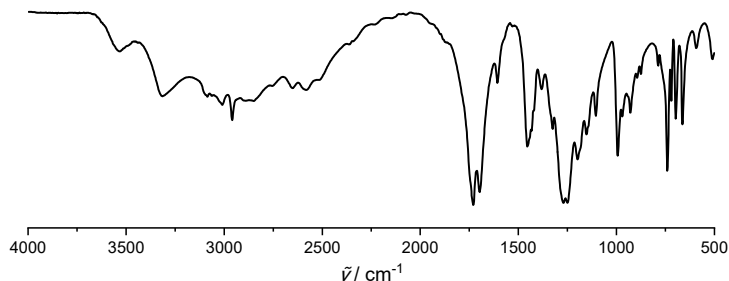
R_f-Wert: 0.43 (*n*-Hexan/Diethylether, 1:3, Detektion mittels UV-Aktivität)



HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 238.048 [M]⁺, gef. (DCM): 239.0608 [M+H]⁺⁺

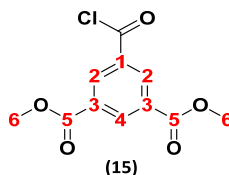
¹H-NMR (Abb. A.27, 300 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 13.87 (bs, 1H, -OH), 8.66 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.6 Hz, 2H, H-2), 8.61 (t, ⁴*J*_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H-4), 3.93 (s, 6H, H-6). Weitere Signale: δ / ppm = 2.50 (DMSO), 3.33 (Wasser)

¹³C-NMR (Abb. A.28, 75 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 165.6 (C-7), 164.7 (C-5), 133.7 (C-2), 133.1 (C-4), 132.2 (C-1), 130.8 (C-3), 52.8 (C-6). Weitere Signale: δ / ppm = 39.5 (DMSO)



IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3539 (w), 3310 (m, ν (O-H)), 3085 (w), 3006 (w, ν (C-H, Aromat)), 2963 (m, ν (-CH₃)), 1733 (s, ν (C=O)), 1697 (s, ν (C=O)), 1606 (w), 1451 (m, δ (-CH₂)), 1382 (w), 1327 (w), 1271 (s), 1250 (s, δ (-CH₃)), 1199 (m), 1152 (m), 1106 (m), 998 (m), 970 (m), 930 (m), 737 (s, δ (=C-H)), 721 (m), 697 (m), 663 (m), 592 (w), 510 (w)

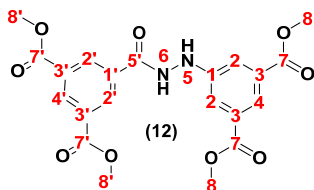
7.2.2.4. Dimethyl-5-(chlorocarbonyl)benzene-1,3-dioat (15)



Die Synthese des wasserempfindlichen Säurechlorids erfolgte nach einer in der Arbeitsgruppe Koutentis bewährten Methode mittels Phosphorpentachlorid im ofengetrockneten

Kolben unter Argonatmosphäre. Die beiden Feststoffe 3,5-Bis(methoxycarbonyl)benzoesäure (**17**, $C_{11}H_{10}O_6$, 4.10 g, 17.2 mmol) und Phosphorpentachlorid (4.65 g, 22.4 mmol) wurden miteinander vermengt, bis eine Anfeuchtung durch die Bildung von Phosphoroxychlorid zu beobachten war. Es wurde ein Calciumchlorid-Trockenrohr aufgesetzt und das Gemisch bei RT unter Verwendung eines Teflonrührstäbchens für 18 Stunden kräftig gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch erwärmt, wobei eine klare, farblose Lösung entstand. Diese wurde eine Stunde unter Rückfluss gerührt, um überschüssiges Phosphorpentachlorid vollständig zu Phosphoroxychlorid umzusetzen. Durch Kälteedestillation unter Zugabe von trockenem Benzol (3 x 20 mL) wurde das Phosphoroxychlorid abgetrennt und das blass-graue Produkt **15** ($C_{11}H_9ClO_5$, 3.70 g, 14.4 mmol, 84 % bezogen auf **17**) nach dem Trocknen im Vakuum ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

7.2.2.5. Dimethyl-5-{2-[3,5-(dimethoxycarbonyl)benzoyl]hydrazinyl}isophthalat (**12**)



Dimethyl-5-hydrazinylisophthalat (**14**, $C_{10}H_{12}N_2O_4$, 3.23 g, 14.4 mmol) wurde nach Abwandlung einer Vorschrift von Zhang *et al.* in THF (270 mL) suspendiert und Triethylamin (3.9 mL) zugegeben. Die gelbe Suspension wurde im Eisbad auf 0 °C gekühlt bevor das Dimethyl-5-(chlorocarbonyl)benzene-1,3-dioat (**15**, $C_{11}H_9ClO_5$, 3.70 g, 14.4 mmol) in kleinen Portionen zugegeben wurde. Nach 15-minütigem Rühren bei 0 °C wurde das Eisbad entfernt und die Suspension vier Stunden bei RT gerührt. Das entstandene Ammoniumchlorid wurde durch Filtration von der nun orangenen Lösung getrennt und mit THF gewaschen. Das Filtrat wurde mit DCM (100 mL) versetzt und mit demineralisiertem Wasser (100 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das blass gelbe Produkt **12** ($C_{21}H_{20}N_2O_9$, 3.00 g, 6.75 mmol, 47 % bezogen auf **14/15**) durch Resuspendieren in wenig heißem Methanol und anschließendes Filtrieren erhalten.^[221]

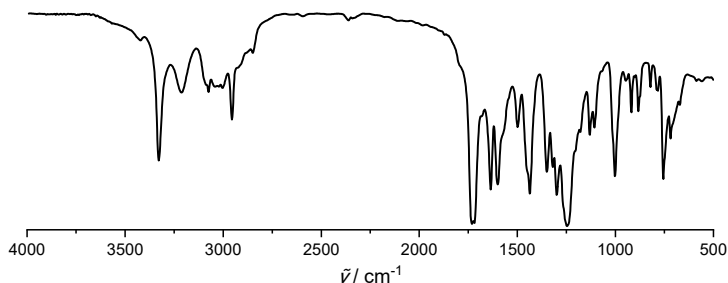
R_f-Wert: 0.13 (*n*-Hexan/Diethylether, 1:1, UV-Detektion)

HR MS (ESI+): Nicht möglich, da Produkt unlöslich in leicht flüchtigen Lösungsmitteln.

¹H-NMR (Abb. A.29, 300 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 11.02 (s, 1H, NH-6), 8.76 (d, $^4J_{H,H}$ = 1.5 Hz, 2H, H-2'), 8.65 (s, 1H, NH-5), 8.65 (t, $^4J_{H,H}$ = 1.5 Hz, 1H, H-4'), 7.89 (t, $^4J_{H,H}$ = 1.3 Hz, 1H, H-4),

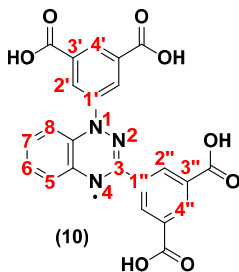
7.61 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 2H, H-2), 3.95 (s, 6H, H-8'), 3.85 (s, 6H, H-8). Weitere Signale: δ / ppm = 3.33 (Wasser), 2.50 (DMSO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. A.30, 75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 165.6 (C-7'), 164.8, (C-7), 164.5 (C-5'), 150.0 (C-1), 133.7 (C-4'), 132.4 (C-1'), 132.1 (C-2'), 130.9 (C-3), 130.8 (C-3'), 119.8 (C-4), 116.7 (C-2), 52.7 (C-8'), 52.4 (C-8). Weitere Signale: δ / ppm = 39.5 (DMSO)



IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3329 (m, $\nu(\text{-N-H})$), 3213 (w), 3074 [$\nu(\text{C-H})$], 2955 (m, $\nu(\text{-CH}_3, \text{-O-CH}_3)$), 1733 (s, $\nu(\text{C=O})$, Ester), 1719 (s, $\nu(\text{C=O})$, Keton), 1635 (m, $\nu(\text{C=C-H})$), 1600 (m), 1499 (w), 1435 (m, $\delta(\text{-N-H})$), 1349 (m), 1319 (m), 1300 (m), 1247 (s, $\nu(\text{C-N})$), 1132 (w), 1002 (m, $\delta(\text{=CH}_2)$), 919 (w), 884 (w), 821 (w), 788 (w), 784 (w), 756 (m, $\delta(\text{-N-H})$), 719 (m), 672 (w).

7.2.2.6. 1,3-Bis(3,5-dicarboxyphenyl)-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (10)



Kupfer(I)-iodid (38 mg, 0.20 mmol), Kaliumcarbonat (553 mg, 4.00 mmol), 2-Iodanilin ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, 438 mg, 2.00 mmol) sowie das Hydrazid **12** ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_9$, 1.067 g, 2.40 mmol) wurden miteinander vermengt. Das Feststoffgemisch wurde durch dreimaliges evakuieren und Spülen mit Argon entgast bevor getrocknetes DMSO (4 mL) zugegeben wurde. Die erhaltene Suspension wurde 15 Stunden bei 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden 40 mL Ethylacetat und 40 mL Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, bis keine Verfärbung des Ethylacetats mehr beobachtet werden konnte. Die organische

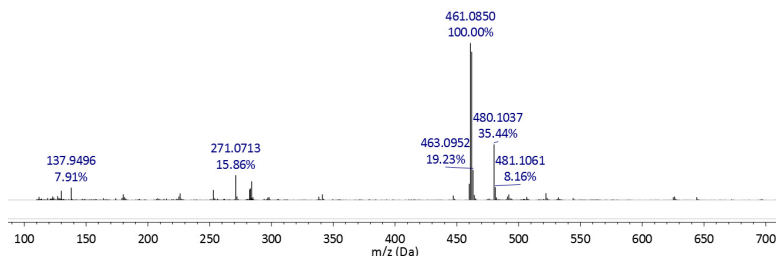
Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der erhaltene Rückstand wurde in Eisessig (10 mL) aufgenommen und für 10 min in einem auf 140 °C vorgeheiztem Ölbad refluxiert. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt ist, wurde DCM (80 mL) zugesetzt und zweimal mit Natronlauge (NaOH, 2M, jeweils 20 mL) gewaschen.

Der organischen Phase wurde erneut Natronlauge (2M, 20 mL) zugesetzt und das Zweiphasengemisch bei RT 18 Stunden kräftig gerührt. Zur Aufarbeitung wurden Salzsäure (1 M, 40 mL) sowie THF (10 mL) zugesetzt und die organische Phase abgetrennt. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der erhaltene Feststoff wurde in THF (32 mL) gelöst, mit einer Lösung aus Kaliumhydroxid (644 mg, 11.5 mmol) in Wasser (32 mL) versetzt und das Gemisch drei Stunden unter Rückfluss gerührt, bis die Bildung von zwei Phasen zu beobachten war. Die untere wässrige Phase war blass gelb, die obere organische Phase dunkelrot. Nach dem Abkühlen wurde das THF unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt, der Rückstand filtriert und mit reichlich Wasser nachgewaschen. Dem dunkelbraunen Filtrat wurde Salzsäure (2 M) zugesetzt, bis ein dunkelbrauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde mittel dreimaliger Zentrifugation und Resuspendieren in Wasser gereinigt. Nach Trocknen über Nacht bei 60 °C wurde ein dunkelbrauner Feststoff (**10**, $C_{23}H_{14}N_3O_8$, 470 mg, 1.02 mmol, 51 % bezogen auf **12**) erhalten.

R_f-Wert: 0.00 (DCM/Methanol, 9:1, brauner Spot)



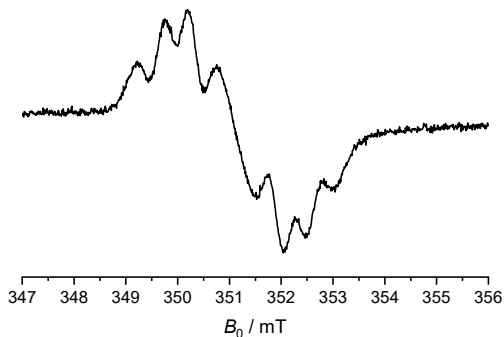
HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 460.0781 [M]⁺, gef. (EtOAc): 461.0850 [M+H]⁺⁺

¹H-NMR (Abb. A.31, 300 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 9.36 (s, 1H, Triazin N⁴-H), 8.60 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 2H, H-2''), 8.57 (t, ⁴*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H-4''), 8.17 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.4 Hz, 2H, H-2''), 8.16 (t, ⁴*J*_{H,H} = 1.4 Hz, 1H, H-4''), 6.92 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H-8), 6.87 (td, ³*J*_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.1 Hz, 1H, H-7), 6.79 (td, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H-6), 6.63 (d, ³*J*_{H,H} = 7.9 Hz,

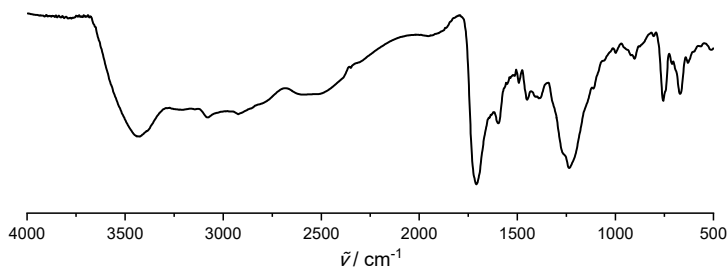
^1H , ^1H -5). Weitere Signale: δ / ppm = 5.00–2.00 (Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure), 2.50 (DMSO), 3.32 (Wasser)

^{13}C -NMR kann nicht ausgewertet werden, da die Signale des Produktes neben den Signalen der Ascorbinsäure eine zu geringe Intensität aufweisen

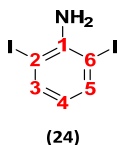
Elementaranalyse: C = 56.52 % (ber.: 60.01 %), H = 3.84 % (ber.: 3.07 %), N = 8.23 % (ber.: 9.13 %), O = 30.78 % (ber.: 27.80 %)



X-Band-cw-EPR (THF/ CH_2Cl_2 (1:9), $c = 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 20°C): Siebenlinienspektrum, $g = 2.0037$

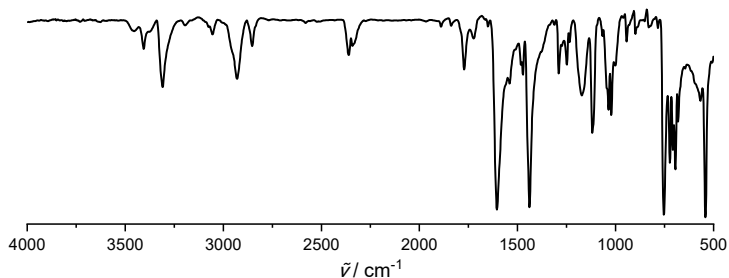


IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3434$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 3080 (w, $\nu(\text{C-H, Aromat})$), 2933 (w, $\nu(\text{CH}_3)$), 1707 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1598 (m), 1492 (w), 1450 (w), 1267 (m), 1235 (s), 755 (m), 671 (m), 630 (w), 507 (w)

7.2.2.7. 2,6-Diiodanilin (**24**)

Die kupferkatalysierte, aromatische Finkelstein-Reaktion wurde nach Standard-Schlenk-Technik unter Stickstoffatmosphäre entsprechend einer Vorschrift von Jin *et al.* mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. 2,6-Dibromanilin (**25**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}$, 0.51 g, 2.0 mmol), Kupferiodid (39 mg, 0.021 mmol), Natriumiodid (1.2 g, 8.0 mmol) sowie Diethylentriamin (43 μL , 41 mg, 0.40 mmol) wurden in Acetonitril (2.0 mL) über zehn Tage refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension in Ethylacetat und Wasser extrahiert. Die braun/rote organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Nach der Aufreinigung mittels Sublimation wurde ein farbloser Feststoff, welcher eine 20 %ige Verunreinigung des Zwischenprodukts 2-Brom-6-Iodanilin aufwies (**24**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}_2\text{N}$, 0.42 g, 1.2 mmol, 48 % bezogen auf **25**,) erhalten.^[227]

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. A.32, 300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_1$): δ / ppm = 7.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, H-3/5), 6.16 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H-4). Weitere Signale: δ / ppm = 7.66 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 0.5H, Zersetzungsprodukt), 7.59 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 0.4H, H-*ortho*-Iod, Zwischenprodukt), 7.39 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 0.4H, H-*ortho*-Brom, Zwischenprodukt), 7.26 (s, Chloroform), 7.15 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, Zersetzungsprodukt), 6.81 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, Zersetzungsprodukt), 6.50 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, Zersetzungsprodukt), 6.33 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 0.4H, H-*para*- NH_2 , Zwischenprodukt)



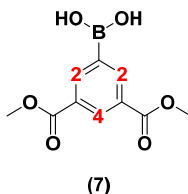
IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3055 (m, $\nu(\text{C-H, Aromat})$), 1889 (w), 1838 (w), 1771 (s), 1723 (m, aromatische Kombinations-Streckschwingung), 1482 (m), 1472 (s, $\nu(\text{C-C, Aromat})$), 1172 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1118 (m, $\delta(\text{C-H, Aromat})$), 722 (m), 707 (m), 694 (m), 680 (s, $\delta(\text{C-H-out-of-plane, vicinal-trisubstituierter Aromat})$), 541 (s), 431 (w, $\nu(\text{C-I})$)

7.2.2.8. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre in einer vakuumgetrockneten Apparatur nach einer in der Arbeitsgruppe Fröba bewährten Vorschrift durchgeführt. Palladium(II)-chlorid (320 mg, 1.80 mmol) und Triphenylphosphin (2.36 g, 9.00 mmol) wurden 30 Minuten im Hochvakuum entgast und nach der Zugabe von DMSO (20 mL) bei 180 °C gelöst. Anschließend wurde die Heizquelle entfernt und die klare, rote Lösung unter Rühren abgekühlt, bis eine leichte Trübung auftrat. Zu diesem Zeitpunkt wurde Hydrazin Monohydrat (0.35 mL, 7.20 mmol) zugetropft und der Ansatz auf RT abgekühlt, wobei sich ein hellgelber Niederschlag des Produkts bildete. Dieser wurde filtriert, mit Ethanol (10 mL) sowie Diethylether (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.2.2.9. 5-Iodisophthalsäuredimethylester (26)

Die Synthese wurde nach einer Vorschrift von M. Sartor durchgeführt.^[228]

7.2.2.10. (3,5-Bis(methoxycarbonyl)phenyl)boronsäure (7)

Die folgende Synthese wurde nach Standard-Schlenk-Technik in Stickstoffatmosphäre mit absoluten Lösungsmitteln nach einer in der Arbeitsgruppe Fröba bewährten Vorschrift durchgeführt. Der 5-Iodisophthalsäuredimethylester (**26**, C₁₀H₉IO₄, 10.0 g, 31.2 mmol) wurde in THF (100 mL) und auf -20 °C gekühlt. Anschließend wurde eine *i*-PrMgCl · LiCl-Lösung in THF (1.3 M, 36 mL, 6.79 g, 46.8 mmol) innerhalb von 15 Minuten zu der gelben Iodidlösung getropft. Die erhaltene dunkelrote Lösung wurde eine Stunde bei -20 °C gerührt und dann auf -78 °C gekühlt, bevor innerhalb von 10 Minuten Trimethylborat (19.6 mL, 17.8 g, 172 mmol) hinzugegetropft wurde. Die sich bildende orangefarbene Suspension wurde 17 Stunden gerührt, wobei sie sich langsam auf RT erwärmte. Durch langsame Zugabe von Salzsäure (5.1 M, 12 mL), wurde der Niederschlag aufgelöst und das organische Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der orangene Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure (1 M, 100 mL) aufgenommen und eine Stunde bei RT gerührt. Der hieraus resultierende gelbe Niederschlag wurde filtriert, dreimal mit Wasser (jeweils 20 mL) sowie dreimal mit eisgekühltem DCM (jeweils 20 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde ein farbloses Produkt (**7**, C₁₀H₁₁BO₆, 7.19 g, 30.2 mmol, 97 % bezogen auf **26**) erhalten.^[228]

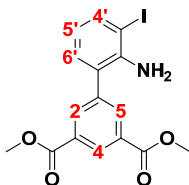
R_f-Wert: 0.25 (*n*-Heptan/ Ethylacetat, 1:1, UV-Detektion)

HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 238.0649 [M]⁺, gef. (EtOAc): 239.0725 [M+H]⁺⁺[214]

¹H-NMR (Abb. A.33, 300 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 8.64 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.7 Hz, 2H, H-2), 8.51 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H-4''), 6.90 (s, 6H, H-Me). Weitere Signale: δ / ppm = 2.50 (DMSO)

¹³C-NMR (Abb. A.34, 75 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 165.7 (C-Carbonyl), 139.2 (C-2), 131.1 (C-4), 129.4 (C-3), 52.4 (C-Me). Weitere Signale: δ [ppm] = 39.5 (DMSO)

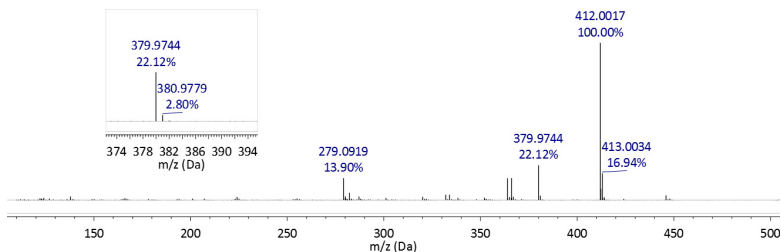
7.2.2.11. Dimethyl-2'-amino-3'-iod-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarboxylat (**23**)



(**23**)

Die folgende Synthese wurde nach Standard-Schlenk-Technik unter Stickstoffatmosphäre mit absoluten Lösungsmitteln nach einer in der Arbeitsgruppe Fröba bewährten Vorschrift durchgeführt. Ein Gemisch aus Methanol (7.5 mL) und DMF (2.5 mL) wurde mittels *freeze-pump-thaw* Verfahren entgast bevor 2,6-Diiodanilin (**24**, C₆H₅I₂N, 385 mg, 1.12 mmol), (3,5-Bis-(methoxycarbonyl)phenyl)boronsäure (**7**, C₁₀H₁₁BO₆, 403 mg, 1.69 mmol), Cäsiumcarbonat (549 mg, 1.68 mmol), S-Phos (22.3 mg, 5.43 μ mol) sowie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (65.1 mg, 5.63 μ mol) hinzugefügt wurden. Die gelbe Suspension wurde vier Stunden unter Rückfluss gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur abgekühlt und das Methanol unter vermindertem Druck entfernt wurde. Dem Rückstand wurde Ethylacetat (80 mL) zugesetzt und die orangene, organische Phase mit Wasser (40 mL) und jeweils zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (15 mL) und Natriumchloridlösung (15 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch eine säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Diethylether, 3:1) wurde ein orangener Feststoff (**23**, C₁₆H₁₄INO₄, 77 mg, 0.187 mmol, 17 % bezogen auf **24**) erhalten.^[228]

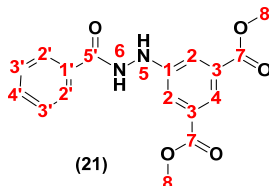
R_f-Wert: 0.52 (*n*-Hexan/ Diethylether, 1:1, UV-Detektion)



HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 410.9968 [M]⁺, gef. (CH₂Cl₂): 412.0017 [M+H]⁺⁺, 364.0151 [C₁₆H₁₄BrNO₄+H]⁺⁺, 366.0132 [C₁₆H₁₄BrNO₄+H]⁺⁺ (Isotopenmuster für ein Bromatom)

¹H-NMR (Abb. A.35, 300 MHz, CDCl₃-*d*₁): δ /ppm = 8.69 (t, ³*J*_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H-4), 8.30 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.7 Hz, 2H, H-2/5), 7.69 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.0 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H-4'), 7.07 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H-6'), 6.57 (t, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, H-5'), 3.96 (s, 6H, H-Me). Weitere Signale: δ /ppm = 7.47 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.0 Hz, ³*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 0.3H, Dimethyl-2'-amino-3'-brom-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarboxylat), 7.26 (s, Chloroform), 6.71 (t, ³*J*_{H,H} = 7.8 Hz, 0.3H, Dimethyl-2'-amino-3'-brom-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarboxylat)

7.2.2.12. Dimethyl-5-(2-benzoylhydrazinyl)isophthalat (21)

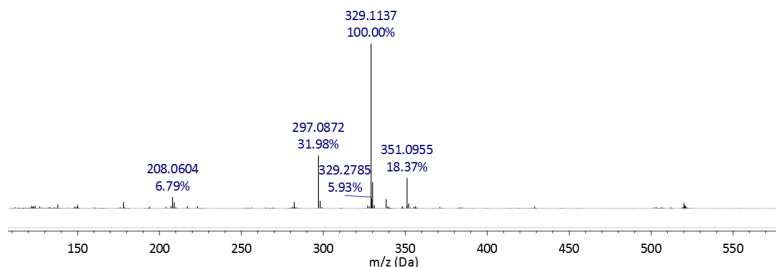


Die Synthese wurde wie in Kapitel 7.2.2.5. beschrieben nach Abwandlung einer Vorschrift von Zhang *et al.* mit kleiner Ansatzgröße in 25.4 mL THF und 1.2 mL NEt₃ durchgeführt. In Tabelle 7.1 sind die eingesetzten Edukte aufgeführt.^[221]

Tab. 7.1 Eingesetzte Edukte zur Darstellung des Hydrazids **21**.

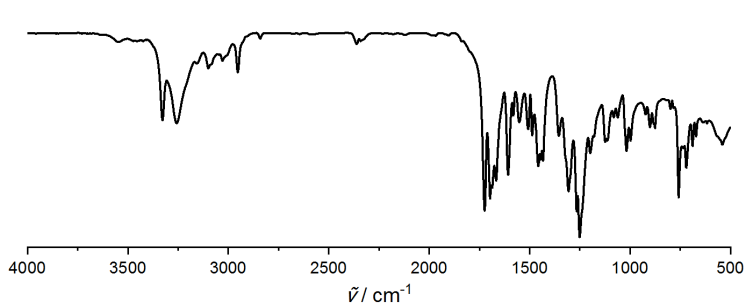
Edukt	V / mL	m / g	n / mmol
Dimethyl-5-hydrazinylisophthalat (14 , C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄)	/	1.00	4.46
Benzoylchlorid (22 , C ₇ H ₅ ClO)	0.53	0.65	4.5

Durch Umkristallisation in Methanol wurde ein blassgelber Feststoff (**21**, C₂₁H₂₀N₂O₉, 1.09 g, 3.32 mmol, 75 % bezogen auf **14/15**) erhalten.



HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 328.1059 [M]⁺, gef. (CH₂Cl₂): 329.1137 [M+H]⁺⁺

¹H-NMR (Abb. A.36, 300 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 10.57 (s, 1H, NH-6), 8.56 (s, 1H, NH-5), 7.95–7.92 (m, 2H, H-2'), 7.88 (t, ⁴*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H-4), 7.95–7.92 (m, 3H, H-3'/4'), 7.60 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.5 Hz, 2H, H-2), 3.86 (s, 6H, H-8). Weitere Signale: δ / ppm = 3.33 (Wasser), 2.50 (DMSO)



IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3333 (m, ν (-N-H)), 3258 (bm), 3098 (w, [ν (=C-H)]), 2953 (m, ν (-CH₃, -O-CH₃)), 1723 (s, ν (C=O), Ester), 1697 (s, ν (C=O), Keton), 1697 (m), 1666 (m), 1607 (m, δ (-N-H)), 1551 (w), 1510 (w), 1487 (w), 1458 (m), 1443 (m), 1433 (m), 1356 (w), 1306 (m), 1256 (s), 1250 (s), 1198 (w), 1123 (w), 1112 (m, δ (=CH₂)), 1018 (m), 995 (m), 758 (m, δ (-N-H)), 721 (m), 690 (w)

7.2.2.13. 1,5-Bis(3,5-dimethylesterphenyl)-3-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (20)

Die Synthese wurde wie in Kapitel 7.2.2.5. beschrieben durchgeführt.

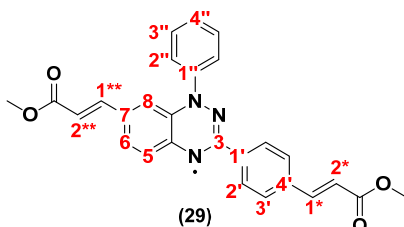
7.3. Heck Kreuzkupplungen am bisbromierten Triazinylradikal

Die folgenden Heck Kreuzkupplungen wurden nach Standard-Schlenk-Technik unter Stickstoffatmosphäre mit im Hochvakuum ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt.

Ein Gemisch aus NEt_3 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 1.00 mL, 7.21 mmol), DMF (5 mL) und dem kuppelnden Vinylderivat wurde mittels *freeze-pump-thaw* Verfahren entgast bevor Palladium(II)-acetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pd}$, 40 mg, 0.36 mmol), Tris(*o*-methoxyphenyl)phosphin ($\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$, 128 mg, 0.363 mmol) und das bisbromierte Radikalderivat **1** ($\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_3^{\bullet}$, 532 mg, 1.20 mmol) zugegeben wurden.

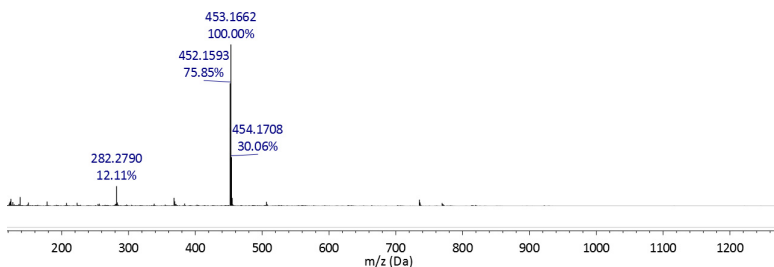
7.3.1. Zum Synthese eines linearen Dicarboxytriazinylradikal-Linkers

7.3.1.1. 7-((E)-2-(Methoxycarbonyl)ethenyl)-3-(4'-((E)-2-(methoxycarbonyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (29)



Für diese Heckkupplung wurde das Kupplungsreagenz Methylacrylat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, 648 μL , 620 mg, 7.20 mmol) verwendet und der Reaktionsansatz 15.5 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Wasser zugegeben, mit Ethylacetat extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat, 1:1) wurde das Produkt als roter Feststoff (**29**, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_4^{\bullet}$, 152 mg, 0.336 mmol, 28 % bezogen auf **1**) erhalten.

R_F-Wert: 0.72 (*n*-Hexan/ Ethylacetat, 1:1, roter Spot)

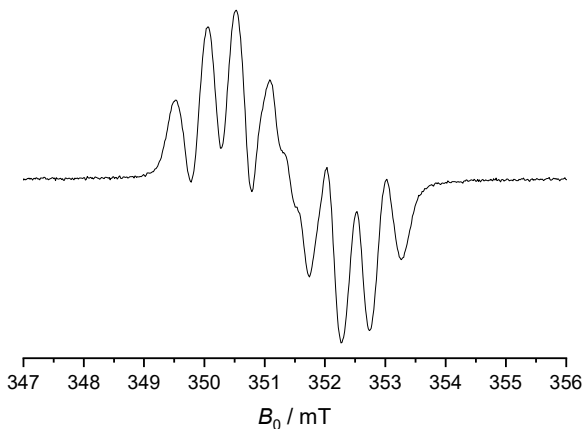


HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 452.1610 [M]⁺, gef. (EtOAc): 453.1662 [M+H]⁺⁺

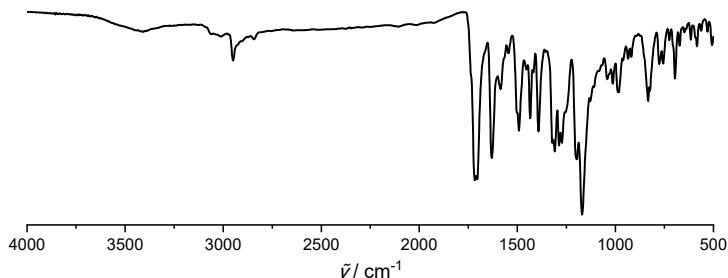
¹H-NMR (Abb. A.37, 300 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 9.10 (s, 1H, Triazin N⁴-H), 7.91-7.79 (m, 4H, H-2'/3'), 7.69 (d, ³*J*_{H,H} = 16 Hz, 1H, H-1*), 7.52-7.40 (m, 4H, H-2''/3''), 7.36 (d, ³*J*_{H,H} = 16 Hz, 1H, H-1**), 7.16 (tt, ³*J*_{H,H} = 1.5 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 1H, H-4''), 7.12 (dd, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.4 Hz, 1H, H-6), 6.76 (d, ³*J*_{H,H} = 8.3 Hz, 1H, H-5), 6.73 (d, ³*J*_{H,H} = 16 Hz, 1H, H-2*), 6.59 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.4 Hz, 1H, H-8), 6.07 (d, ³*J*_{H,H} = 16 Hz, 1H, H-2**), 3.74 (s, 3H, H-3*), 3.65 (s, 3H, H-3''). Weitere Signale: δ / ppm = 5.00–2.00 (Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure), 2.50 (DMSO), 3.32 (Wasser)

¹³C-NMR (Abb. A.38, 75 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 166.7 (2a*), 166.6 (2a**), 144.3 (1**), 143.5 (1'), 143.2 (1*), 136.6 (7), 135.7 (4'), 134.1 (4a), 132.3 (1'), 129.2 (8a), 128.4 (3'), 126.1 (2'), 125.2 (6), 124.0 (4''), 121.4 (3''), 118.9 (2*), 114.4 (2**), 113.8 (5), 109.5 (8), 51.6 (Me*), 51.3 (Me''). Weitere Signale: δ / ppm = 118.0–15.0 (Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure), 39.5 (DMSO)

Elementaranalyse: C = 70.25 % (ber.: 71.67 %), H = 5.02 % (ber.: 4.90 %), N = 8.99 % (ber.: 9.29 %), O = 15.68 % (ber.: 14.14 %)

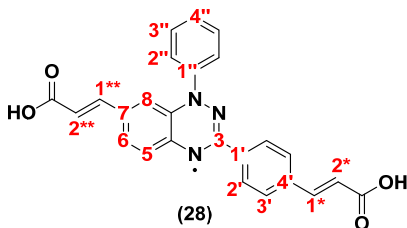


X-Band-cw-EPR (Ethylacetat, $c = 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 20 °C): Siebenlinienspektrum, $g = 2.0019$



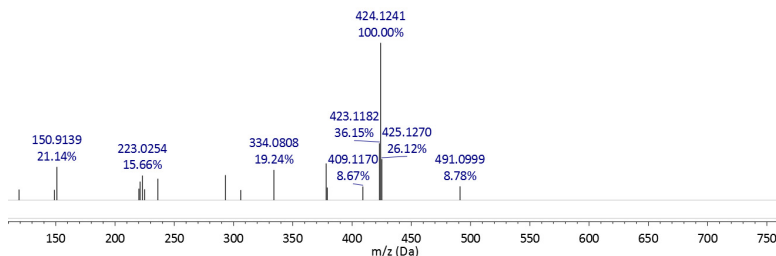
IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3063$ (w, $\nu(\text{C-H, Aromat})$), 3013 (w, asym. $\nu(\text{-CO-O-CH}_3)$), 2949 (w, sym. $\nu(\text{-CO-O-CH}_3)$), 2843 (w, $\nu(\text{-CH}_3)$), 1717 (s, $\nu(\text{-C=O})$), 1706(s, $\nu(\text{-C=O})$), 1631 (s), 1585 (m), 1545 (m), 1491 (m), 1435 (m, $\delta(\text{-CO-O-CH}_3)$), 1393 (m), 1323 (m), 1310 (m), 1286 (m), 1273 (m), 1198 (m), 1171 (s), 1015 (w), 986 (w), 935 (w), 920 (w), 833 (w) 775 (w), 756 (w), 696 (w), 673 (w), 615 (w), 584 (w), 507 (w)

7.3.1.2. 7-((E)-Carboxyvinyl)-3-(4'-((E)-carboxyvinyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (28)



Der Ester (**29**, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_4^+$, 152 mg, 0.336 mmol) wurde in THF (5 mL) aufgenommen und mit einer wässrigen KOH-Lösung (100 mg, 1.78 mmol in 5 mL destilliertem Wasser) versetzt. Das Gemisch wurde drei Stunden unter Rückfluss gerührt, bis die Bildung von zwei Phasen zu beobachten war. Die untere wässrige Phase war blass gelb, die obere organische Phase dunkelrot. Nach dem Abkühlen wurde das THF unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt, der Rückstand filtriert und mit reichlich Wasser nachgewaschen. Dem dunkelroten Filtrat wurde Salzsäure (2 M) zugesetzt, bis ein dunkelbrauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde mittel dreimaliger Zentrifugation und Resuspendieren in Wasser gereinigt. Nach Trocknen über Nacht bei 60 °C wurde ein braunroter Feststoff (**28**, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4^+$, 140 mg, 0.329 mmol, 98 % bezogen auf **29**) erhalten.

R_f-Wert: 0.00 (DCM/Methanol, 9:1, braunroter Spot)

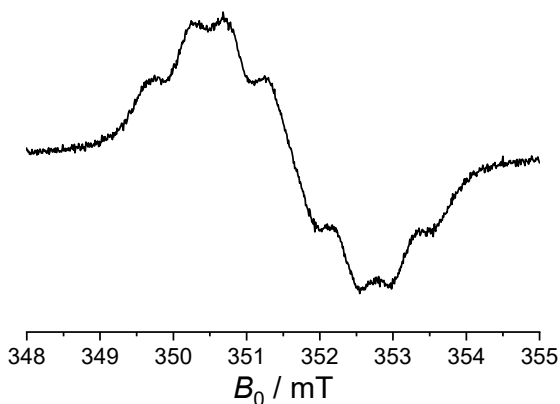


HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 424.1297[M], gef. (MeOH): 424.1241 [M⁺], 425.1270 [M+H⁺].

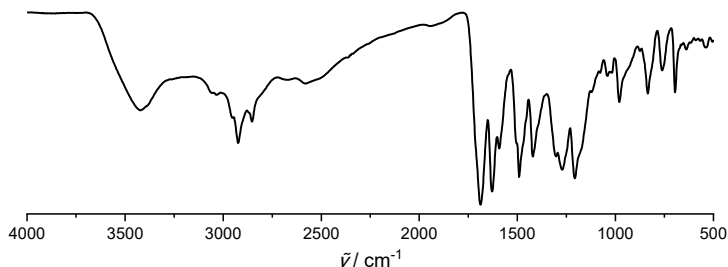
¹H-NMR (Abb. A.39, 300 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 11.02 (bs, 2H, COO-H), 9.10 (s, 1H, Triazin N⁴-H), 7.90-7.77 (m, 4H, H-2'/3'), 7.62 (d, ³*J*_{H,H} = 16 Hz, 1H, H-1*), 7.52-7.40 (m, 4H, H-2''/3''), 7.29 (d, ³*J*_{H,H} = 16 Hz, 1H, H-1**), 7.16 (tt, ³*J*_{H,H} = 1.5 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 1H, H-4''), 7.08 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.0 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H-6), 6.75 (d, ³*J*_{H,H} = 8.0 Hz, 1H, H-5), 6.62 (d, ³*J*_{H,H} = 16 Hz, 1H, H-2*), 6.58 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H-8), 5.97 (d, ³*J*_{H,H} = 16 Hz, 1H, H-2''). Weitere Signale: δ / ppm = 5.00–2.00 (Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure), 2.50 (DMSO), 3.38 (Wasser)

¹³C-NMR kann nicht ausgewertet werden, da die Signale des Produktes neben den Signalen der Ascorbinsäure eine zu geringe Intensität aufweisen.

Elementaranalyse: C = 69.67 % (ber.: 70.75 %), H = 4.80 % (ber.: 4.27 %), N = 9.16 % (ber.: 9.90 %), O = 15.96 % (ber.: 15.08 %)



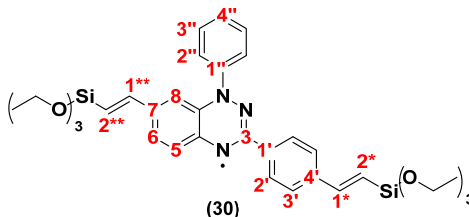
X-Band-cw-EPR (DCM, $c = 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 20 °C): Siebenlinienspektrum, $g = 2.0033$



IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3425 (m, -O-H), 3034(w, $\nu(\text{C-H, Aromat})$), 2924 (m), 2856 (m), 1686(s, $\nu(\text{C=O})$), 1632(s, $\nu(\text{C=O})$), 1491 (s), 1421 (m), 1273 (s), 1207 (s), 978 (m), 833 (m), 758 (w), 696 (m)

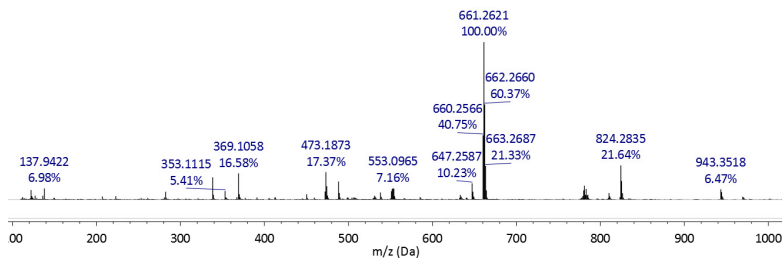
7.3.2. Bis(trialkoxysilyl)triazinylradikale als Präkursoren

7.3.2.1. 7-((E)-2-(Triethoxysilyl)ethenyl)-3-(4'-((E)-2-(triethoxysilyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (30)



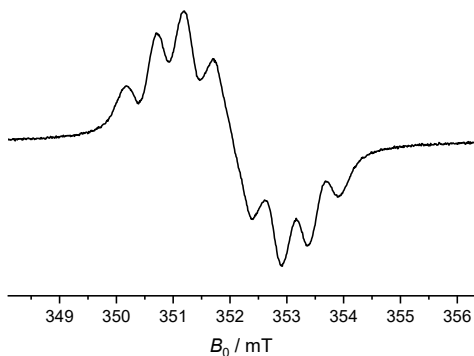
Für diese Heckkupplung wurde das Kupplungsreagenz Triethoxyvinylsilan ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}$, 1.52 mL, 1.38 g, 7.20 mmol) verwendet und der Reaktionsansatz 18 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen des Gemischs im Eisbad wurden die erhaltenen Kristalle an Triethylammoniumbromid mittels Filtration abgetrennt und mit wenig Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde zur weiteren Aufreinigung im Hochvakuum eingeeengt, der Rückstand in eiskaltem Ethylacetat aufgenommen und zweimal mit eisgekühlter gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und über Celite® 545 filtriert bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das Produkt wurde in einem Gemisch unbekannter Zusammensetzung nach Umkehrphasensäulenchromatographie (Ethylacetat) als dunkelbrauner Feststoff (**30**, $\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_6\text{Si}_2^+$, 680 mg, 1.03 mmol, 86 % bezogen auf **1**) erhalten.

R_f-Wert: 0.95 (Ethylacetat, brauner Spot)

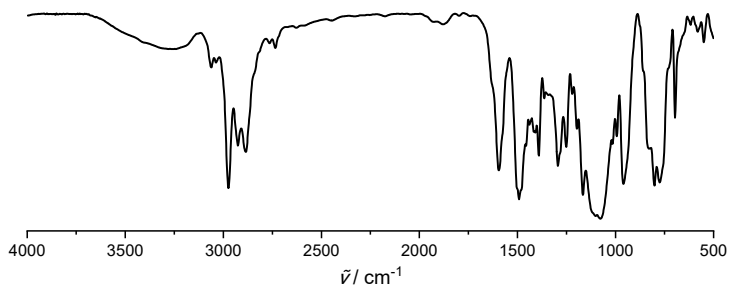


HR MS (ESI+): m/z (%) = ber.: 660.2925 [M], gef. (EtOAc): 660.2576 [M⁺], 661.2614 [M+H⁺]:

¹H-NMR (Abb. A.40, 300 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 8.91 oder 8.87 (s, 1H, Triazin N⁴-H), 7.44–7.30 (m, 4H, H-2''/3''), 7.10/ 6.28/ 5.60 (d, ³*J*_{H,H} = 19 Hz, 1H, H-1*/2*/1**/2**), polyaromatisches Spektrum. Weitere Signale: δ / ppm = 5.00–2.00 (Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure), 2.50 (DMSO), 3.38 (Wasser)



X-Band-cw-EPR (Ethylacetat, $c = 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 20 °C): Siebenlinienspektrum, $g = 2.0027$

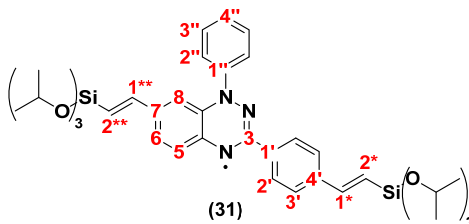


IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3059 (w), 2974 (s, $\nu(\text{Si-O-C}_2\text{H}_5)$), 2928 (m), 2883 (m), 2735 (w), 1597 (s, $\nu(\text{Si-C-C-})$), 1491 (s), 1391 (m), 1294 (m), 1252 (m), 1221 (w), 1196 (m),

1167 (m), 1076 (s, asym. $\nu(\text{Si-O-R})$), 993 (m), 959 (s, $\nu(\text{Si-O-C})$), 831 (m), 800 (m), 775 (m), 696 (m), 617 (w), 581 (w), 550 (w), 465 (m)

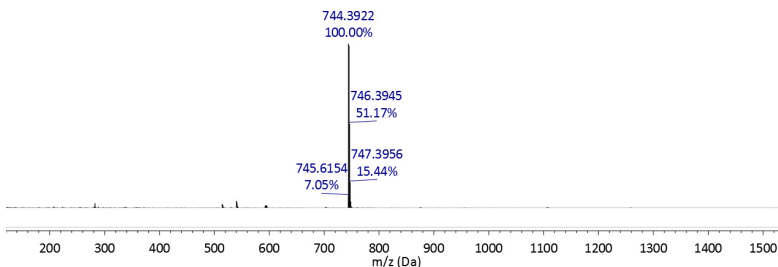
Elementaranalyse: C = 60.58 % (ber.: 63.60 %), H = 6.11 % (ber.: 7.02 %), N = 5.88 % (ber.: 6.36 %). Der Gehalt an Sauerstoff konnte neben Silicium nicht bestimmt werden.

7.3.2.2. 7-((E)-2-(Tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)-3-(4'-((E)-2-(tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (31)



Für diese Heckkupplung wurde das Kupplungsreagenz Tri(isopropoxy)vinylsilan ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$, 1.93 mL, 1.67 g, 7.20 mmol) verwendet und der Reaktionsansatz 18 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen des Gemischs im Eisbad wurden die erhaltenen Kristalle an Triethylammoniumbromid mittels Filtration abgetrennt und mit wenig Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wird zur weiteren Aufreinigung zunächst im Hochvakuum eingeengt und der Rückstand anschließend in eiskaltem Ethylacetat aufgenommen und zweimal mit eisgekühlter gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über ein Gradienten-Lösungsmittelsystem aus *n*-Hexan/ EtOAc gereinigt. Zunächst wurde ein Verhältnis von 1:10 verwendet um die Fraktionen auf der Säule zu trennen. Anschließend wurde die rote Fraktion mit einem Lösungsmittelgemisch im Verhältnis von 1:50 eluiert. Das Produkt wurde als dunkelbrauner Feststoff (**31**, $\text{C}_{41}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{O}_6\text{Si}_2^{\bullet}$, 158 mg, 0.117 mmol, 22 % bezogen auf **1**) erhalten.

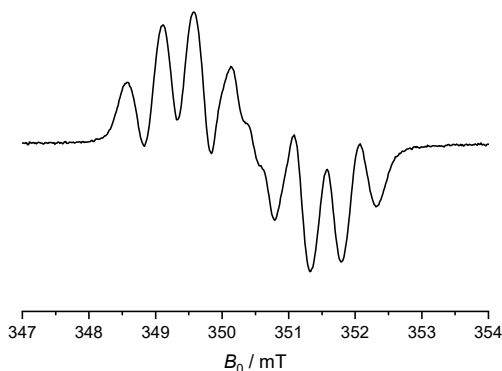
R_f-Wert: 0.57 (*n*-Hexan/ Ethylacetat, 6:1, roter Spot)



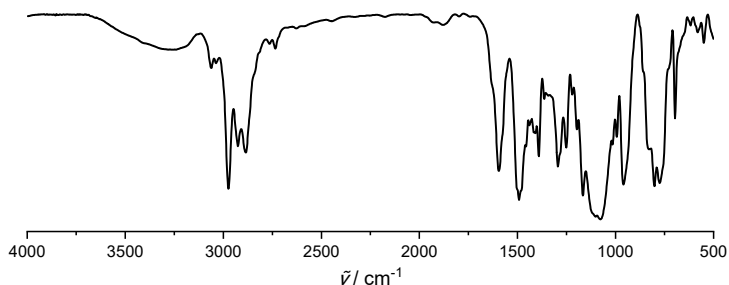
HR MS (ESI⁺): m/z (%) = ber.: 660.2925 [M]⁺, gef. (EtOAc): 660.2576 [M^+], 661.2614 [$\text{M}+\text{H}^+$]⁺

$^1\text{H-NMR}$ (Abb. A.41, 300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 8.96 (s, 1H, Triazin $\text{N}^4\text{-H}$), 7.84 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, H-2'), 7.65 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, H-3'), 7.52-7.36 (m, 4H, H-2''/3''), 7.31 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, H-4''), 7.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 19$ Hz, 1H, H-1*), 6.78 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 19$ Hz, 1H, H-1**), 6.36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 19$ Hz, 1H, H-2*), 6.58 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 19$ Hz, 1H, H-2**), 4.29–4.06 (m, 6H, CH Isopropyl), 1.26–0.96 (m, 34H, CH_3 Isopropyl). Weitere Signale: δ / ppm = 5.00–2.00 (Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure), 2.50 (DMSO), 3.32 (Wasser)

$^{13}\text{C-NMR}$ kann nicht ausgewertet werden, da die Signale des Produktes neben den Signalen der Ascorbinsäure eine zu geringe Intensität aufweisen.



X-Band-cw-EPR (Ethylacetat, $c = 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 20°C): Siebenlinienspektrum, $g = 2.0042$



IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3059 (w), 2974 (s, $\nu(\text{Si-O-C}_2\text{H}_5)$), 2928 (m), 2883 (m), 2735 (w), 1597 (s, $\nu(\text{Si-C}=\text{C})$), 1491 (s), 1391 (m), 1294 (m), 1252 (m), 1221 (w), 1196 (m), 1167 (m), 1076 (s, asym. $\nu(\text{Si-O-R})$), 993 (m), 959 (s, $\nu(\text{Si-O-C})$), 831 (m), 800 (m), 775 (m), 696 (m), 617 (w), 581 (w), 550 (w), 465 (m)

Elementaranalyse: C = 65.85 % (ber.: 65.91 %), H = 8.11 % (ber.: 8.10 %), N = 5.68 % (ber.: 5.62 %). Der Gehalt an Sauerstoff konnte neben Silicium nicht bestimmt werden.

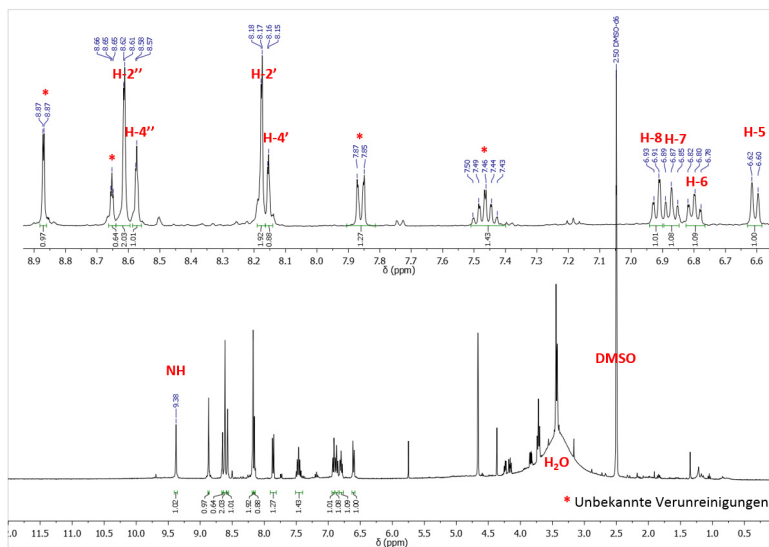
7.4. Metall-organoradikalische Gerüststrukturen

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen MOF-Ansätze wurden in druckstabilen 10 mL-Rollrandflaschen aus Glas mit Bördelverschluss (N 20) durchgeführt und die Gefäße vor dem Verschließen mit Argon versehen.

7.4.1. Ansätze unter Verwendung der gewinkelten BTR-Tetracarbonsäure

7.4.1.1. Pulver P1 aus MORF-Synthese

Die leicht verunreinigte (s. ^1H -NMR unten) Tetracarbonsäure **10** (30.0 mg, 0.0652 mmol) wurde in 3 mL DMA gelöst und eine wässrige Kupfer(II)-nitratlösung ($c = 200 \text{ mg/mL}$, 0.129 mL, 25.8 mg, 0.107 mmol, 1.64 Äquiv.) sowie Salpetersäure ($c = 20 \%$, 0.10 mL, 22 mg, 0.35 mmol, 5.4 Äquiv.) hinzugegeben und das Gemisch über 4.5 Tage bei 85°C unter statischen Bedingungen behandelt. Auf diesem Wege konnten 40 mg eines schwarzen Pulvers (**P1**) erhalten werden. Vor der thermischen Aktivierung bei 80°C für 18 Stunden zur Bereitstellung eines potentiell vorhandenen Porenvolumens wurde ein Lösungsmittelaustausch durchgeführt, indem drei Mal gegen THF sowie einmal gegen DCM ausgetauscht und das Lösungsmittel alle 24 Stunden ersetzt wurde.

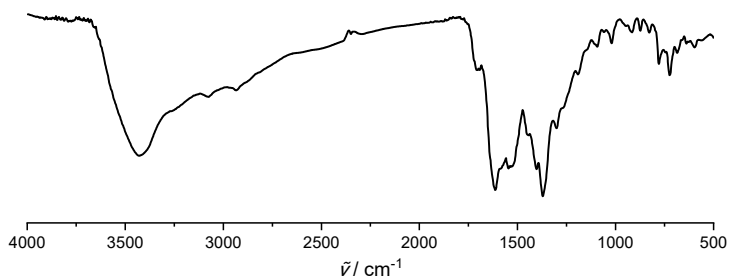


^1H -NMR des leicht verunreinigt eingesetzten Linkers

7.4.1.2. Pulver P2 aus MORF-Synthese

Da unter Verwendung des Linkers H₄BDPBTR (**10**) aufgrund einer überwiegenden Zersetzung desselbigen unter MOF-Synthesebedingungen kein MORF erhalten werden konnte, wird im Folgenden ein Überblick der durchgeführten Synthesen gegeben. In sämtlichen Ansätzen wurden 20 mg (43.5 μ mol) H₄BDPBTR (**10**) eingesetzt.

Die höchstmögliche Kristallinität wurde durch Umsetzung der Tetracarbonsäure **10** (20.0 mg, 0.0435 mmol) mit Kupfer(II)-nitrat (24 mg, 0.099 mmol, 2.3 Äquiv.) und Salpetersäure (c = 20 %, 530 μ L, 118 mg, 1.87 mmol, 43 Äquiv.) in 2 mL DMA nach 7 Tagen bei 60 °C über die Hochdurchsatzmethode erreicht. Vor der thermischen Aktivierung bei 80 °C für 18 Stunden zur Bereitstellung eines potentiell vorhandenen Porenvolumens wurde ein Lösungsmittelaustausch durchgeführt, indem drei Mal gegen THF sowie einmal gegen DCM ausgetauscht und das Lösungsmittel alle 24 Stunden ersetzt wurde.



IR (KBr, Transmission): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 3425 (s, $\nu(-\text{CO}-\text{OH}, \text{frei})$), 3078 (w), 2932 (w), 1614 (s, monodentale Metall-Corboxylat Koordination), 1545 (m), 1447 (m), 1404 (m), 1396 (s), 1302 (m), 1192 (w), 1092 (w), 1020 (w), 916 (w), 874 (w), 827 (w), 779 (w), 725 (w), 685 (w), 594 (w), 484 (w).

Neben der systematischen Variation der Parameter Temperatur, Säureäquivalente, Kupfer(II)-äquivalente und wurde der Einsatz verschiedener Säuren, Kupfer(II)-quellen und Lösungsmittel / -gemische getestet. Der Parameter Zeit variierte in Abhängigkeit von den anderen Parametern und wurde durch die Bildung eines Niederschlages bestimmt. Die Beurteilung der Kristallinität erhaltener Materialien ist in folgenden Übersichten in der Spalte „P-XRD“ dargestellt. Es wird unterschieden zwischen einem Ausbleiben von Niederschlag, amorphen Materialien, moderater und bestmöglicher Kristallinität.

Die nach der Beobachtung von **P2** durchgeführte systematische Variation der Syntheseparameter ist in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die zeitgleiche Variation mehrerer Parameter kann nicht übersichtlich dargestellt werden und wurde weggelassen, da hierbei kein Material mit höherer Kristallinität erhalten werden konnte. Ein Beispiel für diese Ansätze ist in der letzten Spalte von Tabelle 7.2 gegeben.

Tabelle 7.2 Übersicht der systematischen Syntheseparametervariation auf Basis der Synthesebedingungen von **P2** zur Ableitung von Trends hinsichtlich einer Kristallinitätssteigerung des Pulvers **P2**.

Variation	DMA / mL	Cu(NO ₃) ₂ / Äquiv.	HNO ₃ (20 %) / Äquiv.	T / °C	T / h	P-XRD
Temperatur	2	2.3	43	100	48	amorph
				85	72	moderate Krist.
				60	168	bestmögl. Krist.
				RT	-	kein Nds.
HNO ₃ -Menge	2	2.3	4	60	240	kein Nds.
			6	60	168	amorph
			8	60	168	moderate Krist.
			17	60	168	moderate Krist.
			22	60	168	bestmögl. Krist.
			43	60	168	bestmögl. Krist.
Kupfer(II)-menge	2	0.5	43	60	168	amorph
		1		60	168	moderate Krist.
		1.9		60	168	moderate Krist.
		2.3		60	168	bestmögl. Krist.
		3.8		60	168	bestmögl. Krist.
		4.8		60	168	bestmögl. Krist.
		10		60	168	bestmögl. Krist.
DMA-Menge	1	2.3	43	60	168	bestmögl. Krist.
	2			60	168	bestmögl. Krist.
	4			60	168	moderate Krist.
	8			60	168	amorph
Bsp. Diverse	2	2.3	22	85	72	moderate Krist.

In Tabelle 7.3 sind die durchgeführten Ansätze mit verschiedenen Kupfer(II)-salzen und Säuren aufgeführt. Die zeitgleiche Variation mehrerer Parameter beim Einsatz des Kupferacetatsalzes wurde zugunsten einer besseren Übersicht ebenfalls weggelassen, da kein weiterer Informationsgewinn hieraus resultierte.

Tabelle 7.3 Zusammenfassung des Einsatzes verschiedener Kupfer(II)-salze in den durchgeführten MORF-Ansätzen mit Anpassung der Säure in Abhängigkeit vom verwendeten Salz.

Variation	DMA / mL	Cu(II)-Salz / Äquiv.	Säure (Konz.) / Äquiv.	T / °C	t / h	P-XRD
Cu(ClO ₄) ₂	2	2.3 Cu(ClO ₄) ₂	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
				RT	-	kein Nds.
			10 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
				RT	-	kein Nds.
CuSO ₄	2	2.3 CuSO ₄	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
			43 H ₂ SO ₄ (1 M)	60	168	amorph
				RT	-	kein Nds.
			10 H ₂ SO ₄ (1 M)	60	168	amorph
CuCl ₂	2	2.3 CuCl ₂	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
				RT	-	kein Nds.
			43 HCl (1 M)	60	168	amorph
				RT	-	kein Nds.
Cu(hfac) ₂	2	2.3 Cu(hfac) ₂	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
				RT	-	kein Nds.
			10 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
				RT	-	kein Nds.
Cu(OAc) ₂	2	2.3 Cu(OAc) ₂	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
			43 AcOH (100 %)	RT	-	kein Nds.
				60	168	amorph
				80	168	amorph
				100	168	amorph
			4 AcOH (100 %)	60	-	kein Nds.
			6 AcOH (100 %)	60	-	kein Nds.
			8 AcOH (100 %)	60	-	kein Nds.
			16 AcOH (100 %)	60	-	kein Nds.
			22 AcOH (100 %)	60	168	amorph
		0.5 Cu(OAc) ₂	43 AcOH (100 %)	60	-	kein Nds.
		1 Cu(OAc) ₂		60	-	kein Nds.
		2 Cu(OAc) ₂		60	168	amorph
		5 Cu(OAc) ₂		60	168	amorph
		10 Cu(OAc) ₂		60	168	amorph
		1	2.3 Cu(OAc) ₂	60	168	amorph
		4	2.3 Cu(OAc) ₂	60	168	amorph
		8	2.3 Cu(OAc) ₂	60	168	amorph

In Tabelle 7.4 ist der Einsatz der organische Monocarbonsäuren Essigsäure, Methansäure und Benzoesäure zusammengefasst.

Tabelle 7.4 Zusammenfassung des Einsatzes von Monocarbonsäuren als Modulatoren.

Variation	Lösungsmittel	Äquiv. Cu(II)-Salz	Säure / Äquiv.	T / °C	t / h	P-XRD
Essigsäure (HAc) (100 %)	2 mL DMA	2.3 Cu(OAc) ₂	43	60	168	amorph
			60		168	amorph
			100		168	amorph
			200		168	amorph
			400		168	amorph
	2 mL DMA/F	2.3 Cu(NO ₃) ₂	43	60	168	amorph
			60		168	amorph
			100		168	amorph
			200		168	amorph
			400		168	amorph
Methansäure (HCOOH) (90 %)	2 mL DMA/F	2.3 Cu(NO ₃) ₂	43	60	168	amorph
			60		168	amorph
			100		168	amorph
			200		168	amorph
			400		168	amorph
Benzoessäure (PhCOOH) (Feststoff)	2 mL DMA/F	2.3 Cu(NO ₃) ₂	43	60	168	amorph
			60		168	amorph
			100		168	amorph
			200		168	PhCOOH
			400		168	PhCOOH

Die Ergebnisse des Tests verschiedenster Synthesebedingungen aus der Literatur sowie die Anpassung in Anlehnung an die bisherigen Synthesebedingungen von **P2** sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

Tabelle 7.5 Durchgeführte MORF-Ansätze nach Synthesebedingungen verschiedener MOFs aus der Literatur und Variation dieser in Anlehnung an die Synthesebedingungen zu **P2**.

Quelle	Lösungs- mittel Linker	Cu(II)-Salz / Äquiv.	Lösungs- mittel Cu(II)-Salz	Säure (Konz.) / Äquiv.	T / °C	t / h	P-XRD
UHM-30 [91]	2 mL DMA	2.3 Cu(NO ₃) ₂	-	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	best (P2)
	2 mL DMF				80	48	Cu(I)/Cu(0)
					60	168	mod. (P2)
					RT	-	kein Nds.
	2 mL DEF				80	72	amorph
		60	168	amorph			
	0.8 mL DMA	3.3 Cu(NO ₃) ₂	0.1 mL H ₂ O	-	85	42	amorph
52 HNO ₃ (20 %)				85	42	amorph	
UHM-7 [52]	2.6 mL DMF/EtOH/ H ₂ O (3:3:2)	4.9 Cu(NO ₃) ₂	1.3 mL s. links	14 HCl (6 M)	50	48	amorph
	2 mL DMA/EtOH/ H ₂ O (3:3:2)	2.3 Cu(NO ₃) ₂	-	43 HNO ₃ (20 %)	RT	-	kein Nds.
	2 mL DMF/EtOH/ H ₂ O (3:3:2)				60	168	amorph
	2 mL DMF/EtOH/ H ₂ O (3:3:2)				60	168	amorph
	2 mL DEF/EtOH/ H ₂ O (3:3:2)				60	168	amorph
UHM-9 [52]	1 mL DMF/ Dioxan/H ₂ O (2:1:1)	1.9 Cu(NO ₃) ₂	0.7 mL s. links	14 HCl (1.2 M)	100	24	amorph

7.4 METALL-ORGANORADIKALISCHE GERÜSTSTRUKTUREN

Quelle	Lösungs- mittel Linker	Cu(II)-Salz / Äquiv.	Lösungs- mittel Cu(II)-Salz	Säure (Konz.) / Äquiv.	T / °C	t / h	P-XRD
UHM-8 [52]	1 mL DMA	1.9 Cu(NO ₃) ₂	0.7 mL DMA	14 HCl (1.2 M)	100	24	amorph
UHM-10 [281]	3 mL DMF/ Dioxan/H ₂ O (2:1:1)	3.4 Cu(NO ₃) ₂	1.4 mL s. links	14 HCl (6 M)	80	24	amorph
	3 mL DMA	3.4 Cu(NO ₃) ₂	1.4 mL DMA	14 HCl (6 M)	80	24	amorph
UHM-41d [91]	2.5 mL DMF/ Dioxan/H ₂ O (2:1:1)	3.9 Cu(NO ₃) ₂	-	4 HNO ₃ (20 %)	80	48	amorph
UHM-41 [91]	2.5 mL DMA	3.9 Cu(NO ₃) ₂	-	4 HNO ₃ (20 %)	80	-	kein Nds.
NOTT-101 [56]	7 mL DMF/ Dioxan/H ₂ O (2:1:1)	3.5 Cu(NO ₃) ₂	-	2.5 HCl (12 M)	85	16	amorph
	7 mL DMA				85	-	kein Nds.
NOTT-140 [282]	30 mL DMF/ Dioxan/H ₂ O (3:1:1)	10 Cu(NO ₃) ₂	-	66 HCl (3 M)	80	72	amorph
NOTT-110 [283]	17 mL DMF/ Dioxan/H ₂ O (3:1:1)	3 Cu(NO ₃) ₂	-	41 HCl (12 M)	90	24	amorph
UHM- 8/10/41 [91,52,28 1]	2 mL DMA/ Dioxan/H ₂ O (2:1:1)	2.3 Cu(NO ₃) ₂	-	43 HNO ₃ (20 %)	60	168	amorph
	2 mL DMF/ Dioxan/H ₂ O (2:1:1)				60	168	amorph
	2 mL DEF/ Dioxan/H ₂ O (2:1:1)				60	168	amorph
MOF-119 [284]	4.06 mL DMA/ EtOH/Pyridin (3:1:0.1)	1 Cu(NO ₃) ₂	-	-	60	240	amorph
	2 mL DMA/ EtOH/Pyridin (3:1:0.1)	2.3 Cu(NO ₃) ₂		43 HNO ₃ (20 %)	60	-	kein Nds.
	2 mL DMF/ EtOH/Pyridin (3:1:0.1)				60	168	amorph
	2 mL DMF/ EtOH/Pyridin (3:1:0.1)				60	168	amorph
	2 mL DEF/ EtOH/Pyridin (3:1:0.1)				60	168	amorph
Ohne Vorlage	4 mL DMF/ DMSO (1:1)	10 Cu(NO ₃) ₂	-	78 HBF ₄ (48 %)	65	-	kein Nds.
	4 mL DMSO				65	-	kein Nds.
	4 mL DMA				65	72	amorph
	4 mL DMF				65	72	amorph
	2 mL DMA/ DMSO (1:1)	2.3 Cu(NO ₃) ₂		43 HNO ₃ (20 %)	60	-	kein Nds.
	2 mL DMF/ DMSO (1:1)				60	-	kein Nds.
	2 mL DEF/ DMSO (1:1)				60	-	kein Nds.
Cu-TDPAT [285]	3.64 mL DMA/DMSO/ H ₂ O (1:1:0.05)	14 Cu(NO ₃) ₂	-	140 HBF ₄ (48 %)	85	72	amorph

Quelle	Lösungs- mittel Linker	Cu(II)-Salz / Äquiv.	Lösungs- mittel Cu(II)-Salz	Säure (Konz.) / Äquiv.	T / °C	t / h	P-XRD
MOF-102 [286]	2 mL DMF/ EtOH (1:1)	1 Cu(ClO ₄) ₂	-	-	60	240	amorph
	2 mL DMA/ EtOH (1:1)				60	240	amorph
MTBPA Linker [287]	8.7 mL DEF/H ₂ O (3:1)	4.3 Cu(NO ₃) ₂	-	30 HCl (3 M)	80	-	kein Nds.
	8.7 mL DEF/H ₂ O (1:2)	5.7 Cu(NO ₃) ₂		10 HCl (3 M)	80	48	amorph
	17 mL DEF/H ₂ O (9:1)	6.8 Cu(NO ₃) ₂		70 HCl (3 M)	80	72	amorph
	31.6 mL DEF/H ₂ O (7:1)	8 Cu(NO ₃) ₂		14 HCl (3 M)	80	48	amorph
NOTT-100 [56]	3 mL DMF/ H ₂ O (2:1)	2 Cu(NO ₃) ₂	-	2.5 HCl (12 M)	85	24	amorph
MOF-143 [288]	9.13 mL DMF/ NMP/Pyridin (1:1:0.1)	5.4 Cu(NO ₃) ₂	-	-	85	48	amorph
	9.13 mL DMA/ NMP/Pyridin (1:1:0.1)				85	48	amorph
UHM-6 [52]	1 mL DMA	2 Cu(NO ₃) ₂	0.5 mL DMA	14 HCl (1.2 M)	100	24	amorph
UHM-12 [52]	2.6 mL DMA	4.9 Cu(NO ₃) ₂	1.3 mL s. links	14 HCl (6 M)	85	48	amorph
UHM-25 [97]	1.8 mL DMF	0.6 Cu(NO ₃) ₂	-	12 HNO ₃ (20 %)	50	72	amorph
PCN-6 [289]	5.77 mL DMSO	10 Cu(NO ₃) ₂	-	-	65	-	kein Nds.
PCN-10 [290]	2.46 mL DMA	4 Cu(NO ₃) ₂	-	-	60	240	amorph
			-	52 HNO ₃ (20 %)	60	-	kein Nds.
PCN-18 [291]	5.45 mL DMA	7.2 Cu(NO ₃) ₂	-	-	60	240	amorph
				43 HNO ₃ (20 %)	60	-	kein Nds.
PCN-14 [292]	4.65 mL DMF	0.6 Cu(NO ₃) ₂	-	35 HBF ₄ (48 %)	60	168	amorph
DUT-49 [293]	23 mL NMP	2.5 Cu(NO ₃) ₂	-	160 AcOH (100 %)	80	24	Cu(0)
DBBTIP Linker [294]	6.5 mL DEF	4.3 Cu(NO ₃) ₂	1 mL H ₂ O	41 HCl (3 M)	80	48	amorph
	4 mL DMF	3.9 Cu(ClO ₄) ₂	2 mL H ₂ O	9 HCl (1 M)	80	18	amorph
		1.9 Cu(ClO ₄) ₂			80	18	amorph
		4 Cu(ClO ₄) ₂			80	24	amorph
	4.88 mL DMF	2 Cu(ClO ₄) ₂	2.44 mL H ₂ O	23 HCl (2 M)	80	24	amorph
NOTT-103 [56]	3 mL DMF	3.5 Cu(NO ₃) ₂	1.5 mL Di- oxan/H ₂ O (1:2)	2.5 HCl (12 M)	85	16	amorph
NOTT-104 [56]	5.44 mL DMF	3.6 Cu(NO ₃) ₂	2.7 mL LiCl- Lsg (0.5 mM)	1.9 HCl (1.2 M)	85	72	amorph
NOTT- 105/106 [56]	3.5 mL DMF	3.8 Cu(NO ₃) ₂	-	12 HCl (1 %)	85	72	amorph
PCN-61 [295]	4 mL DMF	8 Cu(NO ₃) ₂	-	20 HBF ₄ (48 %)	75	72	amorph
PCN-66 [295]	10.5 mL DMA	14 CuCl ₂	-	120 HBF ₄ (48 %)	75	24	amorph

Quelle	Lösungs- mittel Linker	Cu(II)-Salz / Äquiv.	Lösungs- mittel Cu(II)-Salz	Säure (Konz.) / Äquiv.	T / °C	t / h	P-XRD
PCN-68 [296]	11.5 mL DMA	11 Cu(NO ₃) ₂	-	70 HBF ₄ (48 %)	75	24	amorph
PCN-11 [290]	2.44 mL DMA	4 Cu(NO ₃) ₂	-	-	60	168	amorph
NU- 108-Cu [297]	30 mL DMF	10 Cu(NO ₃) ₂	-	150 HBF ₄ (48 %)	80	24	Cu(0)
				80 HBF ₄ (48 %)	60	72	amorph
PCN-305 [61]	3.7 mL DMF	4.25 Cu(NO ₃) ₂	-	160 HBF ₄ (48 %)	75	72	amorph
				80 HBF ₄ (48 %)	60	72	amorph
				160 HBF ₄ (48 %)	75	72	amorph
				80 HBF ₄ (48 %)	60	72	amorph
	2 mL DMA	2.3 Cu(NO ₃) ₂		160 HBF ₄ (48 %)	60	-	kein Nds.
				80 HNO ₃ (65 %)	60	168	best (P2)
				7 HNO ₃ (65 %)	60	168	amorph

7.4.2. Ansätze unter Verwendung der linearen BTR-Dicarbonsäure

Die Dicarbonsäure **28** (20.0 mg, 0.0471 mmol) wurde in 4 mL DEF gelöst und Zink(II)-nitrat Hexahydrat (40.0 mg, 0.134 mmol, 2.85 Äquiv.) hinzugegeben. Drei dieser Ansätze wurden bei 60 °C, 80 °C und 105 °C behandelt, wobei aus ersterem auch nach 14 d kein Niederschlag erhalten wurde, während sich bei 80 °C binnen 48 Stunden und bei 105 °C nach 24 Stunden ein Niederschlag gebildet hatte. Zusätzlich wurden bei 60 °C und 80 °C weitere Ansätze unter Zugabe von 2.2 Äquiv. (28 µL, 6.24 mg, 0.0988 mmol), 10 Äquiv. (129 µL, 30.1 mg, 0.455 mmol) und 22 Äquiv. (283 µL, 60.1 mg, 0.999 mmol) Salpetersäure (c = 20 %) durchgeführt. Bezüglich der Bildung eines Niederschlags verhielten sich diese Ansätze ebenso wie die Säurefreien. Die gebildeten Niederschläge wurden als amorphe, schwarze Pulver isoliert. Von einer thermischen Aktivierung wurde abgesehen.

7.4.3. Mixed Linker MOFs

Zur Synthese von Cu₂(TPTA)_{1-x}(BDPBTR)_x wurde eine Lösung der Linker (Table S1) und Kupfer(II)-nitrat Trihydrat (Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, 103 mg, 0.426 mmol, 4.26 Äquiv.) in DMF (8.5 mL) mit Salpetersäure (c = 65%, 50 µL, 45.2 mg, 0.717 mmol, 7.17 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 7 Tage bei 60 °C unter Argonatmosphäre statisch behandelt und auf diesem Wege, abhängig von x (dem Anteil des radikalischen Linkers), ein türkises bis schwarzes, mikrokristallines Pulver erhalten.

Tabelle 7.6 In der Synthese von $\text{Cu}_2(\text{TPTA})_{1-x}(\text{BDPBTR})_x$ eingesetzte Linkermengen.

x	H ₄ TPTA /		H ₄ BDPBTR /	
	mg	mmol	mg	mmol
0	40	0.10	0	0
0.1	36	0.090	4.6	0.010
0.2	32	0.080	9.2	0.020
0.3	28	0.070	14	0.030
0.4	24	0.060	18	0.040

Für die weitere Verwendung der *mixed* Linker MOFs wurde das hochsiedende Syntheselösungsmittel DMF gegen niedriger siedende Lösungsmittel ausgetauscht, welche im Anschluss schonend aus dem Netzwerk entfernt werden sollten. Es wurden unterschiedliche Lösungsmittel sowie Aktivierungsmethoden getestet.

DCM-Austausch und thermische Aktivierung bei 80 °C für 18 Stunden im Vakuum:

- Das Syntheselösungsmittel wurde unter Luftatmosphäre dreimal gegen THF und einmal gegen DCM ausgetauscht, wobei das Lösungsmittel alle 24 Stunden durch Frisches ersetzt wurde.
- Das Syntheselösungsmittel wurde unter Argonatmosphäre dreimal gegen THF und einmal gegen DCM ausgetauscht, wobei das Lösungsmittel alle 24 Stunden durch Frisches ersetzt wurde.
- Das Syntheselösungsmittel wurde unter Argonatmosphäre dreimal gegen THF, zehnmal gegen Acetonitril und anschließend zehnmal gegen DCM ausgetauscht, wobei das Lösungsmittel alle 10 Stunden durch Frisches ersetzt wurde.

Amylacetat-Austausch und überkritische Aktivierung mit CO₂:

Für den Austausch mit Amylacetat wurden die Materialien drei Tage lang jeweils zweimal täglich mit frischem Amylacetat versehen. Die ausgetauschten MOFs wurden im Gerät zur überkritischen Trocknung mit flüssigen CO₂ versetzt und 10 min hierin gelagert, bevor weitere 10 min bei 10 °C mit flüssigem CO₂ gespült wurde. Dieser Vorgang wurde insgesamt fünfmal wiederholt und anschließend durch Erhöhung des Drucks auf ca. 83 bar sowie der Temperatur auf 36 °C der überkritische Zustand des CO₂ eingestellt. Durch ein vorsichtiges Öffnen des Ventils wurde das CO₂ langsam über einen Zeitraum von etwa 60 min abgelassen. Die auf diesem Wege aktivierten Proben wurden bis zur Physisorptionsmessung unter Argonatmosphäre gelagert.

7.5. Organosilicas

Die druckstabilen Reaktionsgefäße wurden vor dem Verschließen für alle Organosilicasynthesen mit Argon als Schutzgas versehen.

7.5.1. Radikalisches Xerogel

Die Xerogele wurden in druckstabilen 10 mL-Rollrandflaschen aus Glas mit Bördelverschluss (N 20) durchgeführt und nach den folgenden Vorschriften erhalten.

Material A:

Der bissilylierte BTR-Präkursor **30** (200 mg, 303 mmol) wurde in Ethylacetat gelöst (5 mL) und mit Wasser (4 mL) sowie Salzsäure (37 %, 1 mL) versetzt (pH = -0.1). Die dunkelbraune Emulsion wurde zunächst über Nacht bei RT stark gerührt und anschließend für 24 Stunden bei 80 °C statisch behandelt. Der gebildete Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser, Ethanol sowie Ethylacetat gewaschen.

Material B:

Der BTEV-BTR (**30**, 100 mg, 151 mmol) wurde in Ethylacetat gelöst (1.5 mL) und mit Wasser (3.5 mL) versetzt (pH = 7). Die dunkelbraune Emulsion wurde direkt bei 80 °C für 24 Stunden stark gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser, Ethanol sowie Ethylacetat gewaschen.

7.5.2. Bifunktionale PMOs

7.5.2.1. E/BTR-PMO

Die eingesetzten Präkursormengen sind in Tabelle 7.7 aufgeführt. Die verschiedenen E_{1-x}/BTR_x-PMOs sind nach folgender, allgemeiner Synthesevorschrift in Anlehnung an die Vorschrift von Muth *et al.* hergestellt worden.^[254]

In einem verschließbaren Glas mit einem Innendurchmesser von 14 mm wurde das Radikal **30** unter starkem Rühren mit einem zylindrischen Magnetührstäbchen (Durchmesser: 10 mm) in BTEE gelöst. Das Blockcopolymer Pluronic® P123 (575 mg, 0.0991 mmol) wurde bei 35 °C in einer Lösung von Salzsäure (37 %, 3.45 mL, 34.5 mmol) in Wasser (17.3 g, 0.961 mmol) gelöst (1.66 M, pH = -0.2). Zur vollständigen Überführung des sehr viskosen Präkursorengemischs, wurde die wässrige Lösung in zwei Portionen zugegeben und die Emulsion nach zweiminütiger Ultraschallbehandlung, zur gleichmäßigen Verteilung der Tröpfchen der organischen Phase in der wässrigen Phase, in ein 100 mL-Schottglas überführt. Mit der zweiten Hälfte der wässrigen Lösung wurde dieses Prozedere zur vollständigen Überführung des Präkursorgemischs wiederholt. Nach 48-stündigem Rühren bei 35 °C, wurden die Ansätze für

weitere 24 Stunden bei 85 °C statisch behandelt. Das molare Verhältnis im Reaktionsgemisch betrug

Präkursoren : P123 : HCl : H₂O = 30 : 1 : 350 : 9700. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser und Ethanol wurde das Tensid mit Ethanol unter Verwendung einer Soxhlet-Apparatur über 72 Stunden extrahiert.

Tabelle 7.7 In der Synthese von E_{x-1}/BTR_x-PMOs eingesetzte Anteile an BTEE und BTEV-BTR.

	R0	R1	R5	R10	R20
$n_{(\text{BTEE})} / \text{mmol}$	2.95	2.92	2.80	2.66	2.36
$m_{(\text{BTEE})} / \text{g}$	1.05	1.04	0.993	0.943	0.837
$n_{(\text{BTEV-BTR})} / \mu\text{mol}$	0.00	29.5	148	295	509
$m_{(\text{BTEV-BTR})} / \text{mg}$	0.00	19.5	97.8	195	336

7.5.2.2. B/BTR-PMOs

Die eingesetzten Präkursormengen sind in Tabelle 7.8 aufgeführt. Die verschiedenen B_{1-x}/BTR_x-PMOs sind in Anlehnung an die Vorschrift von Goto *et al.* nach der unter 7.5.2.1 für die E/BTR-PMOs bereits beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift unter leichten Abwandlungen hergestellt worden.^[145]

Das Radikal **30** wurde in BTEB gelöst und Pluronic® P123 (990 mg, 0.171 mmol) wurde bei 0 °C in einer Lösung von Salzsäure (37 %, 0.20 mL, 2.3 μmol) in Wasser (36 mL, 2 mmol) gelöst (0.055 M, pH = 1.3). Das Präkursorengemisch wurde analog zu den E/BTR-PMOs unter Ultraschallbehandlung überführt und die Ansätze nach einstündigem Rühren bei 0 °C, zunächst für 20 Stunden bei 35 °C gerührt und anschließend für weitere 24 Stunden bei 100 °C statisch behandelt. Das molare Verhältnis im Gemisch betrug Präkursoren : P123 : HCl : H₂O = 1 : 0.068 : 0.8 : 800. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser und Ethanol wurden die Proben, für eine bessere Ordnung im Material, in 150 mL destilliertem Wasser suspendiert und für 72 Stunden bei 100 °C behandelt. Das Tensid wurde anschließend mit Ethanol unter Verwendung einer Soxhlet-Apparatur über 72 Stunden extrahiert.

Tabelle 7.8 In der Synthese von B_{x-1}/BTR_x-PMOs eingesetzte Anteile an BTEB und BTEV-BTR.

	R0	R1	R5	R10	R20
$n_{(\text{BTEB})} / \text{mmol}$	2.51	2.48	2.38	2.26	2.01
$m_{(\text{BTEB})} / \text{g}$	1.01	0.999	0.958	0.910	0.809
$n_{(\text{BTEV-BTR})} / \mu\text{mol}$	0.00	25.1	126	251	502
$m_{(\text{BTEV-BTR})} / \text{mg}$	0.00	16.6	83.2	166	332

7.5.3. Postpräparative Funktionalisierung von SBA-15

7.5.3.1. Synthese von SBA-15

Die Herstellung von SBA-15 wurde nach einer von N. Speil leicht abgewandten Form gemäß der Vorschrift von Zhao *et al.* durchgeführt.^[255,256] Dazu wurde das Polymer Pluronic® P123 (12.0 g, 2.07 mmol) in demineralisiertem Wasser (360 mL, 20 mmol) und Salzsäure (32 %, 37.0 mL, 370 mmol) bei Raumtemperatur unter starkem Rühren gelöst (0.9 M, pH = 0.05). Die Lösung wurde 15 Stunden bei 35 °C gerührt bevor TEOS (24.0 g, 0.115 mol) hinzugefügt und die Lösung weitere 24 Stunden bei 35 °C gerührt wurde. Anschließend wurde das entstandene Gel für 24 Stunden im Autoklaven bei 100 °C hydrothermal behandelt. Das Produkt wurde filtriert, mit demineralisiertem Wasser und Ethanol gewaschen und bei 70 °C getrocknet. Zur Entfernung des Tensids wurde der Feststoff zunächst 12 Stunden bei 120 °C weiter getrocknet und anschließend mit einer Heizrate von 2 K · min⁻¹ 6 Stunden bei 550 °C calciniert. Das erhaltene SBA-15-Silica wies einen Porendurchmesser von 9.1 nm, ein Porenvolumen von 1.3 cm³ g⁻¹ und eine Wandstärke von 2.8 nm.

7.5.3.2. Postpräparative Funktionalisierung mit BTEV-BTR

Die postpräparative Funktionalisierung wurde nach Standard-Schlenk-Technik unter Argonatmosphäre mit im Hochvakuum ausgeheizten Glasgeräten nach angepassten Literaturbedingungen durchgeführt.^[258] Die eingesetzten Präkursormengen sind in Tabelle 7.9 aufgeführt.

SBA-15 (0.10 g, 0.83 mmol) und BTEV-BTR wurden über Nacht bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet, in trockenem Toluol (100 mL) gelöst und die Suspension zunächst zwei Stunden bei RT gerührt bevor die tiefbraune Suspension 24 Stunden unter Rückfluss gerührt wurde. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Ethylacetat, wurde das Produkt an der Luft getrocknet.

Die nachgezogenen Proben **R10** und **R20** wurden einem dreimaligen Lösungsmittelaustausch mit Ethylacetat unterzogen wobei das Lösungsmittel alle 24 h durch Frisches ersetzt wurde. Die Trocknung erfolgte im Hochvakuum und die Proben wurden unter Schutzgas gelagert, um eine erneute Wassereinlagerung im Porenvolumen zu vermeiden.

Tabelle 7.9 In der postpräparativen Funktionalisierung eingesetzte Mengen an BTEV-BTR.

Rx	R0	R1	R5	R10 _{NEU}	R20 _{NEU}
$n_{\text{(BTEV-BTR)}} / \mu\text{mol}$	0	7.6	30	42	67
$m_{\text{(BTEV-BTR)}} / \text{mg}$	0	5	20	28	44

7.5.4. Beladung von Organosilicaphasen mit TEMPO

Die TEMPO Adsorption wurde in Anlehnung an das Prozedere von Lin *et al.* an den templat-freien, radikalischen Organosilicas durchgeführt. Vor der eigentlichen Beladung wurden die Proben für 24 Stunden im Hochvakuum bei 80 °C dehydratisiert. Anschließend wurden 20 mg jeder Probe mit jeweils 2 mL einer 0.5 mM (0.08 mg mL^{-1}) und einer 6.4 mM (1 mg mL^{-1}) TEMPO-Lösung in Chloroform versetzt. In einigen Fällen wurde eine 10 mM (1.6 mg mL^{-1}) TEMPO-Lösung in Chloroform verwendet. Die Suspensionen wurden für 10 Stunden bei RT unter Argonatmosphäre gerührt und der Feststoff anschließend unter vermindertem Druck unterm Argonstrom filtriert sowie dreimal mit reinem Chloroform (jeweils 2 mL) gewaschen. Nach der EPR-spektroskopischen Untersuchung der getrockneten Pulver wurden diese im Klimaschrank für 24 Stunden bei 25 °C unter 85 % relativer Luftfeuchtigkeit rehydratisiert.^[187,188]

8. Literaturverzeichnis

- [1] J. Stöhr, H. C. Siegmann; *Magnetism – From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2006**, S. 1.
- [2] M. Getzlaff; *Fundamentals of Magnetism*, Springer, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [3] R. G. Hicks; *Stable Radicals – Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, Wiley, New Jersey, **2010**.
- [4] C. Benelli, D. Gatteschi; *Introduction to Molecular Magnetism – From Transition Metals to Lanthanides*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [5] P. Day, A. E. Underhill, *Philos. Trans. R. Soc., A* **1999**, 357, 2849–2853.
- [6] G. M. Espallargas, E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 533–557.
- [7] J. A. Crayston, J. N. Devine, J. C. Walton, *Tetrahedron* **2000**, 56, 7829–7857.
- [8] S. J. Blundell, F. L. Pratt, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16, 771–828.
- [9] E. Riedel, R. Alsasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer; *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, 3. Auflage, **2007**.
- [10] U. Haas; *Physik – Für Pharmazeuten, Mediziner und Studierende mit Physik als Nebenfach*, WVG, 7. Auflage, **2012**, S. 423ff.
- [11] S. Hunklinger; *Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 2. Auflage, **2009**.
- [12] E. Stryjewski, N. Giordano, *Adv. Phys.* **1977**, 26, 487–650.
- [13] W. Nolting; *Quantentheorie des Magnetismus – Teil 2*, Springer, **1986**, S. 57ff.
- [14] D. Tiana, C. H. Hendon, A. Walsh, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13990–13993.
- [15] W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik* **1928**, 49, 619–636.
- [16] J.-P. Launay, M. Verdaguer; *Electrons in Molecules – From Basic Principles to Molecular Electronics*, Oxford University Press, New York, **2014**.
- [17] B. C. Guha, *Proc. Roy. Soc. A* **1951**, 206, 353–373.
- [18] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc.* **1952**, 214, 451–465.
- [19] J. N. van Nierkerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 227–232.

- [20] X.-Y. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Commun.* **2008**, 281–294.
- [21] M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353–1379.
- [22] P. Dechambenoit, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3249–3265.
- [23] M. Wang, X. Meng, F. Song, Y. He, W. Shi, H. Gao, J. Tang, C. Peng, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10183–10186.
- [24] W. H. Zhu, Z. M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1337–1342.
- [25] T. B. Faust, M. D'Alessandro, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 17498–17512.
- [26] C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, H. Krassos, J. M. Rawson, A. J. Tasiopoulos, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2798–2806.
- [27] H. M. Blatter and H. Lukaszewski, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 2701–2705.
- [28] C. P. Constantinides, E. Carter, D. M. Murphy, M. Manoli, G. M. Leitus, M. Bendikov, J. M. Rawson, P. A. Koutentis, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8662–8664.
- [29] A. T. Gubaidullin, B. I. Buzykin, I. A. Litvinov, N. G. Gazetdinova, *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 939–943.
- [30] P. A. Koutentis, D. Lo Re, *Synthesis* **2010**, *12*, 2075–2079.
- [31] B. Yan, J. Cramen, R. McDonald, N. L. Frank, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3201–3203.
- [32] I. S. Morgan, A. Peuronen, M. M. Hänninen, R. W. Reed, R. Clérac, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 33–35.
- [33] A. Bodzioch, M. Zheng, P. Kaszyński, G. Utrecht, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7294–7310.
- [34] Y. Takahashi, Y. Miura, N. Yoshioka, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1236–1238.
- [35] C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, G. Loizou, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3122–3125.
- [36] Y. Zheng, M.-s. Miao, M. C. Kemei, R. Seshadri, F. Wudl, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 774–778.
- [37] C. P. Constantinides, A. A. Berezin, G. A. Zissimou, M. Manoli, G. M. Leitus, M. Bendikov, M. R. Probert, J. M. Rawson, P. A. A. Koutentis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11906–11909.
- [38] Gruppe P. A. Koutentis, *persönliche Mitteilung*, University of Cyprus, **2017**.
- [39] C. Krieger, F. A. Neugebauer, *Acta Cryst. C* **1996**, *52*, 3124–3126.

- [40] P. Kaszyński, C. P. Constantinides, V. G. Young Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11149–11152.
- [41] C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, J. M. Rawson, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7109–7116.
- [42] F. A. Neugebauer, I. Umminger, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1205–1225.
- [43] A. D. MacLachlan, *Mol. Phys.* **1960**, *3*, 233–252.
- [44] I. S. Morgan, A. Mansikkamäki, G. A. Zissimou, P. A. Koutentis, M. Rouzières, R. Clérac, H. M. Tuononen, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15843–15853.
- [45] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577–638.
- [46] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienińska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [47] 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.
- [48] I. M. Hönicke, I. Senkovska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J. D. Evans, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13780–13783.
- [49] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [50] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [51] S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12–19.
- [52] D. Frahm; *Synthese und Charakterisierung nanoporöser organisch-anorganischer Hybridmaterialien für den Einsatz in der Gasspeicherung*, Dissertation, Universität Hamburg, **2013**.
- [53] „How many MOFs are there in the CSD?“ gefunden unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/support/case/?caseid=9833bd2c-27f9-4ff7-8186-71a9b415f012>, **2019**.
- [54] 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.
- [55] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, *402*, 276–279.

- [56] 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.
- [57] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. Guy Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [58] J. K. Schnobrich, O. Lebel, K. A. Cychosz, A. Dailly, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13941–13948.
- [59] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2357.
- [60] Q. Zhai, Q. Lin, T. Wu, S.-T. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2866–2868.
- [61] Y. Liu, J.-R. Li, W. M. Verdegaal, T.-F. Liu, H.-C. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5637–5643.
- [62] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 675–702.
- [63] K. Takakura, T. Ueda, K. Miyakubo, T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 279–290.
- [64] J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 32–51.
- [65] S. Hermes, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2464–2472.
- [66] O. M. Yaghi, *Mol. Front. J.* **2019**, *3*, 66–83.
- [67] „Weltrekord der Hohlräume. Chemiker der TU Dresden entwickeln hochporöses Material, wertvoller als Diamanten,“ gefunden unter <https://tu-dresden.de/mn/der-bereich/news/weltrekord-der-hohlraeume-chemiker-der-tu-dresden-entwickeln-hochporoeses-material-wertvoller-als-diamanten>, **2019**.
- [68] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [69] J. L. C. Rosewell, O. M. Yaghi, *J. Am Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304–1315.
- [70] K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *J. Am Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9262–9264.
- [71] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- [72] S. Chaemchuen, N. A. Kabir, K. Zhou, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9304–9332.

- [73] T. G. Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, O. Yaghi, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 163–170.
- [74] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018–1023.
- [75] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [76] W. Lu, Z. Wie, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593.
- [77] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [78] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739–4743.
- [79] G. Zahn, H. A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 186–194.
- [80] E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *117*, 111–117.
- [81] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- [82] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042–3066.
- [83] M. Šimėnas, M. Kobalz, M. Mendt, P. Eckold, H. Krautscheid, J. Banys, A. Pöpl, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4898–4907.
- [84] J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha, J. T. Hupp, *CrystEngComm.* **2013**, *15*, 9258–9264.
- [85] T. Watanabe, D. S. Sholl, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 094509.
- [86] S. Ma, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 44–53.
- [87] S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6326–6327.
- [88] 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**, *47*, 7263–7266.

- [89] M. R. Miller, I. L. Megson, *Br. J. Pharmacol.* **2007**, *151*, 305–321.
- [90] L. K. Keefer, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 357–358.
- [91] K. Peikert; *Synthese nanoporöser aminfunktionalisierter metall-organischer Gerüstverbindungen zur Speicherung und Freisetzung von Stickstoffmonoxid*, Dissertation, Universität Hamburg, **2015**.
- [92] 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.
- [93] 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.
- [94] S. T. Gregg, Q. Yuan, R. E. Morris, B. Xiao, *Mater. Today Commun.* **2017**, *12*, 95–105.
- [95] D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 916–920.
- [96] X. Zhao, H. He, F. Dai, D. Sun, Y. Ke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8650–8652.
- [97] M. Sartor, T. Stein, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 519–528.
- [98] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- [99] C.-L. Tao, B. Chen, X.-G. Liu, L.-J. Zhou, X.-L. Zhu, J. Cao, Z.-G. Gu, Z. Zhao, L. Shen, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9975–9978.
- [100] H. Li, H.-B. Liu, X.-M. Tao, J. Su, P.-F. Ning, X.-F. Xu, Y. Zhou, W. Gu, X. Liu, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8427–8433.
- [101] X.-J. Zhang, F.-Z. Su, D.-M. Chen, Y. Peng, W.-Y. Gua, C.-S. Liu, M. Du, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1843–1849.
- [102] P. Samanta, S. Let, W. Mandal, S. Dutta, S. K. Ghosh, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1801–1821.
- [103] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2713–2723.
- [104] C. Yang, R. Dong, M. Wang, P. St. Petkov, Z. Zhang, M. Wang, P. Han, M. Ballabio, S. A. Bräuninger, Z. Liao, J. Zhang, F. Schwotzer, E. Zschech, H.-H. Klaus, E. Cánovas, S. Kaskel, M. Bonn, S. Zhou, T. Heine, X. Feng, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3260.

- [105] J.-P. Zhao, S.-D. Han, X. Jiang, J. Xu, Z. Chang, X.-H. Bu, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4627–4630.
- [106] X. X. Zhang, S. S.-Y. Chui, I. D. Williams, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 6007–6009.
- [107] A. Pöpl, S. Kunz, D. Himsl, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2678–2684.
- [108] B. Jee, D. Himsl, M. Icker, M. Hartmann, A. Pöpl, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, 1025–1029.
- [109] H. Srikanth, R. Hajndl, B. Moulton, M. J. Zaworotko, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 7089–7091.
- [110] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvåg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6354–6358.
- [111] Q. Zhang, B. Li, L. Chen, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9356–9362.
- [112] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **2012**, 335, 1606–1610.
- [113] S. Han, H. Kim, J. Kim, Y. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 16977–16982.
- [114] V. Rubio-Giménez, J. C. Waerenborgh, J. M. Clemente-Juan, C. Martí-Gastaldo, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 6181–6185.
- [115] K. Yuan, T. Song, D. Wang, Y. Zou, J. Li, X. Zhang, Z. Tang, W. Hu, *Nanoscale*, **2018**, 10, 1591–1597.
- [116] A. de Oliveira, G. F. de Lima, H. A. De Abreu, *Chem. Phys. Lett.* **2018**, 691, 283–290.
- [117] R. Dong, Z. Zhang, D. C. Tranca, S. Zhou, M. Wang, P. Adler, Z. Liao, F. Liu, Y. Sun, W. Shi, Z. Zhang, E. Zschech, S. C. B. Mannsfeld, C. Felsner, X. Feng, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2637.
- [118] H.-Y. Gong, B. M. Rambo, C. A. Nelson, V. M. Lynch, X. Zhu, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10186–10188.
- [119] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 190–195.
- [120] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Commun.* **2004**, 1164–1165.
- [121] D. Maspoch, N. Domingo, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, J.-M. Hernandez, G. Vaughan, C. Rovira, F. Lloret, J. Tejada, J. Veciana, *Chem. Commun.* **2005**, 5035–5037.

- [122] A. Datcu, N. Roques, V. Jubera, I. Imaz, D. Maspoch, J. P. Shutter, C. Rovira, J. Veciana, *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 3644–3656.
- [123] A. Datcu, N. Roques, V. Jubera, D. Maspoch, X. Fontrodona, K. Wurst, I. Imaz, G. Mouchaham, J. P. Shutter, C. Rovira, J. Veciana, *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 152–162.
- [124] X. Zhang, M. R. Saber, A. P. Prosvirin, J. H. Reibenspies, L. Sun, M. Ballesteros-Rivas, H. Zhao, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 904–911.
- [125] C. A. Fernandez, P. C. Martin, T. Schaef, M. E. Bowden, P. K. Thallapally, L. Dang, W. Xu, X. Chen, B. P. McGrail, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6114.
- [126] J. Zhang, W. Kosaka, K. Sugimoto, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5644–5652.
- [127] L. E. Darago, M. L. Aubrey, C. J. Yu, M. I. Gonzalez, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15703–15711.
- [128] I.-R. Jeon, B. Negru, R. P. Van Duyne, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15699–15702.
- [129] J. A. DeGayner, I.-R. Jeon, L. Sun, M. Dincă, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4175–4184.
- [130] C. Hua, J. A. De Gayner, T. D. Harris, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7044–7053.
- [131] S. Tang, H. Ruan, R. Feng, Y. Zhao, G. Tan, L. Zhang, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18224–18229.
- [132] Y. Wei, X. Li, R. Zhang, Y. Liu, W. Wang, Y. Ling, A. M. El-Toni, D. Zhao, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 20769.
- [133] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *54*, 3216–3251.
- [134] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [135] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431–1442.
- [136] F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608–620.

- [137] F. Hoffmann, M. Fröba; *Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials*. In: K. Ruck, R. Martínez-Máñez (eds.); *The Supramolecular Chemistry of Organic – Inorganic Hybrid Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2010**.
- [138] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3161–3165.
- [139] W. J. Herzberg, W. R. Erwin, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 172–177.
- [140] Y. Li, N. Sun, L. Li, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, W. Huang, *Materials* **2013**, *6*, 981–999.
- [141] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611–9614.
- [142] B. Melde, B. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302–3308.
- [143] T. Asefa, M. MacLachan, N. Coombs, G. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867–871.
- [144] Y. Xia, W. Wang, R. Mokaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 790–798.
- [145] Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410–2411.
- [146] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15176–15177.
- [147] M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6674–6678.
- [148] A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12194–12195.
- [149] M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2587–2592.
- [150] Y. Ueda, H. Takeda, T. Yui, K. Koike, Y. Goto, S. Inagaki, O. Ishitani, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 439–442.
- [151] M. Abboud, A. Sayari, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2017**, *249*, 157–164.
- [152] Y.-K. Seo, S.-B. Park, D. H. Park, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1285–1288.
- [153] Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki and T. Shimada, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 6957–6960.
- [154] N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 219–226.
- [155] N. Tanaka, N. Mizoshita, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, Y. R. Jorapur, T. Shimada, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5025–5027.

- [156] P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3913–3955.
- [157] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*. **2002**, *416*, 304–307.
- [158] U. Schubert, *Chem. Unserer Zeit* **2018**, *52*, 18–25.
- [159] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2012**.
- [160] U. Schubert; *Part One: Sol–Gel Chemistry and Methods*. In: D. Levy, M. Zayat (ed.); *The Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [161] S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, 2593–2604.
- [162] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147–1160.
- [163] J. B. Mietner; *Zu Gast in Nanoporen – Das große Potential von PMOs bei der Untersuchung der Eigenschaften von Wasser in Nanoporen unterschiedlicher Polarität*, Dissertation, Universität Hamburg, **2018**.
- [164] D. Yu, F. Huang, H. Xu, *Anal. Methods* **2012**, *4*, 47–49.
- [165] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–321.
- [166] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.
- [167] T. Simon; *Periodisch Mesoporöse Organosilica – Mit speziellen Morphologien*, Dissertation, Universität Hamburg, **2019**.
- [168] K. Nakanishi; *Monolithic Porous Silica for High-Speed HPLC*, In: L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu (eds.); *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, **2018**.
- [169] V. Rebbin, R. Schmidt and M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5210–5214.
- [170] S. Martens, R. Ortmann, F. J. Brieler, C. Pasel, Y. J. Lee, D. Bathen, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 632–640.
- [171] M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4003–4011.
- [172] T. Seki, K. McEleney, C. M. Crudden, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6369–6371.

- [173] M. Bilo, M. Sartor, H. Nasser, Y. J. Lee, F. J. Brieler, M. Fröba, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2018**.
- [174] L. Grösch, Y. J. Lee, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 331–346.
- [175] M. Luka, S. Polarz, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, *171*, 35–43.
- [176] H. Zhang, G. M. Annich, J. Miskulin, K. Stankiewicz, K. Osterholzer, S. I. Merz, R. H. Barlett, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5015–5024.
- [177] J. H. Shin, S. K. Metzger, M. H. Schoenfish, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4612–4619.
- [178] D. L. Slomberg, Y. Lu, A. D. Broadnax, R. A. Hunter, A. W. Carpenter, M. H. Schoenfish, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9322–9329.
- [179] J. Gehring, B. Trepka, N. Klinkenberg, H. Bronner, D. Schleheck, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3076–3084.
- [180] S. Ruthstein, D. Goldfarb; *An EPR tool box for exploring the formation and properties of ordered template mesoporous materials*, In: B. C. Gilbert, M. J. Davies, D. M. Murphy (eds.); *Electron Paramagnetic Resonance*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 21th Vol., **2008**, p. 184–215.
- [181] J. Zhang, Z. Luz, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7087–7094.
- [182] J. Zhang, Z. Luz, H. Zimmermann, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 279–285.
- [183] S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1739–1748.
- [184] A. Moscatelli, A. Galarneau, F. Di Renzo, M. F. Ottaviani, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18580–18589.
- [185] M. Okazaki, S. Anadan, S. Seelan, M. Nishida, K. Toriyama, *Langmuir* **2007**, *23*, 1215–1222.
- [186] M. Okazaki, K. Toriyama, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9122–9129.
- [187] F. Lin, M. Mertens, P. Cool, S. Van Doorslaer, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22723–22731.
- [188] F. Lin, X. Meng, M. Mertens, P. Cool, S. Van Doorslaer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22623–22631.
- [189] M. Wessing, M. Drescher, S. Polarz, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2805–2816.

- [190] M. Spitzbarth, M. Wessing, T. Lemke, A. Schachtschneider, M. Drescher, S. Polarz, M. Drescher, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17474–17479.
- [191] M. Wessing, M. Spitzbarth, M. Drescher, R. Winter, S. Polarz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15976–15988.
- [192] M. Spitzbarth, A. Scherer, A. Schachtschneider, P. Imming, S. Polarz, M. Drescher, *J. Mag. Reson.* **2017**, *283*, 45–51.
- [193] M. Wessing, M. Spitzbarth, A. Klaiber, M. Drescher, S. Polarz, *Langmuir* **2017**, *33*, 11968–11976.
- [194] A. Pivtsov, M. Wessing, V. Klovak, S. Polarz, M. Drescher, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5376–5384.
- [195] F. Vibert, S. R. A. Marque, E. Bloch, S. Queyroy, M. P. Bertrand, S. Gastaldi, E. Besson, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4716–4723.
- [196] F. Vibert, S. R. A. Marque, E. Bloch, S. Queyroy, M. P. Bertrand, S. Gastaldi, E. Besson, *J. Phys. Chem.* **2015**, *119*, 5434–5439.
- [197] B. Castanheira, E. R. Triboni, L. dos Santos Andrade, F. J. Trindade, L. Otubo, A. C. S. C. Teixeira, M. J. Politi, T. Branquinho de Queiroz, S. Brochsztain, *Langmuir*, **2018**, *34*, 8195–8204.
- [198] H. B. Stegmann; *Elektronenspinresonanz, ENDOR*, In: H. Naumer, W. Heller (Hrsg.); *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, **1997**, S. 189ff.
- [199] V. Chechik, E. Carter, D. Murphy; *Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, New York, **2016**.
- [200] P. H. Rieger; *Electron Spin Resonance – Analysis and Interpretation*, RSCPublishing, Cambridge, **2007**.
- [201] M. Mendt, M. Šimėnas, A. Pöpl; *Electron Paramagnetic Resonance*. In: S. Kaskel (ed.); *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks. Synthesis, Characterization, and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, **2016**.
- [202] P. W. Atkins, J. de Paula; *Physikalische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH, **2006**, S. 613.
- [203] B. Jee, D. Himsl, M. Icker, M. Hartmann, A. Pöpl, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1025–1029.

- [204] A. Bencini, D. Gatteschi; *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**.
- [205] A. Schweiger, G. Jeschke; *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, New York, **2001**.
- [206] A. S. Poryvaev, D. M. Polyukhov, E. Gjuzi, F. Hoffmann, M. Fröba, M. V. Fedin, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8471–8479.
- [207] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 279–282.
- [208] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [209] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [210] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.
- [211] L. Jelinek, E. sz. Kováts, *Langmuir* **1994**, *10*, 4225–4231.
- [212] A. D. Buckingham, R. L. Disch, D. A. Dunmur, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3104–3107.
- [213] J. Jagiello, J. Kenvin, *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *542*, 151–158.
- [214] E. Gjuzi; *Synthese und Charakterisierung nanoporöser Organosilicas und metall-organischer Netzwerkstrukturen mit Radikalbaueinheiten*, Masterarbeit, Universität Hamburg, **2014**.
- [215] T. Benincori, F. Sannicolò, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1309–1312.
- [216] H. V. Patel, K. A. Vyas, S. P. Pandey, P. S. Fernandes, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 661–668.
- [217] P. Li, J. Zhao, D. C. Rogness, F. Shi, *JOC* **2012**, *77*, 3143–3158.
- [218] C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, G. Loizou, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3122–3125.
- [219] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.
- [220] Arbeitsgruppe C. Herrmann, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Hamburg, **2017**.
- [221] C.-Y. Zhang, X.-H. Liu, B.-L. Wang, S.-H. Wang, Z.-M. Li, *Chem. Biol. Drug Des.* **2010**, *75*, 489–493.
- [222] Z.-X. Xu, Y.-X. Tan, H.-R. Fu, J. Liu, J. Zhang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12199–12204.
- [223] X. Xiong, Y. Jiang, D. Ma, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2552–2555.

- [224] E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler, *Houben-Weyl – Methods of Organic Chemistry*, 4. Auflage, Thieme, **1960**, S. 597ff.
- [225] T. W. Baughman, J. C. Sworen, K. B. Wagener, *Tetrahedron*, **2004**, 10943–10948.
- [226] A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14844–14845.
- [227] X. Jin, R. P. Davies, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 2110–2117.
- [228] M. Sartor, *Synthesis and Characterization of Chiral Metal-Organic Frameworks for Stereoselective Applications*, Dissertation, Universität Hamburg, **2015**.
- [229] A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 159–162.
- [230] G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 427–436.
- [231] S. Liu and J. Xiao; *Reaction with Aryl or Hetaryl Halides or Pseudohalides*. In: C. M. Andersson, N. Borduas, E. Borsini, G. Brogini (ed.); *Science of Synthesis: Cross Coupling and Heck-Type Reactions 03*, Stuttgart: Thieme Georg Verlag, 1. Auflage, **2013**.
- [232] J. Bomnüter, *Heck-Reaction in Synthesis of Blatter's Radical Based Vinyl Silanes and Vinyl Ester for Deployment in Hybrid Materials*, Praktikum zum Modul CHE128 und CHE131 unter der Leitung von E. Gjuzi, Universität Hamburg, **2019**.
- [233] M. Bilo; *Controlled pore glasses and alginate hydrogels as form-giving matrices for nanoporous organosilicas*, Dissertation, Universität Hamburg, **2019**.
- [234] A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6989–7000.
- [235] J. Bomnüter; *Synthesis and Condensation of Paramagnetic Alkoxy Silanes to Nanoporous Silica*, Masterarbeit, Universität Hamburg, **2021**.
- [236] K. Peikert, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11196–11198.
- [237] T. Stein, F. Hoffmann, M. Fröba, *Dalton Trans* **2019**, Advance Article.
- [238] D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 123–133.
- [239] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6643–6651.
- [240] G. M. Brown, R. Chidambaram, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 2393–2403.
- [241] H. A. Schulze, *persönliche Mitteilung*, Universität Hannover, **2018**.

- [242] „Sicherheitsdatenblatt Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat“ gefunden unter <http://www.merckmillipore.com>, **2019**.
- [243] M. Šimėnas, M. Kobalz, M. Mendt, P. Eckold, H. Krautscheid, J. Banys, A. Pöpl, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4898–4907.
- [244] M. Šimėnas, R. Matsuda, S. Kitagawa, A. Pöpl, J. Banys, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 27462–27467.
- [245] J. Bae, J. S. Choi, S. Hwang, W. S. Yun, D. Song, J.D. Lee, N. C. Jeong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24743 – 24752.
- [246] „Sicherheitsdatenblatt Salpetersäure, 65 %“ gefunden unter <http://www.merckmillipore.com>, **2019**.
- [247] „Sicherheitsdatenblatt Natriumnitrat“ gefunden unter <http://www.merckmillipore.com>, **2019**.
- [248] R. J. Abraham, J. J. Byrne, L. Griffiths, M. Perez, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 491–509.
- [249] D. Britt, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, *PNAS* **2008**, *105*, 11623–11627
- [250] H. Khajavi, J. Gascon, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles, F. Kapteijn, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12487–12493.
- [251] I. Senkovska, K. A. Cychosz, P. Llewellyn, M. Thommes, S. Kaskel; *Adsorption Methodology*. In: S. Kaskel (ed.); *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks. Synthesis, Characterization, and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, **2016**, S. 575ff.
- [252] A. S. Poryvaev, A. M. Sheveleva, P. A. Demakov, S. S. Arzumov, A. G. Stepanov, D. N. Dybtsev, M. V. Fedin, *Appl. Magn. Reson.* **2018**, *49*, 255–264.
- [253] Y. Fu, Z. Kang, J. Yin, W. Cao, Y. Tu, Q. Wang, X. Kong, *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1618–1624.
- [254] O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2001**, 2032–2033.
- [255] N. Speil, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Hamburg, **2017**.
- [256] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552
- [257] L. Cao, T. Man, M. Kruk, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1144–1153.
- [258] Y. Li, N. Sun, L. Li, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, W. Huang, *Materials* **2013**, *6*, 981–999.

- [259] J. Sauer, F. Marlow, F. Schüth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5579–5584.
- [260] A. S. Poryvaev, E. Gjuzi, D. M. Polyukhov, F. Hoffmann; M. Fröba, M. V. Fedin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, doi.org/10.1002/anie.202015058.
- [261] A. A. Kuzhelev, R. K. Strizhakov, O. A. Krumkacheva, Y. F. Polienko, D. A. Morozov, G. Y. Shevelev, D. V. Pyshnyi, I. A. Kirilyuk, M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, *J. Magn. Reson.* **2016**, *266*, 1–7.
- [262] V. Meyer, M. A. Swanson, L. J. Clouston, P. J. Boratyński, R. A. Stein, H. S. McHaourab, A. Rajca, S. S. Eaton, G. R. Eaton, *Biophys. J.* **2015**, *108*, 1213–1219.
- [263] A. A. Kuzhelev, G. Y. Shevelev, O. A. Krumkacheva, V. M. Tormyshev, D. V. Pyshnyi, M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2544–2548.
- [264] F. A. Neugebauer, G. Rimpler, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 595–600.
- [265] M. F. Ottaviani, M. Garcia-Garibay, N. J. Turro, *Colloids Surf., A* **1993**, *72*, 321–332.
- [266] D. G. Wu, A. D. Malec, M. Head-Gordon and M. Majda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4490–4496.
- [267] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 33–38.
- [268] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 180–182.
- [269] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [270] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [271] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [272] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148–182.
- [273] W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, C. Bärlocher; *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford University Press, Oxford, **2002**.
- [274] T. Loiseau, C. Mellot Draznieks, H. Muguerra, G. Ferey, M. Haouas, F. C. R. Taulelle, *Chim.* **2005**, *8*, 765–772.
- [275] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi; *Solution NMR of Paramagnetic Molecules*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [276] M. Bertmer, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2017**, *81*, 1–7.

- [277] B. H. J. Bielski; *Chemistry of Ascorbic Acid Radicals*, In: P. A. Seib, B. M. Tolbert (Hrsg.); *Ascorbic Acid: Chemistry, Metabolism, and Uses*, ACS, **1982**.
- [278] R. F. Cathcart, *Med. Hypotheses* **1985**, *18*, 61–77.
- [279] J. C. Deutsch, *Anal. Biochem.* **1998**, *255*, 1–7.
- [280] G. Socrates; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts*, Wiley, Chichester, 3rd. Ed., **2001**.
- [281] D. Frahm, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Hamburg, **2012**.
- [282] C. Tan, S. Yang, N. R. Champness, X. Lin, A. J. Blake, W. Lewis, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2012**, *47*, 4487–4489.
- [283] S. Yang, X. Lin, A. Dailly, A. J. Blake, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4829–4835.
- [284] H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11650–11661.
- [285] H. Wu, K. Yao, Y. Zhu, B. Li, Z. Shi, R. Krishna, J. Li, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16609–16618.
- [286] M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **2002**, *99*, 4900–4904.
- [287] L. Ma, A. Jin, Z. Xie, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9905–9908.
- [288] H. Furukawa, Y. Bok Go, N. Ko, Y. Kwan Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9147–9152.
- [289] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858–1859.
- [290] X.-S. Wang, S. Ma, K. Rauch, J. M. Simmons, D. Yuan, X. Wang, T. Yildirim, W. C. Cole, J. L. López, A. de Meijere, H.-C. Zhou, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3145–3152.
- [291] S. Ma, D. Sun, P. M. Forster, D. Yuan, W. Zhuang, Y.-S. Chen, J. B. Parise, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4616–4618.
- [292] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1012–1016.

- [293] U. Stoeck, S. Krause, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10841–10843.
- [294] L. Ma, D. J. Mihalcik, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4610–4612.
- [295] D. Zhao, D. Yuan, D. Sun, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9186–9188.
- [296] D. Yuan, D. Zhao, D. Sun, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5357–5361.
- [297] I. Eryazici, O. K. Farha, B. G. Hauser, A. Ö. Yazaydin, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1075–1080.

9. Anhang

9.1. Berechnungen

9.1.1. Ermittlung der BTR-Gewichtsprozent in den Silicaproben aus der TA

Bifunktionale PMOs

Masse m_{START} bei $T = 200\text{ °C}$ (Zersetzungsbeginn Organik) und m_{ENDE} bei $T = 900\text{ °C}$ für jede Probe notieren und Masseverlust Δm (entspricht Zersetzung der organischen Komponenten) nach Gl. A.1 berechnen:

$$\Delta m = m_{\text{ENDE}} - m_{\text{START}} \quad (\text{A.1})$$

Zum Vergleich der Massenverluste Δm die Einwaage für jede Probe notieren und Korrekturfaktor entsprechend Gl. A.2 berechnen:

$$F_{\text{kor}} = \frac{\text{Einwaage}_{\text{R0}}}{\text{Einwaage}_{\text{RX}}} \quad (\text{A.2})$$

Die Massenverluste mit F_{kor} korrigieren, um eine Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu gewährleisten. Der korrigierte Massenverlust $\Delta m_{\text{kor}}(\text{R0})$ der Probe R0 entspricht nun zu 100 % der Zersetzung der diamagnetischen Brücke und kann von den anderen Proben subtrahiert werden (Gl. A.3).

$$\Delta m_{\text{kor}}(\text{RX}) - \Delta m_{\text{kor}}(\text{R0}) = \text{Gew. \% BTR} \quad (\text{A.3})$$

Allerdings wird bei dieser Berechnung davon ausgegangen, dass der Anteil der diamagnetischen Brücke in allen Proben identisch bleibt. Tatsächlich verringert er sich jedoch mit steigendem BTEV-BTR-Anteil. Diese Abweichung muss hingenommen werden, da eine genauere Berechnung aufgrund der überlappenden Zersetzung von dia- und paramagnetischer Brücke nicht möglich ist.

BTR@SBA-15

Masse m_{START} bei $T = 100\text{ °C}$ (Zersetzungsbeginn Organik) und m_{ENDE} bei $T = 900\text{ °C}$ für jede Probe notieren und Masseverlust Δm (entspricht Frei- und Zersetzung von Verunreinigungen $\neq \text{SiO}_2$) nach Gl. A.2 berechnen. Zum Vergleich der Massenverluste Δm die Einwaage für jede Probe notieren und Korrekturfaktor entsprechend Gl. A.3 berechnen. Die Massenverluste mit F_{kor} korrigieren, um eine Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu gewährleisten. Der korrigierte Massenverlust $\Delta m_{\text{kor}}(\text{R0})$ der Probe R0 entspricht dem Gewichtsverlust im reinen SBA-15 durch Verunreinigungen, weitere Wasserfreisetzung etc. und kann von den anderen Proben subtrahiert werden (Gl. A.4).

9.1.2. Theoretische Berechnung der BTR-Gewichtsprozent in den Silicaproben

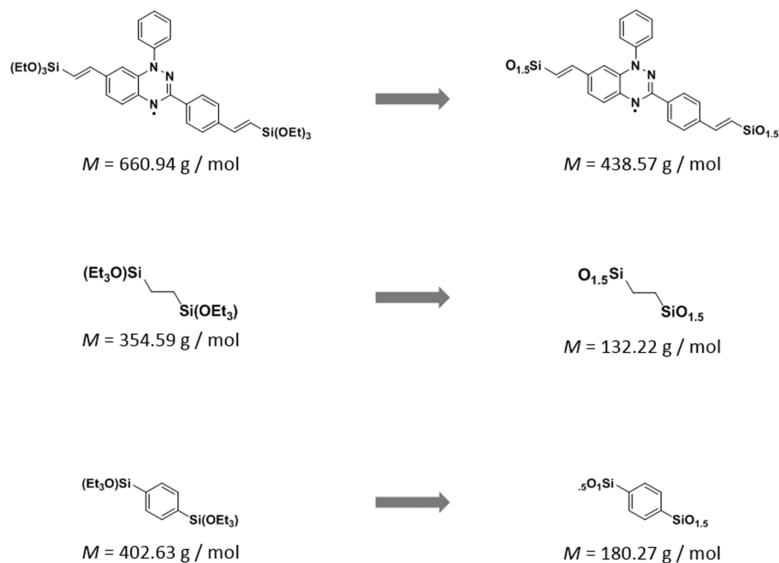


Abbildung A.1 Strukturen und Masseverluste der Präkursoren durch Hydrolyse und Kondensation.

Zur Berechnung der BTR-Anteile muss berücksichtigt werden, dass die Präkursoren BTEV-BTR, BTEE und BTEB im Zuge von Hydrolyse und Kondensation unterschiedliche Gewichtsverluste erfahren. Entsprechend Abbildung A.1 verbleiben von der eingesetzten Menge des BTEV-BTR nur 66 Gew.%, vom BTEE, nur 37 Gew.% und vom BTEB nur 45 Gew.% im vollständig durchkondensierten Material. Der tatsächliche Hydrolyse- und Kondensationsgrad ist selbstverständlich nicht bekannt, so dass bei der Korrektur der eingesetzten gewichtsprozentualen Anteile für die bifunktionalen PMOs (s. Tab. A.2 und A.4) vom Idealfall der Vollkondensation ausgegangen wird.

E/BTR-PMOs

Basierend auf den zur Synthese von $\text{E}_{x-1}/\text{BTR}_x$ -PMOs eingesetzten Stoffmengen- bzw. Massenanteilen an BTEE und BTEV-BTR (s. Kap. 7.5.2.1, Tab. 7.7) wurden die Anteile in mol% bzw. Gew.% berechnet und in Tabelle A.1 angegeben.

Tabelle A.1 Zugesetzte Anteile an BTEV-BTR bei der Synthese von $\text{E}_{x-1}/\text{BTR}_x$ -PMOs, angegeben in mol% und Gew.%.

eingesetzt	R0	R1	R5	R10	R20
mol%	0	1	5	10	20
Gew.%	0	1.9	9.8	21	40

Entsprechend Abbildung A.1 wurde der bei Vollkondensation erwartete BTR-Anteil korrigiert. Hierzu wurden die eingesetzten Gewichtsprozent an BTEE mit 0.37 sowie an BTEV-BTR mit 0.66 multipliziert und die resultierenden Anteile neu ins Verhältnis zueinander gesetzt.

Tabelle A.2 Nach Korrektur berechnete Gewichtsprozentanteile von BTR in den E_{x-1}/BTR_x -PMOs.

Gew.%	R0	R1	R5	R10	R20
berechnet	0	3.5	16	33	54

B/BTR-PMOs

Basierend auf den zur Synthese von E_{x-1}/BTR_x -PMOs eingesetzten Stoffmengen- bzw. Massenanteilen an BTEB und BTEV-BTR (s. Kap. 7.5.2.2, Tab. 7.8) wurden die Anteile in mol% bzw. Gew.% berechnet und in Tabelle A.3 angegeben.

Tabelle A.3 Zugesezte Anteile an BTEV-BTR bei der Synthese von B_{x-1}/BTR_x -PMOs, angegeben in mol% und Gew.%.

eingesetzt	R0	R1	R5	R10	R20
mol%	0	1	5	10	20
Gew.%	0	1.7	8.7	18	41

Entsprechend Abbildung A.1 wurde der bei Vollkondensation erwartete BTR-Anteil korrigiert. Hierzu wurden die eingesetzten Gewichtsprozent an BTEB mit 0.45 sowie an BTEV-BTR mit 0.66 multipliziert und die resultierenden Anteile neu ins Verhältnis zueinander gesetzt.

Tabelle A.4 Nach Korrektur berechnete Gewichtsprozentanteile von BTR in den B_{x-1}/BTR_x -PMOs.

Gew.%	R0	R1	R5	R10	R20
berechnet	0	2.4	12	24	50

Postpräparativ mit BTEV-BTR funktionalisierte SBA-15 Materialien

Basierend auf den zur postpräparativen Funktionalisierung eingesetzten Stoffmengen- bzw. Massenanteile an SBA-15 und BTEV-BTR (s. Kap. 7.5.3.2, Tab. 7.9) wurden die Anteile in mol% bzw. Gew.% berechnet und in Tabelle A.3 angegeben.

Tabelle A.5 Zugesezte Anteile an BTEV-BTR bei der postpräparativen Funktionalisierung, angegeben in mol% und Gew.%.

eingesetzt	R0	R1	R5	R10	R20
mol%	0	0.9	3.6	5.1	8.1
Gew.%	0	4.5	17	28	44

Entsprechend Abbildung A.1 wurde der bei Vollkondensation erwartete BTR-Anteil korrigiert. Hierzu wurden die eingesetzten Gewichtsprozent an BTEV-BTR mit 0.66 multipliziert und die resultierenden Anteile neu ins Verhältnis zum SBA-15 gesetzt.

Tabelle A.6 Nach Korrektur berechnete Gewichtsprozentanteile von BTR in den postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien.

Gew.%	R0	R1	R5	R10	R20
berechnet	0	3.2	12	25	52

9.1.3. Berechnung der Oberflächenabnahme von SBA-15 Materialien

Aufgrund der Massenzunahme einer porösen Matrix infolge der postpräparativen Funktionalisierung der Porenwände ist eine Abnahme der Oberflächen unvermeidlich. Basierend auf der Oberfläche der nicht-funktionalisierten Probe R0 von 701 m²/g wurden, anhand der mittels TA (s. Tab. 4.x) ermittelten Anteile an kondensiertem BTEV-BTR **30** in den Materialien, die infolge der Massenzunahme erwarteten Oberflächen wie folgt berechnet:

$$S_{\text{erwartet}} = S_{R0} \cdot (100 - \text{Gew. \%BTR aus TA}) \quad (\text{A.4})$$

9.2. Ergänzende Abbildungen

9.2.1. Röntgenpulverdiffraktogramme

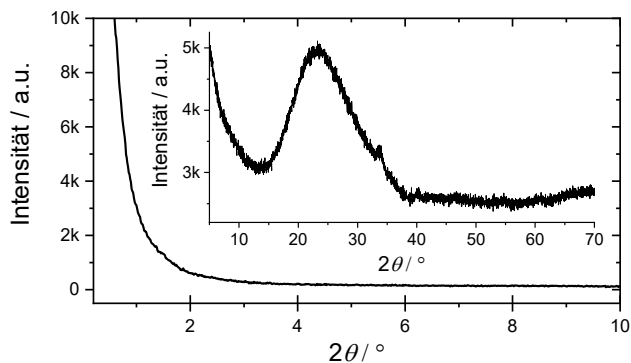


Abbildung A.2 Exemplarisches Röntgenpulverdiffraktogramm des BTR-Xerogels B.

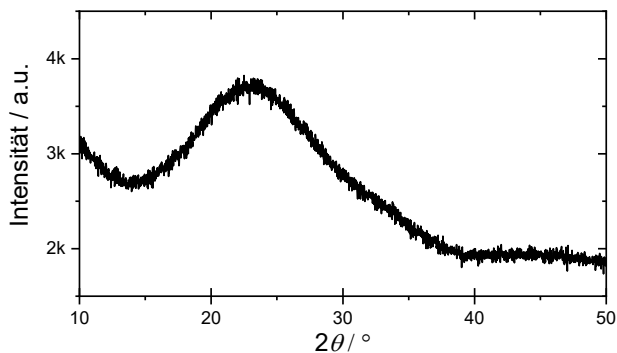


Abbildung A.3 Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Analyse von Xerogel B.

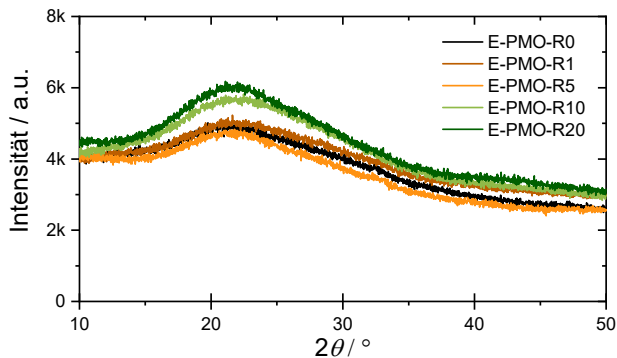


Abbildung A.4 Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme der E_{1-x}/BTR_x -PMOs.

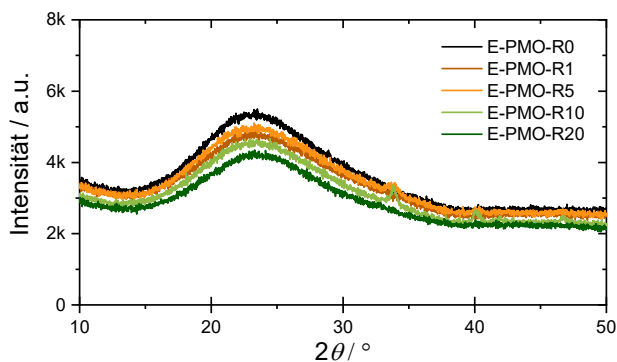


Abbildung A.5 Röntgenpulverdiffraktogramme des Rückstands aus der thermischen Analyse von den E_{1-x}/BTR_x-PMOs.

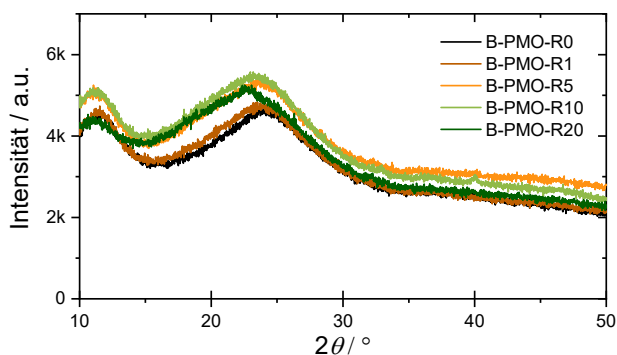


Abbildung A.6 Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme der B_{1-x}/BTR_x-PMOs.

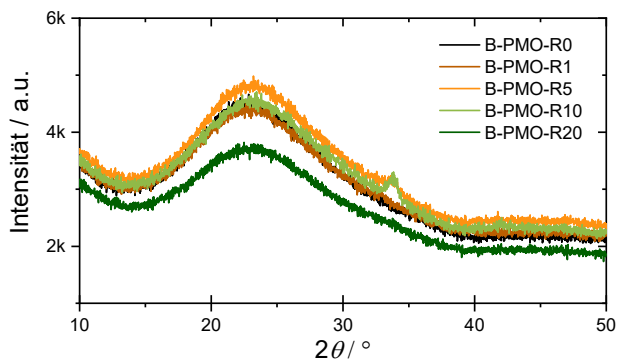


Abbildung A.7 Röntgenpulverdiffraktogramme des Rückstands aus der thermischen Analyse von den B_{1-x}/BTR_x-PMOs.

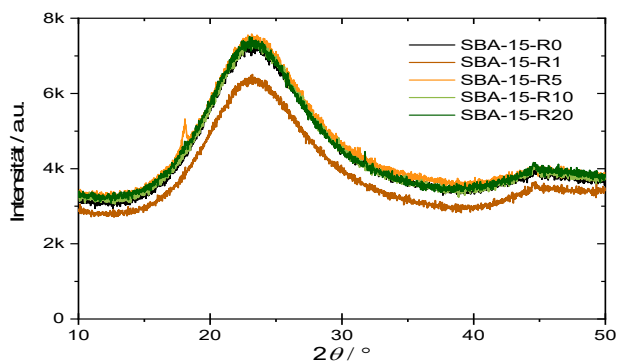


Abbildung A.8 Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme der mit BTR postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien.

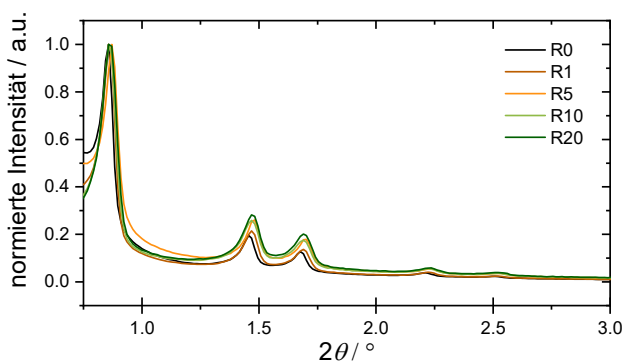


Abbildung A.9 Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme der mit BTR postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien.

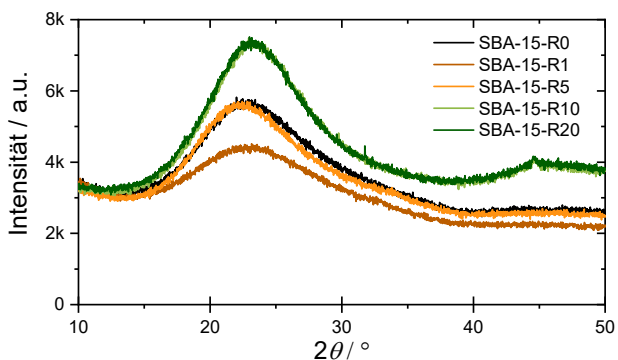


Abbildung A.10 Röntgenpulverdiffraktogramme des Rückstands aus der thermischen Analyse der mit BTR postpräparativ funktionalisierten SBA-15 Materialien.

9.2.2.Sorptionen und PSDs

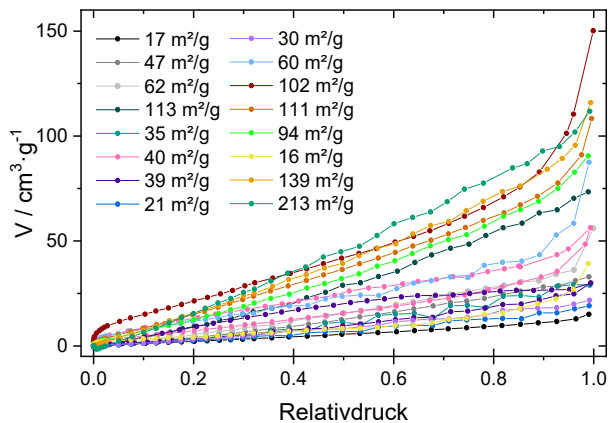


Abbildung A.11 Physisorptionsisothermen (N_2 , 77 K) der Produkte verschiedener PMO-Ansätze mit dem BTR 30 nach Soxhlet-Extraktion und thermischer Aktivierung (80 °C, 18 h).

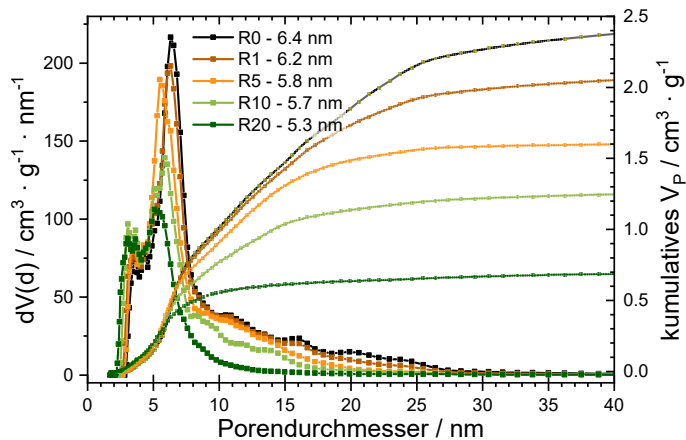


Abbildung A.12 Porengrößenverteilungen und kumulatives Porenvolumen der $\text{E}_{3-X}/\text{BTR}_X$ -PMOs aus den Stickstoffphysisorptionsisothermen nach Anwendung des Quantachrome NLDFT-Kernels für die Adsorption von N_2 auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Porenmodell.

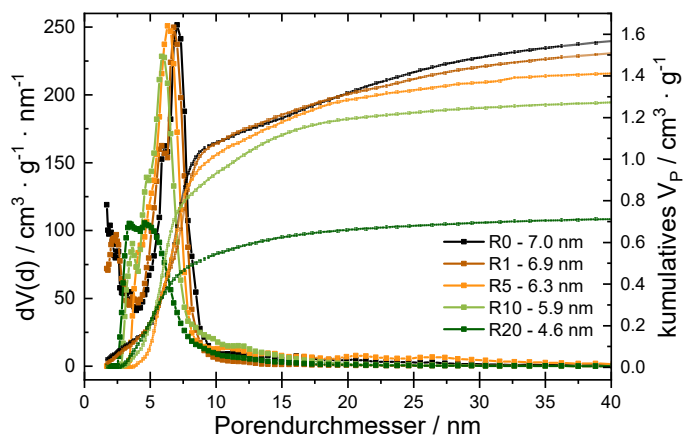


Abbildung A.13 Porengrößenverteilungen und kumulatives Porenvolumen der B_{1-x}/BTR_x -PMOs aus den Stickstoffphysisorptionsisothermen nach Anwendung des Quantachrome NLDFT-Kernels für die Adsorption von N_2 auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Porenmodell.

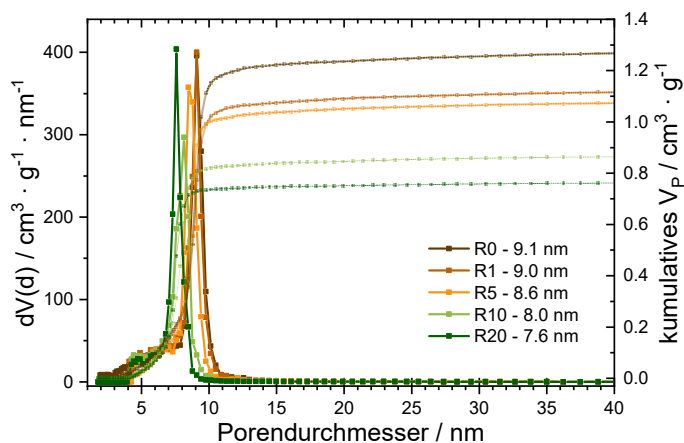


Abbildung A.14 Porengrößenverteilungen und kumulatives Porenvolumen der mit BTR 30 postpräparativ funktionalisierte SBA-15 Materialien aus den Stickstoffphysisorptionsisothermen nach Anwendung des Quantachrome NLDFT-Kernels für die Adsorption von N_2 auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Porenmodell.

9.2.3. NMR-Spektren

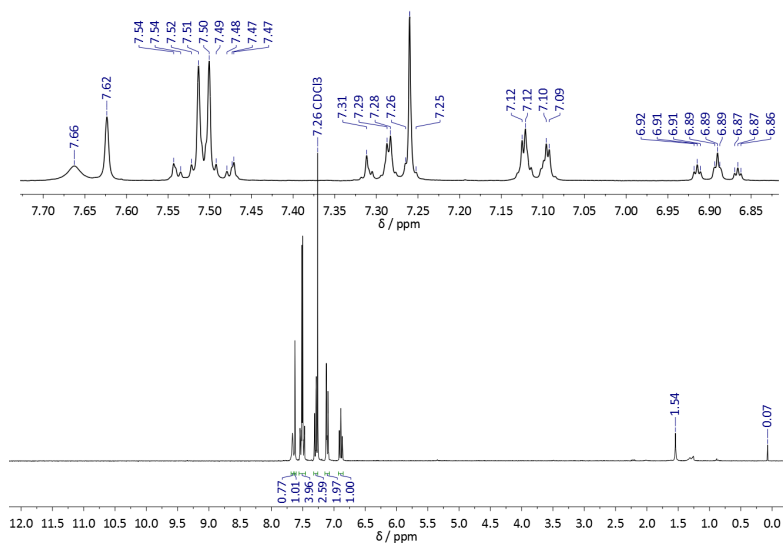


Abbildung A.15 ¹H-NMR Spektrum 1-(4'-Brombenzyliden)-2-phenylhydrazin (4).

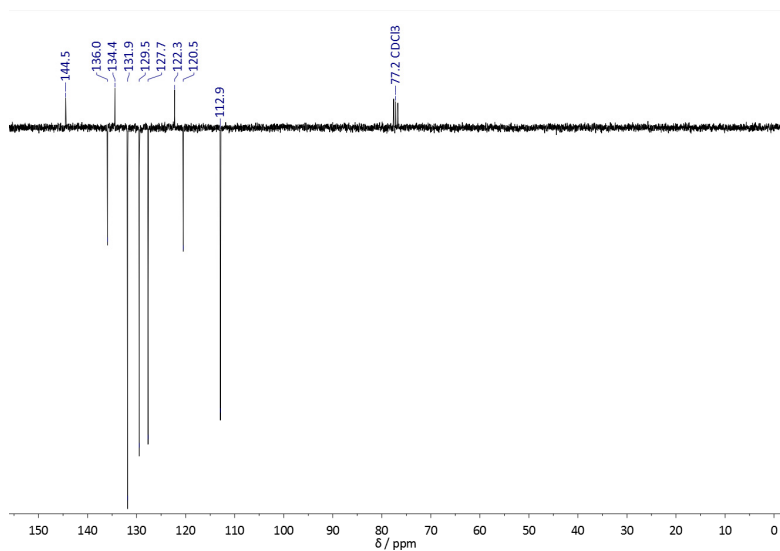


Abbildung A.16 ¹³C-NMR Spektrum 1-(4'-Brombenzyliden)-2-phenylhydrazin (4).

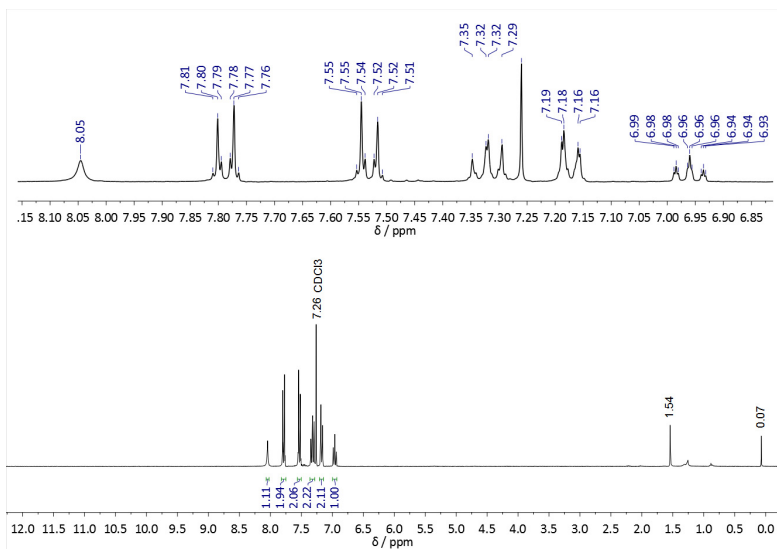


Abbildung A.17 ¹H-NMR Spektrum von 4-Brom-(*N*-phenyl)benzencarbohydrazonylchlorid (5).

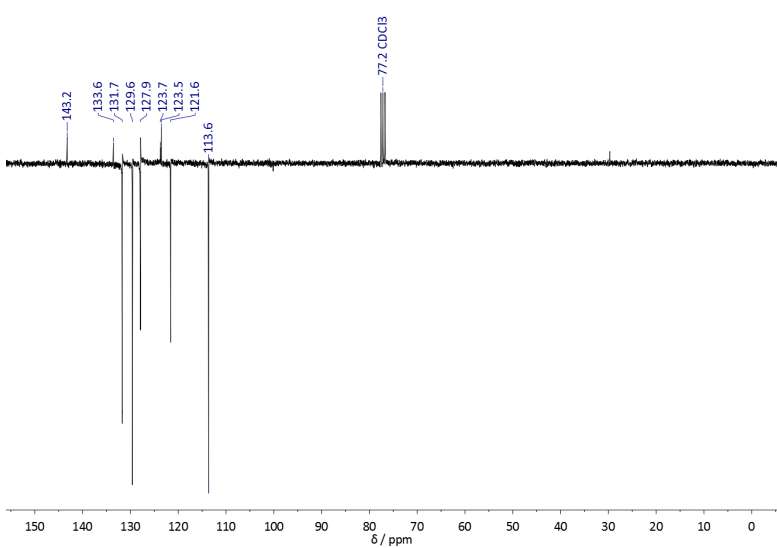


Abbildung A.18 ¹³C-NMR Spektrum von 4-Brom-(*N*-phenyl)benzencarbohydrazonylchlorid (5).

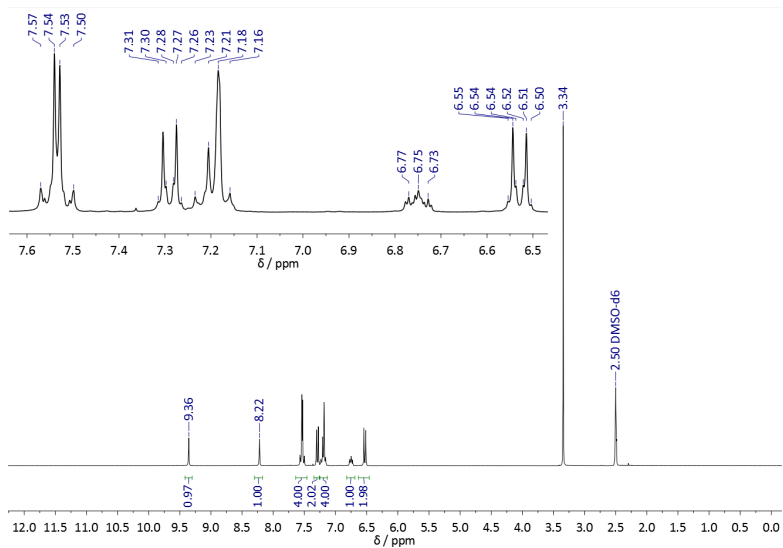


Abbildung A.19 ¹H-NMR Spektrum von *N*-4-Bromphenyl-*N'*-phenyl-(4-brombenzyl)carbohydrazonamid (6).

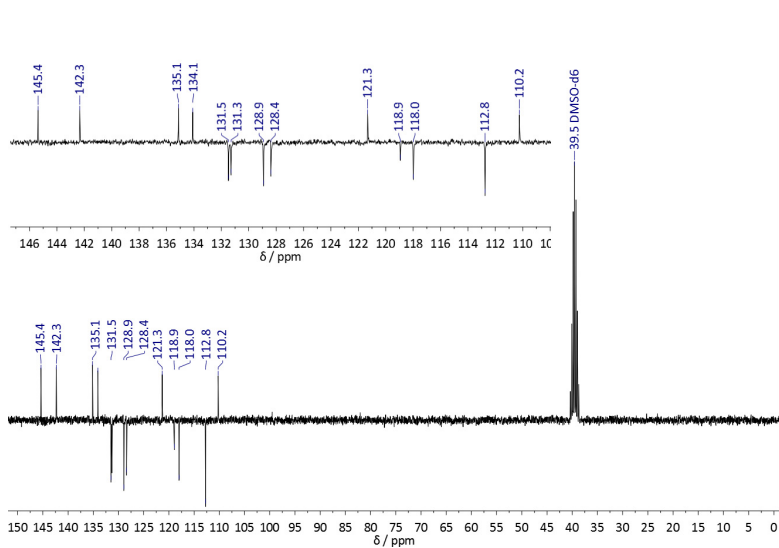


Abbildung A.20 ¹³C-NMR Spektrum von *N*-4-Bromphenyl-*N'*-phenyl-(4-brombenzyl)carbohydrazonamid (6).

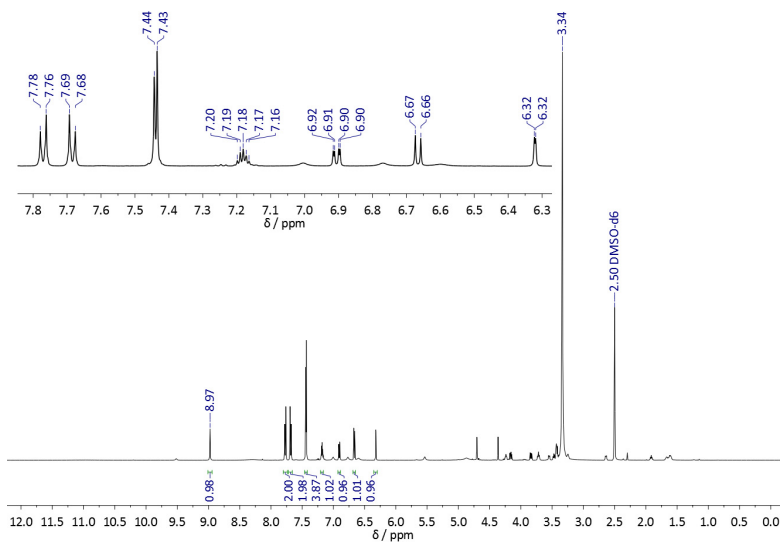


Abbildung A.21 ¹H-NMR Spektrum 7-Brom-3-(4'-bromphenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (1).

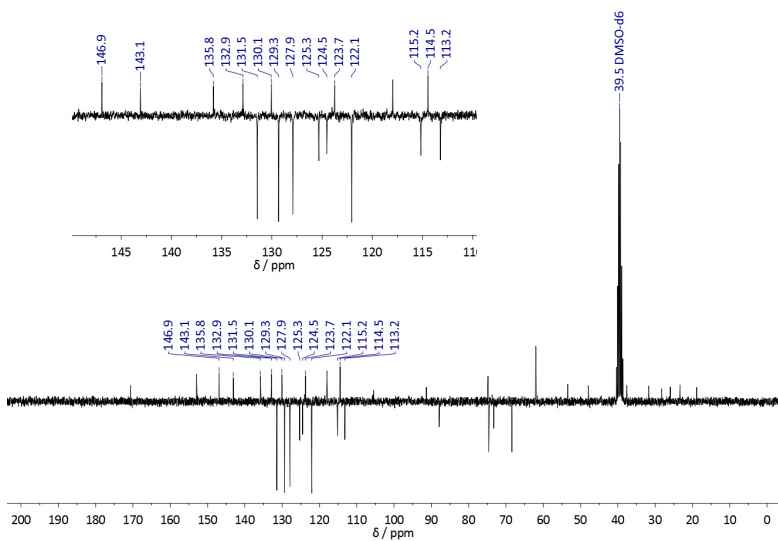


Abbildung A.22 ¹³C-NMR Spektrum 7-Brom-3-(4'-bromphenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (1).

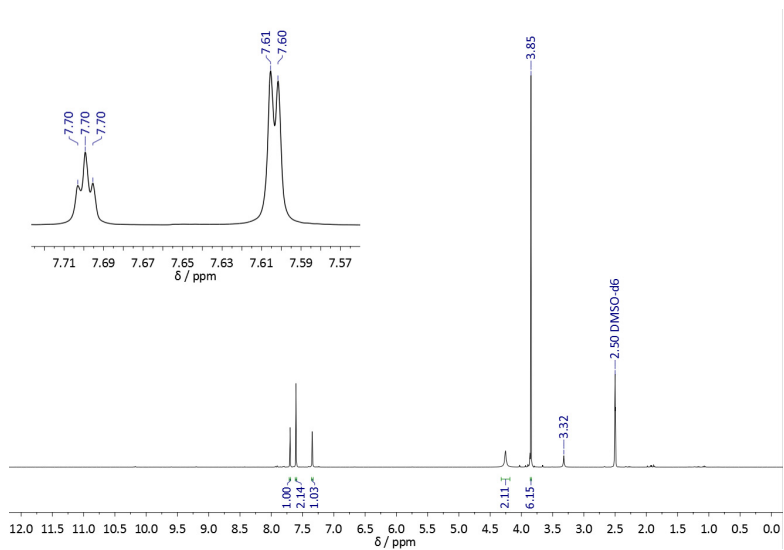


Abbildung A.23 ¹H-NMR Spektrum Dimethyl-5-hydrazinylisophthalat (**14**).

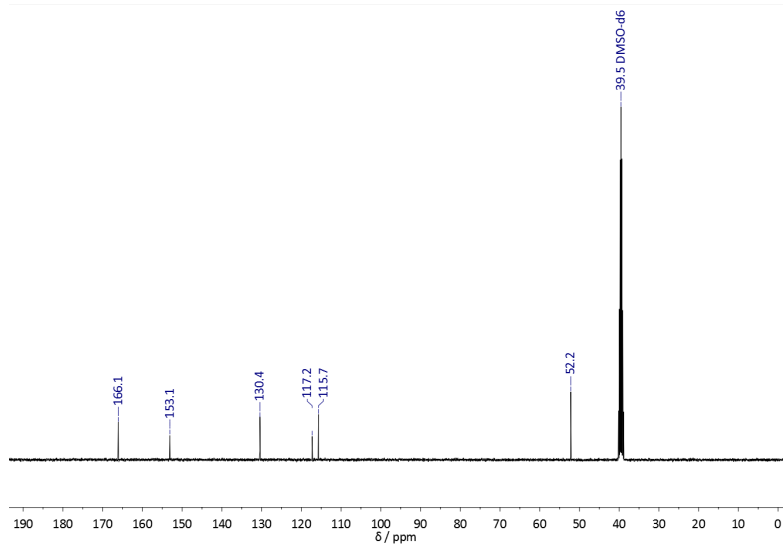


Abbildung A.24 ¹³C-NMR Spektrum Dimethyl-5-hydrazinylisophthalat (**14**).

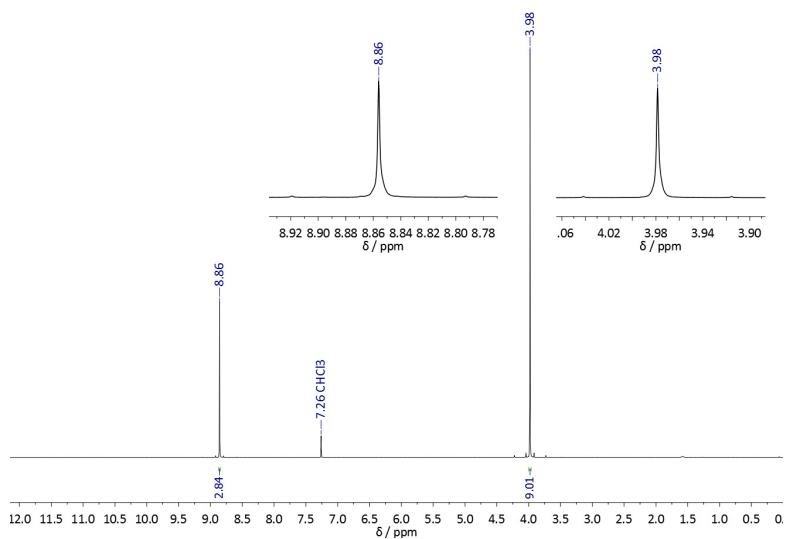


Abbildung A.25 ¹H-NMR Spektrum 1,3,5-Tris(methoxycarbonyl)benzen (**18**).

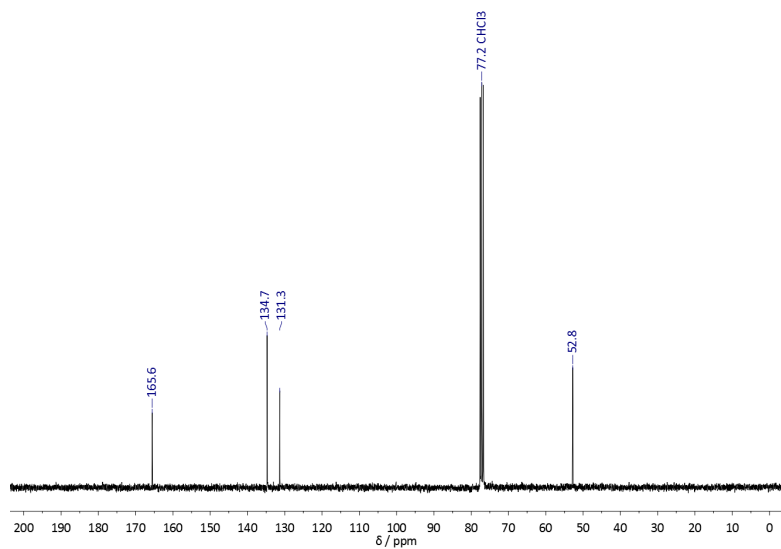


Abbildung A.26 ¹³C-NMR Spektrum 1,3,5-Tris(methoxycarbonyl)benzen (**18**).

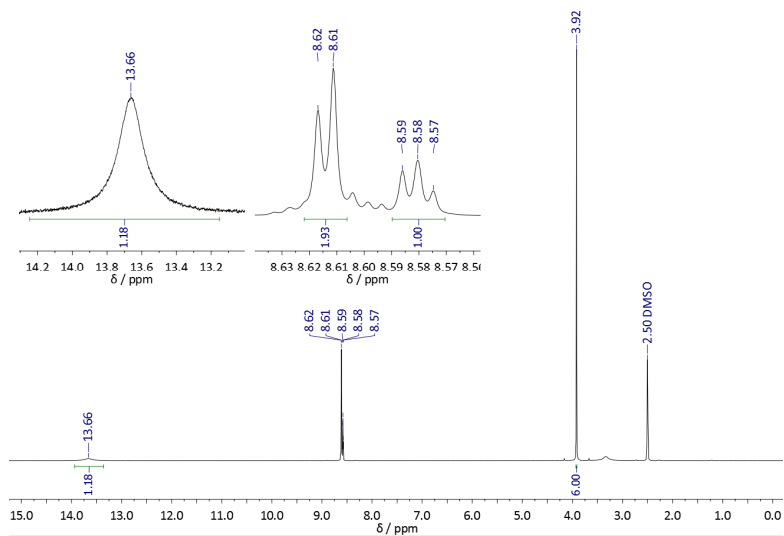


Abbildung A.27 ¹H-NMR Spektrum 3,5-Bis(methoxycarbonyl)benzoesäure (17).

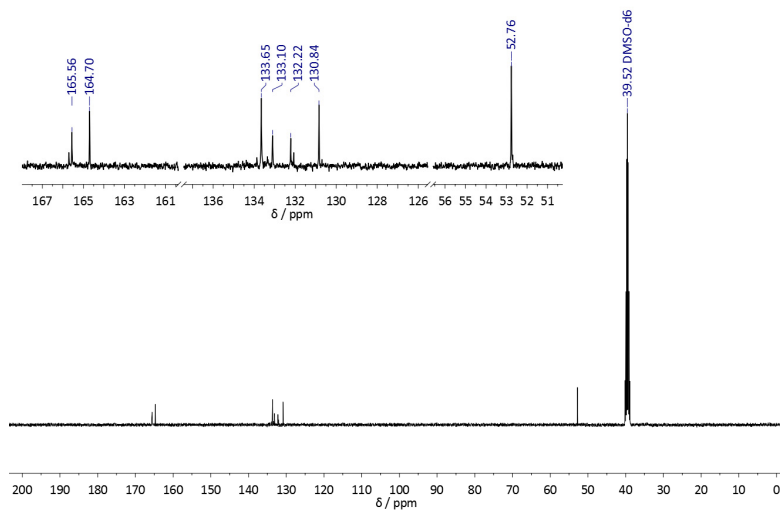


Abbildung A.28 ¹³C-NMR Spektrum 3,5-Bis(methoxycarbonyl)benzoesäure (17).

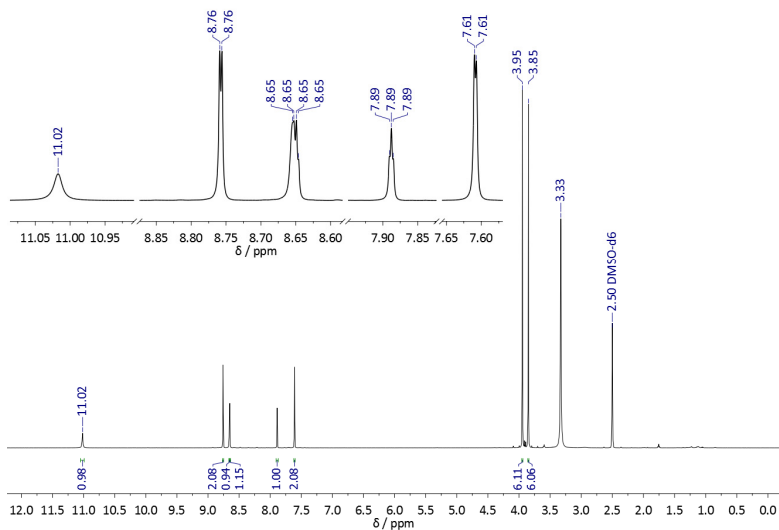


Abbildung A.29 ¹H-NMR Spektrum Dimethyl-5-{2-[3,5-(dimethoxycarbonyl)benzoyl]hydrazinyl}-isophthalat (12).

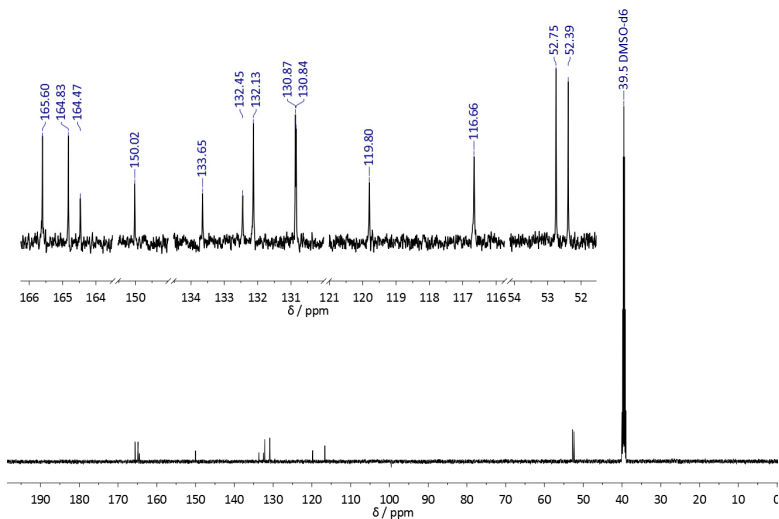


Abbildung A.30 ¹³C-NMR Spektrum Dimethyl-5-{2-[3,5-(dimethoxycarbonyl)benzoyl]hydrazinyl}-isophthalat (12).

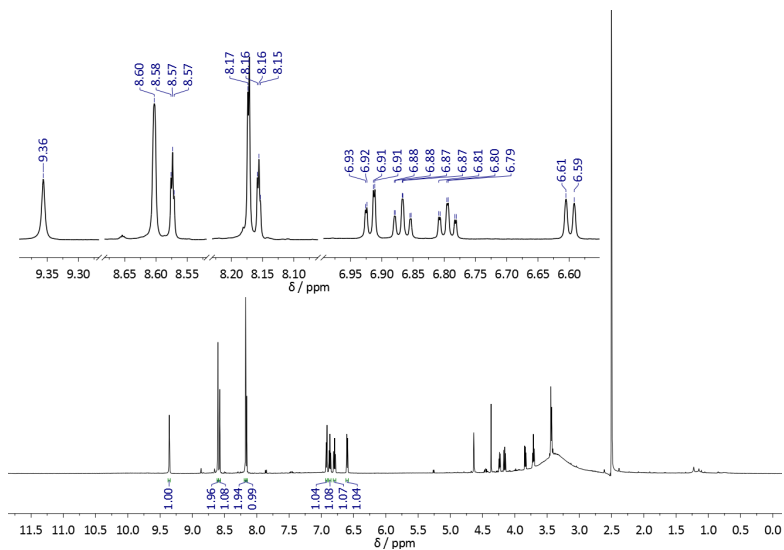


Abbildung A.31 ¹H-NMR Spektrum 1,3-Bis(3,5-dicarboxyphenyl)-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**10**).

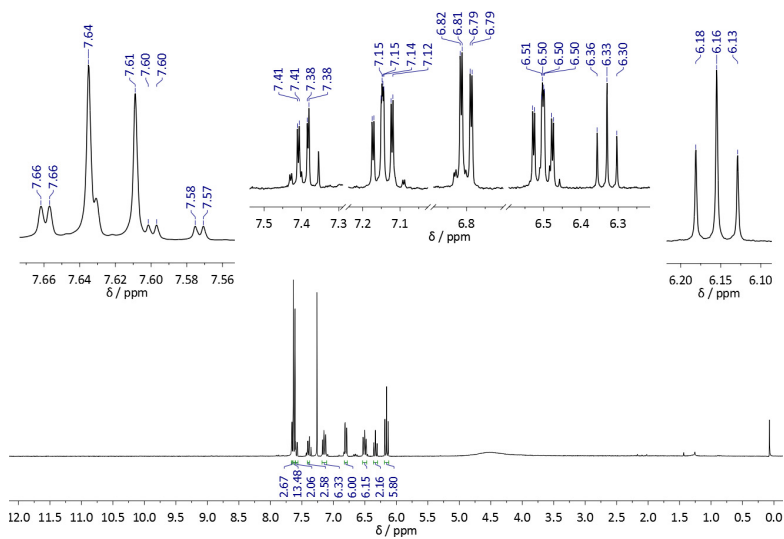


Abbildung A.32 ¹H-NMR Spektrum 2,6-Diiodanilin (**24**).

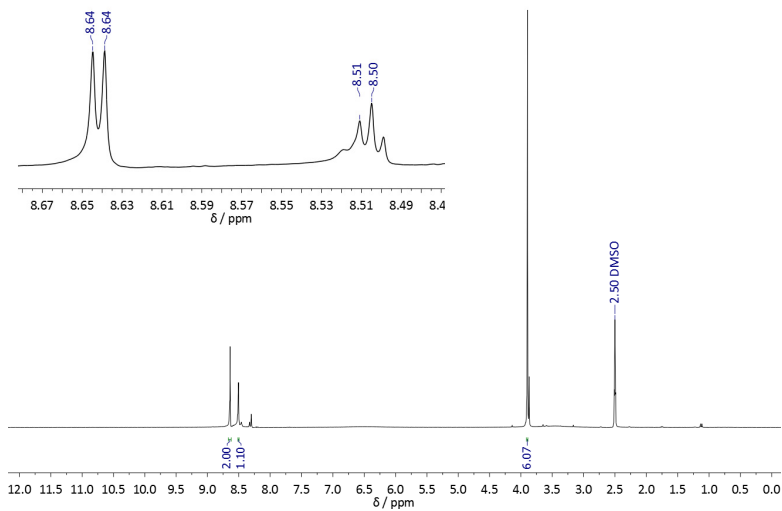


Abbildung A.33 $^1\text{H-NMR}$ (3,5-Bis-(methoxycarbonyl)phenyl)boronsäure (**7**).

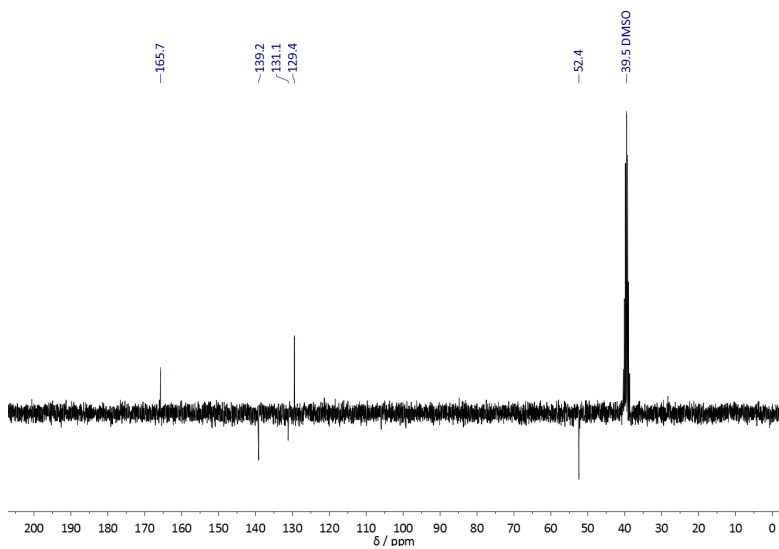


Abbildung A.34 $^{13}\text{C-NMR}$ (3,5-Bis-(methoxycarbonyl)phenyl)boronsäure (**7**).

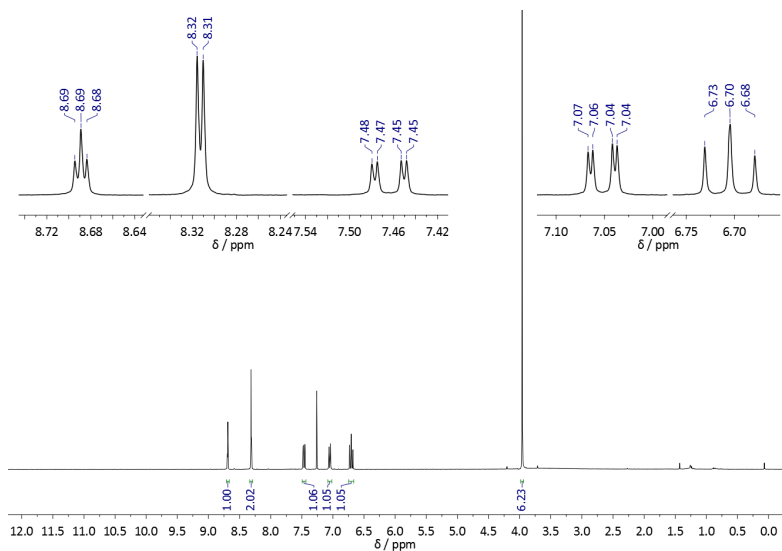


Abbildung A.35 ¹H-NMR Spektrum Dimethyl-2'-amino-3'-iodo-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarboxylat (**23**).

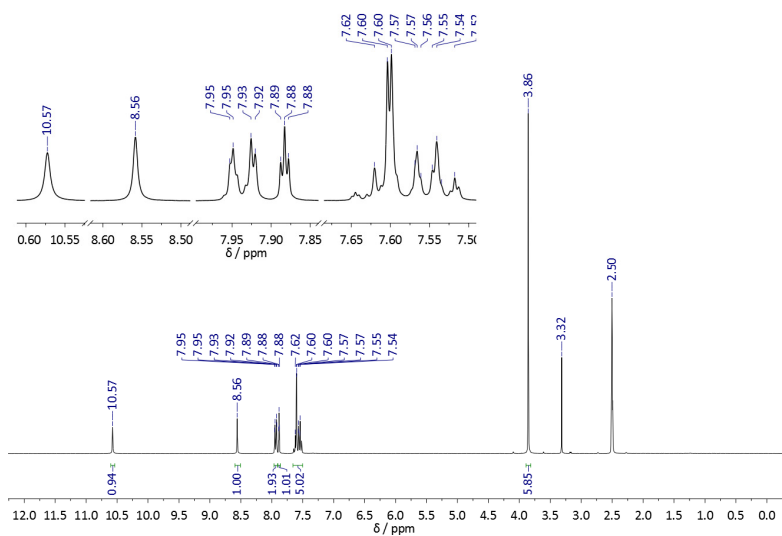


Abbildung A.36 ¹H-NMR Spektrum Dimethyl-5-(2-benzoylhydrazinyl)isophthalat (**21**).

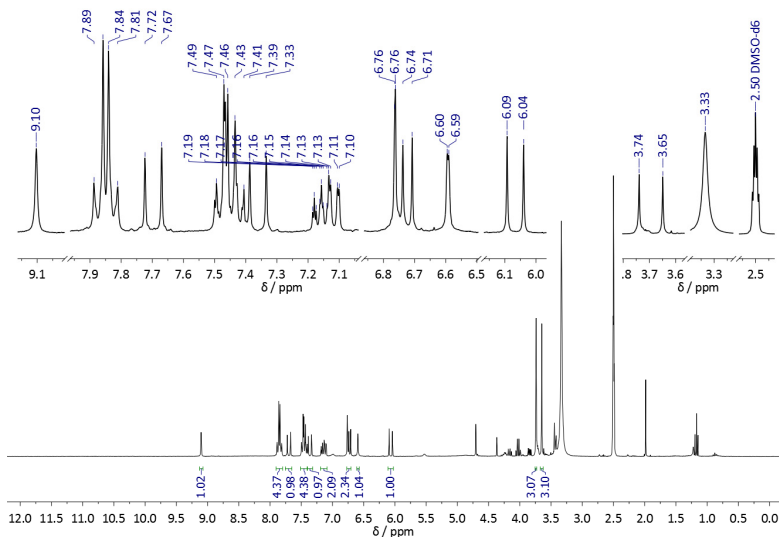


Abbildung A.37 ^1H -NMR Spektrum 7-((*E*)-2-(Methoxycarbonyl)ethenyl)-3-(4'-((*E*)-2-(methoxycarbonyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**29**).

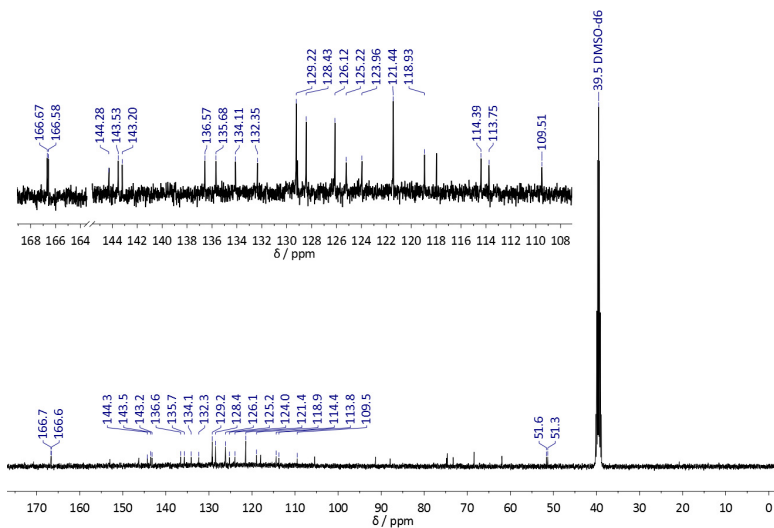


Abbildung A.38 ^{13}C -NMR Spektrum 7-((*E*)-2-(Methoxycarbonyl)ethenyl)-3-(4'-((*E*)-2-(methoxycarbonyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**29**).

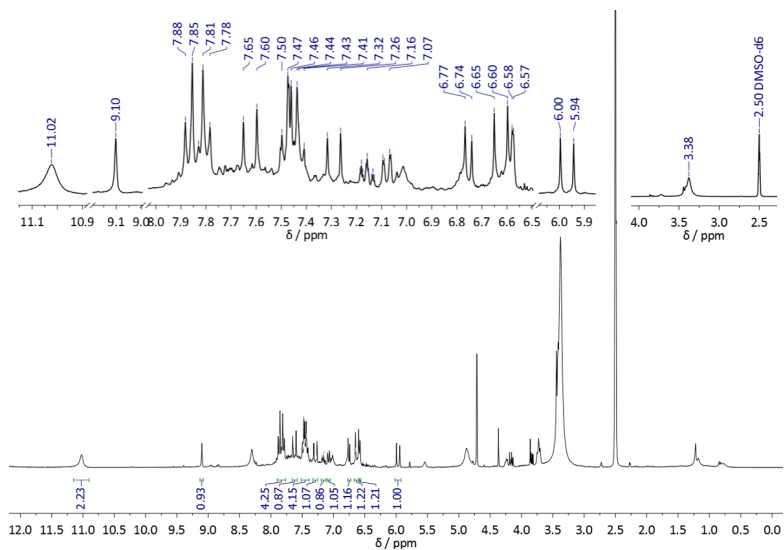


Abbildung A.39 ¹H-NMR Spektrum 7-((E)-Carboxyvinyl)-3-(4'-((E)-carboxyvinyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**28**).

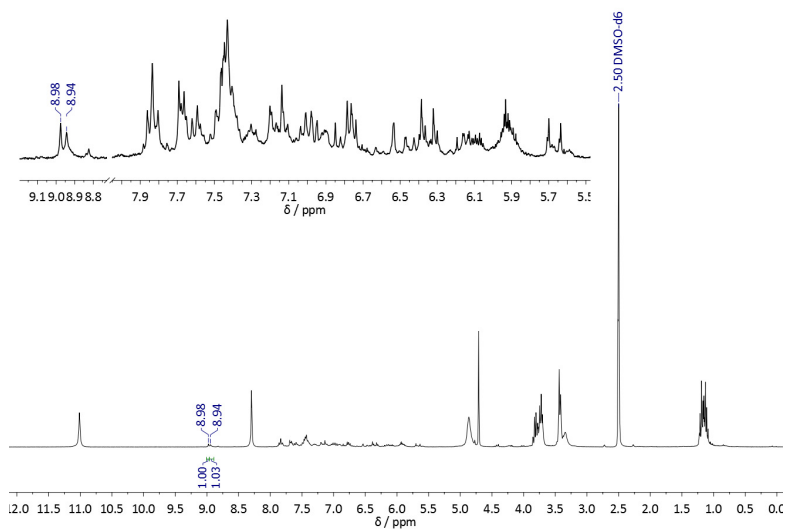


Abbildung A.40 ¹H-NMR Spektrum 7-((E)-2-(Triethoxysilyl)ethenyl)-3-(4'-((E)-2-(triethoxysilyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**30**).

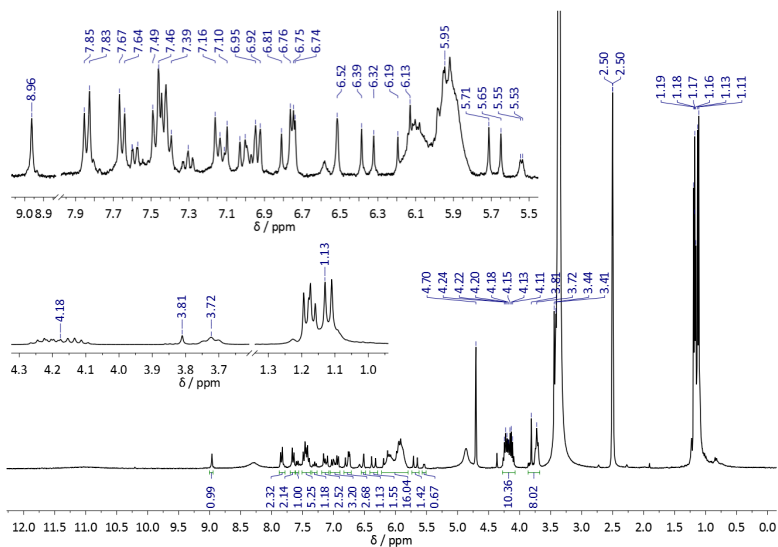


Abbildung A.41 ^1H -NMR Spektrum 7-((*E*)-2-(Tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)-3-(4'-((*E*)-2-(tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal (**31**).

9.2.4. MS-Spektren der Studien zur Regioselektivität in Heck-Reaktionen

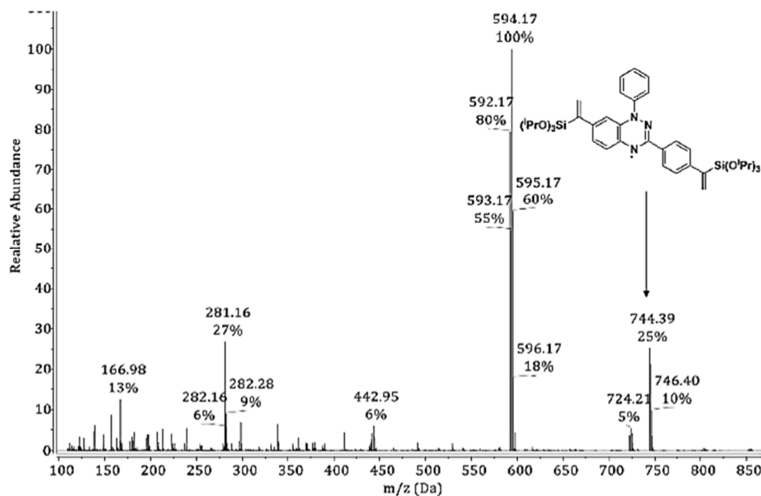


Abbildung A.42 MS-Spektrum Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR 1 unter Verwendung von Thalliumacetat zur Darstellung des α -Produkts über die polare Route.

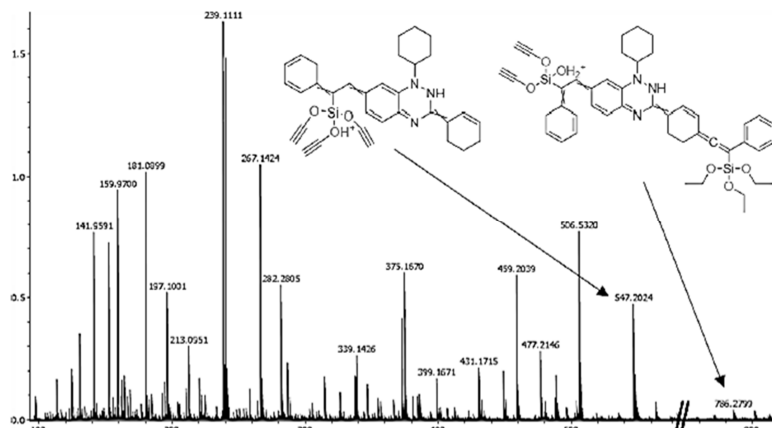


Abbildung A.43 MS-Spektrum Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR 1 unter Verwendung von Triethoxy-(1-phenylethenyl)silan zur Darstellung des β -Produkts über einen mechanistischen Ansatz.

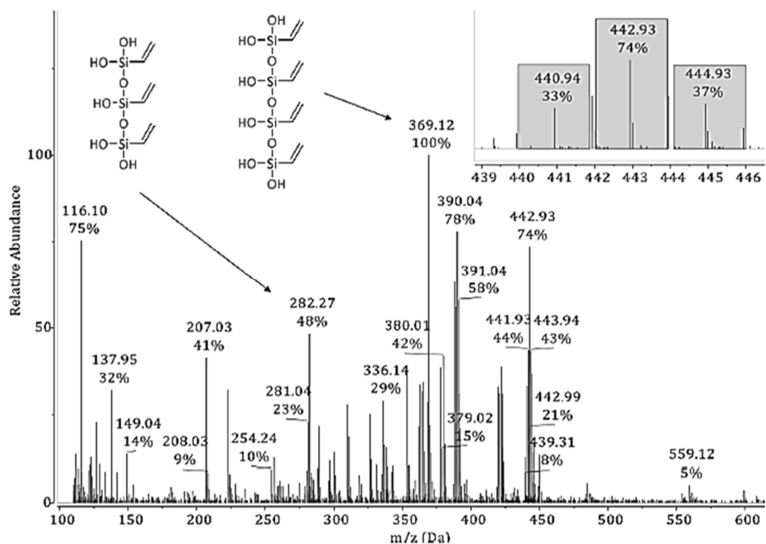


Abbildung A.44 MS-Spektrum Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter Verwendung von Triacetoxivinylsilan zur Darstellung des β -Produkts über die polare Route in einem elektronischen Ansatz.

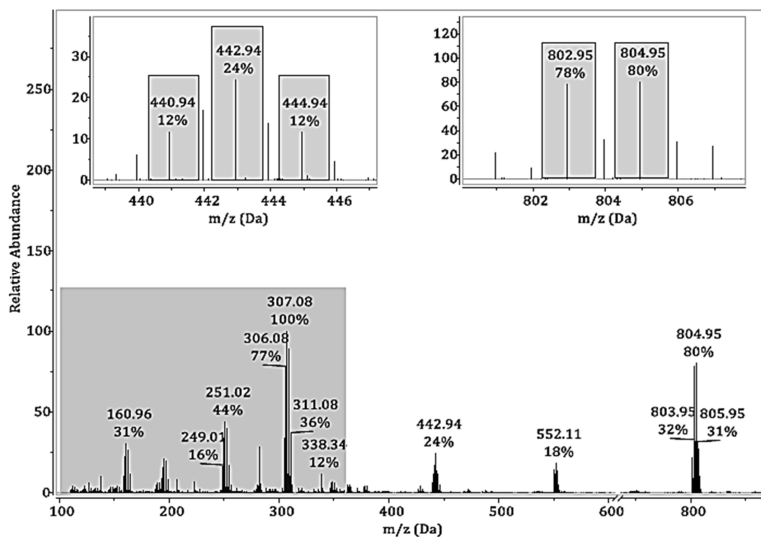


Abbildung A.45 MS-Spektrum Heck-Kreuzkupplung am bisbromierten BTR **1** unter Verwendung von sterisch anspruchsvoller Base und Katalysator zur Darstellung des Triethoxivinylsilans **30** über die neutrale Route.

9.2.5. TG/DTA/MS-Analysen

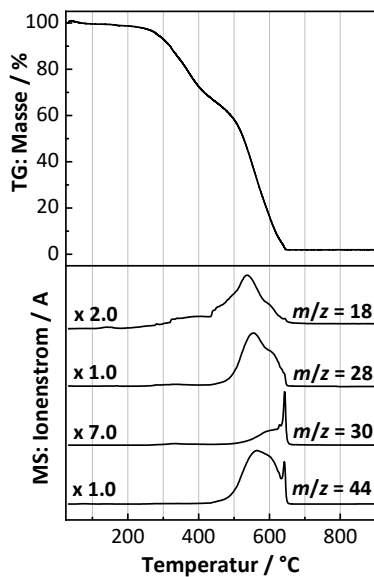


Abbildung A.46 TG/MS-Analyse des bisbromierten BTRs **1**, gemessen in Ar/O₂ (80:20) bei einer Heizrate von 5 K·min⁻¹.

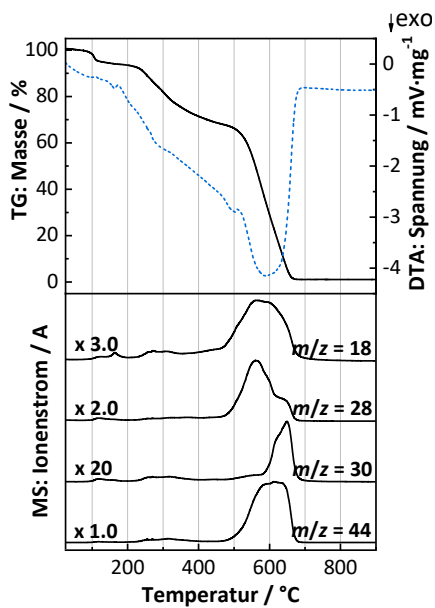


Abbildung A.47 TG/DTA/MS-Analyse des Linkers **28**, gemessen in Ar/O₂ (80:20) bei einer Heizrate von 5 K·min⁻¹.

9.2.6. Messdaten und Verfeinerungen zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Tabelle A.7 CIF-Report des bisbromierten BTRs 1.

Zelle	$a = 3.95206(19) \text{ \AA}$ $b = 13.4708(5) \text{ \AA}$ $c = 15.1949(5) \text{ \AA}$ $V = 797.40(6) \text{ \AA}^3$	$\alpha = 90.123(3)^\circ$ $\beta = 96.413(3)^\circ$ $\gamma = 97.216(4)^\circ$
	Von 11492 Reflexen zwischen $\theta_{\min} = 4.4^\circ$ and $\theta_{\max} = 75.0^\circ$.	
Empirische Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_3$	
Z', Z	1, 2	
Molare Masse	442.14 g mol ⁻¹	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> 1	
Kristallgröße	(0.247 × 0.022 × 0.021) mm ³	
Kristallfarbe, Morphologie	grün, Nadel	
F(000)	434	
Berechnete Dichte	1.841 g cm ⁻³	
$\theta_{\min}, \theta_{\max}$	4.4, 76.5	
Vollständigkeit bei $\theta_{\max}$	93.8 %	
Wellenlänge	Cu K α , 1.54184 Å	
Messtemperatur	290.96(10) K	
μ	6.480 mm ⁻¹	
Diffraktometer	SuperNova, Dual, Cu zuhause/nah, Atlas	
$T_{\min}, T_{\max}$	0.518, 1.000	
hkl Bereich	$h: -4 \rightarrow 4, k: -16 \rightarrow 16, l: -19 \rightarrow 19$	
Anzahl Reflexe	27790 [3062 unabhängig, 2613 $I > 2\sigma(I)$]	
R_{int}	0.087	
$\sin(\theta) \lambda^{-1}$	0.631 Å ⁻¹	
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.106	
wR₂ (alle Reflexe)	0.312	
S	1.132	
w	$[\sigma^2(F_o^2) + (0.1732P)^2 + 18.1248P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
(Δ/σ)_{max}	0.001	
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	4.744 e Å ⁻³ , -1.434 e Å ⁻³	
Anzahl Daten, Parameter, Beschränkungen	3062, 217, 0	

Aufgrund der geringen Kristallgröße wurde die Messung mit Cu K_{α} -Strahlung durchgeführt, wodurch die Absorption von den beiden Bromatomen sehr hoch war. Die zum Erreichen einer üblichen Redundanz benötigte sehr lange Belichtungszeiten, bzw. Messdauer führte zu einem hohen Maß an Vereisung. Die Eisreflexe setzten wiederum die Datenqualität herab. Als Maßnahme wurden alle Frames mit $R(\text{int}) > 0.5$ aus der Auswertung herausgenommen, wodurch folglich die Datenvollständigkeit deutlich abnahm. Ober- und unterhalb der Bromatome liegen hohe ResteElektronendichten vor, welche aus einem Absorptionseffekt resultieren könnten. Aufgrund der insgesamt nicht idealen Datenlage lohnt sich die Erprobung von Fehlordnungsmodellen allerdings nicht.

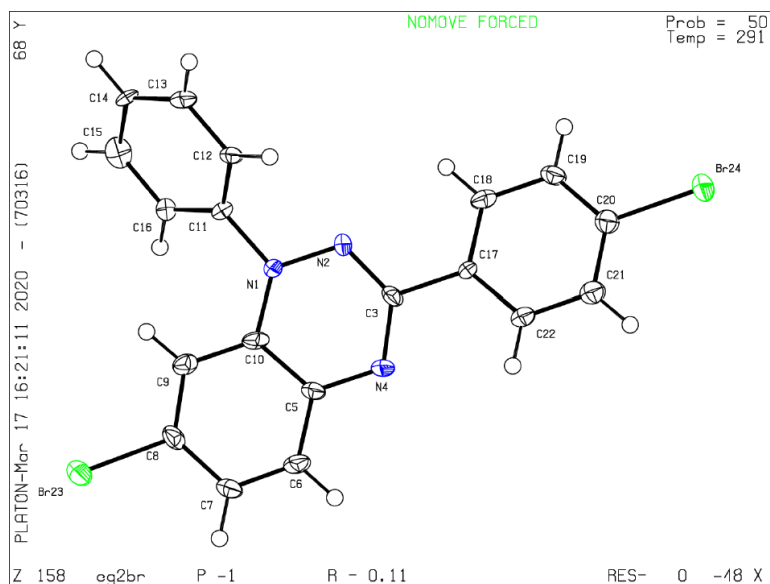


Abbildung A.48 Einkristallstrukturanalyse des Radikals **1** als Ellipsoid-Plot (weiße Ellipsoide: Kohlenstoff, weiße Kreise: Wasserstoff, blau: Stickstoff, grün: Brom).

9.2.7. TEMPO-EPR-Studien der radikalischen mesoporösen Organosilicas

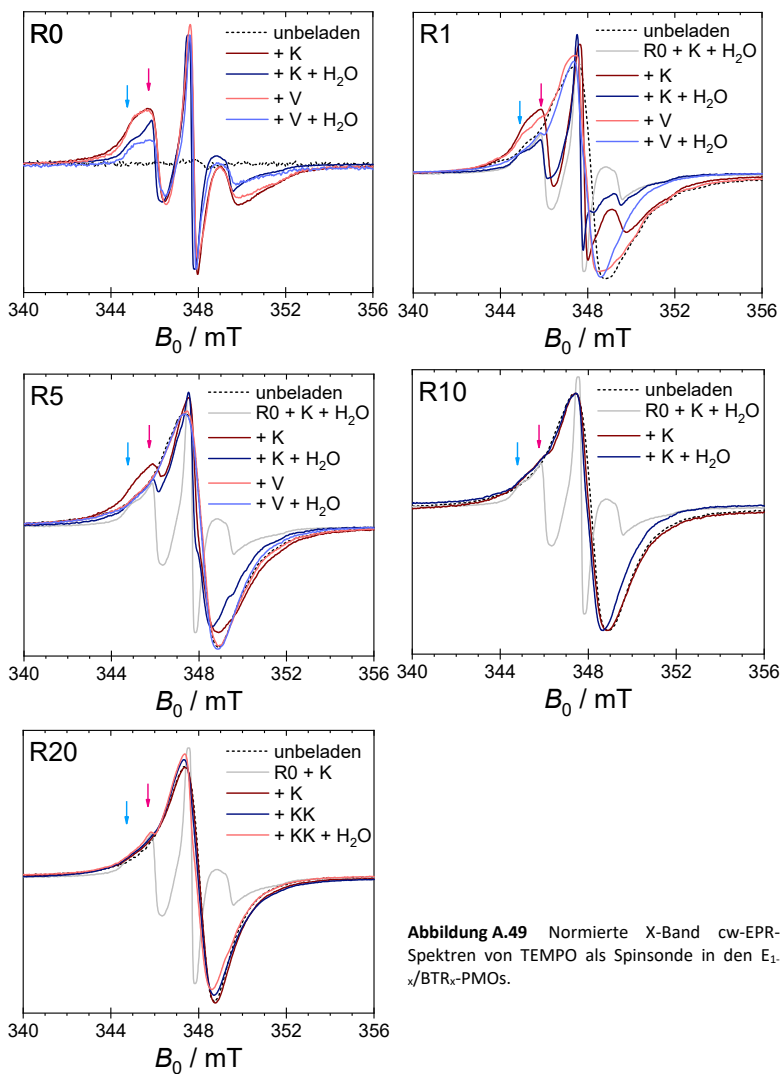


Abbildung A.49 Normierte X-Band cw-EPR-Spektren von TEMPO als Spinsonde in den E₁-_x/BTR_x-PMOS.

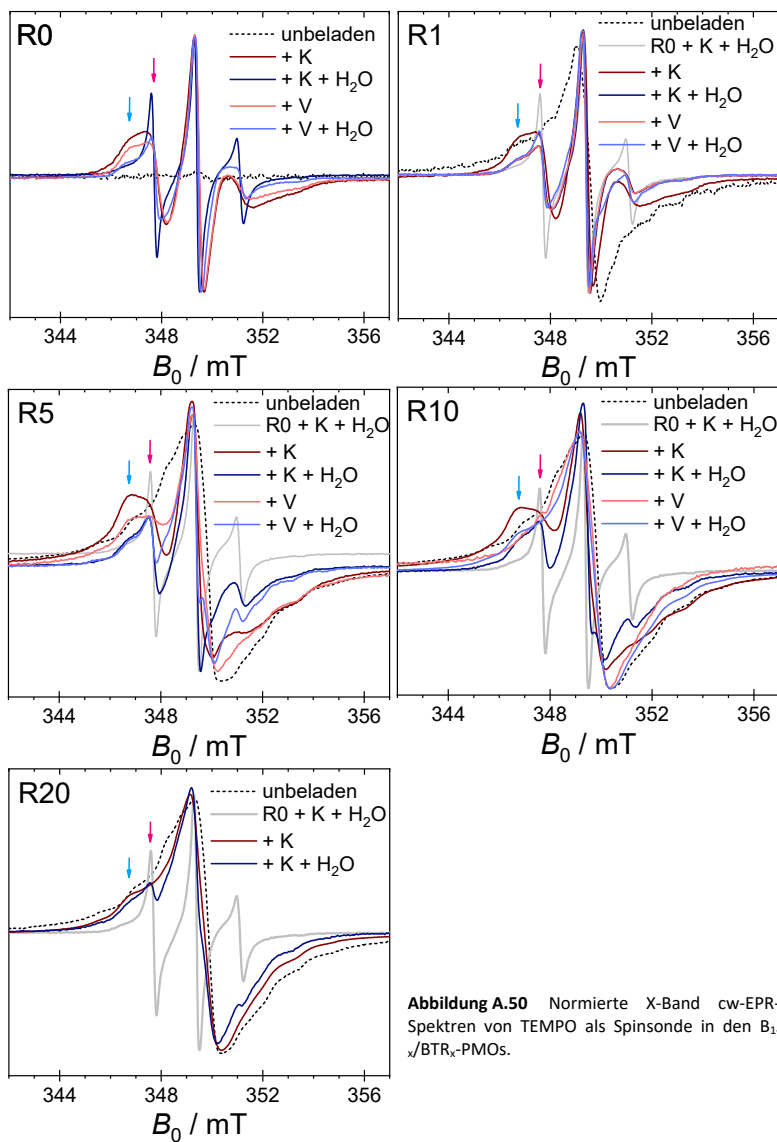


Abbildung A.50 Normierte X-Band cw-EPR-Spektren von TEMPO als Spinsonde in den B_{1x}/BTR_x-PMOs.

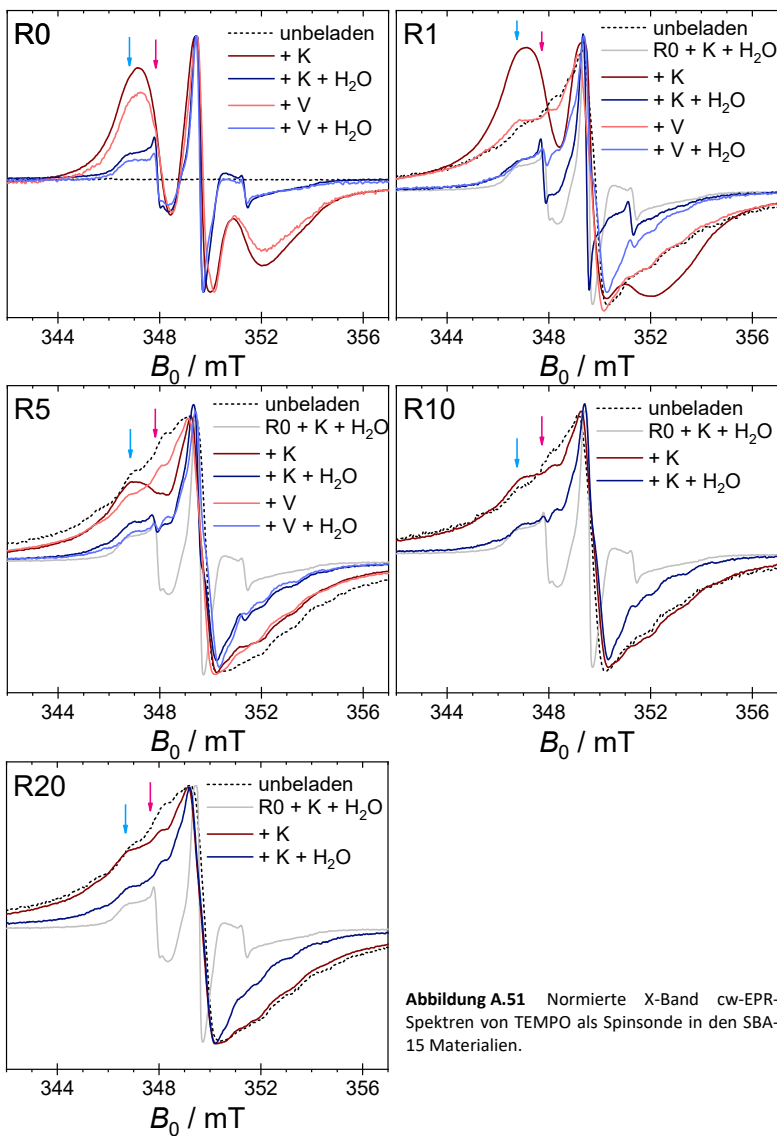


Abbildung A.51 Normierte X-Band cw-EPR-Spektren von TEMPO als Spinsonde in den SBA-15 Materialien.

9.3. Sicherheit und Entsorgung

Tabelle A.8 Verzeichnis der verwendeten Gefahrstoffe sowie Entsorgung.

Verbindung	Kodierung	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
Aceton	GHS02, GHS07	H225, H319, H336	P210, P305+P351+P338
Acetonitril	GHS02, GHS07	H225, H302+H312+H332, H319	P210, P280, P301+P312+P330, P302+P352+P312, P304+P340+P312, P305+P351+P338
Ammoniumchlorid	GHS07	H302, H319	P301+P312+P330, P305+P351+P338
Ammoniumhydroxid Lösung (25 %)	GHS05, GHS07, GHS09	H314, H335, H400	P273, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310
Argon (gasförmig)	GHS04	H280	P410+P403
Ascorbinsäure	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Benzoessäure	GHS08, GHS05	H315, H318, H372	P260, P280, P305+P351+P338+P310
Benzol	GHS02, GHS08, GHS07	H225, H304, H315, H319, H340, H350, H372, H412	P201, P210, P273, P301+P310+P331, P302+P352, P308+P313
Benzol-1,3,5- tricarbonsäure	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Benzoylchlorid	GHS06, GHS05	H302+H312, H314, H317, H331	P280, P301+P312+P330, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340+P311, P305+P351+P338+P310
1,3-Bis(3,5-dicarboxy- phenyl)-1,2,4-ben- zotriazin-4-ylradikal	Ungeprüfter Gefahrstoff		
1,5-Bis(3,5-dimethyl- esterphenyl)-3-phenyl- 1,2,4-benzotriazin-4- ylradikal	Ungeprüfter Gefahrstoff		
3,5-Bis(methoxycar- bonyl)benzoessäure	GHS07	H302, H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338
(3,5-Bis(methoxycar- bonyl)phenyl)boron- säure	GHS07	H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338
1,4-Bis(triethoxy- silyl)benzol	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
1,2-Bis(triethoxy- silyl)ethan	GHS05, GHS07	H315, H319, H335	P280, P302+P352, P305+P351+P338+P310
Bis(tri-tert-butylphos- phin)palladium(0)	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		

Verbindung	Kodierung	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
Boran-THF Komplex (1 M in THF)	GHS02, GHS08, GHS07	H225, H260, H302, H319, H335, H351, EUH019	P210, P231+P232, P280, P370+P378, P402+P404, P403+P235
2-Brom-6-Iodanilin	GHS07	H315, H317, H319, H335	P280, P302+P352, P305+P351+P338
4-Brom-(<i>N</i> -phenyl)- benzencarbo- hydrazonylchlorid	Ungeprüfter Gefahrstoff		
4-Bromanilin	GHS06, GHS08, GHS09	H302, H311+H331, H373, H410	P260, P264, P273, P280, P391, P403+P233
4-Brombenzaldehyd	GHS07	H302, H315, H317, H319, H335	P280, P301+P312+P330, P302+P352, P305+P351+P338
1-(4'-Brombenzyliden)-2-phenylhydrazin	Ungeprüfter Gefahrstoff		
7-Brom-3-(4'-brom- phenyl)-1-phenyl- 1,2,4-benzotriazin-4- ylradikal	Ungeprüfter Gefahrstoff		
<i>N</i> -4-Bromphenyl- <i>N</i> '- phenyl-(4-brombenzo- l)carbohydrazon- amid	Ungeprüfter Gefahrstoff		
<i>n</i> -Butyllithium (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	GHS02, GHS08, GHS05, GHS07, GHS09	H225, H250, H261, H304, H314, H336, H361f, H373, H411, EUH014	P210, P222, P231+P232, P261, P273, P422
Calciumchlorid Dihydrat	GHS07	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Cäsiumcarbonat	GHS08, GHS05	H318, H361f, H373	P201, P202, P260, P280, P305+P351+P338, P308+P313
7-((<i>E</i>)-Carboxyvinyl)-3- (4'-((<i>E</i>)-carboxyvi- nyl)phenyl)-1-phenyl- 1,2,4-benzotriazin-4- ylradikal	Ungeprüfter Gefahrstoff		
Chloroform	GHS06, GHS08	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372, H412	P201, P273, P301+P312+P330, P302+P352, P304+P340+P311, P308+P313
<i>N</i> -Chlorsuccinimid	GHS05, GHS07	H302, H314	P280, P305+P351+P338+ P310
1,8-Diazabicyclo- [5.4.0]undec-7-en	GHS06, GHS08	H290, H301, H314, H412	P273, P280, P301+P312+P330, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338

Verbindung	Kodierung	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
2,6-Dibromanilin	GHS07	H315, H317, H319, H335	P261, P280, P305+P351+P338
Dichlormethan	GHS08, GHS07	H315, H319, H336, H351	P201, P302+P352, P305+P351+P338, P308+P313
<i>N,N</i> -Dicyclohexylmethylamin	GHS05, GHS07	H302, H314	P280, P301+P312+P330, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338
<i>N,N</i> -Diethylacetamid	GHS07	H302+H312+H332, H315, H319, H335	P280, P301+P312+P330, P302+P352+P312, P304+P340+P312, P305+P351+P338
Diethylentriamin	GHS06, GHS05	H302+H312, H314, H317, H330, H335	P260, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338
<i>N,N</i> -Diethylformamid	GHS02, GHS08, GHS07	H226, H315, H319, H335	P210, P302+P352, P305+P351+P338
Diethylether	GHS02, GHS07	H224, H302, H336, EUH019, EUH066	P210, P301+P312+P330, P403+P223
2,6-Diiodanilin	Ungeprüfter Gefahrstoff		
1,4-Diiodbenzol	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	GHS08, GHS07	H312+H332, H319, H360D	P201, P280, P302+P352+P312, P304+P340+P312, P305+P351+P338, P308+P313
Dimethyl-2'-amino-3'-iod-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarboxylat	Ungeprüfter Gefahrstoff		
Dimethyl-5-(2-benzoylhydrazinyl)isophthalat	Ungeprüfter Gefahrstoff		
Dimethyl-5-(chlorocarbonyl)benzene-1,3-dioat	Ungeprüfter Gefahrstoff		
Dimethyl-5-{2-[3,5-(dimethoxycarbonyl)benzoyl]hydrazinyl}isophthalat	Ungeprüfter Gefahrstoff		
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	GHS02, GHS08, GHS07	H226, H312+H332, H319, H360D	P210, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P312, P305+P351+P338, P308+P313
Dimethyl-5-hydrazinylisophthalat	Ungeprüfter Gefahrstoff		
Dimethylsulfid	GHS02	H225	P210

Verbindung	Kodierung	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
1,4-Dioxan	GHS02, GHS08, GHS07	H225, H319, H335, H351	P201, P210, P305+P351+P338, P308+P313
Essigsäure (100 %)	GHS02, GHS05	H226, H314	P210, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338+P310
Ethanol	GHS02, GHS05	H225, H319	P210, P305+P351+P338
Ethylacetat	GHS02, GHS05	H225, H319, H336	P210, P305+P351+P338
<i>n</i> -Heptan	GHS02, GHS08, GHS07, GHS09	H225, H304, H315, H336, H410	P210, P273, P301+P310+P331, P302+P352
<i>n</i> -Hexan	GHS02, GHS08, GHS07, GHS09	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411	P201, P210, P233, P260, P280, P301+P310+P331
Hydrazin Monohydrat	GHS02, GHS06, GHS08, GHS05, GHS09	H226, H301+H311, H314, H317, H330, H350, H410	P210, P273, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338
2-Iodanilin	GHS07	H301, H312, H315, H332, H335	P261, P280
4-Iodanilin	GHS07	H302, H315, H319, H335	P301+P312+P330, P302+P352, P305+P351+P338
4-Iodbenzaldehyd	GHS07	H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338
4-Iodbenzoesäure	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
4-Iodbenzylalkohol	GHS07	H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338
5-Iodisophthalsäure-dimethylester	GHS07	H302, H315, H319, H335	P261
4-Iodphenylhydrazin	GHS07	H302, H315, H317, H319, H335	P261, P280, P305+P351+P338
Isopropylmagnesiumchlorid Lithiumchlorid Komplex (1.3 M in THF)	GHS02, GHS08, GHS05, GHS07	H225, H314, H335, H351	P201, P210, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338+P310
Kaliumbromid	GHS07	H319	P280, P305+P351+P338, P337+P313
Kaliumcarbonat	GHS07	H315, H319, H335	P302+P352, P305+P351+P338
Kaliumhydroxid	GHS05, GHS07	H290, H302, H314	P260, P280, P301+P312+P330, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338+P310
Kaliumiodid	GHS08	H372	P260, P264, P270, P314, P501
Kieselgel	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Celite® 545	GHS08	H372, H373	P314
Kohlenstoffdioxid (fest)	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		

Verbindung	Kodierung	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
Kohlenstoffdioxid (gasförmig)	GHS04	H280	P410+P403
Kupfer(I)-iodid	GHS05, GHS07, GHS09	H302, H315, H317, H318, H410	P273, P280, P301+P312+P330, P302+P352, P305+P351+P338+P310
Kupfer(II)-acetat Monohydrat	GHS05, GHS07, GHS09	H302, H314, H410	P260, P273, P280, P301+P312+P330, P303+P361+P353, P305+P351+P338
Kupfer(II)-chlorid Dihydrat	GHS05, GHS07, GHS09	H302+H312, H315, H318, H410	P264, P273, P280, P301+P312, P302+P352+P312, P305+P351+P338
Kupfer(II)-hexafluor-acetylacetonat Hydrat	GHS07	H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338
Kupfer(II)-nitrat Trihydrat	GHS03, GHS07, GHS09	H272, H302, H315, H319, H410	P210, P273, P301+P312+P330, P302+P352, P305+P351+P338
Kupfer(II)-perchlorat Hexahydrat	GHS03, GHS07	H272, H315, H319, H335	P210, P302+P352, P305+P351+P338
Kupfer(II)-sulfat	GHS03, GHS07	H272, H315, H319, H335	P210, P302+P352, P305+P351+P338
Lithiumchlorid	GHS07	H302, H315, H319	P301+P312+P330, P305+P351+P338
Mangan(IV) -oxid	GHS08, GHS07	H302+H332, H373	P260, P264, P270, P304+P340+P312, P314, P501
Methanol	GHS02, GHS06, GHS08	H225, H301+H311+H331, H370	P210, P280, P301+P310+P330, P302+P352+P311, P304+P340+P311
Methansäure (90 %)	GHS02, GHS06, GHS05	H226, H302, H314, H331	P210, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338
Methylacrylat	GHS02, GHS07	H225, H302+H312, H315, H317, H319, H335, H412	P210, P233, P261, P273, P303+P361+P353
N-Methyl-2-pyrrolidon	GHS08, GHS07	H315, H319, H335, H360FD	P201, P202, P261, P302+P352, P305+P351+P338, P308+P313
7-((E)-2-(Methoxycarbonyl)ethenyl)-3-(4'-((E)-2-(methoxycarbonyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal	Ungeprüfter Gefahrstoff		

Verbindung	Kodierung	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
Natriumchlorid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Natriumhydrogen-carbonat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Natriumhydroxid	GHS05	H290, H314	P260, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338
Natriumiodid	GHS08, GHS07, GHS09	H315, H319, H372	P273, P302+P352, P305+P351+P338, P314
Natriumnitrit	GHS03, GHS06, GHS09	H272, H301, H319, H400	P210, P273, P301+P310+P330, P305+P351+P338
Natriumsulfat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Palladium auf Kohle (5 Gew.%)	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Palladium(II)-acetat	GHS05	H318	P280, P305+P351+P338+P310
Palladium(II)-chlorid	GHS05, GHS07, GHS09	H290, H302, H317, H318, H410	P273, P280, P301+P312+P330, P302+P352, P305+P351+P338+P310
Phenylhydrazin	GHS06, GHS08, GHS09	H301+H311+H331, H315, H317, H319, H341, H350, H372, H400	P201, P273, P280, P301+P312+P330, P302+P352+P312, P304+P340+P311
Phosphoroxychlorid	GHS06, GHS08, GHS05	H302, H314, H330, H373, EUH014, EUH029	P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338, P314
Phosphorpentachlorid	GHS06, GHS08, GHS05	H302, H314, H330, H373, EUH014, EUH029	P260, P264, P280, P304+P340+P310, P305+P351+P338, P403+P233
Pluronic® P123	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Pyridin	GHS02, GHS07	H225, H302+H312+H332, H315, H319	P210, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P304+P340+P312, P305+P351+P338
Salpetersäure (65 %)	GHS03, GHS06, GHS05	H272, H290, H314, H331	P210, P220, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338+P310, P370+P378, P403+P233
Salzsäure (37 %)	GHS05, GHS07	H290, H314, H335	P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338+P310
Schwefelsäure (95 %)	GHS05	H290, H314	P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338+P310

Verbindung	Kodierung	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
Silbertetrafluoroborat	GHS05	H314	P280, P305+P351+P338, P310
Stickstoff (gasförmig)	GHS04	H280	P410+P403
Tetraethylorthosilicat	GHS04	H280	P410+P403
Tetrafluoroborsäure (48 %)	GHS02, GHS06	H226, H319, H331, H335	P210, P304+P340+P311, P305+P351+P338
Tetrahydrofuran	GHS02, GHS08, GHS07	H225, H302, H319, H335, H336, H351	P201, P210, P301+P312+P330, P305+P351+P338, P308+P313
Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0)	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy	GHS02, GHS05, GHS07	H226, H290, H302, H314	P210, P301+P312+P330, P303+P361+P353, P305+P351+P338+P310
Toluol	GHS02, GHS08, GHS07	H225, H304, H315, H336, H361d, H373, H412	P201, P210, P273, P301+P310+P331, P302+P352, P308+P313
7-((E)-2-(Triethoxysilyl)ethenyl)-3-(4'-((E)-2-(triethoxysilyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
7-((E)-2-(Tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)-3-(4'-((E)-2-(tri(isopropoxy)silyl)ethenyl)phenyl)-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-ylradikal	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Tri(isopropoxy)-vinylsilan	GHS02	H226	keine
Triethoxyvinylsilan	GHS02, GHS07	H226, H319, H335	P210, P305+P351+P338
Triethylamin	GHS02, GHS06, GHS05	H225, H302, H311+H331, H314, H335	P210, P301+P312, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338
Trimethylborat	GHS02, GHS08, GHS07	H225, H312, H319, H360FD, H370	P201, P210, P280, P302+P352+P312, P305+P351+P338, P308+P311
Triphenylphoshin	GHS08, GHS05, GHS07	H302, H317, H318, H372	P280, P301+P312+P330, P302+P352, P305+P351+P338+P310, P314

Verbindung	Kodierung	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
1,3,5-Tris(methoxy-carbonyl)benzen	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Zink(II)-nitrat Hexahydrat	GHS03, GHS07, GHS09	H272, H302, H315, H319, H335, H410	P210, P273, P301+P312+P330, P302+P352, P305+P351+P338
Zinn(II)-chlorid Dihydrat	GHS08, GHS05, GHS07, GHS09	H302+H332, H314, H317, H373, H410	P260, P273, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338, P391

Quelle: <https://www.sigmaaldrich.com/> (Zugriff: August 2020)

Tabelle A.9 GHS-Piktogramme.

Kodierung	Symbol	Piktogramm
GHS01	Explodierende Bombe	
GHS02	Flamme	
GHS03	Flamme über Kreis	
GHS04	Gasflasche	
GHS05	Ätzwirkung	
GHS06	Totenkopf mit gekreuzten Knochen	
GHS07	Ausrufezeichen	
GHS08	Gesundheitsgefahr	
GHS09	Umwelt	

Quelle: <https://ghs.portal.bgn.de/11965/56862> (Zugriff: August 2020)

9.4. Publikationen

Fachartikel

A. S. Poryvaev, E. Gjuzi, D. M. Polyukhov, F. Hoffmann, M. Fröba, M. V. Fedin, Blatter Radical-Grafted Mesoporous Silica as Prospective Nanoplatfom for Spin Manipulation at Ambient Conditions, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, doi.org/10.1002/anie.202015058.

A. S. Poryvaev, D. M. Polyukhov, E. Gjuzi, F. Hoffmann, M. Fröba, M. V. Fedin, Radical-Doped Metal–Organic Framework: Route to Nanoscale Defects and Magnetostructural Functionalities, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8471–8479. doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00696

Vortrag

E. Gjuzi, F. J. Brieler, M. Fröba, Self-organization of a stable radical precursor during the sol-gel process resulting in a nanoporous radical organosilica, 30. *Deutsche Zeolith-Tagung (DZT)*, **2018**, Kiel, Deutschland. (ID: 12416)

Posterpräsentationen

E. Gjuzi, A. S. Poryvaev, D. M. Polyukhov, F. Hoffmann, M. V. Fedin, M. Fröba, Synthesis and characterization of radical-containing MOFs studied by EPR: Magnetic motif, elucidation of defects and slow structural rearrangements, 3rd *European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers (EuroMOF2019)*, **2019**, Paris, France. (sciencesconf.org:euromof2019:263686)

E. Gjuzi, A. S. Poryvaev, D. M. Polyukhov, F. Hoffmann, M. V. Fedin, M. Fröba, EPR analysis of paramagnetic spin probes in porous host materials containing a bis-silylated organo radical precursor, 31. *Deutsche Zeolith-Tagung (DZT)*, **2019**, Dresden, Deutschland.

E. Gjuzi, F. Hoffmann, A. S. Poryvaev, M. V. Fedin, M. Fröba, EPR studies of mixed-linker MOFs containing a paramagnetic linker, 6th *International Conference on Metal-Organic Frameworks (MOF 2018)*, **2018**, Auckland, Neuseeland, Ozeanien.

E. Gjuzi, F. Hoffmann, M. Fröba, MORFs: Metal-organo radical frameworks with switchable magnetic properties, 2nd *European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers (EuroMOF2017)*, **2017**, Delft, Niederlande.

9.5. Akademischer Lebenslauf

Eva Gjuzi (* 4. April 1986, Norderstedt)

- Seit 02/2020** **Ausbildung zur europäischen und deutschen Patentanwältin**
HOFFMANN EITLE Patent- und Rechtsanwälte PartmbB
- 04/2015 – 07/2020** **Promotion, Dr. rer. nat. („sehr gut (*magna cum laude*)“)**
Universität Hamburg,
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Titel: Nanoporöse radikalische Wirtstrukturen zum Studium der Wechselwirkungen mit paramagnetischen Gastspezies (Forschungsgruppe Prof. Dr. M. Fröba)
- 01/2017 – 02/2017** **Gastdotorandin**
University of Cyprus, Institute of Organic Chemistry

Synthese eines neuartigen 1,2,4-Benzotriazinylradikals (Forschungsgruppe von Prof. Dr. P. Koutentis)
- 10/2012 – 04/2015** **Master of Science, Chemie (Note: 1.70)**
Universität Hamburg,
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Titel: Synthese und Charakterisierung nanoporöser Organosilicas und metallorganischer Netzwerkstrukturen mit Radikalbaueinheiten (Forschungsgruppe Prof. Dr. M. Fröba)
- 10/2007 – 09/2012** **Bachelor of Science, Chemie (Note: 1.90)**
Universität Hamburg,
Institut für Organische Chemie

Titel: Darstellung eines fluoreszierenden Nucleosidanalogon zur Verwendung als analytische Sonde von Triphosphat-Prodrugs (Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Meier)
- 05/2005** **Allgemeine Hochschulreife (Note: 2.0)**
Copernicus Gymnasium,
Norderstedt

Workshop

27.03.–31.03.2019, School on Reticular Chemistry: description and design of framework materials, Stockholm University, Sweden.

Stipendien

Reisestipendium der ProcessNet-Fachgruppe Zeolithe zur EuroMOF2017 nach Delft sowie zur EuroMOF2019 nach Paris.

