

Wachstum von dünnen Metall-organischen Gerüstverbindungen auf funktionalisierten Goldoberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich
genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. Chemiker Hasan Kemal Arslan
aus
Besni / Türkei

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. Christof Wöll

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Schuster

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2012

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl Physikalische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum und im Institut für Funktionelle Grenzflächen der Karlsruher Institut für Technologie in der Helmholtz-Gemeinschaft unter der Anleitung von Prof. Dr. Christof Wöll angefertigt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Arbeit nur unter Verwendung der angegebenen Literaturen angefertigt habe. Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität anderweitig als Prüfungsarbeit eingereicht.

Für meine Familie

und

Für die Kinder, die bei dem Erdbeben in VAN/Türkei gestorben sind.

Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war, die Präparation von porösen dünnen Metall-organische Gerüstverbindungen (MOF)-Filmen auf funktionalisierten Oberflächen und als freistehende monolithische Membrane darzustellen, sowie deren Anwendung. Dazu wurden verschiedene MOFs mit Hilfe der Flüssigphasen-Epitaxie Methode (LPE) auf Oberflächen aufgebaut. Die mit dieser Methode hergestellten kristallinen MOF-Schichten wurden als SURMOFs (Engl.: surface-anchored metal-organic frameworks) bezeichnet. Der SURMOF-Aufbau wurde optimiert und auf verschiedene Weise charakterisiert. Ferner wurde das Wachstum des SURMOFs durch Entwicklung eines Sprühprozesses deutlich beschleunigt. Dickere MOF-Filme, die eine homogene und kristalline Struktur aufweisen, sollten präpariert werden, um diese Filme insbesondere als Membrane nutzen zu können. Zum anderen war das Ziel die erfolgreiche Herstellung von 2D und von 3D funktionalisierten SURMOFs auf funktionalisierten Gold-Oberflächen durch die LPE-Methode und die Untersuchung ihrer Eigenschaften, Anwendungspotentiale und Stabilitäten. Des Weiteren sollten postsynthetische Modifizierungen (PSM) an den funktionalisierten SURMOFs durchgeführt werden. Das wichtigste Ziel dieser Arbeit war, die präparierten SURMOFs von der Oberfläche abzulösen. Damit sollten diese freistehenden monolithischen Filme in verschiedene Anwendungen integriert werden und die chemischen Eigenschaften der SURMOFs besser verstanden werden.

In dieser Arbeit verwendete Untersuchungsmethoden sind Röntgendiffraktometrie, Infrarot Reflexions-Absorptions Spektroskopie, Transmissionelektronmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

The aim of this thesis was to build several metal-organic frameworks (MOFs) using the liquid-phase epitaxy approach (LPE) on solid substrates. The growth of these frameworks were optimized and characterized. The growth of MOFs was accelerated by introducing spray method. The thick (μm) layer of several oriented, crystalline MOF types were prepared on functionalized Au-substrates. The thick MOF films are used especially for membranes. The other purpose of this work was to prepare layered 2D and layered functionalized 3D SURMOFs using the LPE approach on Au-substrates. The stability and loading capacity of 2D SURMOF were examined. Then were demonstrated layered functionalized MOFs using post-synthesis modification (PSM) with target molecules. The important aim of this thesis was to delaminate SURMOFs from Au-substrates. The availability of such well-defined free-standing, monolithic MOF thin films may be combined in various applications and the chemical structure of SURMOFs can be better understood.

Various characterization methods e.g. x-ray diffraction, infrared reflection absorption spectroscopy, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy were applied during this thesis.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	IV
1 Einleitung	1
1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs).....	1
1.2 Wachstum des MOFs auf funktionalisierten Oberflächen (SURMOFs).....	5
1.3 Selbst-organisierende Monolagen (SAMs).....	9
2 Untersuchungsmethoden	12
2.1 X-Ray Diffraktion (Röntgendiffraktometrie, XRD)	12
2.2 Transmissionselektronmikroskopie (TEM)	16
2.3 Rasterelektronmikroskopie (REM)	21
2.4 Infrarot-Spektroskopie (IR).....	23
2.4.1 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS).....	26
2.4.2 Oberflächenauswahlregel im Fall metallischer Substrate.....	26
2.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	27
2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	30
3 Präparationsmethoden	32
3.1 Präparation der Gold (Au) Substrate.....	33
3.2 Schicht-für-Schicht Wachstum mit Pumpsystem	33
3.3 Schicht-für-Schicht Wachstum mit Sprühmethode.....	34
3.4 Mikrokontaktstempel-Methode (μ Cp).....	35
4 Präparation des SURMOFs auf funktionalisierten Au-Oberflächen mittels der LPE-Methode..	36
4.1 Einführung	36
4.2 Wachstum von HKUST-1 SURMOF mittels Sprühmethode und die Qualitätskontrolle des Films im Vergleich zum Pumpsystem	37
4.2.1 Experimentelle Herstellung von HKUST-1 SURMOF.....	39
4.2.2 Charakterisierung von HKUST-1 SURMOF	40
4.2.2.1 XRD-Analyse von HKUST-1 SURMOF	40
4.2.2.2 SEM-Analyse von HKUST-1 SURMOF.....	47
4.2.2.3 AFM-Analyse von HKUST-1 SURMOF	48
4.2.2.4 IRRAS-Ergebnisse von HKUST-1 SURMOF.....	53
4.3 Wachstum von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF mittels Pump- und Sprühsystems	55
4.3.1 Experimentelle Herstellung von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF	56
4.3.2 Charakterisierung von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF	56

4.3.2.1	XRD-Analyse von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF.....	56
5	Präparation von 2D SURMOF-Strukturen	61
5.1	Experimentelle Herstellung von MOF-2	63
5.2	Charakterisierung von MOF-2	63
5.2.1	IRRAS-Ergebnisse von MOF-2	63
5.2.2	XRD-Ergebnisse von MOF-2.....	66
5.2.3	AFM-Ergebnisse von MOF-2.....	74
6	Postsynthetische Modifizierung (PSM) von SURMOFs	76
6.1	Einführung	76
6.2	Experimentelle Herstellung	77
6.3	Ergebnisse.....	78
6.3.1	Charakterisierung des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs vor der PSM-Reaktion	79
6.3.2	Charakterisierung des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs nach der PSM-Reaktion mit n-Butylisocyanat	82
6.3.3	Charakterisierung des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs nach der PSM-Reaktion mit 4-Fluorphenylisothiocyanat.....	84
6.3.4	Charakterisierung des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs nach der PSM Reaktion mit 1-Ferrocenylmethylisocyanat	87
6.4	Click-Chemie	90
6.4.1	Experimentelles	91
6.4.2	Ergebnisse.....	91
6.4.2.1	Charakterisierung des $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs vor der Click-Reaktion	91
6.4.2.2	Charakterisierung des $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs nach der Click-Reaktion ...	94
7	Ablösung des SURMOFs von Gold-Oberflächen	97
7.1	Einführung	97
7.2	Ablösung mittels PMMA-Shaving Methode	100
7.2.1	Charakterisierung des mittels PMMA-Shaving Methode abgelösten SURMOFs	102
7.2.1.1	Lichtmikroskopie Bilder	102
7.2.1.2	SEM-Ergebnisse	103
7.2.1.3	TEM- und ED-Ergebnisse	103
7.3	Ablösung mittels Laser-Methode	106
7.3.1	Charakterisierung der mittels Laser Methode abgelösten HKUST-1 Filme	108
7.3.1.1	Lichtmikroskopie Bilder	108
7.3.1.2	SEM-Ergebnisse	110
7.3.1.3	TEM- und ED-Ergebnisse	112

7.4	Chemische Ablösung	115
7.4.1	Experimentell Durchführung	117
7.4.2	Charakterisierung der mittels chemischen Methode abgelösten SURMOF-Filme	117
7.4.2.1	Lichtmikroskopie Bilder	117
7.4.2.2	SEM- und EDX-Ergebnisse	119
7.4.2.3	XRD-Ergebnisse.....	120
7.4.2.4	TEM-Ergebnisse	121
8	Zusammenfassung und Ausblick	123
	Literatur	126
	Im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikationen.....	144
	Danksagung	146
	Lebenslauf.....	148

1 Einleitung

Metall-organische Gerüstverbindungen (Engl.: metal-organic frameworks, Abk. MOFs) sind neuartige kristalline poröse Materialien mit Anwendungspotential in vielen Bereichen. Vor wenigen Jahren wurden MOFs erstmals auf Oberflächen aufgebaut und diese porösen Materialien können auch als freistehende monolithische Filme erhalten werden. Die Verfügbarkeit dieser neuartigen Systeme ermöglichte die wichtige Anwendung in vielen neuen Bereichen, wie zum Beispiel in der Elektronik, der Sensorik, der Katalyse, in der Lumineszenz und als Membranen. Aufgrund des Bedarfs dieser Filme wurden bisher mehrere Methoden für den Aufbau der dünnen porösen MOF-Filme auf Substraten entwickelt. Die Filme, die Homogenität, geringe Rauigkeit, hohe Porosität, eine bevorzugte Orientierung und eine kontrollierbare Schichtdicke aufweisen, sind für solche Anwendungen besonders interessant. Diese Eigenschaften neuer MOF-Filme können nach dem Aufbau auf Oberflächen mittels Oberflächenanalysemethoden charakterisiert werden.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Arten von SURMOFs (Engl.: surface-anchored metal-organic frameworks) auf funktionalisierten Oberflächen präpariert und durch verschiedene Methoden charakterisiert. Die Gold-Oberflächen, welche für die Synthese von SURMOFs verwendet wurden, wurden durch selbst-organisierende Monolagen (Engl.: self-assembled monolayers, Abk. SAMs) funktionalisiert. Daher wird in Folgenden auf MOFs und SAMs näher eingegangen wird.

1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)

Poröse Materialien sind Festkörper mit Leerräumen, die andere Moleküle aufnehmen können. Diese Materialien werden durch ihre Porengröße klassifiziert. Nach IUPAC werden mikroporöse (<2 nm), mesoporöse (2-50 nm) und makroporöse Materialien (>50 nm) unterschieden^[1]. Die besonderen Eigenschaften dieser Materialien sind ihre Porosität und ihre große Oberfläche. Die typischen Werte für die spezifischen Oberflächen dieser Materialien bei der industriellen Anwendungen liegen zwischen 2000 und 8000 m²/g^[2]. Die wichtigsten Anwendungen dieser Materialien sind die Speicherung von kleinen Molekülen und Abtrennung von Gasen. Zu den am längsten bekannten mikroporösen Stoffen gehören Zeolithe, die schon seit dem 17. Jahrhundert bekannt sind. Die ersten Zeolith-Festkörper wurden durch Hoffman und Küspert synthetisiert^[3]. Seit 1950 werden Zeolithe industriell eingesetzt. Zeolithe sind rein anorganische Materialien, mit einer Porengröße von 0,2 bis 2 nm. Heute sind über 70 verschiedene Typen von Zeolithen bekannt^[4]. Zeolithe finden in zahlreichen Gebieten wie z.B. Gasspeicherung, Gasabtrennung, Adsorption und Katalyse Anwendungen^[5-7]. Wobei die wichtigsten Eigenschaften von Zeolithe sind Ionenaustausch und Adsorptionskapazität.

Ein anderes bekanntes poröses Material ist Aktivkohle, die überwiegend aus Kohlenstoff besteht. Die Aktivkohlen sind rein organischen Materialien, mit einer spezifischen Oberfläche

bis zu $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ und haben eine sehr hohe Adsorptionskapazität für verschiedene Moleküle und Gase^[8]. Die Poren von Aktivkohle sind nicht geordnet. Daher zeigen diese Materialien keine definierte Porengröße. Ein wichtiges Anwendungsgebiet für Aktivkohlen sind Atemschutzmasken^[8].

Metall-organische Gerüstverbindungen gehören auch zu den porösen Materialien. Sie können auch als organisch-anorganische Hybridmaterialien bezeichnet werden. Von daher zeigen diese neuartigen porösen Materialien die Eigenschaften von organischen und anorganischen porösen Stoffen^[9, 10]. Die MOFs bestehen aus anorganischen Metall-Clustern und zwei- bzw. mehrzähligen organischen Linkern, die mehrere Cluster miteinander verbinden. Heutzutage können je nach Konnektivität des anorganischen Clusters und des organischen Linkers ein-, zwei- und dreidimensionale Gerüstverbindungen hergestellt werden, wobei die Porengröße des MOFs durch die Größe des Linkers exakt eingestellt werden kann^[11-18]. Die besonderen Eigenschaften des MOFs sind, ihre hoch geordnete, kristalline Struktur mit sehr spezifischen Oberflächen von bis zu $6000 \text{ m}^2/\text{g}$ und ihre bis zu 10 nm großen Poren^[19]. Außerdem sind sie bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ temperaturbeständig^[20].

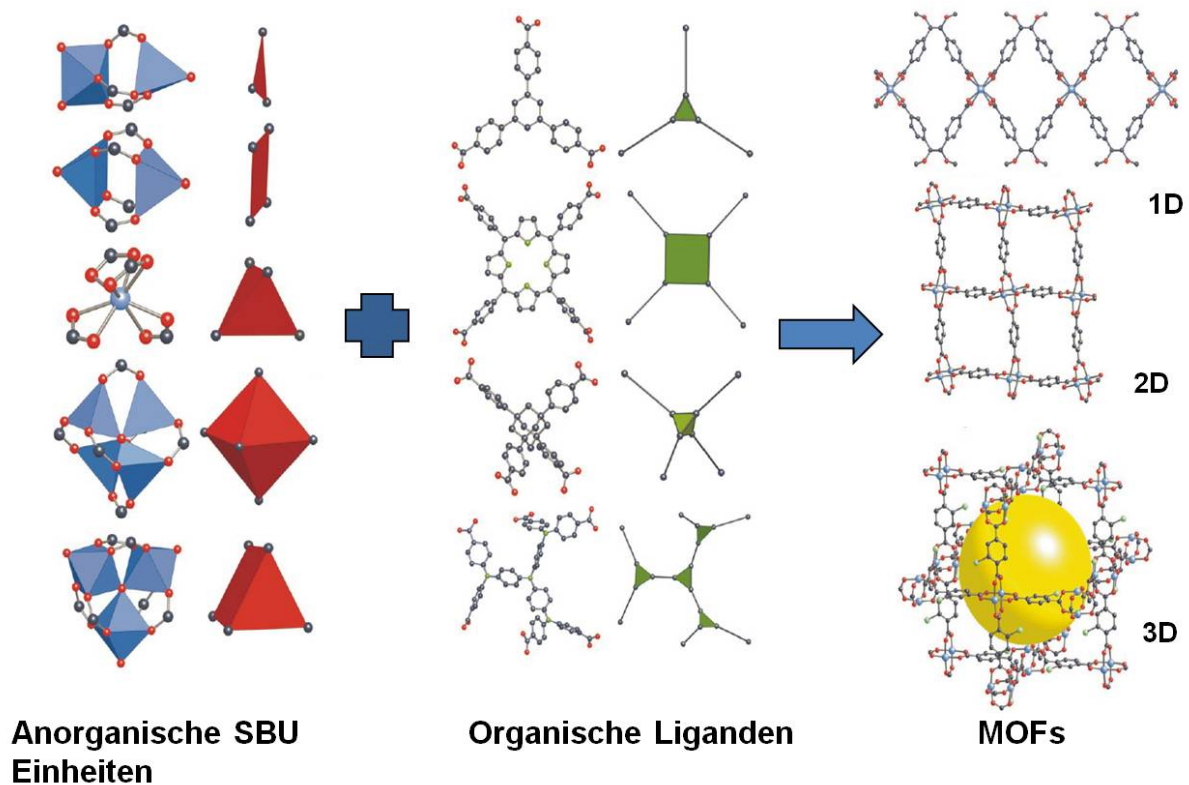


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung von 1D, 2D und 3D förmigen MOF-Strukturen. Bild entnommen aus 18.

Im Jahr 1989 berichtete Robson et al. von den ersten organischen Koordinationsnetzwerken. Damit entstand eine neue Strategie zur Synthese hochporöser organisch-anorganischer Hybridmaterialien^[21]. Einige Jahre später wurden von Yaghi und Zaworotko et al. unterschiedliche organisch-anorganische Koordinationsverbindungen entwickelt^[22, 23]. Bisher wurden viele Fortschritte mit diesen porösen Materialien erzielt und diese neuartigen Stoffe in vielen Be-

reichen eingesetzt. Gleichzeitig nahm die Anzahl der Veröffentlichungen über diese porösen Materialien stark zu^[24-29]. Die bekanntesten Arbeitsgruppen auf dem Gebiet des MOFs sind die von Prof. Omar Yaghi (USA), Prof. Susumu Kitagawa (Japan) und Prof. Gérard Férey (Frankreich). Der Begriff des „Metal-organic Frameworks“ wurde von Prof. Yaghi geprägt.

MOF wird meistens aus klassischer Solvothermal-Methode hergestellt. Als Lösungsmittel werden meistens Wasser, Dimethylformamid, Ethanol und Methanol verwendet, wobei die beiden Komponenten zusammengemischt und die erhaltene Lösung von Raumtemperatur bis zu 250 °C erhitzt werden. Nach kurzer Zeit werden die Kristalle des MOFs gebildet.

Mit Hilfe unterschiedlich funktionalisierter organischer Liganden und anorganischen Metallkomplexen (Secondary Building Units; SBU) werden zahlreiche verschiedene Strukturen erhalten, die unterschiedliche chemische Eigenschaften aufweisen^[11, 13, 15, 16]. Die meisten Untersuchungen zu den Eigenschaften von MOFs wurden an mikrokristallinen Pulvern durchgeführt^[30]. MOFs haben eine große spezifische Oberfläche und Poren. Aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften finden diese Materialien potentielle Anwendung in vielen Bereichen wie z.B. Katalyse, Speicherung und Abtrennung von Gasen, Sensoren usw. Mikrokristalline MOF-Pulver wurden bereits als stationäre Phase in der Gas- und Flüssigphasenchromatographie verwendet^[31-34]. Da MOFs Knotenpunkte aus Metallen und/oder Metalloxiden haben, weisen sie elektrische und magnetische Eigenschaften auf und sind somit auch im Bereich Sensorik sehr interessant^[35]. Für die Speicherung von Gasen wurden die Untersuchungen zunächst mit MOF-5 durchgeführt. MOF-5 hat eine H₂-Speicherkapazität von 1 Gew.-% bei Raumtemperatur^[36, 37]. Außerdem können auch andere Gase (CO₂, CH₄, CO, O₂, C₂H₂, usw.) durch die Änderung der Porengröße in MOF-Strukturen gespeichert werden^[38]. Insbesondere ist die Wasserstoff-Speicherung heutzutage für die Energiespeicherung und für Brennstoffzellen von Autos von großem Interesse^[39-41]. Nach der Synthese des MOFs sind die Poren mit Lösungsmittel oder nicht umgesetzten Linkern gefüllt. Durch die Entfernung dieser Moleküle können die Poren für andere Moleküle zugänglich gemacht werden. Daher sind MOFs gute Kandidaten für Gast-Moleküle, die reversibel in die Poren eingelagert werden können^[21, 41-46]. Als wichtigstes Beispiel kann die Beladung von Metall oder Metalloxid-Nanopartikeln in den MOF-Poren gegeben werden. Fischer et al. haben die Beladung mit anorganischen Nanopartikeln (Cu und Pd) durch Chemical Vapor Deposition Verfahren (CVD) in MOF-5 gezeigt^[47-49]. Eine andere besondere Eigenschaft des MOFs ist, dass Gast-Moleküle selektiv in den Poren eingelagert werden^[50, 51]. MOFs haben eine große spezifische Oberfläche bis zu 6000 m²/g und geringe Dichten. Aus diesem Grund sind sie als Katalysatoren von Bedeutung. Die ersten Untersuchungen von MOFs als Katalysator wurde bei der Veresterungsreaktion von Vinylgruppen durch MOF-2 und MOF-5 durchgeführt^[38, 52]. Danach verbreiteten sich MOFs als Katalysatoren in unterschiedlichen Bereichen, z.B. Diels-Alder-Reaktionen, Ziegler-Natta-Polymerisation, CO-Oxidation, Hydrierung und Isomerisierung-Reaktionen^[53-56]. Besonders interessant sind hierbei chirale MOFs, die durch homochirale organische Linker und Kupfer basierte *paddle-wheel* SBUs präpariert werden. Diese chiralen MOFs wurden für die Trennung von Enantiomeren eingesetzt^[57-59]. Des Weiteren werden MOFs in der Pharmazie als Wirkstofftransfer im menschlichen Körper untersucht^[60].

Das Aufbauprinzip einer dreidimensionalen MOF-Verbindung wird in Folgenden anhand des Beispiels von MOF-5 dargestellt. Durch Yaghi et al. wurden zunächst im Jahr 2002 eine Reihe von isoretikularen MOF-Strukturen (IRMOFs) gezeigt^[40].

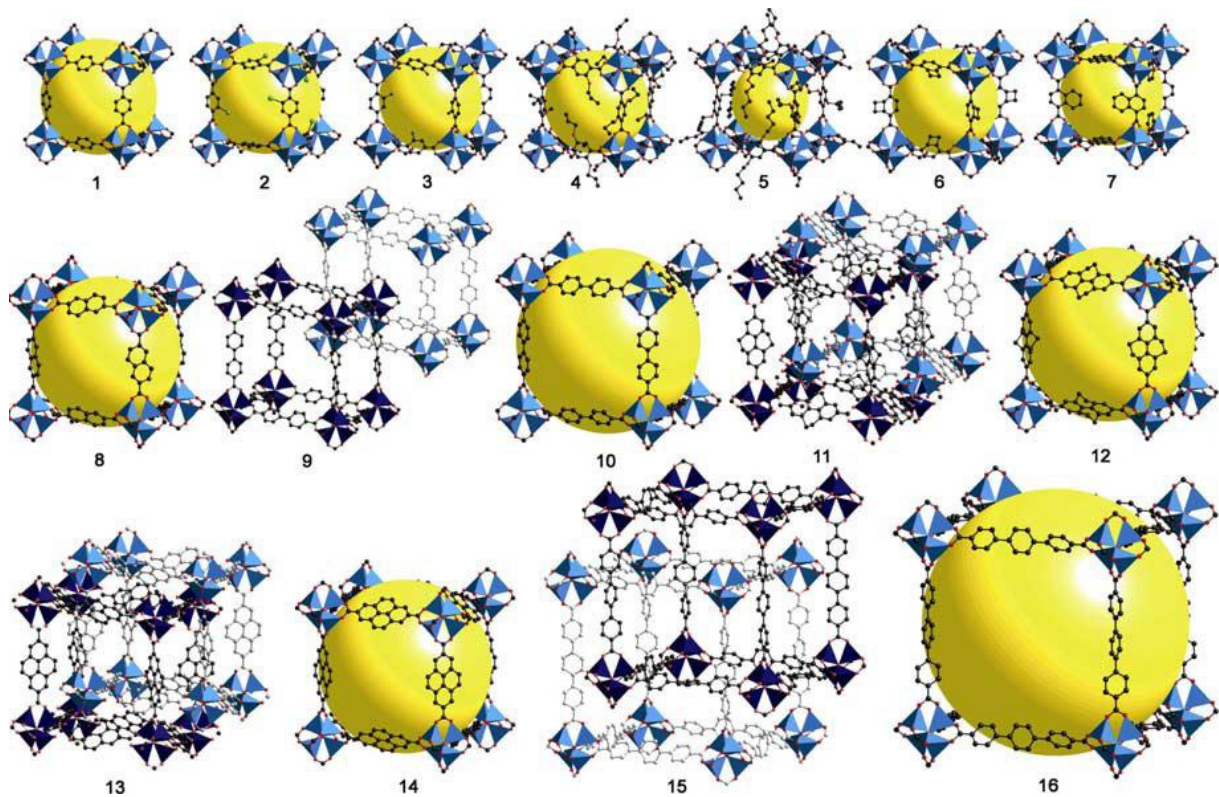


Abbildung 1.2: Die Reihe von isoretikularen MOF-5 Strukturen (IRMOFs). Alle Netzwerke haben kubische Form, die durch geeignete Wahl der Liganden unterschiedlich Porengröße und unterschiedliche Funktionalität zeigen. Bild entnommen aus 40.

Die Basis dieser Art des MOFs ist MOF-5, der aus tetraedrischen Zn_4O^{6+} -Metall-Clustern und Terephthalat-Linkern besteht. Sechs Ecken der Metall-Cluster werden mit Terephthalat-Linkern verknüpft, sodass ein oktaedrischer Knoten $Zn_4O(RCO_2)_6$ entsteht. Jeder Terephthalat-Linker verknüpft zwei Zn_4O^{6+} -Metall-Cluster. Dadurch entsteht eine kubisch dreidimensionale Gerüstverbindung. Durch Substitution der organischen Linkern mit anderen Linkern wie 2-Aminobenzoldicarboxylat, Benzocyclobutandicarboxylat, 2,6-Naphthalendicarboxylatanionen erhält man eine ganze Reihe von kubischen isoretikularen Netzwerken mit unterschiedlichen Eigenschaften. Diese Netzwerke sind in Abb. 1.2 dargestellt. Wie in dieser Abbildung erkennbar, wird die Porengröße durch Einsatz unterschiedlicher Linker variiert. Als Nachteil ist anzuführen, dass man bei langen Liganden die interpenetrierten Strukturen dieser Netzwerke nicht unterdrücken kann. Dadurch wird die Porengröße kleiner als erwartet^[40].

Neben der Abkürzung MOF werden diese Materialien noch unter anderen Bezeichnungen geführt. Die Kurzbezeichnungen ergaben sich entweder aus der Herkunft oder aus besonderen Eigenschaften dieser Verbindungen. Die auf Zink- und Kupfer-Carboxylat basierenden Verbindungen werden mit MOF abgekürzt^[2, 18, 24], während die auf Boronat-Estern basierenden Gerüstverbindungen als COFs (Covalent Organic Frameworks) genannt werden^[61-64]. Die auf

Zink-Imidazolate basierenden MOFs nennt man ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks)^[65-68]. Auf die Herkunft beziehen sich andere Bezeichnungen wie, MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier)^[69-72], BAF (Bergakademie Freiberg Framework^[73], usw. Die bekanntesten und wichtigsten MOF-Strukturen sind MOF-5, HKUST-1, MOF-177, MOF-14, ZIF-8, MIL-5. Im Pulver sind überwiegend Untersuchungen mit MOF-5 und HKUST-1 durchgeführt worden. Eine andere wichtige MOF-Klasse sind säulenförmige MOFs-Arten, die in der Kitagawa-Gruppe entwickelt wurden. Sie bestehen aus *paddle-wheel* förmigen SBU-Einheiten, zweizähligen Carboxylat-Bindungen und einem zweizähligen Stickstoff-Liganden. Die Schichten sind durch Säulen-Linker miteinander verbunden^[9, 51, 74-79]. In dieser Arbeit werden diese Strukturen dargestellt.

1.2 Wachstum des MOFs auf funktionalisierten Oberflächen (SURMOFs)

Für die Nanotechnologie, intelligente Membranen, chemische Sensoren und viele andere Anwendungen ist es notwendig homogene dünne MOF-Schichten auf Substraten herzustellen. Außer poröser MOF-Filme auf Oberflächen sind auch Zeolith-, Aktivkohle- und Metalloxid-Filme auf unterschiedlichen Substraten bekannt. Diese Art von dünnen porösen Materialien sind zeitlich vor den MOF-Filmen entwickelt worden. Dementsprechend wurden die Herstellungsmethoden dieser porösen Materialien durch unterschiedliche Gruppe berichtet^[80-83]. Die bekanntesten Herstellungsverfahren für diese dünnen porösen Filme sind Rotationsbeschichtung (Engl.; spin-coating)^[84], Biomineralisation^[85], elektrochemische Abscheidung^[82].

Aufgrund des Bedarfs an dünnen MOF-Filmen in vielen Anwendungsgebieten wurden in der letzter Zeit zahlreiche Verfahren zur Herstellung dünner MOF-Schichten entwickelt. Durch diese Methode werden mehrere MOFs auf unterschiedlichen Oberflächen aufgebaut und in unterschiedlichen Anwendungen kombiniert. Die Hauptunterschiede zwischen den Methoden sind erstens die Art der verwendeten Oberflächen und zweitens die Abscheidungsprozesse des Verfahrens. Als Oberflächen werden entweder oxydische Substrate oder mit selbst assemblierten Monolagen funktionalisierte Gold-Substrate verwendet. 2005 wurde erstmals MOF-5 auf funktionalisierten Oberflächen durch das Wachstum aus einer solvothermalen Stammlösungsmethode (Volumen Methode) durch Fischer et al. berichtet. Durch dieser Methode wächst der MOF selektiv und kristallin auf der funktionalisierten Oberfläche^[86]. Hierzu werden zunächst die beide Komponenten (anorganische Metall-Konnektor; $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ und organische Lösung; Terephthalsäure) in Diethylformamid Lösung zusammengefügt. Anschließend wird die erhaltene Mischung drei Tage lang auf 72 °C erhitzt. Dann wird die Lösung bis Anfang der Kristallisation auf 105 °C weiter erhitzt. Danach wird die Lösung filtriert und die Stammlösung bis Raumtemperatur abgekühlt. Dann wird ein COOH-terminierter SAM in die Stammlösung eingetaucht. Nach 24 Stunde wird das Substrat aus der Lösung entfernt. In dieser Arbeit wurde MOF-5 durch den selben Prozess auf lateral strukturierten Oberflächen aufgebaut. Dafür wird die Oberfläche mit COOH-terminierte SAM mittels der Mikrokontaktstempel-Methode strukturiert. Die freien Plätze werden mit einem CF_3 -terminierten SAM bedeckt. Die erhaltenen Lichtmikroskop-Bilder und AFM-Ergebnisse sind in Abb. 1.3

dargestellt^[86]. In Abb. 1.3 ist erkennbar, dass die MOF-5 Filme selektiv auf der COOH-terminierten Oberfläche aufgewachsen sind. Auf dem CF₃-terminierten SAM wird keine kristalline Struktur erhalten. Außerdem zeigten XRD-Messungen von MOF-5 auf der funktionalisierten Oberfläche alle charakteristischen Reflexe von MOF-5, die an der selben Position liegen wie Pulver-MOF-5. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass der Film auf der Oberfläche kristallin aber nicht spezifisch in einer Richtung aufgewachsen wurde. Außerdem kann die Dicke des Films durch diese Methode nicht beliebig eingestellt und keine homogenen Filme erzeugt werden. Der Film zeigt eine hohe Rauigkeit^[86].

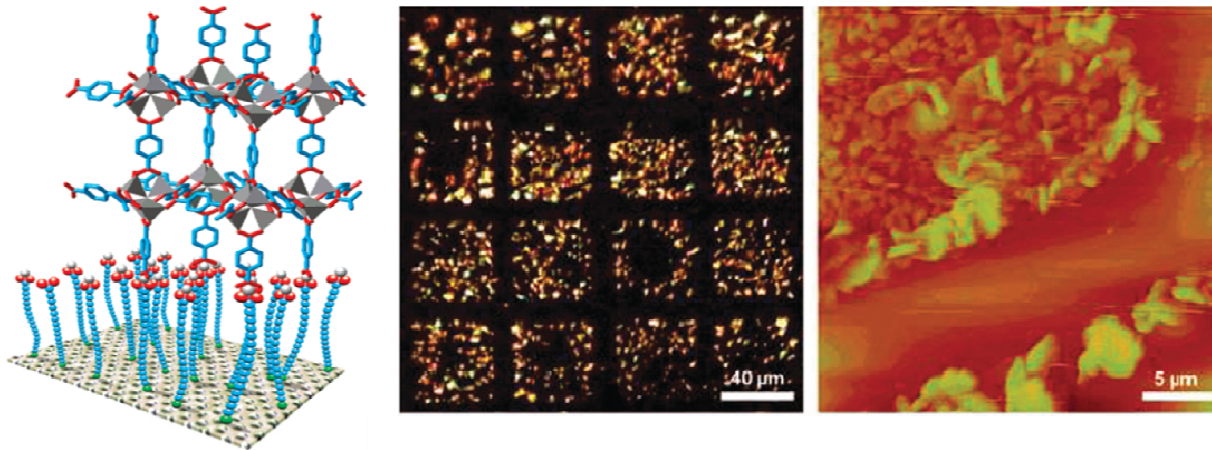


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von MOF-5 auf COOH-terminierte SAM und Lichtmikroskop- und AFM-Bilder der MOF-5 Filme auf Goldoberfläche. Bild entnommen aus 86.

Bisher entwickelte Methoden für die Präparation von MOF-Filme sind im Folgenden aufgelistet. a) Wachstum aus solvothermaler Stammlösung. Entwickelt wurde diese erste Methode für die Präparation von MOF-Schichten auf Oberflächen durch Fischer et al. im Jahr 2005. Die Methode wurde oben kürzlich beschrieben^[86, 87]. b) Einige Jahre später entwickelte Bein et al. die in-situ Kristallisationsmethode. Diese Methode weist einige Unterschiede zur ersten Methode auf. Im Gegensatz zum ersten Verfahren wurde mit dieser Methode eine bevorzugte Orientierung der Filme erhalten. Allerdings wies der präparierte Film immer noch eine erhöhte Rauigkeit auf, die Dicke der Filme war nicht kontrollierbar und der präparierte Film war Polykristallin^[88, 89]. c) Zeitgleich wurde im Jahr 2007 durch Shekhah et al. die als Schritt-für-Schritt oder Flüssigphasenepitaxie (Engl.: Liquid Phase Epitaxy, LPE oder Layer by Layer, LBL) bezeichnete Methode erfunden. Die mit dieser LPE-Methode präparierten kristallinen MOF-Filme werden als SURMOF bezeichnet und zeigen immer nur eine bevorzugte Kristallorientierung^[90-93]. Die schematische Darstellung der LPE-Methode wird in Abb. 1.4 gezeigt. d) Eine weitere Methode ist die Mikrowellen-induzierte thermische Abscheidung (MITD), die durch Yoo et al. veröffentlicht wurde^[94, 95]. e) Ferey et al. entwickelte 2009 das kolloidale Abscheidungsverfahren^[96]. f) Das elektrochemische Verfahren wurde von Wissenschaftlern der BASF entwickelt^[97, 98]. g) Die Verdampfung induzierte Kristallisationsmethode wurde durch Ameloot et al. gefunden^[99-102]. Mit Hilfe dieser Methode wurden dünne MOF-Schichten auf verschiedene Oberfläche präpariert. h) Als jüngste Methode wurde die Gel-Layer Methode durch Bein et al. veröffentlicht^[103]. Die detaillierten Informationen über alle Verfahren werden in dieser Arbeit nicht beschrieben. Manche dünnen MOF-Filme wachsen nur durch eine be-

stimmte Methode. Außerdem wachsen die durch unterschiedliche Methoden präparierten dünnen MOF-Schichten nicht einheitlich selektiv, sondern unkontrollierbar und inhomogen^[104-106]. Die Homogenität des Films ist wichtig für Anwendungen und zur Bestimmung der Diffusionskonstanten^[107]. In dieser Arbeit konzentrieren wir uns auf die LPE-Methode. Im Folgenden werden die detaillierten Informationen über diese Methode mit dem experimentellen Aufbau dargestellt. Die LPE-Methode hat eine ganze Reihe Vorteile gegenüber anderer Beschichtungsverfahren. Die präparierten dünnen MOF-Filme wachsen homogen in eine kristallographische Richtung. Die Methode ermöglicht eine kontrollierbare Dicke von vielen verschiedenen MOF-Arten, wie HKUST-1, $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$, MOF-2^[90, 93, 108, 109]. Die MOF-Filme werden ohne interpenetrierte Strukturen aufgebaut, sodass die Porengröße im Vergleich zu Pulver MOFs erhöht wird. Somit können große und komplexe Moleküle in die MOF-Poren eingelagert werden^[110]. Außerdem ermöglicht das LPE-Verfahren die Synthese von Heterostrukturen. Während des Wachstums der SURMOFs können die Metall-Cluster durch andere geeignete Cluster ausgetauscht werden. Der Austausch ist ebenso für organische Liganden möglich^[92, 111-113]. Des Weiteren kann man so die chemische Funktionalität der äußeren SURMOF-Oberfläche bestimmen^[114, 115]. Die 2D-Strukturen werden problemlos mit Hilfe der LPE-Methode aufgebaut^[109]. Der Aufbau des SURMOFs kann in-situ durch Schwingquarzmikrowaage (QCM) und Oberflächenplasmonenresonanzspektrskopie (SPR) verfolgt werden, sodass der Wachstumsmechanismus dieser Verbindungen besser verstanden werden kann. Als Nachteil der LPE-Methode muss erwähnt werden, dass sie nicht für jeden MOF, wie z.B. MOF-5, geeignet ist.

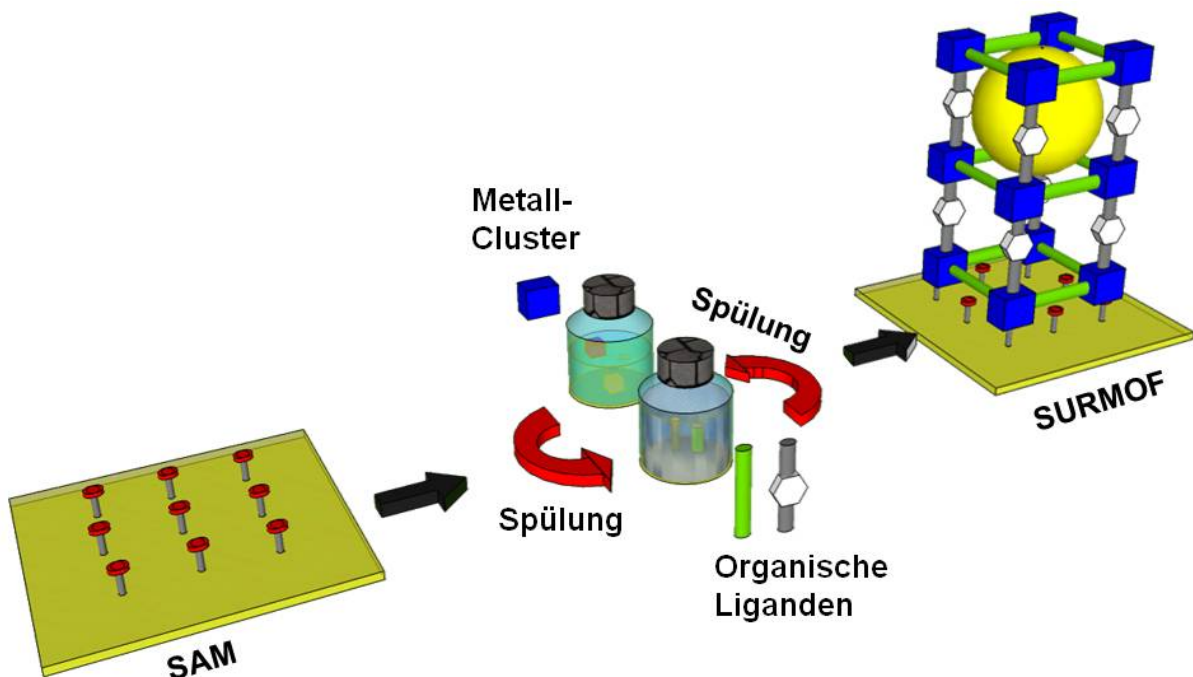


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung von LPE-Verfahren. Bild entnommen aus 115.

Die LBL-Methode auf Oberflächen geht auf die Herstellung von Multilagenfilmen des Langmuir-Blodgett Verfahrens zurück. Daher ist die LBL-Methode für andere Filme kein neues Verfahren. Im Jahr 1988 haben Mallouk et al. mit der LBL-Methode selbstorganisierte metall-

organische Schichten präpariert, indem die organischen Module durch Zirkonium-Phosphonat Zwischenschichten verbunden wurden^[116-118]. 1993 und 1994 berichteten Mallouk et al. über das Wachstum von selbstorganisierten Hoffman Clathrate-Multischichten aus $(\text{Ni}(\text{bipy})\text{Pt}(\text{CN})_4)$ an der Oberfläche durch das LBL-Verfahren. Die erhaltenen Filme zeigten jedoch keine kristalline Struktur^[119-121]. Dieses Langmuir-Blodgett-Konzept wurde dann durch Decher et al. zur Abscheidung von Multilagenfilmen von Polyelektrolyten entwickelt. Die Polyelektrolyte sind durch ionische Wechselwirkungen miteinander verbunden^[122-124]. Danach wurden durch Decher et al. mit Hilfe der LBL-Methode koordinative Polymere auf selbstassemblierten Monolagen (SAM) aufgebaut. Letztendlich wurden gemäß dieses Konzeptes durch Kitagawa et al. unterschiedliche MOF-Typen auf einer Oberfläche präpariert^[125-129]. Das LBL-Verfahren hat in den letzten zwei Jahrzehnten bemerkenswertes Interesse erfahren, da die Präparation sehr einfach ist und die Fähigkeit zum Aufbau multifunktionaler dünner Schichten auf einer festen Oberfläche besitzt. Bisher wurden die durch die LBL-Methode präparierten Filme in unterschiedlichen Bereichen angewendet, wie z.B: in Membranen, Mikrostrukturierung, Sensoren, Biomedizin usw.^[130, 131].

Für die LPE-Methode, die durch Shekhah et al. entwickelt wurde, wurden bisher zwei verschiedenen Aufbauten verwendet, um diese zu automatisieren^[90, 132]. Bisher präparierte Multilagenfilme und MOFs sind meistens durch einfaches Eintauchen in die entsprechenden Lösungen hergestellt worden. Zunächst wurde durch Farhat et al. und Decher et al. die Polyelektrolyt-Schichten durch Sprühen der geeigneten Komponenten auf der Oberfläche erhalten^[133-135]. In 2011 wurden in Anlehnung an dieses Konzept die MOF-Schichten auf funktionalisierten Oberflächen gebracht^[132]. Mit Hilfe dieses Sprühprozesses werden die Schichten deutlich schneller als durch Eintauchen in Lösungen aufgebaut. Der detaillierte Verlauf dieses Sprühprozess wird in Kapitel 4 näher beschrieben.

Für manche Anwendungen wie z.B. für die Gaschromatographie ist es auch wichtig die dünnen MOF-Filme als freistehende monolithische Membranen ohne jegliches Substrate zu erhalten. Auch werden die Filme mit unterschiedlichen Anwendungen kombiniert um die weiteren Eigenschaften des SURMOFs besser zu verstehen^[136]. Für die Ablösung der Filme von der Oberfläche wurden bisher in unterschiedlichen Gebieten Untersuchungen durchgeführt. Die ersten Ablösungsversuche waren wieder Versuche auf dem Gebiet der Polyelektrolyte^[137, 138]. Außerdem zeigten Gölzhäuser et al. beispielweise die Ablösung von SAM-Monolagen von der Oberfläche^[139, 140].

In dieser Arbeit wurden verschiedene MOF-Arten auf unterschiedlich funktionalisierten Goldsubstraten aufgebaut. Die verwendeten Messtechniken für die Charakterisierung dieser Filme werden im Kapitel 2 beschrieben. In Kapitel 3 werden die verwendeten Methoden zur Präparation der SURMOFs vorgestellt. Des Weiteren werden in Kapitel 4 und 5 die Ergebnisse und die Charakterisierung der unterschiedlichen SURMOFs mittels der neu entwickelten Sprühmethode im Vergleich zum Pumpsystem vorgestellt. Außerdem wird in Kapitel 6 die Funktionalisierung eines SURMOFs durch einen funktionalisierten organischen Linker beschrieben. Die funktionalisierten SURMOFs werden durch unterschiedliche Arten von Post-synthese-Methoden mit einem geeigneten Molekül kovalent gebunden. Anschließend werden

in Kapitel 7 einige Methoden für die Präparation von freistehenden monolithischen Membranen vorgestellt. Insbesondere wird HKUST-1 als SURMOF durch verschiedene Methoden von der Goldoberfläche abgelöst. Die abgelösten Filme werden mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert, um sie für die möglichen Anwendungen zu optimieren. Zum Schluss werden die experimentellen Befunde zusammengefasst und anschließend wird ein Ausblick auf zukünftige Projekte gegeben.

1.3 Selbst-organisierende Monolagen (SAMs)

SAMs sind für das Wachstum dünner MOF-Filme bedeutend und sollen in diesem Kapitel näher beschrieben werden. Die Wachstumsorientierung des SURMOFs wird durch ausgewählte SAMs bestimmt^[92]. Selbst assemblierte Monolagen sind dünne organische Schichten auf Metall- oder Oxidoberflächen. Mit Thiole, Dithiole, Disulfide, Silane, Phosphane und amphiphile Moleküle werden SAM gebildet. Der SAM besteht aus einer Ankergruppe oder Kopfgruppe (SH), einer Verbindungseinheit (R) und einer funktionalisierten Endgruppe (X: COOH, OH, CH₃, NH₂ usw.). Der schematische Aufbau einer selbst-assemblierten Organothiولات-Monolage wird in Abb. 1.5 gezeigt. Somit kann man die Struktur der Thiole als (HS-R-X) abkürzen^[141-143]. Als Verbindungseinheit wurden meistens Alkylketten verwendet aber es werden auch starre Einheiten wie Oligophenylene eingesetzt.^[143]

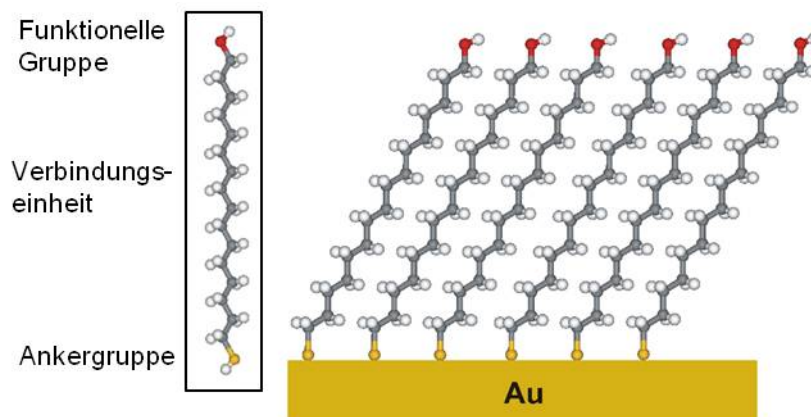
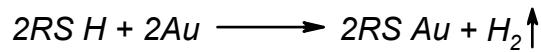


Abbildung 1.5: Schematischer Aufbau einer selbst-assemblierten Organothiولات-Monolage.

Es gibt zahlreiche Vorteile eines SAMs, wie z.B. die einfache Präparation, die Ausbildung einer Monoschicht sowie die Tatsache, dass es sich um hochgeordnete homogene Filme handelt^[144, 145]. In den letzten Jahren wurden in diesem Bereich große Fortschritte erzielt. Die Herstellungsprozesse wurden ebenfalls verbessert. Die Ausbildung von SAMs auf Oberflächen wurde seit 1983 intensiv untersucht. Die Präparation eines SAMs erfolgt durch Eintauchen der Goldoberfläche in die entsprechende Lösung. Der andere alternative Präparationsprozess für SAMs erfolgt aus der Gasphase unter Ultrahochvakuum (UHV), wenn der Dampfdruck der geeigneten Organothiولات ausreichend hoch ist. Die organischen dünnen Schichten auf der Oberfläche gehen wieder auf Langmuir-Blodgett (LB) Modelle zurück. Der wesentliche Unterschied zwischen den durch die LB-Technik erhaltenen Filmen im Vergleich zu SAMs ist, dass die dünnen Schichten keine kovalenten Bindungen mit der Substratoberfläche wie die SAMs ausbilden, sondern über ionische sowie Van-der-Waals-Wechselwirkungen

gebunden sind. Der SAM hat eine starke kovalente Bindung zwischen dem Gold-Atom und der Ankergruppe. Aus diesem Grund sind die dünnen Schichten von thiolaten SAMs bis 120 °C temperaturbeständig^[141].



Die wichtigsten Parameter für die Präparation von SAMs sind die Konzentration der verwendete Thiole, die Eintauchzeit, die Temperatur und die Lösungsmittel. Je nachdem welche Thiole verwendet werden, können unterschiedliche Konzentrationen benutzt werden. Während die Konzentration von 11-Mercapto-1-undecanol (MUD) Lösung 1 mM ist, ist die Konzentration für 16-Mercaptohexadecansäure (MHDA) 20 µM. Die Eintauchzeit liegt je nach Molekül zwischen 5 und 20 Stunden^[146]. Die präparierten SAMs wurden mittels unterschiedlicher Methode charakterisiert. Rastertunnelmikroskopie (STM), Infrarotspektroskopie (IR) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sind gute Methode für die Charakterisierung der SAM-Filme^[147-149].

Das Verbindungseinheit wird durch van der Waals Kräfte stabilisiert und bestimmt damit die mechanische Stabilität und Orientierung des SAMs. Die Orientierung des entstehenden SAMs auf das Substrat wird anhand eines Beispiels (Oktadecanthiol, ODT) dargestellt. Ausgehend von der in der X-Y-Ebene stehenden CCC-Ebene des mit der Verbindungslängsachse normal orientierten ODT erfolgt eine Rotation um die Z-Achse. Das Molekül wird um den Winkel Θ (Tiltwinkel) gegen die Oberflächennormale gekippt und um den Winkel Ψ (Twistwinkel) um seine Längsachse rotiert. Diese Erklärung wird in Abb. 1.6 schematisch dargestellt.

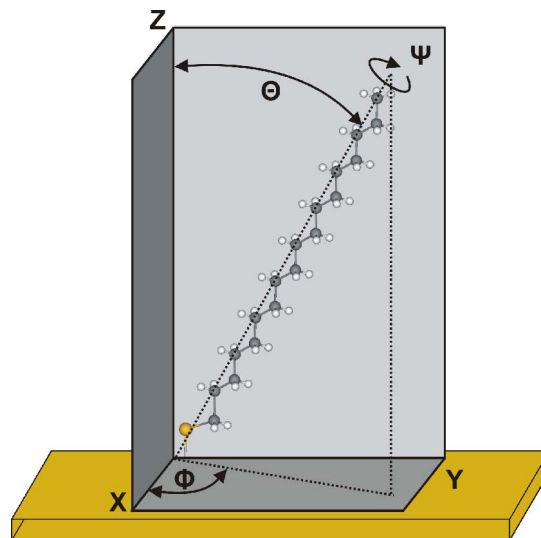


Abbildung 1.6: Orientierung des SAMs auf das Substrat am Beispiel des Oktadecanthiol. Bild entnommen aus 160.

Die Endgruppen des SAMs sind auch sehr wichtig, da die chemischen und physikalischen Eigenschaften des SAMs von den Endgruppen bestimmt werden. Während ein OH-terminierter SAM hydrophile Eigenschaften aufweist, zeigt ein CH₃-terminierter SAM hydrophobe Eigenschaften. Diese Veränderung der Oberfläche kann durch Kontaktwinkelmessung

festgestellt werden. Daher werden die unterschiedlich terminierten Filme in verschiedenen Anwendungen eingesetzt.

Des Weiteren sind die Anwendungsgebiete der SAMs vielfältig. Z. B. in der Elektronik, als Modeloberfläche für die Untersuchung von zellulären Wechselwirkungen in der Biologie und für die Funktionalisierung und Herstellung von Nanopartikeln^[150, 151]. Für das MOF-Wachstum sind die funktionalisierten SAMs notwendig. Carboxylat- hydroxyl- und pyridin-terminierte SAM-Filme dienen zur Verankerung der MOFs. Der verwendete SAM hat Einfluss auf die kristalline Qualität und Wachstumsorientierung der MOF-Filme^[104, 111].

2 Untersuchungsmethoden

2.1 X-Ray Diffraktion (Röntgendiffraktometrie, XRD)

Historisch wurden die Röntgenstrahlung von Wilhelm Conrad Röntgen mit einer Kathodenstrahlröhren-Experiment 1895 entdeckt. Das Phänomen der Röntgenbeugung durch Kristalle wurde durch Max von Laue in 1912 vorhergesagt^[152, 153]. Der Wellenlänge-Bereich von Röntgenstrahlung ist mit der Bindungslänge der Molekülen oder den Abständen der Atome in Kristallen (Gitterabständen in Kristall) vergleichbar. Beugung ist die Interferenz, die durch ein kristallines Material im Strahlengang verursacht wird. Des Weiteren sind die Röntgenstrahlen gegenüber dem sichtbaren Licht energiereicher. Die Röntgenstrahlungen werden durch Bestrahlung eine Metalloberfläche mit hochenergetischen Elektronen erzeugt. Als Metall-Oberfläche werden Cu, Mg, Al und Mo verwendet. Nur ein geringerer Teil der kinetischen Energie der Elektronen wird in Röntgenstrahlung umgewandelt. Der Rest der kinetischen Energie der Elektronen wird in Wärme umgesetzt. Daher muss die Anode immer gekühlt werden. Bei der Röntgenstrahlung sind das Material der Anode und Beschleunigungsspannung wichtige Parameter. Die beiden Parameter bestimmen das Emissionsspektrum^[154].

Röntgenbeugung ist die Beugung von Röntgenstrahlung an bestimmten geordneten Strukturen wie Kristallen oder Quasikristallen. Die Röntgenbeugung wird durch Bragg- und Laue-Gleichung beschrieben^[155]. Die Bragg-Gleichung wird wie folgende geschrieben.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Wobei n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge, d Netzebenenabstände und θ der Winkel zwischen einfallenden Strahl und Netzebene bezeichnet. Diese Gleichung stellt die Beugung als eine Reflexion an den Netzebenen dar.

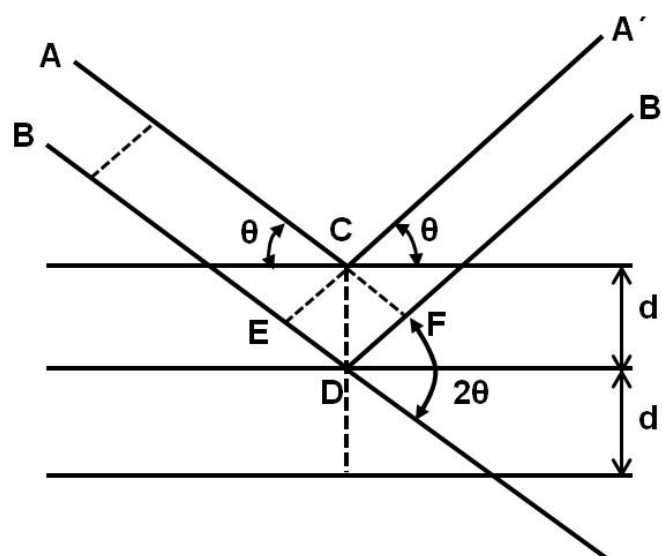


Abbildung 2.1: Geometrie der Bragg-Reflexion. Es sind nur betreffenden Strahlrichtungen sowie die Netzebenen (ohne Gitterpunkte) gezeigt.

In Abb. 2.1 wird die Geometrie der Bragg-Beugung dargestellt. Voraussetzung der Bragg-Gleichung ist, dass die aus benachbarten Netzebenen stammenden Streuwellen die gleiche Phase haben müssen. Das bedeutet, dass konstruktive Interferenz von Netzebenen gebildet werden soll, sodass der Wegunterschied, die Länge der gebrochenen Strecke E-D-F, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

Anhand der XRD-Daten wird zunächst die Kristallinität des Materials nachgewiesen. Anschließend werden die Netzebenenabstände, Orientierung der Kristalle, Periodizität, Gitterparameter, Raumgruppe des Materials, Strukturen des Materials und Versetzungen oder Verformung der Kristalle bestimmt. Die Intensität der erhaltenen Reflexe ist sehr wichtig und hängt auch von vielen Parametern ab. In Gleichung (2.2) wird die Intensität als Funktion dieser Parameter beschrieben:

$$I_{hkl} = I_0 \cdot K \cdot H \cdot P \cdot L \cdot G \cdot A \cdot E \cdot T \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.2)$$

wobei I_0 Primär eingestrahlte Intensität, K der Skalierungsfaktor, H die Flächenhäufigkeitszahl, P der Polarisationsfaktor, L der Lorentz-Faktor, G der Geometrie-Faktor, A der Absorption-Faktor, E der Extinktion-Faktor, T der Temperaturfaktor und F_{hkl} der Strukturfaktor ist. Diese Faktoren haben unterschiedlichen Einfluss auf die Intensität der Beugungsreflexe. In diesem Kapitel werden nur über den Strukturfaktor detaillierte Informationen beschrieben, weil die MOF-Filme in dieser Arbeit mehrmals mit unterschiedlichen Molekülen beladen wurden. Somit wird die Struktur des MOF-Films nach der Beladung geändert. Die Änderung der Struktur wird anhand eines folgenden Beispiels ausführlich erklärt.

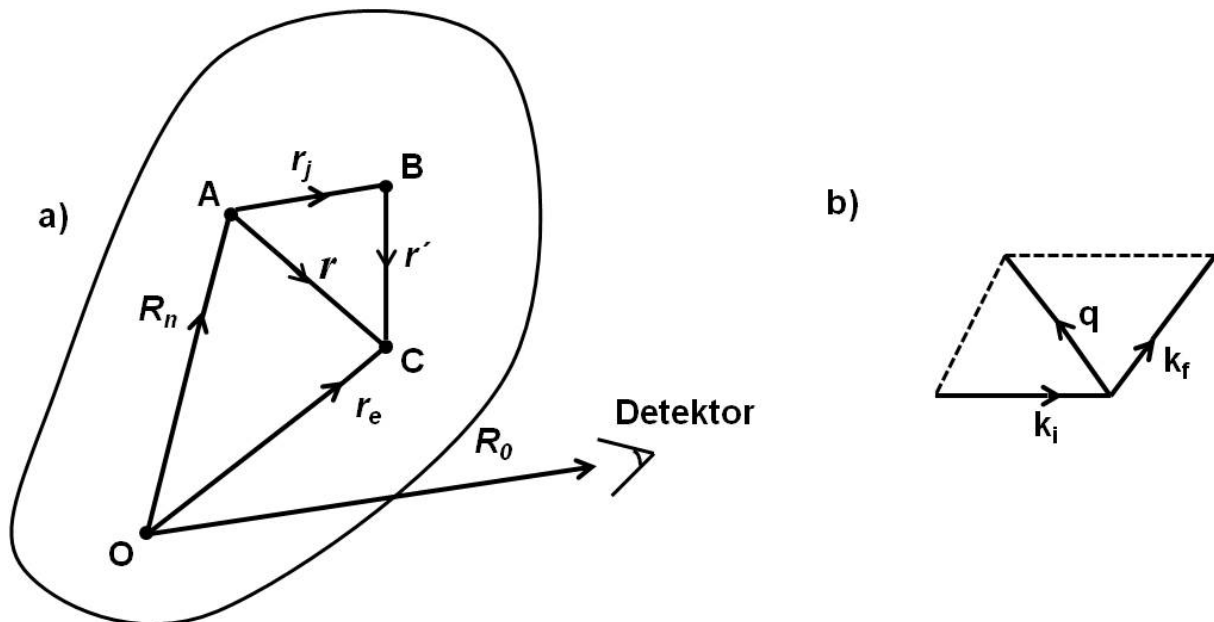


Abbildung 2.2: a) Definition der realen Vektoren, die für folgende Gleichungen benötigt werden. Punkt O ist der Nullpunkt des Kristalls, Punkt A ist der Nullpunkt n-ten Einheitszelle, B ist j-ten Atom der n-ten Einheitszelle und C ist ein Elektron zu j-ten Atom der n-ten Einheitszelle; b) Definition der Einfall- und Ausfall-Vektoren (k_i und k_f) im reziproken Raum. Diese Wellenvektoren haben die gleiche Amplitude von $2\pi/\lambda$. Die Impulstransfer (q) definiert durch $k_f - k_i$. Bild entnommen aus 153.

Wie in der Gleichung (2.2) geschrieben wird, ist die gemessene Intensität proportional zum Quadrat des Strukturfaktors. Der Strukturfaktor enthält die Summierung über alle Atome in einer Einheitszelle. Von einem Elektron ausgehend, wird die Beugung an dem gesamten Kristall wie im Folgenden hergeleitet. In Abb. 2.2 wird der reale- und reziproke- Raum definiert, die für die Ableitung der Gleichung (2.3) der Beugung an einem Kristall notwendig sind.

$$A_1 \exp(-ik_f \cdot r_e) = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(-ik_i \cdot r_e) \quad (2.3)$$

Die Amplitude des gestreuten Strahls A_1 von Elektron r_e wird als Funktion die Anfangsamplitude (A_0) beschrieben. Wobei e und m sind die Ladung und die Masse der Elektron, R_0 die Anstände zwischen Nullpunkt und Detektor kennzeichnet werden. Folglich ist diese kinematische Gleichung gilt nur, wenn die gesamte Amplitude von einem Objekt aller Beiträge der einzelnen Elektronen getroffen werden^[153].

An diesem Punkt muss der Impulstransfer (q) beschrieben werden. q ist die Vektordifferenz zwischen Eingangs- k_i und Ausgangs-Wellenvektor k_f des Lichtes:

$$|q| = 2|k| \sin \frac{2\theta}{2} \quad (2.4)$$

Der Impulstransfer ist eine grundlegende experimentelle Variable. Durch diese Funktion kann die Gleichung (2.3) wie in folgenden beschrieben.

$$A_1 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(iq \cdot r_e) \quad (2.5)$$

Durch die Summe der Streuungsamplitude jedes einzelnen Elektrons wird die Amplitude für ein Atom bestimmt. Nach der Beschreibung der Elektronen mit ihrer Dichteverteilung wird die folgende Gleichung erhalten:

$$A_2 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r') \exp(iq \cdot (R_n + r_j + r')) d^3 r' \quad (2.6)$$

$$= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} f(q) \exp(iq \cdot (R_n + r_j)) \quad (2.7)$$

Des Weiteren wird der Atom-Formfaktor ($f(q)$) durch Fourier Transformation von der Elektronendichte für einzelnes Atom und durch Impulstransfer Funktionen beschrieben. Dabei ist zu beachten, dass der Atom-Formfaktor unabhängig von den Raumrichtungen ist, da in fast allen Fällen das Atom kugelsymmetrisch ist.

$$f(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r') \exp(iq \cdot r') d^3 r' \quad (2.8)$$

$f(q)$ ist eine komplexe Zahl und von Energie abhängig. Nun soll man alle Atome (N_c) in einer Einheitszelle addieren. Außerdem darf nicht vergessen werden, dass die unterschiedliche Atome unterschiedlichem Atom-Formfaktor zeigen. Daraus folgt sich die folgende Gleichung:

$$A_3 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) \exp(iq \cdot (R_n + r_j)) \quad (2.9)$$

$$= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) \exp(iq \cdot R_n) \quad (2.10)$$

wo der Strukturfaktor ($F(q)$) wie Folgenden beschrieben wird:

$$F(q) = \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) \exp(iq \cdot r_j) \quad (2.11)$$

$F(q)$ ist die Summe über alle Atome in einer Einheitszelle erstreckt. Außerdem hängt $F(q)$ von der Raumrichtungen und der Amplitude des Impulstransfers (q) ab. Daher ist die Position der Atome in einer Einheitszelle sehr wichtig. Ausschließlich wird die $F(q)$ durch die Funktion der Elektronendichte ($\rho(r)$) einer Einheitszelle beschrieben:

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{N_c} \rho_j(r - r_j) \quad (2.12)$$

und der Strukturfaktor kann so geschrieben wird:

$$F(q) = \int \rho(r) \exp(iq \cdot r) d^3r \quad (2.13)$$

Diese Gleichung ist eine alternative aber gleichwertige Definition der Strukturfaktor. Der Strukturfaktor kann durch die Fourier-Transformation der Elektronendichte für die Elementarzelle des Kristalls definiert werden. Aufgrund dieser Faktoren wird die relative Intensität der Reflexe verändert. Diese theoretische Erklärung wird anhand eines experimentellen Beispiels von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$ Bulk-MOF in Abb. 2.3 vor der Beladung und nach der Beladung mit der Ferrocen-Moleküle gezeigt^[156].

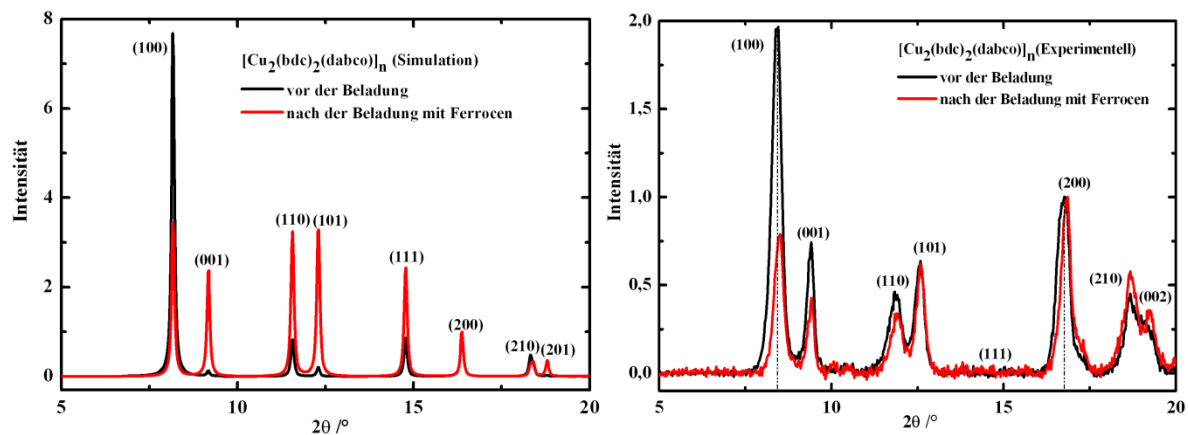


Abbildung 2.3: XRD-Ergebnisse von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$ Bulk-MOF vor der Beladung und nach der Beladung mit der Ferrocen-Moleküle. Bild entnommen aus 156.

Dieser MOF hat tetragonale Struktur mit Raumgruppe P4 (primitives Gitter). Alle *paddle wheel* Cu^{2+} -Dimere an der Ecken der $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$ Elementarzellen durch einen einzigen Cu-Atome ersetzt. Die anderen Atome in der Einheitszelle können für diese Betrachtung

vernachlässigt werden, weil diese Atome deutlich kleinere Elektrondichten, die in erster Ordnung für die Intensität der Röntgenbeugung verantwortlich sind, besitzen. Wenn die Gast-Moleküle in der Poren dieses MOFs beladen werden, wird die Raumgruppe aufgrund der Beladung von P4 zu I4 (Innenzentriert) umgewandelt. Daraus folgt sich Auslöschungsregel, sodass eine Intensitätsabnahme der Reflexe von (h00) und (00l) erkennbar ist. Aufgrund π - π Wechselwirkungen zwischen den Ferrocen-Moleküle und organische Ligand ist eine kleine Änderung der Einheitsparameter des MOFs nach der Beladung durch die experimentellen Daten erkennbar^[156].

Außerdem kann die Kristallitgröße und die Dicke der Kristalle durch Scherer-Gleichung ausgerechnet werden.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.14)$$

Wobei L die Dicke oder Kristallitgröße, K die Scherer-Konstante zwischen 0,89-1, β die Verbreiterung der Reflexe von *out-of-plane* und *in-plane*, λ die Wellenlänge und θ die Bragg-Winkel der Reflexe kennzeichnet sind. Für die Bestimmung der Dicke der Kristallen ist die Halbwertsbreite (FWHM) der Reflexe von *out-of-plane* Daten notwendig, hingegen ist die FWHM von *in-plane* Reflexe für die Bestimmung der Kristallitgröße erforderlich.

Als Schlussfolgerung wird diese Methode in vielen Bereichen verwendet, wie in der Chemie, Physik, Festkörper, Biologie und Mineralogie usw. Durch diese Technik wurde bisher die Struktur von vielen unbekanntem Materialien charakterisiert und klassifiziert.

In dieser Arbeit wurden die XRD-Messungen auf zwei Bruker D8 Diffraktometern von Bruker (Bruker AXS, Ettlingen) durchgeführt. Die Netzebenen der präparierten Filme werden sowohl in senkrechter- als auch in horizontaler Richtung gemessen. Dafür wurden zunächst *out-of-plane* Messungen auf einem D8-Advance Diffraktometer mit Cu $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) im Theta-Theta Geometrie durchgeführt. Die Messungen wurden zumeist über ein 2θ Bereich von $5\text{-}20^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und mit einer Scanzeit von 1s bis 3s gemacht. Zusätzlich wurden die *in-plane* Messungen mit einem D8 Discover Diffraktometer durchgeführt. Die Messungen wurden über 2θ - ω Bereich mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und mit einer Scanzeit von 1s zu 3s gemacht. Beide Diffraktometer sind mit einem LynxEye Si-Streifendetektor ausgestattet.

2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mittels Elektronenmikroskopie ist es möglich, durch Anwendung von Elektronenstrahlen, zur vergrößerten Aufnahme des Objekts zu bekommen. Die Auflösung der modernen Lichtmikroskopie liegt zurzeit bei 200 nm. Diese Auflösung ist im Vergleich zur Transmissions- und Raster-Elektronenmikroskopie sehr niedrig. Durch TEM können Objekte bis 0,2 nm untersucht werden^[154, 157, 158]. Dieser Wert liegt bei atomarer Ordnung. Daher kann man mit Hilfe der TEM-Messungen Kristallgitterstrukturen von Materialien kontrollieren, sodass die strukturelle Informationen, Verzerrungen, Verformungen der untersuchten Probe charakterisiert werden können. Der Vergleich der Erfassungsbereiche von Teilchendimensionen durch ver-

schiedene Mikroskopiarten wird in Abb. 2.4 dargestellt. Die Auflösung hängt von der Beschleunigungsspannung bzw. von der Wellenlänge der Energiequelle ab. Je höher die Beschleunigungsspannung ist, desto besser ist die Auflösung. Bei niedrigerer Beschleunigungsspannung muss die Probe extrem dünn sein, um Bilder der Probe bei höherer Auflösung aufzunehmen. Voraussetzung für TEM-Messungen sind sehr dünne, trockene und transparente Materialien, damit sie vom Elektronenstrahl durchstrahlt werden können. Des Weiteren ist die Präparation der Proben bei TEM viel zeitaufwändiger im Vergleich zur Lichtmikroskopie. Eine gute Probe ohne gute Präparation verursacht zu schlechte Aufnahmen der Materialien.

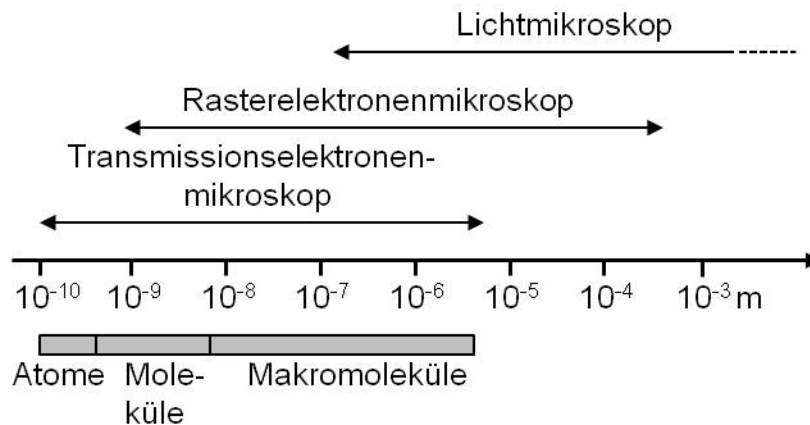


Abbildung 2.4: Vergleich der Erfassungsbereiche von Teilchendimensionen durch verschiedene Mikroskopiearten. Bild entnommen aus 158.

TEM funktioniert wie folgende Beschreibung: Die Elektronen werden von einer Glühkatode oder Feldemissionkathode (Elektronenquelle) erzeugt. Dann werden die Elektronen durch eine Kondensatorlinse auf die untersuchenden Proben fokussiert. Beim Wechselwirken des Elektronenstrahls mit der Probe tritt Beugung im TEM auf. Des Weiteren werden durch das Auftreffen der Elektronen mit der Probe drei mögliche Wechselwirkungen stattfinden. Zunächst können die Elektronen ohne eine Ablenkung durch die Probe laufen, dadurch wird keine Beugung erzeugt. Eine andere Möglichkeit sind elastisch gestreute Elektronen, die aus der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und positiv geladenen Atomkernen der Probe entstehen und unelastische gestreute Elektronen, die aus der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der Atomhülle der Probe stattfinden. Für die topographischen Abbildungen bei TEM ist die elastische Streuung wichtig. Die unelastischen Streuungen sind hingegen unwichtig, da nach der Entstehung dieser Streuungen die überschüssige Energie in Form von Röntgenstrahlungen abgegeben wird. Die Röntgenstrahlungen werden für die Elementar-Analyse-Methode (EDX) verwendet. Daher kann neben der topographischen Abbildung sowie hochauflösende Bilder (HRTEM) der Proben auch die Elementar-Analyse des Materials durchgeführt werden. Die wichtigste Voraussetzung bei der Abbildung der TEM-Messungen ist die Durchführung der TEM-Messung unter Hochvakuum, damit die Katode durch Entstehung der Elektronen nicht zerstört wird und die Elektronen nicht von Luftmolekülen abgelenkt werden. Außerdem soll während der Messungen magnetische Wechselfelder, akustische Signale und Erschütterungen vermieden werden^[157]. Als Voraussetzung der HRTEM Bilder soll die Probe ausreichend dünn und Elektronentransparent sein. Mit Hilfe der HRTEM kann

die Anordnung bzw. die Abstände der Atome im Kristallgitter bestimmt werden. Amorphe Proben können auch als HRTEM mittels TEM aufgenommen werden. Amorphen Proben zeigen alle Atomabstände mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Daher sind Netzebenenabstände nicht erkennbar und das Ergebnis ist einer grauen Oberfläche.

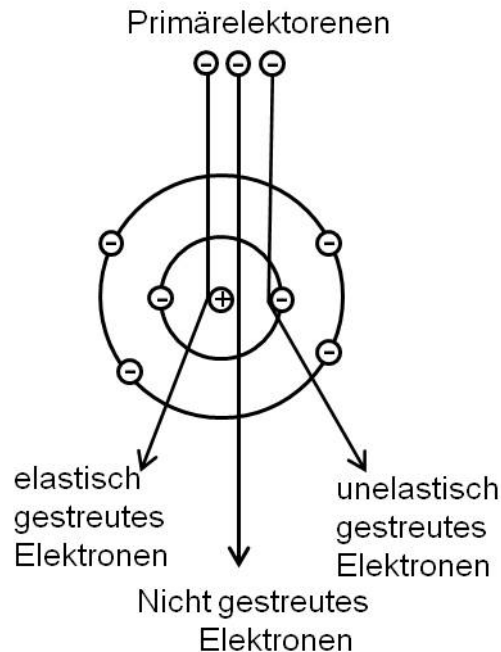


Abbildung 2.5: Wechselwirkungen zwischen Probe und Primärstrahlelektronen. Bild entnommen aus 157.

Durch die Beugung der Materialien können die strukturellen Eigenschaften der Proben untersucht werden. Dabei sind Beugungsbilder Ablenkungen von Elektronenwellen, die periodische Anordnung von Atomen im Kristall darstellen. Der MOF hat eine kristalline Struktur, daher wird das Beugungsbild der MOF-Schichten aufgenommen. Die erhaltenen Beugungsbilder sind insbesondere von Kristallstrukturen der Materialien, der Anzahl der durch Elektronen durchstrahlten Kristallite, der Orientierung der Kristalle, Elektronenstrahlbereiche, Wellenlänge und Beschleunigungsspannung abhängig. Für ein gutes Beugungsbild sollen die Elektronen auf der Probe fein fokussiert werden. Dafür werden die Proben entweder mit parallelem oder konvergentem Strahlen beleuchtet. Bei parallelen Strahlen entsteht ein scharfer Punkt, bei konvergentem Strahl hingegen ein großer Punkt. In kristallinen Materialien kann die Streuung der einfallenden Elektronen in bestimmte Richtungen auftreten. Je nach Orientierung der Kristalle können die gestreuten Elektronen die durch die Blende hindurchgehen entweder einen hellen Punkt erzeugen, oder die durch die Blende absorbieren Elektronen können einen dunklen Punkt erzeugen. Wenn die Proben sehr dünn sind und weniger Elektronen streuen, werden helle Bereiche erzeugt. Hingegen erhält man dunkle Bereiche, wenn die Proben etwas dicker sind und mehr Elektronen auf diesen Bereich streuen.

Spezielle Bereiche einer Probe können durch eine geeignete Größe der Beugungsaperturblende untersucht werden. Diese Bereiche bezeichnet man *Selected-Area-Electron-Diffraction* (SAED). Die Elektronenstrahlbereiche bzw. Beugungsaperturblende auf der Probe ist wichtig für die Beugungsbilder. Das Verhältnis zwischen Elektronenstrahlbereichen und

Kristallitgröße bestimmt die Art des Beugungsbilds. Wenn der Elektronenstrahlbereich deutlich höher ist als die Kristallitgröße, werden viele Kristalle durch die Elektronen durchstrahlt. Falls alle Kristalle in der selben Richtung orientiert sind, entstehen Ringdiagramme mit geschlossenen Linien. Je nach Größe der einzelnen Kristalle werden die Linien der Diagramme schärfer. Wenn nur einige Kristalle durch die Elektronen durchstrahlt werden, wird etwas zwischen Punkt- und Ringbeugungsbild erhalten. Dagegen zeigen einzelne Kristalle nur das Punktbeugungsbild. Bei der Auswertung der Punktdiagramme müssen die Form der Beugungsreflexe und die Winkel zwischen den Beugungsreflexen beachtet werden.

Die Beugung am Gitter wird wie bei der Röntgenbeugung durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.15)$$

Voraussetzung der Elektronenbeugung ist ein Winkel (θ), der kleiner als 1 ist. Daher kann die Bragg-Gleichung so geschrieben werden:

$$n\lambda = 2d\theta \quad (2.16)$$

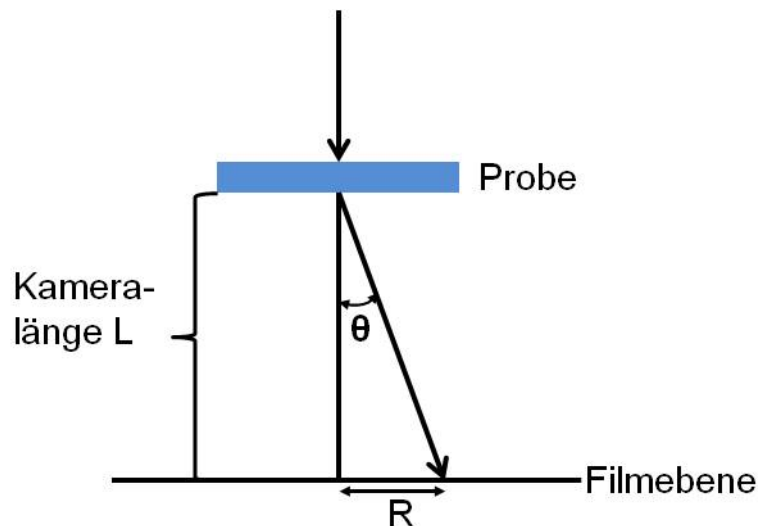


Abbildung 2.6: Die Geometrie der Elektronenbeugung auf der Probe.

Die Geometrie der Elektronenbeugung ist in Abb. 2.6 gezeigt. R und L sind während der Aufnahme des Beugungsbildes konstant. Daher bestimmt man für jede Apparatur durch eine Eichsubstanz die Eichkonstante (K). Unter den Eichkonstanten sind L , λ und Beschleunigungsspannung (V_0) mitgerechnet:

$$\tan \theta = \left(\frac{R}{L} \right) \approx \theta \quad (2.17)$$

Damit wird die Gleichung für das erste Beugungsmaximum ($n=1$) bei der Elektronenbeugung so beschrieben:

$$\lambda L = 2dR \quad (2.18)$$

Die Wellenlänge eines Elektrons steht in Zusammenhang mit der Beschleunigungsspannung.

$$\lambda = \frac{\sqrt{149,1}}{V_0} (1 - 0,489 \cdot 10^{-6} V_0 \dots) \approx \frac{12,2}{\sqrt{V_0}} \quad (2.19)$$

Wie in Gleichung 4 beschrieben wurde, ist die Beschleunigungsspannung wichtig für die Auswertungen.

Die Intensität der Reflexe bei der Elektronenbeugung hängt wie bei der Röntgenbeugung von vielen Parametern ab. Diese Parameter sind wie folgt beschrieben:

$$I = I_0 \cdot F_{hkl} \cdot K \cdot G \cdot H \cdot L \quad (2.20)$$

wobei I_0 Primärstrahl, F_{hkl} Struktur-Faktor, K Scala-Faktor, H Flächenhäufigkeitszahl, L Lorentz-Faktor, G Geometrie-Faktor sind. Außerdem ist Polarisationsfaktor an unmagnetischen Objekten für Elektronenstrahlen gleich 1^[154].

Die Voraussetzung für einen Beugungsreflex bei einem geordneten kristallinen Material ist, dass Ewald-Kugel den Punkt des reziproken Gitters exakt trifft. Somit gilt die Bragg-Bedingung für die TEM-Messung. Die untersuchten Proben bei TEM-Messungen sind extrem dünn. Daher entstehen trotz monochromatischer Strahlung auch viele Reflexe, wenn die reziproken Gitterpunkte mit dem Radius r ($r=1/\lambda$) entfernt liegen. Die Länge der ausgehenden Vektoren ist reziprok zum Netzebenenabstand und die Richtung senkrecht zur Netzebenen-schar. Um diesen Zusammenhang besser zu verstehen, wird das Zusammenspiel des reziproken Raums und der Bragg-Bedingungen im Folgenden beschrieben.

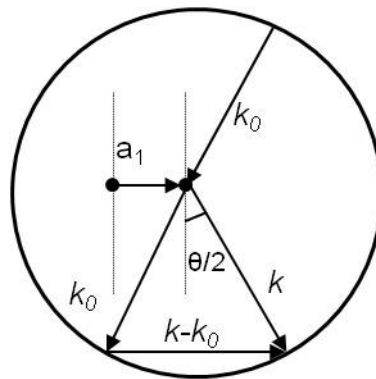


Abbildung 2.7: Zur Ewaldschen Konstruktion. Bild entnommen aus 154.

Die Ausbreitungsrichtungen der einfallenden und reflektierten Welle werden durch k_0 und k als Wellenzahlvektoren beschrieben. Wie schon erwähnt wurde, ist der Bragg-Winkel kleiner 1. Daher ergibt sich aus der Abb. 2.7 die Bragg-Gleichung:

$$|k - k_0| = \theta \cdot |k| = \frac{n \cdot \lambda}{d} |k| \quad (2.21)$$

Für die Wellenzahlvektoren gilt:

$$|k| = |k_0| = \frac{1}{\lambda} \quad (2.22)$$

und damit,

$$d \cdot |k - k_0| = n \quad (2.23)$$

nach Wechsel von d durch a_1 und für andere Raumrichtungen a_2, a_3 im Gitter sowie n durch die ganze Zahl h . Daraus folgt nach der Berücksichtigung von $a_1 \parallel (k - k_0)$:

$$\begin{aligned} a_1 \cdot (k - k_0) &= h \\ a_2 \cdot (k - k_0) &= k \\ a_3 \cdot (k - k_0) &= l \end{aligned} \quad (2.24)$$

Nachteil der Elektronenbeugung gegenüber der Röntgen- und der Neutronenbeugung ist es, dass nur ganz dünne, trockene und keine lebenden Proben mit Elektronenbeugung untersucht werden können. Die Intensität eines abgebeugten Elektronenstrahls bei vergleichbaren Parametern ist intensiver als die des abgebeugten Röntgenstrahls, was einen Vorteil dieser Methode darstellt. Erklärt wird das durch die Streuungen von Elektronenstrahlen am Atomkern, wohingegen Röntgenstrahlungen an einzelnen Hüllen-Elektronen gestreut werden.

Die TEM-Messungen wurden insgesamt an zwei Arten von Mikroskopen (120 keV Zeiss 912 Omega und Philips CM 200 FEG/ST) durchgeführt. Konventionelle und hochauflösende Abbildungen wurden durch TEM-Messungen durchgeführt. Die Elektronenbeschleunigung wurde auf 120 keV bzw. 200 keV und die Wellenlänge auf 1,54 Å eingestellt. Die Proben wurden auf einen Doppelkipp-Heizprobenhalter montiert.

2.3 Rasterelektronmikroskopie (REM)

Die Entwicklung der Rasterelektronenmikroskopie (Engl.: Scanning electron microscopy, SEM) geht auf 1930 zurück, wurde aber erst ab 1965 sie kommerziell für die Charakterisierung der Proben auf dem Markt verwendet. Ihre großen Vorteile gegenüber der Lichtmikroskopie sind die wesentlich höhere Auflösung und die höhere Tiefenschnitte, da die Bilder durch eine Elektronenquelle statt mit normalem Licht erzeugt werden. Die Elektronen haben kleinere Wellenlängen als Licht. Je kleiner aber die Wellenlänge der Strahlung ist, desto höher ist die Auflösung. Außerdem hängt die Auflösung auch von technischen Komponenten (Detektor, Elektronenoptik) ab. Die Vergrößerung wird durch die numerische Apertur bestimmt. Neben der Aufnahme der Oberfläche kann auch die Elementverteilung (energiedispersive Röntgenspektrometrie, EDX) in den Proben qualitativ und quantitativ analysiert werden^[157, 158].

Die Elektronenstrahlen werden durch eine Elektronenkanone erzeugt. Dann werden sie von der Anode angezogen, durch die Kondensatorlinse gesammelt und anschließend durch die Objektivlinse auf die Material-Oberfläche fokussiert. Der fokussierte Strahl wird zeilenweise über die Probe gerastert. Das entstehende Signal wird verstärkt und dann auf dem Bildschirm dargestellt. Der Abstand zwischen Probe und Objektivlinse beträgt 5 bis 15 mm. Die Messungen werden meist unter Hochvakuum durchgeführt, um die Wechselwirkungen der Elektronen mit den Gasteilchen in der Luft zu minimieren. In speziellen Mikroskopen (Environmental Scanning Electron Microscope, ESEM) kann mit Wassermolekülen in der Probenkammer ein leichter Druck von 100-1500 Pa erzeugt werden, während alle anderen Teile des ESEM im

Hochvakuum arbeiten (10^{-5} - 10^{-10} Pa). Damit können Proben, die unter Vakuum nicht stabil sind, untersucht werden.

Wenn der Elektronenstrahl auf die Probe trifft, finden viele Wechselwirkungen mit dem Kern (elastisch) und den Elektronen der Probenatome (unelastisch) statt. Durch diese Wechselwirkung entstehen Sekundärelektronen, Röntgenstrahlen, Auger-Elektronen, Kathodolumineszenz. Anhand dieser Wechselwirkungen werden die Bilder und zusätzliche Informationen der Proben aufgenommen. Die Strahlelektronen wechselwirken mit jedem Atom der Probe und infolgedessen werden die einfallenden Elektronen mehrmals abgelenkt. Dadurch entstehen auch Energieverluste der Elektronen. Die Sekundärelektronen werden durch Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Hüllenelektronen der Probenatome (unelastisch) erzeugt. Als Eigenschaft zeigen die Sekundärelektronen niedrigere Energien (5-50 eV) und werden in den ab ersten Bereichen der Proben erzeugt. Außerdem können die Sekundärelektronen wegen ihrer niedrigeren Energie stark von der Probe absorbiert werden. Somit können nur die in einigen Nanometern Tiefe der entstehenden Sekundärelektronen die Probe verlassen. Daher ist für manche Proben eine Beschichtung der Oberfläche mit einer leitfähigen Schicht von 5 nm bis zu 10 nm notwendig.

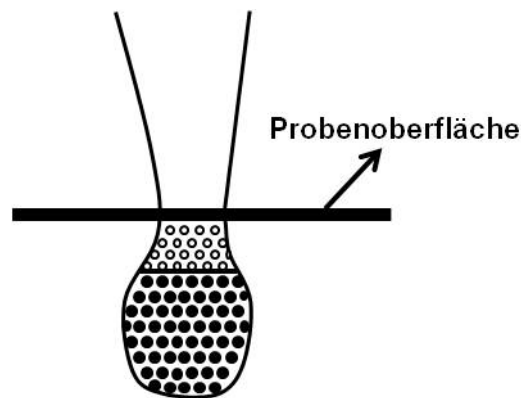


Abbildung 2.8: Tiefe von Sekundärelektronen. Die Sekundärelektronen werden in der gesamten Strahl-Probe Wechselwirkung entstanden. Nur in dem Linie abgetrennte in einigen Nanometern Tiefe der entstehenden Sekundärelektronen können die Probe verlassen. Bild entnommen aus 157.

Proben, die nicht ganz glatt sind, zeigen grundsätzlich eine bessere Auflösung als flache Proben. Durch diese Proben werden mehr Sekundärelektronen austreten, weil die Elektronen kürzere Weglängen haben. Dieses Phänomen bezeichnet man als Kanteneffekt. Der Kanteneffekt wird in Abb. 2.9 schematisch dargestellt.

Neben den beschriebenen Sekundärelektronen werden zur Abbildungen auch rückgestreute Elektronen herangezogen (backscattered electrons, BSE). Diese entstehen durch Kollisionen von Elektronen aus dem anregenden Strahl mit Atomen des Probenmaterials. Sie sind wesentlich energiereicher als Sekundärelektronen (bis zu 90% der Anregungsenergie, als wenige keV – 15/20 keV). Aufgrund ihrer hohen Energie werden diese rückgestreute Elektronen nicht leicht abgelenkt und wenig von der Probe absorbiert. Schwere Elemente streuen Elektronen stärker als leichte Elemente. Bereiche mit schweren Elementen sind heller als Bereiche mit leichteren Elementen, daher sind Materialkontrastbilder möglich. Somit kann man auch die

Verteilung der Elemente im Bild bestimmen. Die rückgestreuten Elektronen sind stark von der Ordnungszahl der Probe abhängig. Je höher die Ordnungszahl der Probe ist, desto stärker streut sie.

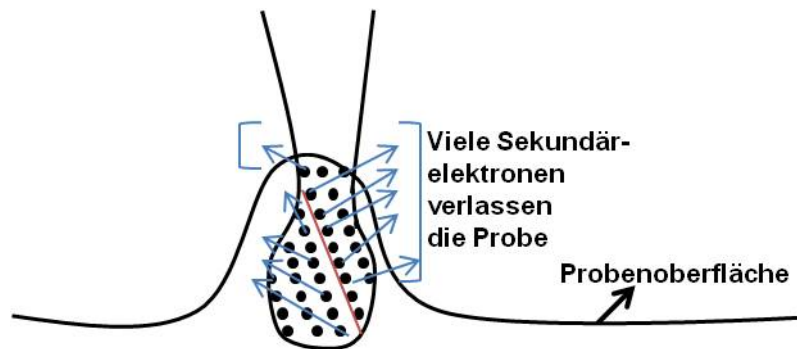


Abbildung 2.9: Austritt von Sekundärelektronen mit Kanteneffekte. Bild entnommen aus 157.

Neben bildgebenden Verfahren steht am SEM auch die Möglichkeit der Elementaranalyse zur Verfügung. Energiereiche Elektronen aus dem anregenden Strahl können Elektronen aus inneren Schalen der Probenatome herausschlagen. Diese Lücken werden durch Elektronen aus äußeren Schalen aufgefüllt. Der entstehende Energieüberschuß wird in Form charakteristischer Röntgenquanten abgegeben. Heute am weitesten verbreitet ist die Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX), während die winkeldispersive Röntgenstrahlanalyse (WDX) mit ihrer sehr viel höheren Auflösung nur selten eingesetzt wird.

Voraussetzung für elektronenmikroskopische Untersuchungen ist, dass die Proben allgemein frei von Lösungsmittel und leitfähig sollen. Nichtleitende Proben zeigen durch den Elektronenstrahl stark Aufladungen. Aus diesem Grund müssen Isolatoren mit einer dünnen Metallschicht (Gold, Platin) bedampft werden, sodass die Oberflächen der Proben leitend sind und die Gefahr der Aufladung verhindert wird.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit an einem Philips XL 30 Mikroskop angefertigt. Das Mikroskop verfügt über eine Feldemissionskathode (FEG) und kann bei variablen Drücken bis ca. 1500 Pa betrieben werden. Als Anregungsspannungen wurden 10-15 kV verwendet. Für energiedispersive Röntgenfluoreszenz Analytik (EDX) wurde ein Stickstoff gekühlter Saphir Si(Li) Detektor von EDAX bei einer Anregungsspannung von 15 kV eingesetzt. Die Messdauer pro Spektrum beträgt sechs Minuten.

2.4 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Infrarot-Spektroskopie ist ein physikalisches Analyseverfahren, bei dem die Absorption der Moleküle im IR-Bereich untersucht wird. Die Infrarot-Spektroskopie wird sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Analyse verwendet^[159-161]. Die quantitative Analyse der Proben erfolgt anhand eines Referenzspektrums. Die Infrarot-Spektroskopie wird zwischen dem nahen Infrarot (NIR, Wellenzahl: 12500-4000 cm^{-1}), dem mittleren Infrarot (MIR, Wellenzahl: 4000-400 cm^{-1}) und dem fernen Infrarot-Bereich (FIR, Wellenzahl: 400-10 cm^{-1}) unterteilt. Die meisten analytischen Analysen von organischen Molekülen werden im Spektralbereich des MIR-Bereichs durchgeführt. Durch die Absorption von IR-Strahlung erfolgt die

Anregung von Molekülschwingungen auf höher liegende Energiezustände. Die Voraussetzung der Absorption von Molekülen ist, dass in den Molekülen eine Gesamtänderung des Dipolmoments infolge seiner Schwingungs- oder Rotationsübergänge erfolgt. Das bedeutet, eine Änderung des Dipolmoments vom Grundzustand zum angeregten Zustand ist.

Außerdem verfügen die einfachen zwei- oder dreiatomigen Moleküle über unterschiedliche Schwingungsarten. Allgemein können die Schwingungen als *Streckung* und *Deformationen* definiert werden. Die Streckerschwingungen werden zu asymmetrische- und symmetrische Schwingungen unterteilt. Die Art dieser Schwingungen ist definiert als die Änderung des Abstands zwei Atome entlang ihrer Bindungsachse. Deformationsschwingungen sind als die Änderungen der Bindungswinkel zwischen den Atomen definiert und diese Schwingungen sind als vier Arten unterteilt^[160]. Im Abb. 2.11 sind alle Arten dieser Schwingungen als schematisch dargestellt.

Die Schwingungen zwischen zwei Atomen werden durch einen harmonischen Oszillator beschrieben. Dafür werden zwei Atome miteinander durch ein Feder verbunden. Die Kraft, die man zur Auslenkung einer Feder braucht, wird durch das Hooksche-Gesetz beschrieben:

$$F = k(r - r_0) \quad (2.25)$$

wobei F Kraft, k Kraftkonstante und $r - r_0$ die Auslenkung aus der Ruhelage sind. Der optimale Bindungsabstand im Molekül befindet sich im Minimum der Potentialfunktion und diese Funktion kann in sich ihrem Minimum einer Parabel annähern. Außerdem stimmt Potentialverlauf mit dem Federschwingung überein:

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2.26)$$

Außerdem hängt die Auslenkung von der Härte der Kraftkonstante der Feder ab. Dadurch wird die Frequenz (ν) der Schwingung aus der Lösung der Schwingungsgleichung des Federschwingers wie in folgender Gleichung beschrieben:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.27)$$

Die Gl. 2.27 kann leicht modifiziert werden, um aus dem zwei Massen m_1 und m_2 bestehende Atome zu beschreiben:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.28)$$

wobei μ ist reduzierte Masse und m die Massen der zwei Atome sind. Dadurch wird die Schwingungsfrequenz (ν) wie in folgende beschrieben:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}} \quad (2.29)$$

Die bisher geschriebenen Gleichungen können zur Ableitung der Quantenmechanik verwendet werden, sodass die Energie (E) des harmonischen Oszillators wie in folgende Gleichung beschrieben wird:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.30)$$

mit der Planckschen Konstante h und der Schwingungsquantenzahl ν , die Energie nur bei positiven Werten liegt. Aus der Quantenmechanik folgt, dass nur diskrete Werte der Schwingungsenergie betrachtet werden können. Wenn man die Gl. 2.29 in Gl. 2.30 einsetzt, erhält man die Energie in Abhängigkeit der Schwingungsquantenzahl.

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.31)$$

Anhand der Gl. 2.31 sind die Abstände zwischen den Energieniveaus in der harmonischen Näherung äquidistant. Zur Anregung auf einem höheren Niveau beträgt die nötige Energie immer die gleiche $h\nu$. Bei Molekülen verhält sich diese Näherung in Wirklichkeit anders. Die Potentialkurve entfernt sich mit der zunehmenden Schwingungsquantenzahlen (ν) von der Näherung, sodass die höheren Schwingungsniveaus immer dichter beieinander liegen. Ein verbesserter Ansatz ist der eines anharmonischen Oszillators (Morse-Potential). Die Auswahlregeln aus der quantenmechanischen Lösung des harmonischen Oszillators ist auf einem beliebigen Schwingungsniveau nicht möglich. Es gilt nur die Grundschiwungsübergänge ($\Delta\nu = \pm 1$). Nach der Betrachtung realer Potentiale des anharmonischen Oszillators sind jedoch höhere Anregungsniveaus ($\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$) möglich. In Abb. 2.10 werden die Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls und dessen harmonische Näherung dargestellt.

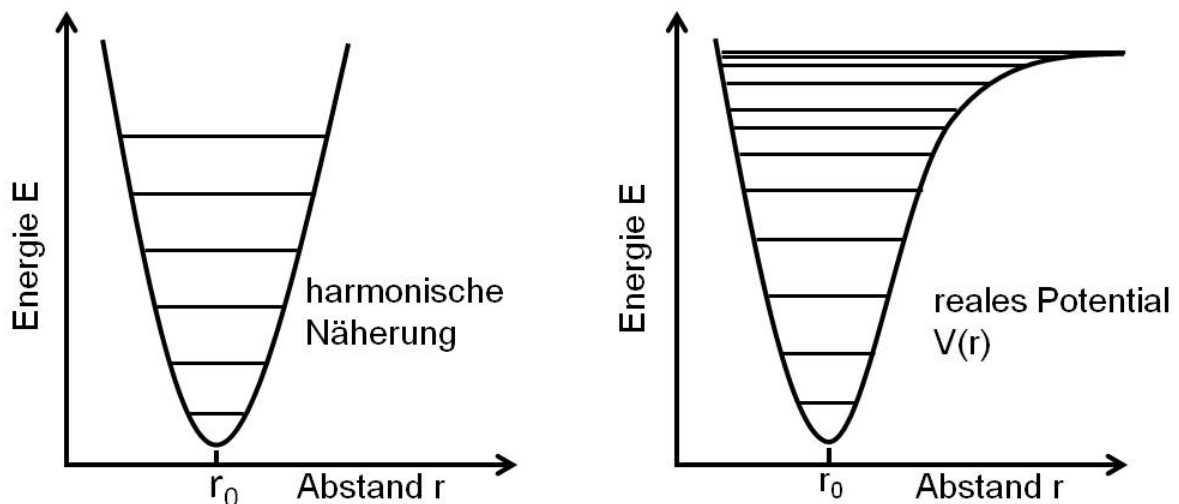


Abbildung 2.10: Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls und dessen harmonische Näherung.

Die Anzahl der Normalschwingungen eines mehratomigen Moleküls hängt von der Anzahl der Atome und den Aufbau des Moleküls (linear oder nicht linear) ab. Daher hat ein komplexes Molekül mehrere Normalschwingungen, die alle Atome des Moleküls beteiligen. Bei be-

stimmten Schwingungen können auch einige Atome des Moleküls nicht beteiligt sein. Jedes Atom, das an Normalschwingung beteiligt ist, bewegt sich in unterschiedliche Richtungen. Dabei bewegt sich der Schwerpunkt des Moleküls nicht. Je nach Bewegungsrichtungen können die Hauptschwingungsarten unterteilt werden: 1) Streckschwingungen, die entlang der Bindungskoordination zwischen benachbarten Atomen entstehen und dabei unterteilt man diese Schwingungen in symmetrisch und asymmetrisch. 2) Deformationsschwingungen, bei denen sich die Bindungswinkel der benachbarten Atome ändern und dabei unterteilt man diese Schwingungen zu *in plane* (ip) und *out of plane* (oop). 3) Torsionsschwingungen entstehen durch das Tordieren der Bindungswinkel der benachbarten Atome. In Abb. 2.11 sind die möglichen Schwingungsarten der Methylengruppe (CH₂) dargestellt^[160].

Während die linearen Moleküle $3N-5$ Normalschwingungen haben, beträgt diese Anzahl der Schwingungen bei nicht linearen Moleküle $3N-6$. An diesem Punkt muss noch darauf hingewiesen werden, dass nicht jede der Normalschwingungen IR aktiv ist. Eine Bande im IR-Spektrum tritt nur auf, wenn sich das Dipolmoment des Moleküls im Verlauf der Schwingung ändert.

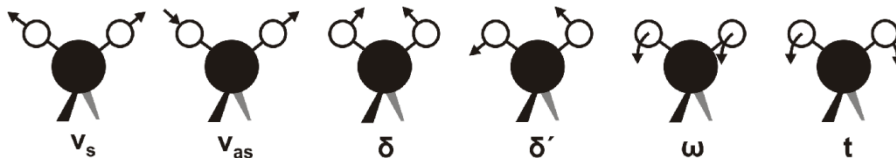


Abbildung 2.11: Schwingungen der Methylengruppe: symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen ν_s und ν_{as} , Scherschwung δ (Engl.: scissoring: „ip“ symmetrische Deformationsschwung), Pendelschwung δ' (Engl.: rocking: „ip“ asymmetrische Deformationsschwung), Nickschwung ω (Engl.: wagging: „oop“ symmetrische Deformationsschwung) und Torsionsschwung t (Engl.: twisting: „oop“ asymmetrische Deformationsschwung). Bild entnommen aus 160.

2.4.1 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Durch diese Messtechnik werden die charakteristischen Banden der dünnen Schichten auf der Oberfläche aufgenommen, sodass die strukturellen Informationen und die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche untersucht werden können. Das IR-Licht wird hier an der Metall-Oberfläche reflektiert. Diese Methode zeigt eine höhere Empfindlichkeit. Daher reicht die Empfindlichkeit dieser Methode, um die Selbstassemblierten-Monolagen von wenigen Ångström Dicke zu messen. Für IRRAS-Messungen bevorzugt man eine hoch reflektierende Oberfläche. In den meisten Fällen werden Metalle wie z. B. Gold als Oberfläche verwendet. Durch die Reflexion des IR-Lichtes am Substrat erfolgt die Anregung der Moleküle im Film^[149, 160, 162].

2.4.2 Oberflächenauswahlregel im Fall metallischer Substrate

Die Oberflächenauswahlregel gilt für die Schwingungen der Moleküle auf der Oberfläche. Die einfallende IR-Strahlung an der Oberfläche trennen sich in senkrechte- und parallelefeldkomponenten zur Oberfläche (E_z und E_x). Durch die parallel (E_x) zur Oberfläche wirken-

de Feldkomponente entsteht die Spiegelpolarisation in zur Oberfläche entgegengesetzte Richtungen, sodass die parallele Feldkomponente auf der Oberfläche durch beide entsprechenden Richtungen kompensiert werden. Schließlich haben die parallelen Feldkomponenten keine Reflexion auf der Oberfläche. Im Fall der senkrechte Feldkomponente (E_z) erzeugt ein Polarisationsfeld, das äußeren Feld dieser Feldkomponente gleichgerichtet ist, sodass das einfallende Feld verstärkt wird. Diese Erklärung wird in Abb. 2.12 veranschaulicht.

Außerdem sollen die Messungen auf Metalloberflächen mit unpolarisiertem Licht durchgeführt werden. Der Einfallswinkel ist auch wichtig, damit möglichst viele Anteile der Feldkomponente senkrecht zur Oberfläche eingestellt werden. Es wird ein Einfallswinkel von etwa 80° empfohlen.

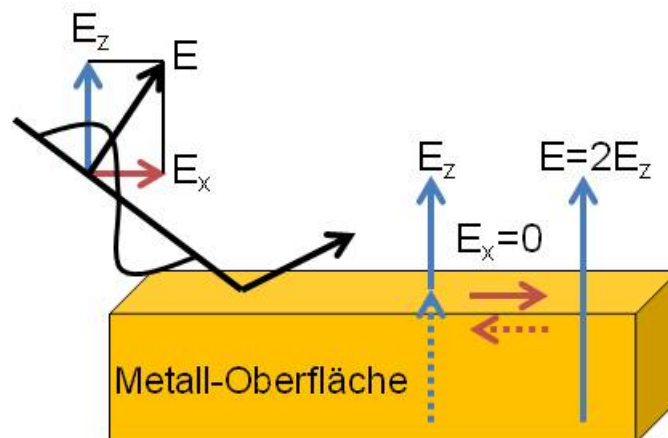


Abbildung 2.12: Veranschaulichung der Oberflächenauswahlregel auf einer Metall-Oberfläche.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein VERTEX 80 FTIR-Spektrometer (Bruker Optik, Ettlingen) für IRRAS mit MCT Detektor (Mercury Cadmium Telluride) verwendet. Die Oberfläche wird mit 80° Einfallswinkel bei unpolarisiertem Licht gestrahlt. Dafür soll eine Referenz Probe (deuteriertes Hexadecenathiol) gemessen werden. Die resultierende Intensität wird durch die Differenz der Intensität der gemessene Probe und Referenzprobe erhalten.

2.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rastersondenmikroskopie (Abk. SPM; Engl. *Scanning Prope Microscopy*) wurde 1986 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christof Gerber entwickelt^[163], und haben zuerst die Topographie von nicht leitenden Oberflächen mit einem atomaren Kraftmikroskop (Abk. AFM; Engl. *Atomic Force Microscopy*) untersucht. Mittels dieser Methode kann der Scannerbereichen von ganz kleinen bis zu $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$ großen Bereichen kontrolliert werden. Durch diese Methode wird die Oberfläche der Proben mit Hilfe einer feinen Spitze zeilenweise abgetastet. Die Spitze ist über einen Hebelarm (Engl. *Cantilever*) mit einem piezokeramischen Element verbunden. Die Spitzen bestehen aus Silizium oder Siliziumnitrid. Es wird eine Kraftwechselwirkung zwischen der Spitze und der zu untersuchenden Oberfläche gemessen. Je nach Oberfläche kann der Hebelarm mehr oder weniger gebogen werden. Mit einem Detektor kann die Auslenkung des Hebelarms gemessen werden. Durch Auslen-

kungen des Hebelarms erhält man Informationen über die Oberfläche der Probe und deren Eigenschaften. Die Detektion der Auslenkung erfolgt über eine optische Methode. Es wird ein Laserstrahl auf die reflektierende Rückseite des Hebelarms gerichtet und der reflektierte Strahl von einer in der Regel viergeteilten Photodiode detektiert. Der Reflexionswinkel ist von der Auslenkung der Hebelarm abhängig. Somit wandert das Laser-Licht durch die Änderung des Winkels, abhängig von der Topographie oder den Eigenschaften der Probe auf der Photodiode. Die Differenz der durch den einfallenden Laserstrahl erzeugten Photoströme der Quadranten im oberen Teil der Photodiode zu denen im unteren Teil der Diode kann vom Computer in ein Mess-Signal umgerechnet werden. Dieses Mess-Signal kann entweder direkt in ein Höhensignal umgerechnet werden oder das piezokeramische Element wird mit einem Rückkopplungsmechanismus so eingestellt, dass die Auflagekraft und damit die Auslenkung des Hebelarms konstant bleibt. Somit kann die Information der Oberflächentopographie aus dem Steuersignal des piezokeramischen Elements berechnet werden^[158]. Die schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops mit einem Laser-Photodioden-System wird in Abb. 2.13 gezeigt.

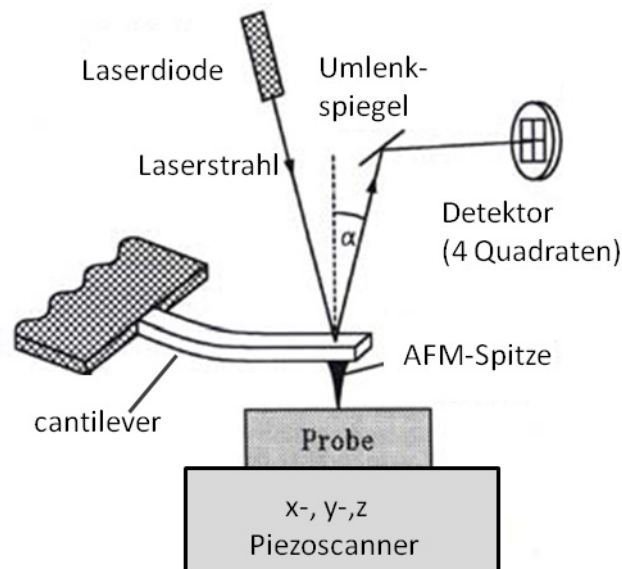


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung eines heutigen Rasterkraftmikroskops mit einem Laser-Photodioden-System. Bild entnommen aus 158.

Das Rasterkraftmikroskop funktioniert aufgrund der Wechselwirkungskräften zwischen Spitze und Oberfläche in drei verschiedenen Modi: Kontakt, Nicht-Kontakt und Intermittierende (Tapping)-Modus. Im Kontakt-Modus hat die untersuchte Oberfläche mit der Spitze direkten Kontakt. Die Spitze drückt auf die Oberfläche mit Kräften von pN- bis nN. Außerdem kann in diesem Modus entweder die Höhe des Hebelarms konstant gehalten werden oder die eingestellte Kraft. Anhand dieses Modus wird die Topographie der Oberflächen untersucht, aber auch Reibungskräfte bestimmt. Die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Oberfläche ändern sich je nach Probebeschaffenheit. Wird das AFM im Kontakt-Modus betrieben, können vor allem weiche Materialien durch die Reibungskräfte zerstört oder mechanisch abgetragen werden. Daher werden andere Modi entwickelt, bei denen die Spitze entweder mit der

Oberfläche überhaupt nicht (Nicht-Kontakt-Modus), oder nur kurzzeitig in Kontakt (Tapping-Modus) gebracht wird.

Im Tapping-Modus werden spezielle Cantilever verwendet. Der Cantilever kann durch ein piezokeramisches Element zum Schwingen angeregt werden. Die Spitze berührt einmal pro Schwingung die Oberfläche. In diesem Fall treten überwiegend die attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen von 2-20 nm Abstand zur Probe auf und auch nach jeder Berührung entstehen abstoßende Wechselwirkungen. Die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe ändern die Resonanzfrequenz des Systems. Das Höhensignal wird über die Schwingungsamplitude bestimmt. Bei dieser Methode werden neben dem Höhensignal auch die Phasensignale ausgewertet, sodass auch Kontraste zwischen unterschiedlichen, auf der Oberfläche vorhandenen Materialien dargestellt werden können. Die Phasendifferenz hängt von verschiedenen Eigenschaften der Materialien ab. Daher können Proben, deren Oberfläche aus unterschiedlichen Materialien besteht, die aber keine Topographieunterschiede zeigen, dennoch einen Phasenkontrast aufweisen, der mittels AFM visualisiert werden kann. Durch diese Methode können sehr weiche Proben zerstörungsfrei untersucht werden^[164]. Außerdem können die AFM-Messungen in Luft, im Ultrahochvakuum und in Flüssigkeit durchgeführt werden.

Die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe werden durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben. Die drei Modi werden im Zusammenhang mit den Lennard-Jones Potential in Abb. 2.14. dargestellt.

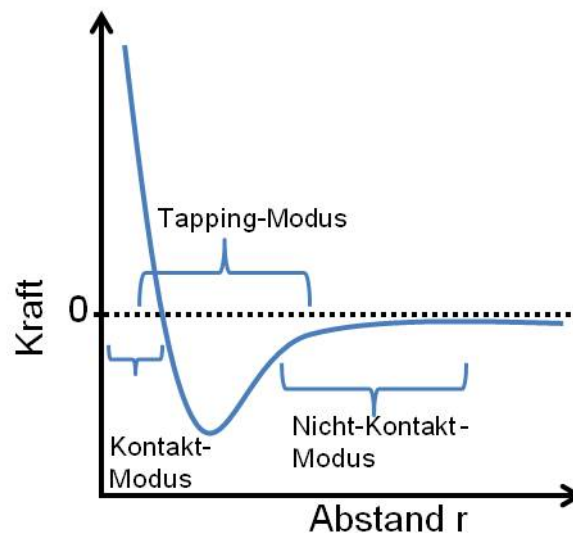


Abbildung 2.14: Lennard-Jones-Potential im Zusammenhang der Betriebsmodi des AFM.

Bei AFM-Messungen gibt es zahlreiche Faktoren und Artefakte, die die Auflösung beeinflussen. Wichtiger Faktoren sind der verwendete Cantilever und die Spitze. Außerdem sind vor allem Schwingungen, Temperatur und elektromagnetische Störungen Faktoren, die die Auflösung stören können. Um diese zu reduzieren, wird das Mikroskop auf speziellen schwingungsgedämpften Tischen in kontrollierter Umgebung aufgebaut. Des Weiteren beeinflusst die Rastergeschwindigkeit die Bildqualität. Je schneller die Spitze die Probe abrastert, umso

schlechter ist die Reaktion des Cantlivers auf topographische Änderungen, was eine schlechte Auflösung zur Folge hat.

In dieser Arbeit wurde ein AFM von Digital-Instruments das Nanoscope-Multimode mit einer Nanoscope IIIa Kontrolleinheit verwendet. Mit dieser Oberflächenanalyse-Methode werden die Proben an Luft und in Flüssigkeit untersucht. Die Messungen der SURMOF-Proben erfolgten an Luft. Es wurden Tapping-Cantilever aus Si_3N_4 verwendet. Je nach Messmodus wurden die Messparametern angepasst.

2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) stellt eine der wichtigsten Methode zur Untersuchung der chemischen Komponenten an Oberflächen dar^[149, 165, 166]. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Oberfläche mit Röntgenphotonen (mit der Energie $h\nu$) bestrahlt. Beim Auftreten von einem Röntgenphoton (mit der Energie $h\nu$) auf ein Atomen erfolgt zunächst das Herausschlagen eines Elektrons aus einer Kern nahen Schale der Atome (Rumpfniveau oder der besetzten Teil des Valenzbandes). Daraus ergibt sich eine kinetische Energie, die zu dem emittierten Elektron gehört. Diese erhaltene kinetische Energie hängt von der Anregungsenergie und seiner Bindungsenergie ab.

$$E_{kin} = h\nu - E_b - w \quad (2.32)$$

Wobei w die Austrittsarbeit des Substrates bedeutet. Die Elementaranalyse der Komponenten erfolgt durch die Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen. Die Bindungsenergien sind charakteristisch für jedes Element. Daher kann die Elementaranalyse durch XPS durchgeführt werden.

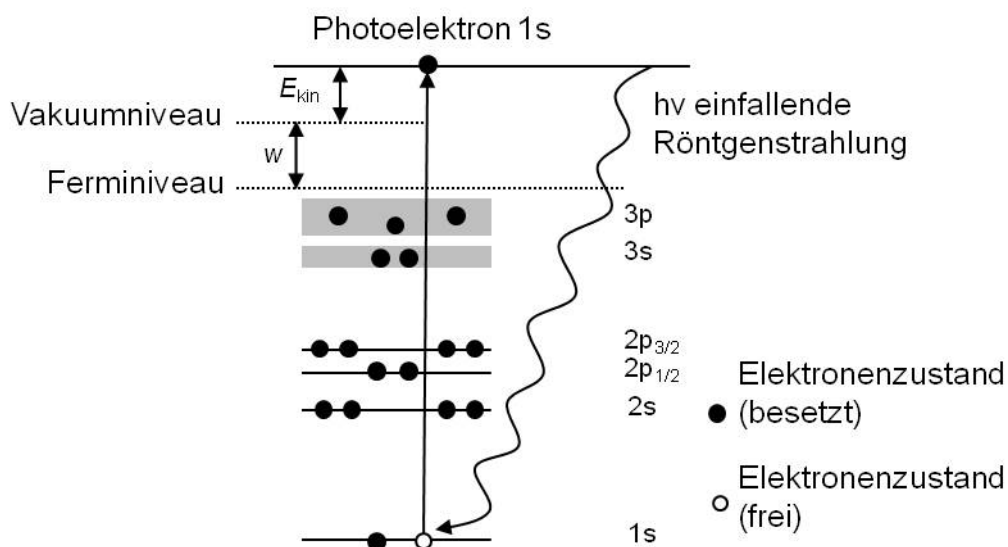


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung von Photoelektronenprozess.

Neben der qualitativen Analyse ist auch eine quantitative Berechnung (Stöchiometrie des Materials) möglich. Die Intensität der erhaltenen Peaks ist proportional zur Anzahl der verschiedenen Elemente in der untersuchten Probe. Des Weiteren können mit Hilfe von XPS alle

Elemente im Periodensystem außer Wasserstoff und Helium spektroskopisch nachgewiesen werden. Außerdem kann auch die Schichtdicke der Proben durch XPS bestimmt werden. Die schematische Darstellung von Photoelektronenprozess wird in Abb. 2.15 gezeigt.

In dieser Arbeit wurde für XPS Messungen ein $K\alpha$ -Spektrometer (ThermoFischer Scientific) verwendet. Als Röntgenquelle wurde Al $K\alpha$ mit Scanbereich von 200 bis 400 μm eingesetzt. Der Einfallswinkel beträgt 45° zur Oberflächennormalen und der Detektor wird senkrecht zur Oberfläche eingestellt. Alle Spektren werden nach bekannten Elementen wie Au, Cu und Ag Signalen kalibriert. Die Spektren werden durch Voigt-Profil einmal oder zweimal gefittet.

3 Präparationsmethoden

Präparation des SURMOFs wird im folgenden Teile kurz experimentell präsentiert. Ebenso werden die Konzentrationen der verwendeten Lösungen auch detailliert beschrieben. Auch werden in diesem Teil die Systeme, die für den Aufbau des SURMOFs verwendet wurden, dargestellt. Dazu werden die Sprühmethode, Pumpsystem und Mikrokontaktstempel-Methode schematisch gezeigt. In Tabelle 3.1 werden die verwendeten Chemikalien und ihre Abkürzungen zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Die verwendeten Chemikalien und ihre Abkürzung.

Chemikalien (Namen)	Abkürzung	Hersteller
16-Mercaptohexadecansäure	MHDA	Aldrich
11-Mercapto-1-undecanol	MUD	Aldrich
1-Hexadecanthiol	HDT	Aldrich
4,4'- Pyridylbenzolphanthiol	PP1	AK: Prof. Dr. Andreas Terfort Goethe Universität Frankfurt
Kupferacetat Monohydrat	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	J. T. Baker (98%)
Zinkacetat	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	Aldrich
Terephthalsäure	BDC	Aldrich
1,3,5-Benzoltricarbonsäure	BTC	Aldrich
1,4-Naphthalendicarbonsäure	ndc	Alfa Aesar
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	dabco	Aldrich
2-Aminobenzoldicarbonsäure	2-NH ₂ bdc	Alfa Aesar
2-Azidebenzoldicarbonsäure	2-N ₃ bdc	AK: Prof. Dr. Stefan Bräse Karlsruher Institut für Tech- nologie (Institut für Organi- sche Chemie)
n-Butylisocyanat	-	Merck
1-Ferrocenylmethylisocyanat	-	AK: Prof. Dr. Michael Schmittel, Universität Siegen
4-Fluorphenylisothiocyanat	-	Merck
Phenylacetylen	-	Merck

Tetrakis (acetonitril) Kupfer(I)-hexafluorophosphat	-	Sigma-Aldrich
Polymethylmethacryalat	PMMA	Allresist
Tetrahydrofuron	THF	Merck
Essigsäure	AcOH	Merck
Ethanol	EtOH	Merck
Dimethylformamid	DMF	Sigma-Aldrich
Dichlorethan	EDC	Merck

3.1 Präparation der Gold (Au) Substrate

In dieser Arbeit wurden die präparierten SURMOFs bzw SAMs auf eine polykristalline Au-Oberfläche aufgebaut. Diese Au-Oberflächen werden auf einen Silizium (Si) Wafer (Waker) aufgedampft. Zunächst werden 5 nm Ti (99,8 Chempur) als Haftvermittler auf die Si-Wafer in der Kammer bei Raumtemperatur aufgebracht. Anschließend werden 120 nm Au (99,995 Chempur) in der Bedampfungskammer auf die Oberfläche gedampft. Die präparierte Au-Oberfläche wurde durch XRD- und STM-Analysemethoden kontrolliert. Es wurde festgestellt, dass die Au-Partikel als bevorzugte [111]-Orientierung auf Oberfläche aufwachsen und die Rauigkeit in atomare Anordnung liegt^[149].

3.2 Schicht-für-Schicht Wachstum mit Pumpsystem

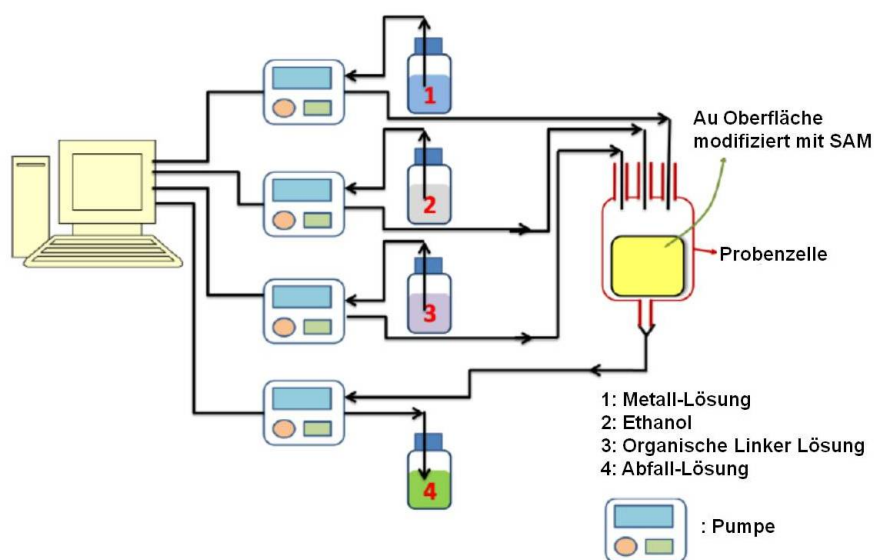


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Pumpsystems. Bild entnommen aus 109.

Diese Methode wurde in 2007 durch Shekhah et al. entwickelt. Die funktionalisierten Oberflächen werden zunächst 15 Minuten in anorganischem Metall haltige Lösung und anschließend 30 Minuten in organische Lösung eingetaucht. Zwischen jedem Schritt werden die Pro-

ben ausgiebig mit Ethanol gespült, um die nicht reagierende Komponente von der Oberfläche zu entfernen. Das wird als ein Zyklus betrachtet. Für einen Zyklus wird zirka ein Stunde gebraucht. Nach mehreren Wiederholungen dieser Schritte kann jede beliebige Dicke des Films produziert werden. Am Anfang wurde der Prozess von Hand durchgeführt. Danach wurde diese Methode durch PC gestützte Aussteuerung der Pumpen automatisiert. Für die PC-Software wird LabVIEW Software (Version 5.8) genutzt. Für das automatisierte System werden vier Pumpen und eine Probenzelle verwendet. Drei Pumpen werden für die verwendeten Lösungen und eine für das Absaugen der Lösungen aus der Zelle eingesetzt. Durch ein Thermostat kann die Präparation bei Raumtemperatur bis zu 70 °C durchgeführt werden. Die funktionalisierten Oberflächen werden in die Probenzelle entsprechend der schematischen Darstellung eingebaut. Die schematische Darstellung des Pumpsystems wird in Abb. 3.1 gezeigt.

3.3 Schicht-für-Schicht Wachstum mit Sprühhmethode

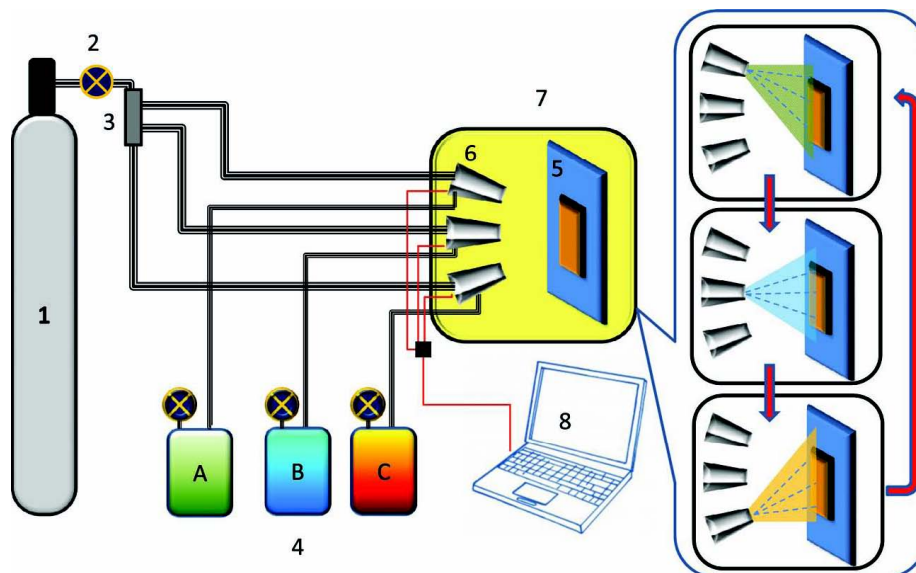


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Sprühverfahren: 1) Gasflasche, 2) Gasflußsteuerung, 3) Gasverteiler, 4) (A, B, C) Lösungsbehälter, 5) Probenhalter, 6) Sprühdüse, 7) Sprühkammer und 8) Computer. Bild entnommen aus 132.

Die Sprühhmethode wurde in 2011 im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Durch diese Methode werden die Lösungen mit Sprühdüsen auf die funktionalisierten Oberflächen aufgesprüht. Für dieses System werden drei Sprühdüsen verwendet. Die Substrate werden senkrecht auf den Probenhalter befestigt. Die wichtigsten Parameter der Sprühhmethode sind Gasdruck, Flüssigkeits-Druck, Durchfluss und Abstand zwischen Düse und Probenhalter. Typische Werte dieser Parameter sind 1,5 bar, 0,2 bar, 0,25 ml/s und 0,1 m. Die funktionalisierten Oberflächen werden zunächst 10 Sekunden mit anorganischer metallhaltiger Lösung und dann 20 Sekunde mit organischer Lösung über einer Sprühdüse aufgesprüht. Nach jedem Sprühen der Edukte wartet man 30 Sekunde, um die gesprühten Komponenten miteinander reagieren zu lassen. Zwischen jedem Schritt werden die Proben auf einer Sprühdüse mit Ethanol gespült. Dieser Prozess wird als ein Zyklus betrachtet. Für einen Zyklus benötigt man ca. 100 Sekunden. Die schematische Darstellung des Sprühsystems wird in Abb. 3.2 gezeigt.

3.4 Mikrokontaktstempel-Methode (μCp)

Durch diese Technik kann zunächst die Oberfläche lateral strukturiert werden^[167, 168]. Anschließend kann der SURMOF selektiv auf der lateral strukturierten Oberfläche aufgewachsen werden^[93]. Dafür wird ein aus Polydimethylsiloxan (PDMS) präparierte Stempel verwendet. Zunächst werden 3-4 Tropfen von 1 mM MHDA-SAM auf der PDMS Stempel getropft. Nach 2 Minuten wird der Stempel mit Stickstoff sehr vorsichtig getrocknet. Anschließend wird der Stempel mit dem Goldsubstrat in Kontakt gebracht. Nach 2 Minuten wird der Stempel vorsichtig von der Oberfläche entfernt. Dadurch werden die MHDA-Strukturen auf dem Goldsubstrat als Monolage ausgebildet. Danach wird die Probe mit Ethanol gespült und in einer 1 mM HDT Lösung für 24 Stunden eingetaucht, um die freien Flächen mit einem hydrophoben SAM zu bedecken. Damit ist die Probe für das Wachstum des SURMOFs präpariert. Die schematische Darstellung der Mikrokontaktstempel-Methode und selektives Wachstum des SURMOFs auf die strukturierte Oberfläche werden in Abb. 3.3 gezeigt.

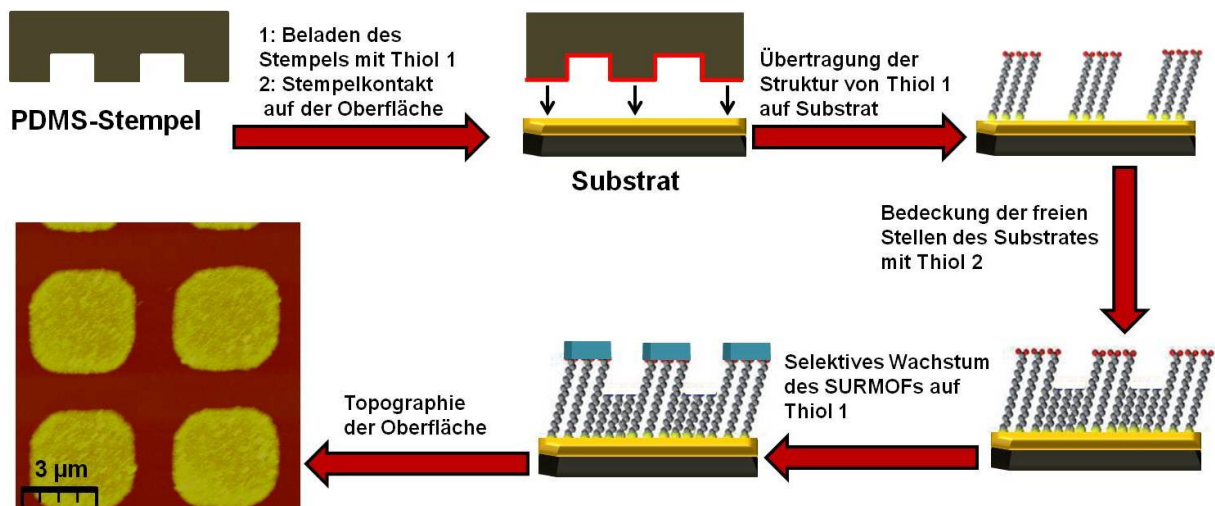


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Mikrokontaktstempel-Technik.

4 Präparation des SURMOFs auf funktionalisierten Au-Oberflächen mittels der LPE-Methode

4.1 Einführung

Im ersten Kapitel wurden die allgemeinen Informationen über die Methode der Flüssigphasenepitaxie (Engl.: Liquid-Phase-Epitaxy; Abk: LPE) ausführlich erläutert. In diesem Teil wird zunächst die Präparation der dünnen MOF-Schichten auf der funktionalisierten Au-Oberfläche durch die LPE-Methode gezeigt. Anschließend werden diese Filme mit mikroskopischen-, spektroskopischen- und Beugungsmethoden untersucht. Für die Präparation der dünnen MOF-Schichten auf der funktionalisierten Au-Oberfläche mit der LPE-Methode konnten bereits zwei Systeme entwickelt werden. Zunächst wurde durch Shekhah et al. im Jahr 2007 das Pumpsystem erfunden und 2011 wurde, wie in dieser Arbeit beschrieben, das Sprühsystem entwickelt^[90, 132]. Außer dieser beiden Methoden wurde in 2011 durch Silvestre et al. die dünne MOF-Schichten auf funktionalisierte magnetische Nanopartikel durch LPE-Methode aufgewachsen^[169]. Im Folgenden werden auf Pump- und Sprühsystem näher eingegangen.

Das Pumpsystem wurde zeitlich vor dem Sprühsystem entwickelt. Daher wurde diese Methode im Vergleich zur Sprühhmethode besser optimiert. Die Präparationsparameter und die schematische Darstellung der beiden Methoden wurden im experimentellen Teil beschrieben. Im experimentellen Teil wurde ebenso gezeigt, dass die Präparation eines dünnen MOF-Film mit 40 Zyklen durch Pumpsystem fast drei Tage dauert. Nach der Entwicklung des Sprühsystems kann ein dünner MOF-Film mit 40 Zyklen in nur einer Stunde präpariert werden, sodass insbesondere das Zeitproblem durch die Anwendung des Sprühsystems gelöst werden konnte. Im Hinblick auf eine Reihe von Anwendungen, wie z.B. die Speicherung und die Abtrennung von kleinen Molekülen, sollten die präparierten MOF-Proben sehr dick, gut geordnet und homogen sein. Diese Eigenschaften sind auch für die dünnen MOF-Filme als Membran notwendig.

Außerdem bietet die LPE-Methode die Möglichkeit, kinetischer Untersuchungen der Filmbildung durch die verschiedenen Techniken, die bei SPR und QCM zum Einsatz kommen. Das Wachstum des SURMOFs wird durch die beiden Methoden, SPR und QCM, genauso funktionieren wie beim Pumpsystem. Es handelt sich hier um das Wachstum der dünnen MOF-Schichten und um die Spülung der Oberfläche. Daher sind die kinetischen Untersuchungen des Pumpsystems möglich. Mit Hilfe der kinetischen Parameter sind viele Informationen über die MOF-Struktur und deren Wachstumsprozesse bekannt. Wegen des Sprühens der Oberfläche sind kinetische Untersuchungen der Sprühhmethode derzeit noch nicht möglich. Aus diesen Gründen kann zunächst nicht so einfach nachgewiesen werden, warum das Wachstum beim Sprühverfahren deutlich schneller als beim Pumpsystem ist.

Im kommenden Abschnitt wird die Qualität dieser präparierten MOF-Filme durch Sprühsystem dargestellt. Für die Qualitätskontrolle wurden XRD-, IRRAS-, AFM- und SEM-

Messungen durchgeführt. Es muss bewiesen werden, dass der hergestellte MOF-Film gut kristallin, orientiert, homogen und selektiv aufgewachsen ist.

4.2 Wachstum von HKUST-1 SURMOF mittels Sprühmethode und die Qualitätskontrolle des Films im Vergleich zum Pumpsystem

Es wurden verschiedenen SURMOFs mit Hilfe der beiden entwickelten LPE-Methoden (Pumpsystem und Sprühverfahren) hergestellt und im Hinblick auf die Verfahren miteinander verglichen. Zunächst wurde das Wachstum von HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ mit beiden Methoden vorgestellt, da dieser MOF bereits vielseitig charakterisiert und für viele Anwendungen einsetzbar ist. Aufgrund der besonderen Eigenschaften wurde HKUST-1 auch für die Ablösungsversuche ausgesucht. Aus den genannten Gründen werden die allgemeinen Informationen über HKUST-1 in diesem Kapitel ausführlich dargestellt. HKUST-1 wurde zunächst durch Williams et al. 1999 veröffentlicht^[27]. Dieser MOF besteht aus zweikernigen $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$ mit *paddle-wheel* förmiger *Secondary building Unit* (SBU-Bildung) und Benzoltricarbonsäure (BTC) Komponenten. Die Kristallstruktur des HKUST-1 MOFs und die Strukturen der Metalldimere sowie des organischen Linkers werden in Abb. 4.1 gezeigt.

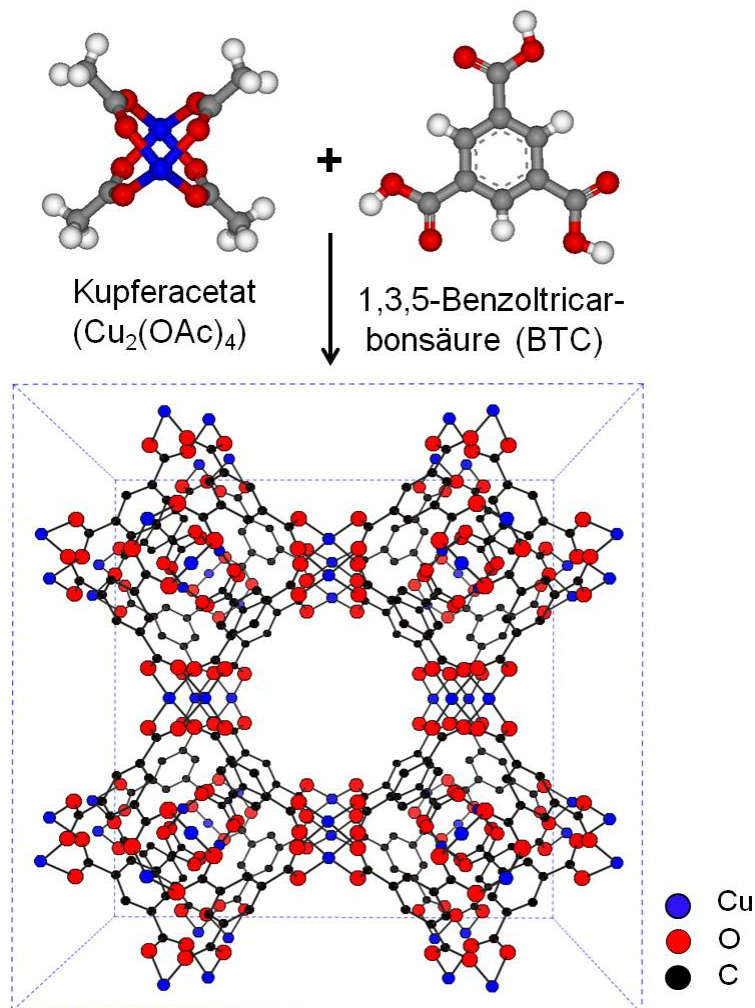


Abbildung 4.1: Die Kristallstruktur des 3D HKUST-1 MOFs und die Strukturen der Metalldimere und des organischen Linkers.

HKUST-1 wird aus miteinander verbundenen Polyedern gebildet und hat insgesamt zwei unterschiedliche Porengrößen. Außerdem verfügt eine Einheitszelle von HKUST-1 über 12 *paddle-wheel* SBU-Strukturen. Des Weiteren hat dieser MOF eine flächenzentrierte kubische Kristallstruktur mit langen quadratischen Poren ($9 \times 9 \text{ \AA}$)^[27]. HKUST-1 hat als Pulver die oktaedrische Struktur mit einer Kristallgröße von 5 bis 20 \mu m ^[170-175]. Während im Volumen sehr große Kristalle erhalten werden, werden durch die LPE-Methode ganz feine Kristalle, die aus monolithischen Filmen bestehen, erzeugt. Die Kristallitgröße bzw. Domänengröße der präparierten HKUST-1 werden in dieser Arbeit durch *in-plane* XRD-Daten berechnet. Die berechnete spezifische Oberfläche von HKUST-1 beträgt $1900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nach mehreren Untersuchungen wurde festgestellt, dass HKUST-1 thermisch stabil bis $240 \text{ }^\circ\text{C}$ ist, in Wasser hingegen nicht^[20, 27, 176]. HKUST-1 hat an den axialen Positionen der Cu-basierte *paddle-wheel* Struktur schwache Wasser-Molekül Bindungen^[37, 177]. Die Aktivierung dieser Zentren kann bei vielen Anwendungen eingesetzt werden, insbesondere bei der Gasbeladung und der Katalyse^[41, 178]. Wenn HKUST-1 über $120 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird, verflüchtigen sich die Wasser-Moleküle an den axialen Positionen und aus den Poren. Nach der Aktivierung kann HKUST-1 mit einem passenden Molekül beladen werden^[179, 180].

Es wurde festgestellt, dass die acetatverbrückte, schaufelradförmige Struktur, (Engl.: *paddle-wheel* structure) für Kupfer basierte Metalle erforderlich ist, die mit dem LPE-Verfahren am Wachstum von MOFs beteiligt sind. Außerdem wurde schon nachgewiesen, dass die Nitrat bildenden Metalle keinem kristallinen Wachstum und keiner Ablagerung auf der Oberfläche unter die LPE-Bedingungen folgten^[92]. Die Kupfer (II)-Dimere von HKUST-1 ist ganz ähnlich der mit acetatverbrückten, schaufelradförmigen Kupferacetat-Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Die Struktur von *paddle-wheel* förmigen Cu (II)-Dimere wird in Abb. 4.2 gezeigt. Es findet eine Austauschreaktion zwischen Kupferacetat und Benzoltricarbonsäure statt, sodass HKUST-1 gut kristallin auf der Oberfläche aufwächst. Die *paddle-wheel* förmige SBU-Einheit (Cu^{2+} -Dimere) besteht aus zwei Metallen, vier Carboxylatgruppen und zwei kleinen Moleküle. Während die kleinen Moleküle (H_2O , CO, NO) an den axialen Positionen der Kupfer-Atome gebunden sind, sind die vier Carboxylatgruppen an den äquatorialen Positionen der Kupfer-Atome fest verbunden. Die Abstände zwischen den Cu-O von Carboxylatgruppe betragen $1,97 \text{ \AA}$, von Cu-Cu $2,64 \text{ \AA}$ und von Cu-OH₂ $2,20 \text{ \AA}$. Zwischen Cu-Cu befindet sich keine direkte Verbindung^[181, 182].

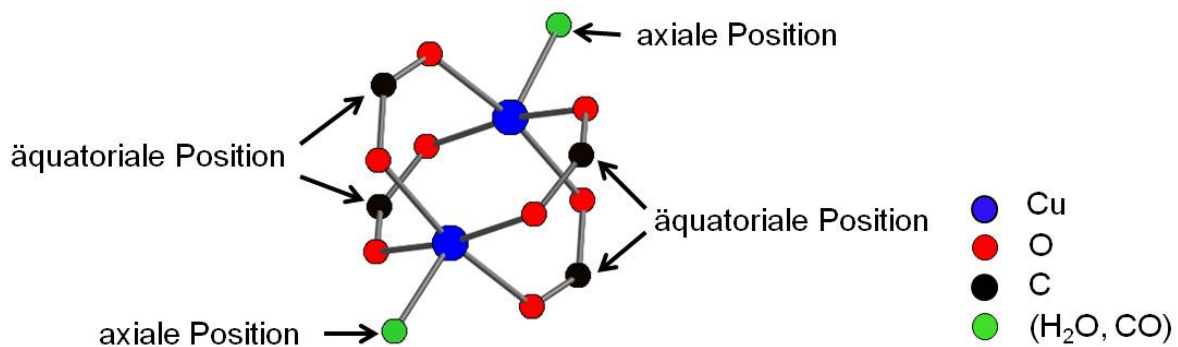


Abbildung 4.2: *Paddle-wheel* förmige Cu (II)-Dimere mit Carboxylatgruppe an der äquatoriale Position und eine kleine Moleküle (H_2O , CO) in die axiale Position.

Obwohl Kupfernitrat als zweiwertiges Metall vorliegt, hat es aber nicht die dimere Form sondern eine monomere Struktur (Abb. 4.3). Bei der solvothermalischen Methode wird Kupfernitrat für das MOF-Wachstum verwendet. Weil die SBU-Struktur der Metalleinheit unter Solvothermal-bedingungen für das Wachstum der MOF-Struktur gebildet wird. Dagegen ist Kupfernitrat für die LPE nicht geeignet. Außerdem konnte auch das Wachstum des MOFs durch die LPE-Methode nachgewiesen werden, nicht nur aus monomeren Kupfernitrat sondern auch aus anderen monomeren Metall-Verbindungen, zum Beispiel ClO_4 , verzögert wurden. Sowohl in festen als auch in flüssigem Zustand zeigt Kupfernitrat keine nitratverbrückte Struktur. In organischen Lösungen und in der Gasphase befindet sich wasserfreies Kupfernitrat als eine monomere Struktur, die aus quadratisch planaren Cu^{2+} -Metallionen mit zwei gebundenen Nitrat-Liganden besteht. Im festen Zustand der Polymere sind Cu (II)-Komplexe mit Nitrationen verbrückt. Aber in einer ethanolischen Lösung wurde festgestellt, dass die hydratisierten Cu^{2+} -Ionen als monomere Form von tetragonal gestreckter quasi-oktaedrischer Struktur mit Jahn-Teller-Verzerrung existieren. Hier werden die Wassermoleküle in äquatoriale Positionen und die Nitratliganden an den apikalen Positionen gebunden^[13].

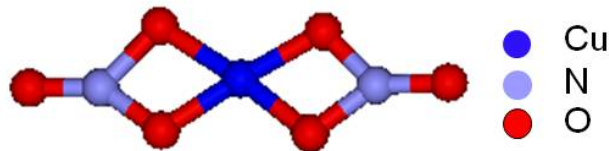


Abbildung 4.3: Die Molekülstruktur von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Schon in vorangegangenen Arbeiten wurde die Rolle der Metallionen bei SURMOFs Wachstum mittels in situ SPR-Experimenten nachgewiesen, indem die Metallionen jeweils nach einigen Zyklen während des Wachstums gewechselt wurden. Durch diese Technik wurde jede kleine Ablagerung auf Oberflächen kontrolliert. Der Wechsel der Metallionen während des MOF-Wachstums ist einer der größten Vorteile der LPE-Methode. Dadurch können Heterostrukturen von MOFs präpariert werden. Bei der normalen solvothermalischen Methode ist ein Wechsel der Metall-Konnektoren während des Wachstums nicht möglich^[92, 173].

Die Präparation des durch das Pumpsystem präparierten HKUST-1 Films auf der unterschiedlichsten funktionalisierten Golfoberfläche wurde bereits optimiert^[90, 92, 108]. In diesem Abschnitt werden diese Filme auf dieselben Oberflächen durch Sprühmethode präpariert und optimiert. Anschließend werden die Filme mit mikroskopisch-, spektroskopisch- und Beugungsmethoden charakterisiert. Des Weiteren werden die durch Sprühmethode präparierten Schichten mit dem Pumpsystem resultierende Filme verglichen.

4.2.1 Experimentelle Herstellung von HKUST-1 SURMOF

Zunächst wurde HKUST-1 auf eine funktionalisierte Goldoberfläche, die durch $20 \mu\text{M}$ 16-Mercaptohexadecansäure (-COOH) und 1 mM 11-Mercaptoundecanol (-OH) ethanolischer SAM-Lösungen präpariert wurde, mit dem Sprüh- und Pumpsystem hergestellt. Die funktio-

nalisierte Oberfläche wurde beim Pumpsystem 15 Minuten in 1 mM Cu(OAc)₂ und 30 Minuten in 0,1 mM BTC eingetaucht. Nach jedem Schritt wurde die Probe gründlich mit Ethanol gespült, um die nicht reagierte Komponente von der Oberfläche zu entfernen. Für die Sprühmethode wurden auch die gleichen Konzentrationen verwendet. Der Unterschied hierbei liegt in der Präparationszeit. Bei der Sprühmethode wurde die funktionalisierte Oberfläche nur 10 Sekunden mit Cu(OAc)₂ und 20 Sekunden mit BTC gesprüht. Nach jedem Sprühen wurde 30 Sekunden gewartet, bevor die Probe mit Ethanol besprüht wurde, um die auf die Goldoberfläche gesprühten Komponenten miteinander reagieren zu lassen. Anschließend wurde die Probe 3 Sekunden gründlich mit Ethanol gespült. Nach ca. 40 Zyklen wurde die Qualität des präparierten MOFs durch XRD, AFM und IRRAS kontrolliert. Für die Bestimmung der Dicke und der Rauigkeit des MOFs wurde mit Hilfe der Mikrokontaktstempel-Methode der MOF selektiv auf der Oberfläche aufwachsen gelassen. Für dieses Experiment wurde ein Gold-Substrat mit Hilfe eines PDMS-Stempels mit COOH-terminierten SAM lateral strukturiert. Die Fläche, die keinen Kontakt zum Stempel hatte und auf der somit kein Carboxyl-terminierter-SAM aufgebracht wurde, wurde mit CH₃-terminierten SAM bedeckt. Der MOF wächst sehr selektiv auf COOH-terminierten SAM^[93].

4.2.2 Charakterisierung von HKUST-1 SURMOF

4.2.2.1 XRD-Analyse von HKUST-1 SURMOF

XRD ist eine hervorragende Methode, mit der die kristalline Struktur des unbekanntes Materials und die bevorzugte Orientierung der Kristalle nachweisen werden können. Die Dicke, die Periodizität und die Domänengröße des Films können ebenfalls mit Hilfe des XR-Diffraktogramm bestimmt werden, indem die Dicke der Probe durch *out-of-plane* Messungen, bei denen der Röntgenstrahl senkrecht zur Oberfläche einfällt, und die Domänengröße durch *in-plane* Daten, bei denen der Röntgenstrahl parallel zur Oberfläche einfällt, mit Hilfe der Scherer-Gleichung berechnet werden.¹ Während der Netzebenen parallel zur Oberfläche bei der *out-of-plane* Messungen zugeordnet werden, werden die Netzebenen nicht parallel zur Oberfläche durch *in-plane* Messungen erfasst. Die *in-plane* Messungen sind für die Bestimmung der strukturellen Form von Materialien sehr wichtig. Trotz perfekter *out-of-plane* Daten kann man nicht ohne *in-plane* Messungen nachweisen, dass die Probe defektfrei aufgewachsen ist. Die kristalline Struktur von HKUST-1 im Pulver und ihre Simulation wurde bereits in vielen Arbeiten bekannt gegeben^[90, 92, 104, 172, 173]. Für die Präparation von SURMOFs wurden 40 Zyklen HKUST-1 auf COOH- und OH-terminiertem SAM aufgewachsen und mit XRD kontrolliert, sodass zunächst die Orientierung der Kristalle auf verschiedenen funktionalisierten organischen Oberflächen und auch die Rolle der verwendeten SAMs bestimmt werden konnte. In der folgenden Abbildung werden die berechneten XRD-Ergebnisse von HKUST-1 im Volumen und die experimentellen XRD-Daten von HKUST-1 als Pulver und SURMOFs auf

¹ Siehe XRD-Teil

den genannten unterschiedlich funktionalisierten Oberflächen durch die Sprühhmethode zusammengefasst.

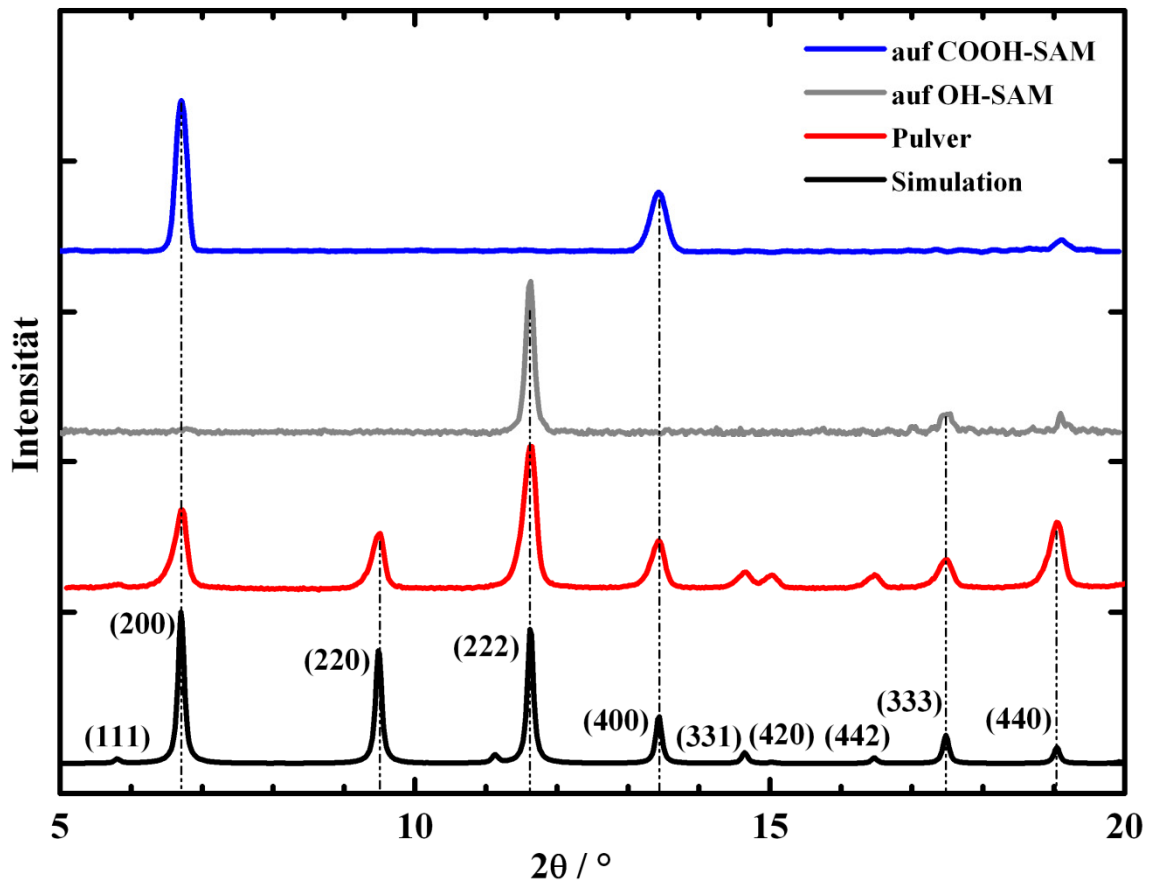


Abbildung 4.4: XRD-Ergebnisse von HKUST-1 MOF: **blau**) Wachstum auf COOH-terminiert SAM, **grau**) Wachstum auf OH-terminiert SAM, präpariert mit der Sprühhmethode, **rot**) das Pulver Diffraktogramm für HKUST-1 und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für HKUST-1 als Pulver zum Vergleich.

Die berechneten und experimentellen XRD-Ergebnisse von HKUST-1 als Pulver in Abb. 4.4 weisen darauf hin, dass HKUST-1 sehr gut kristallines Material ist. Aber das Kristallwachstum findet in alle Raumrichtungen gleichzeitig statt. Ein ähnliches Ergebnis wird auch durch die erste entwickelte Methode des MOFs auf der Oberfläche „Wachstum aus solvothermaler Stammlösung“ erhalten^[87]. Bei dieser Methode wurde die kristalline Struktur ohne eine bevorzugte Orientierung auf der Oberfläche bekommen. Für die kinetischen Untersuchungen und für diverse Anwendungen ist es wichtig, dünne MOF-Schichten in einer Orientierung gut aufgewachsen und kristallisiert zu erhalten^[104, 183].

In Abb. 4.4 wurden nur die Ergebnisse von HKUST-1 SURMOF mit der Sprühhmethode gezeigt, da mit dem Pumpsystem identische Ergebnisse erhalten werden^[171]. Der Unterschied liegt in der Intensität und den Halbwertsbreiten (FWHM) der erhaltenen Peaks. Die beiden Unterschiede werden im Folgenden erläutert. Die experimentellen XRD-Daten der Sprühhmethode in Abb. 4.4 zeigen, dass HKUST-1 als SURMOF auf einem COOH-terminierten SAM nur entlang [100]-Wachstumsrichtung gut aufwächst, die aus zwei Peaks ((200) und (400)) von HKUST-1 im Pulver MOF ersichtlich ist. Mit der anderen Wort ist, dass die (200)- und

(400)-Netzebenen parallel zur Oberfläche sind. Dagegen zeigt HKUST-1 auf einen OH-funktionalisierten SAM Kristalle in [222]-Orientierung, wobei nur zwei Peaks ((222) und (333)) von HKUST-1 in Pulver MOF identifizierbar sind. Wegen der verschiedenen Koordinationsstellen von *paddle-wheel* Struktur kann die Wachstumsorientierung des HKUST-1 SURMOFs je nach funktionalisierter Gruppe des SAMs unterschiedlich sein. Sowohl auf COOH- als auch auf OH-terminierten organischen Goldoberflächen wird HKUST-1 kristallin und wächst in einer bestimmten Orientierung auf. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Sprühhmethode für das MOF-Wachstum sehr gut geeignet ist.

Das SURMOF-Wachstum funktioniert mit beiden Systemen. Allerdings liegt der wesentliche Vorteil der Sprühhmethode in der zeitlichen Komponente. Während beim Pumpsystem drei Tage gebraucht werden, die MOF-Schichten mit 40 Zyklen zu präparieren, wird beim Sprühsystem nur ein Stunde gebraucht^[90, 132]. Dadurch kann mit der Sprühhmethode extrem viel Zeit eingespart werden. Dieses Ergebnis der Sprühhmethode ist interessant und erstaunlich. Am Anfang waren wir der Meinung, dass die MOF-Filme durch das Sprühsystem auf der Oberfläche gezüchtet werden können. Aber es handelte sich entweder um amorphes oder kristallines Material, das nicht orientierte Filme zeigt, da Sprühzeit und das ganze Experiment in kürzerer Zeit ablaufen. Es wäre möglich, dass diese Zeit für eine chemische Reaktion zwischen den Komponenten zu knapp war. Im Vergleich zur Sprühhmethode wird die Oberfläche beim Pumpsystem mindestens 15 Minuten in der Lösung der jeweiligen Komponenten inkubiert. Diese Zeit ist ausreichend für eine chemische Reaktion zwischen den Einheiten. Bevor weitere Ergebnisse gezeigt werden, wird in diesem Teil ebenfalls diskutiert, warum die Präparation des SURMOFs durch die Sprühhmethode so schnell verläuft. Normalerweise spielt die Temperatur für das Wachstum des dünnen MOF-Films eine sehr wichtige Rolle. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit der zunehmenden Temperatur beschleunigt. Aber man kann den Temperatureffekt hier ausschließen, weil beide Methoden bei Raumtemperatur ablaufen. Der Unterschied zur Herstellung des MOF-Films zwischen Pump- und Sprühhmethode besteht darin, dass während die Oberfläche beim Pumpsystem in die Lösungen eingetaucht wird, die Lösungen beim Sprühsystem mit einem bestimmten Druck über die Sprühdüse auf die Oberfläche gesprüht werden. Aus diesem Grund ist zu vermuten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem verwendeten Druck beschleunigt wird. So wird die Präparationszeit für einen 20 Zyklen MOF-Film auf 30 Minuten reduziert, was ein besonderer Vorteil ist.

In den vorherigen Arbeiten konnte bereits die Änderung der Dicke des präparierten HKUST-1 Films durch das Pumpsystem mit der Schichtanzahl berichtet werden^[93]. In diesen Arbeiten wurden nun festgestellt, dass die Dicke der Filme für jeden Zyklus mit 1,3 nm berechnet wurde. Dieser Wert entspricht genau einer halben Elementarzelle von HKUST-1. Außerdem wurde gezeigt, dass die Dicke des Films mit linearem Wachstum angestiegen ist. Die Dicke der präparierten MOF-Schichten wurde in den vorher berichteten Arbeiten durch AFM-Ergebnisse sowohl für lateral strukturierte- als auch für normale Proben berechnet. Für die normalen Proben wurden die Filme mittels AFM-Kontakt-Modus mit Hilfe einer SiN₃ Spitze des Cantilevers bis zur Goldoberfläche entfernt, wodurch die Dicke des Films erhalten wurde. Während der Präparation des MOF-Films und anhand der hohen Intensität der Beugungsreflexe von XRD-Daten kann davon ausgegangen werden, dass die präparierten Schichten

durch das Sprühsystem deutlich dicker sind als durch das Pumpsystem. Während ganz starke XRD-Peaks mittels Sprühsystem mit 10 Zyklen erhalten werden, wird durch das Pumpsystem mit 10 Zyklen ein schwächerer Peak erhalten.

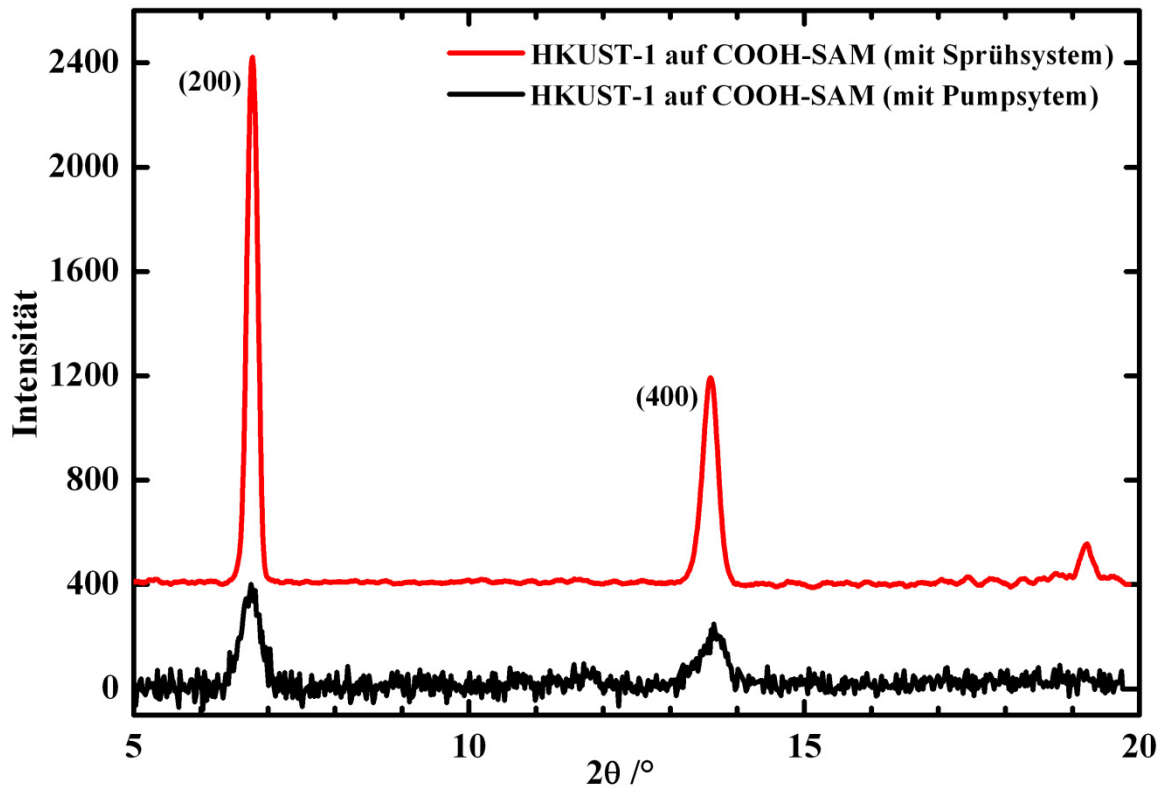


Abbildung 4.5: XR-Diffraktogramm von HKUST-1 auf COOH-SAM mit 10 Zyklen: **rot)** präpariert mit dem Sprühsystem und **schwarz)** präpariert mit dem Pumpsystem.

Für dieses Experiment wurden 10 Zyklen HKUST-1 auf COOH-terminiertem SAM durch die Pump- und Sprühhmethode präpariert und die beiden Proben wurden mittels XRD kontrolliert. Es ist deutlich in Abb. 4.5 erkennbar, dass die Intensität der Reflexe der MOF-Schichten durch die Sprühhmethode deutlich höher ist als die durch das Pumpsystem erhaltenen. Es darf dabei nicht vergessen werden, dass die Dicke des Films nicht so einfach mit der Peaksintensität korreliert werden kann. Es gibt viele äußere Faktoren, die bei der Peaksintensität eine Rolle spielen². Die hohe Intensität war nur auf den ersten Blick ein Hinweis. Die wichtigste Information zur Dicke des Films ist die FWHM der erhaltenen Peaks bei den XR-Diffraktogrammen. Je schmaler der erhaltene Peaks ist, desto dicker ist der präparierte Film. Der Peak des mittels Sprühhmethode präparierten HKUST-1 ist schmaler als der Peak des mittels Pumpsystem hergestellten HKUST-1. Aus diesem genannten Gründen ist, dass die präparierten Schichten durch das Sprühsystem deutlich dicker sind als durch das Pumpsystem. Die Dicke des Films kann mittels Scherer-Gleichung berechnet werden. Nun stellt sich die Frage, wie hoch die Dicke des Films pro Zyklus bei der Sprühhmethode ist. Dafür wurde zunächst ein XR-Diffraktogramm von HKUST-1 SURMOF mit zunehmender Zyklusanzahl aufgenommen. Für dieses Experiment wurde versucht, das XR-Diffraktogramm von HKUST-

² Siehe in Gleichung (2.2) in XRD Teil

1 auf COOH-funktionalisierter Oberfläche nach 5, 10, 20, 30 und 40 Zyklen mit der Sprühmethode aufzunehmen.

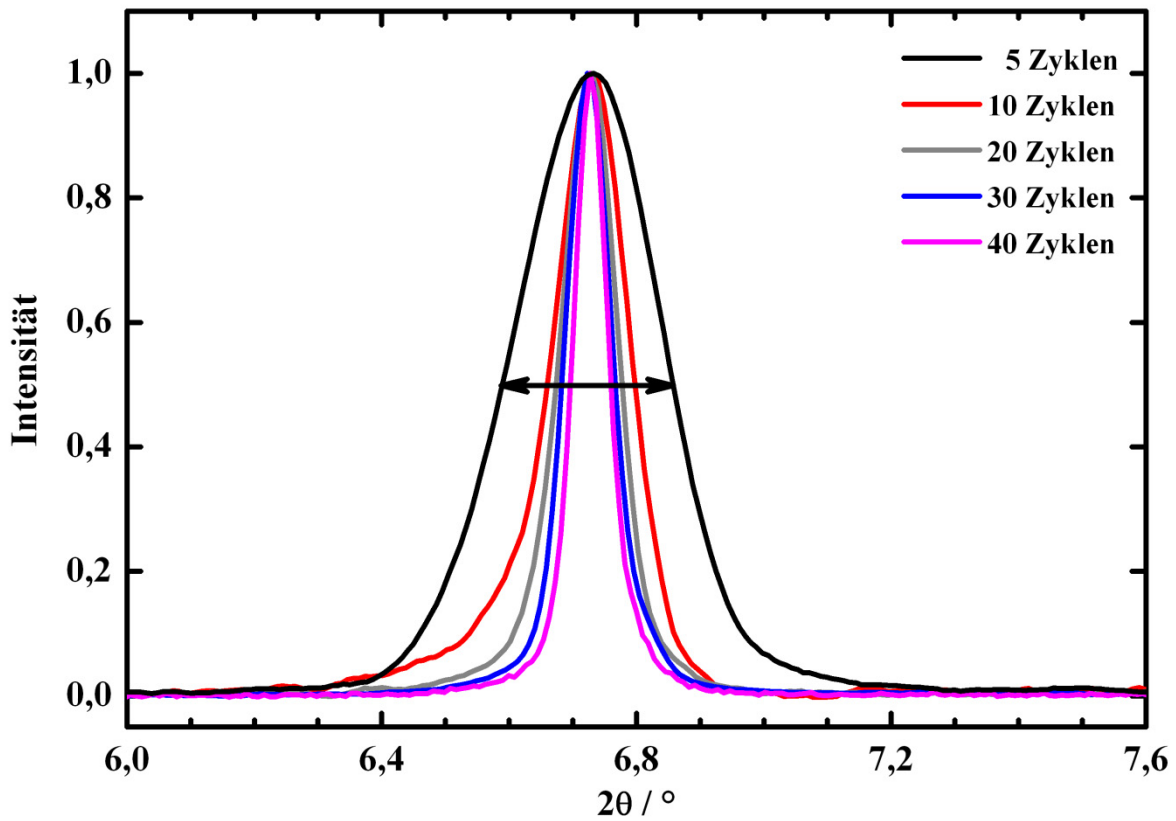


Abbildung 4.6: XR-Diffraktogramm der (200)-Reflexe von HKUST-1 mit zunehmender Schichtanzahl. Die HKUST-1 Probe wurde auf COOH-terminierte SAM mit der Sprühmethode präpariert.

Die FWHM der XRD-Peaks sollte theoretisch mit zunehmender Schichtanzahl kleiner werden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Erklärung. In der Abbildung 4.6 ist ersichtlich, dass mit der Schichtanzahl die FWHM der erhaltenen Peaks abnimmt. Schließlich wird die Dicke des Films mit steigender Zyklusanzahl auch zunehmend dicker. Anhand dieser Daten wurde mittels Scherer-Gleichung die Dicke der Probe berechnet. Dafür wurde zunächst die FWHM des Peaks mittels der verwendeten Programme (Origin, Eva) erfasst. Hierbei sollte beachtet werden, dass die erhaltenen FWHM zum MOF-Film und der verwendete XRD-Maschine (Instrumentelle Verbreitung) gehören. Aus diesem Grund muss die FWHM der XRD-Maschine von den erhaltenen FWHM abgezogen werden. Dadurch wird nur die FWHM des Films berechnet. Die FWHM der XRD-Maschine ist abhängig von vielen Parametern, wie z.B. Blende, Probenfläche, Temperatur, Wellenlänge usw. Dafür wurde zunächst eine Standard-Probe (LaB_6) im XRD gemessen. Mit Hilfe der erhaltenen XRD-Reflexe dieser Probe wird eine angenäherte lineare Funktion bekommen, sodass die Anteil der FWHM von XRD-Maschine berechnet. Mit der so erhaltenen FWHM des Films wird die Dicke des Films durch die Scherer-Gleichung berechnet.

$$FWHM = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

Wobei $FWHM$ Halbwertsbreite des Films, K die Scherer-Konstante zwischen $0,89 \dots 1$, λ die Wellenlänge, L die Dicke des Films und θ die Bragg-Winkel der Reflexe ausdrücken.

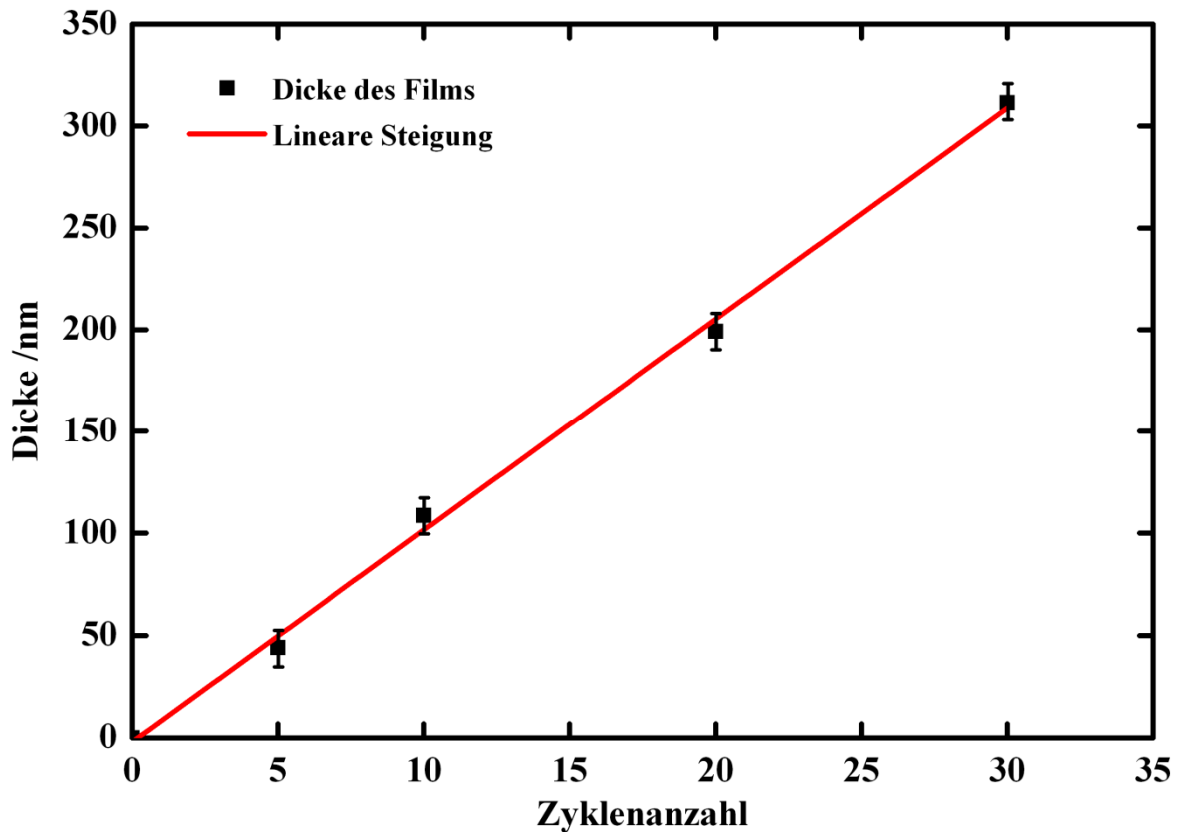


Abbildung 4.7: Eintragung der Dicke mit der Zyklanzahl für die Sprühmethode.

Es ist deutlich in Abb. 4.7 erkennbar, dass die Dicke der Probe eine lineare Steigung mit der zunehmenden Schichtanzahl zeigt. Die Steigung der Line beträgt 10 nm pro Zyklus. Dies weist darauf hin, dass die Dicke für einen Zyklus bei der Sprühmethode nicht 1,32 nm, sondern ca. 10 nm beträgt. Im Vergleich zu veröffentlichten Daten über HKUST-1 auf COOH-terminierten Oberfläche wächst der Film pro Zyklus 3,5 Elementarzellen mehr^[93]. Das ähnliche Ergebnis wurde auch mittels AFM und SEM erhalten. Die Gründe, warum der Film bei der Sprühmethode dicker als bei Pumpsystem ist, sind derzeit noch nicht ausführlich geklärt. Anhand der AFM- und SEM-Ergebnisse wird eine Diskussion über diese Fragestellung vorgestellt.

Bisher wurden *out-of-plane* XR-Diffraktogramm Resultate der erhaltenen Filme diskutiert. Durch diese Ergebnisse wurde nachgewiesen, dass die präparierten dünnen MOF-Schichten durch beide verwendeten Methoden richtig kristallin und orientiert sind. Außerdem ist es möglich, die Dicke der Filme durch die erhaltenen Diffraktogramme auszuwerten. Nun stellt sich die Frage, wie groß die erhaltenen Kristallen bzw. Domänen sind und wie die periodische Anordnung der Kristalle sind. Dafür wurden *in-plane* Daten an den präparierten MOF-Schichten gemessen. Die erhaltenen Reflexe geben darüber hinaus Information über die Domänengröße und Periodizität der Kristalle. Für dieses Experiment wurde eine HKUST-1 Probe mit 20 Zyklen auf COOH-terminierten SAM hergestellt und die Struktur dieser Probe wurde mittels *in-plane* XRD-Messung (Abb. 4.8) aufgeklärt.

Der präparierte MOF-Film auf COOH-terminierte Goldoberfläche ist in [100]-Richtung aufgewachsen. Durch die *in-plane* Messungen werden die Netzebenen senkrecht zur Oberfläche erfasst. Nach diesem Resultat sind in Abb. 4.8 viele Reflexe $\{(002), (022), (222), (004), (331)$ und $(044)\}$, die bei den *out-of-plane* Messungen nicht ersichtlich waren, erkennbar.

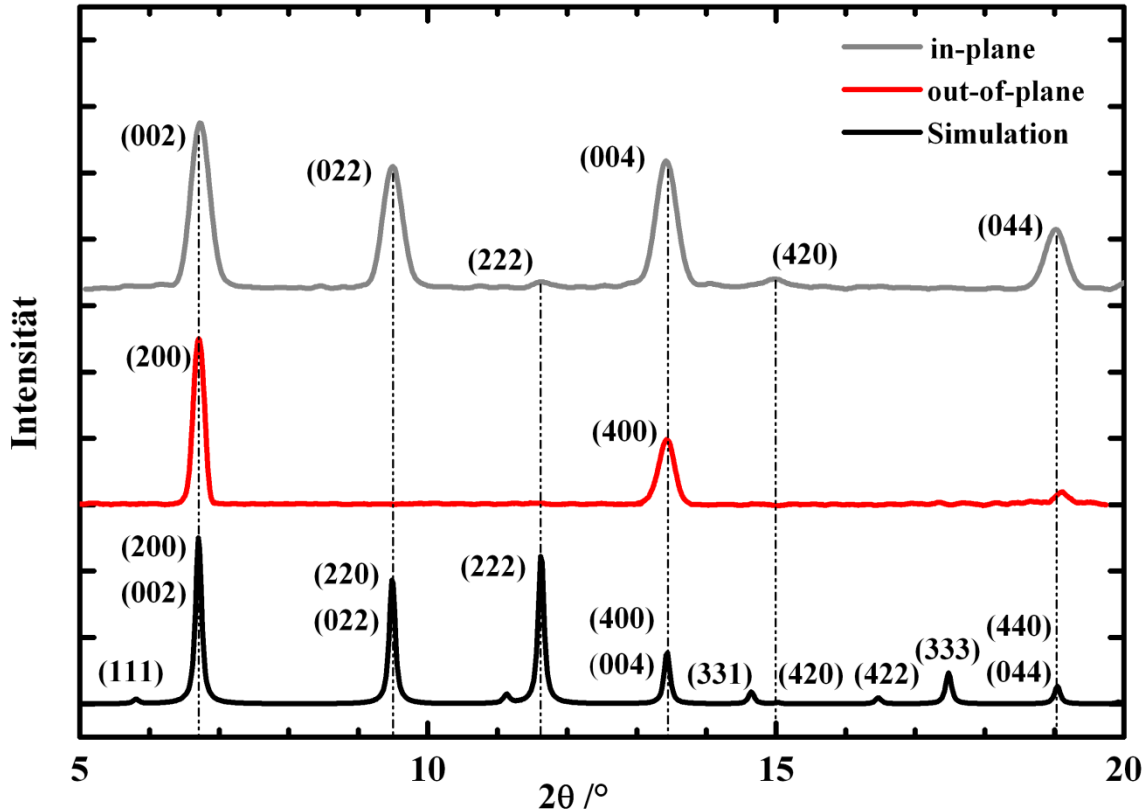


Abbildung 4.8: XRD-Ergebnisse von HKUST-1 MOF: **grau**) *in-plane* Daten des SURMOFs auf COOH-terminiertem SAM, **rot**) *out-of-plane* Daten des SURMOFs auf COOH-terminiertem SAM, präpariert mit der Sprühhmethode und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für HKUST-1 MOF als Pulver zum Vergleich.

In der Einleitung wurde bereits die Struktur von HKUST-1 ausführlich erklärt. Es muss nochmal darauf verwiesen werden, dass HKUST-1 eine kubische Struktur hat und daher alle Reflexe, die in der Pulver Struktur ersichtlich sind, bei der *in-plane* Messungen auch erkennbar sind. Der Unterschied liegt nur in den Intensitätsverhältnissen zwischen den erhaltenen Peaks. Außerdem ist ein wichtiger Punkt, dass die gleiche Position der (002) und (004) *in-plane* Reflexe mit den (200) und (400) der *out-of-plane* Reflexe haben. Dies ist ein guter Hinweis, dass die präparierte Struktur nicht verzerrt oder ausgedehnt ist. Anhand dieser Erklärung kann man nachweisen, dass die präparierte Struktur durch die Sprühhmethode von HKUST-1 gut periodisch angeordnet ist. Des Weiteren sind die Halbwertsbreite der *in-plane* Reflexe generell größer im Vergleich zu den *out-of-plane* Reflexen. Die Verbreiterung der Reflexe kann man zunächst mit Domänen der Kristalle erklären, die senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind, aber verdreht zueinander stehen. Ein anderer möglicher Grund ist, dass der Film nicht ganz Defektfrei ist. Es kann kleine Zerstörungen in der Struktur haben. Und die instrumentellen Beiträge der *out-of-plane* und *in-plane* Maschine sind auch anders.

Die Domgröße der Kristalle wird auch hier wie bei der Bestimmung der Schichtdicke durch die Scherer-Gleichung berechnet. Der Unterschied besteht darin, dass anstatt der FWHM der Reflexe der *out-of-plane* Messungen die FWHM der Reflexe aus den *in-plane* Daten erforderlich sind. Vor diesem Experiment wurde bedacht, dass die Domänengröße des HKUST-1 Films zwischen 30-40 nm liegt. Aber aus den *in-plane* Daten wurde mit Hilfe der Scherer-Gleichung errechnet, dass die Kristallitegröße auf COOH-SAMs 160 nm betragen.

4.2.2.2 SEM-Analyse von HKUST-1 SURMOF

Anhand der XRD-Ergebnisse wurde die Dicke der präparierten MOF-Filme ausgerechnet. Zur Bestätigung dieser Daten wurde eine HKUST-1 Probe auf COOH-terminierten SAM mit 100 Zyklen durch das Sprühsystem aufgebaut. Anschließend wurde die Probe unter dem SEM an der Seite (Cross-Section) kontrolliert. Das Ergebnis wird in Abb. 4.9 gezeigt.

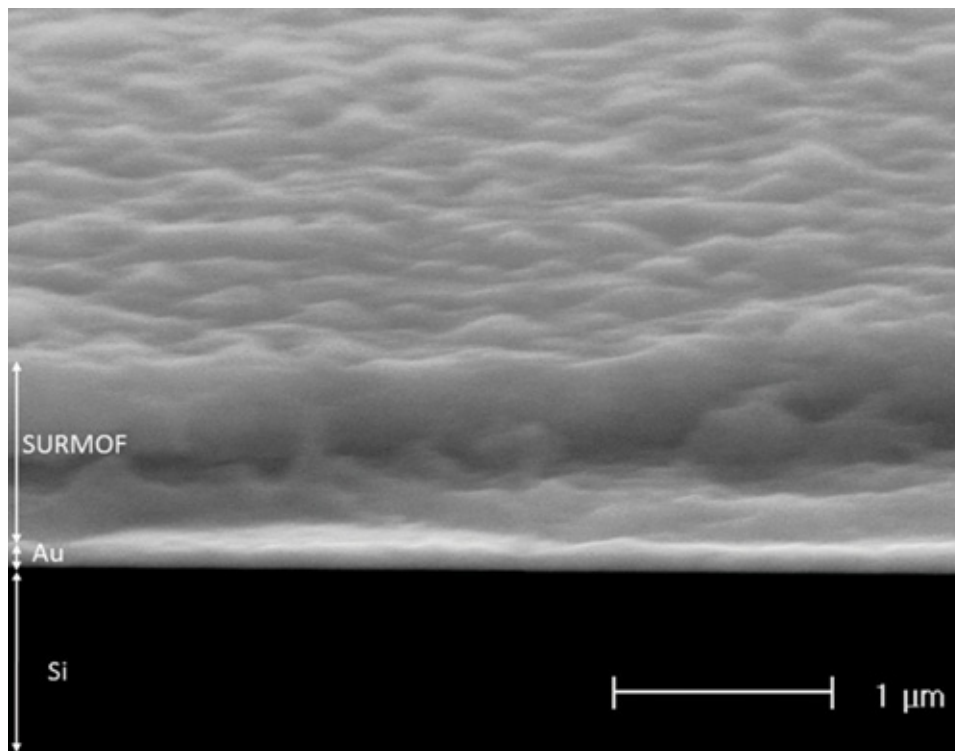


Abbildung 4.9: Cross-Section Bild von HKUST-1 Film mit 100 Zyklen auf COOH-terminierten SAM, präpariert mit der Sprühmethode.

Mit Hilfe dieser Messung kann man die Dicke des Films problemlos aus der Abb. 4.9 mit wenig Abweichung erfassen. Die Dicke des Films wurde für 100 Zyklen mit ca. 1000 nm ermittelt. Diese Probe wurde über ca. drei Stunden präpariert. Im Vergleich zum Pumpsystem ist die Präparationszeit dieser Probe mit dem Sprühsystem geringer. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass durch diese neue Sprühmethode sehr dicke MOF-Filme in einigen Stunden hergestellt werden können. Somit können die dickeren MOF-Filme als Membrane angewendet werden. Trotz dieser dickeren Proben scheint die Oberfläche nicht sehr heterogen. Außerdem erscheint der Film ganz geschlossen und ohne Defekte oder Risse auf der Oberfläche. Interessanterweise zeigte die so erhaltene Probe eine bevorzugte Orientierung in [100]-

Wachstumsrichtung. Das bedeutet, dass die Kristalle bis 1000 nm immer in einer Orientierung aufwachsen.

Außer der Cross-Section wurde auch die Oberfläche der lateral strukturierten MOF-Proben unter dem SEM untersucht. Dafür wurde HKUST-1 mit 40 Zyklen auf lateral strukturierten Oberfläche aufgewachsen.

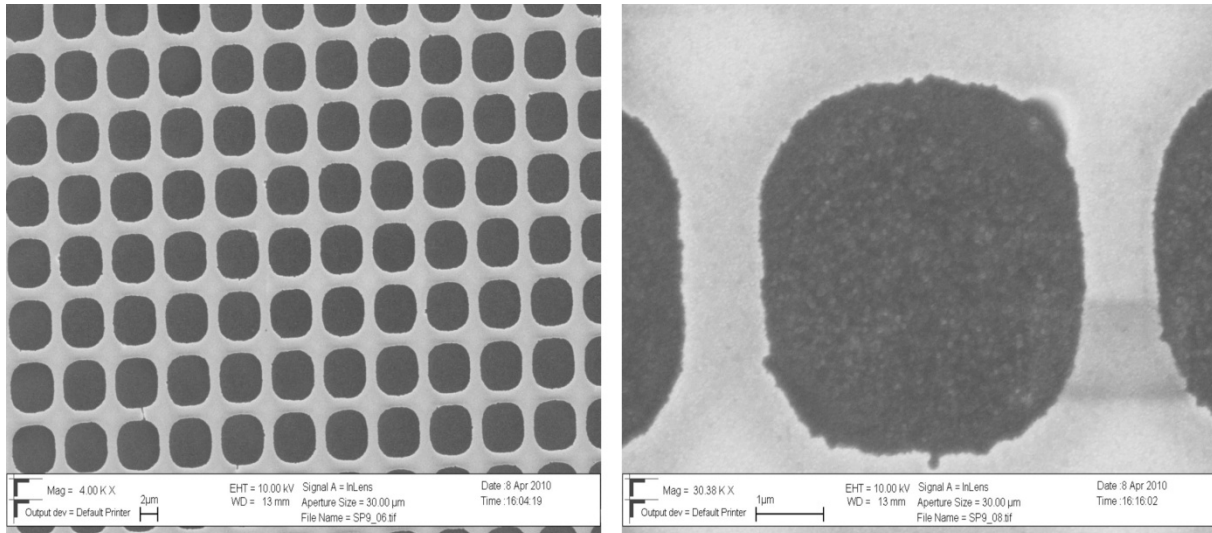


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der lateral strukturierten Oberflächen von HKUST-1 mit 40 Zyklen, präpariert mit der Sprühmethode. Der Film wurde nur auf COOH-terminierten SAM aufgewachsen.

Die Abb. 4.10 ist ein Beweis dafür, dass die präparierten MOF-Schichten nur auf COOH-terminierten SAM ortsselektiv aufgewachsen wurden. Auf den CH₃-terminierten Bereichen zwischen den gestempelten Strukturen wurden keine MOF-Filme gezüchtet. Anfangs wurde vermutet, dass die MOF-Schichten vermutlich mit hohem Druck auch auf CH₃-terminierten SAM aufwachsen können. Da SEM-Messungen nicht zur Bestimmung der Rauigkeit der MOF-Oberfläche geeignet sind, wurde sie mittels AFM bestimmt. Außerdem wurde die Dicke der präparierten MOF-Schichten auch mit dem AFM kontrolliert.

4.2.2.3 AFM-Analyse von HKUST-1 SURMOF

Es wurde bereits durch die SEM-Daten vorgestellt, dass HKUST-1 SURMOF auf lateral strukturierten Proben gut aufgebaut werden kann. Insbesondere sind zur Bestimmung der Rauigkeit die SEM-Messungen weniger hilfreich als AFM-Messungen. Außerdem ist es mit Hilfe der AFM-Messungen möglich, die Dicke der Proben systematisch zu definieren. Zur Bestimmung der Dicke und der Rauigkeit von HKUST-1 SURMOF wurde zunächst mit lateral strukturierten Proben gearbeitet, indem HKUST-1 nur auf COOH-terminierten SAM aufgewachsen wird, während es auf CH₃-terminierten SAM nicht aufgebaut werden kann. Aufgrund der großen Höhendifferenz kann die Dicke des Films bestimmt werden. Munuera et al. konnten bereits die Dicke und die Rauigkeit des HKUST-1 Films, der durch Pumpsystem präpariert wurde, durch AFM berechnen^[93]. Die AFM-Ergebnisse der durch das Pumpsystem präparierten MOF-Schichten sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

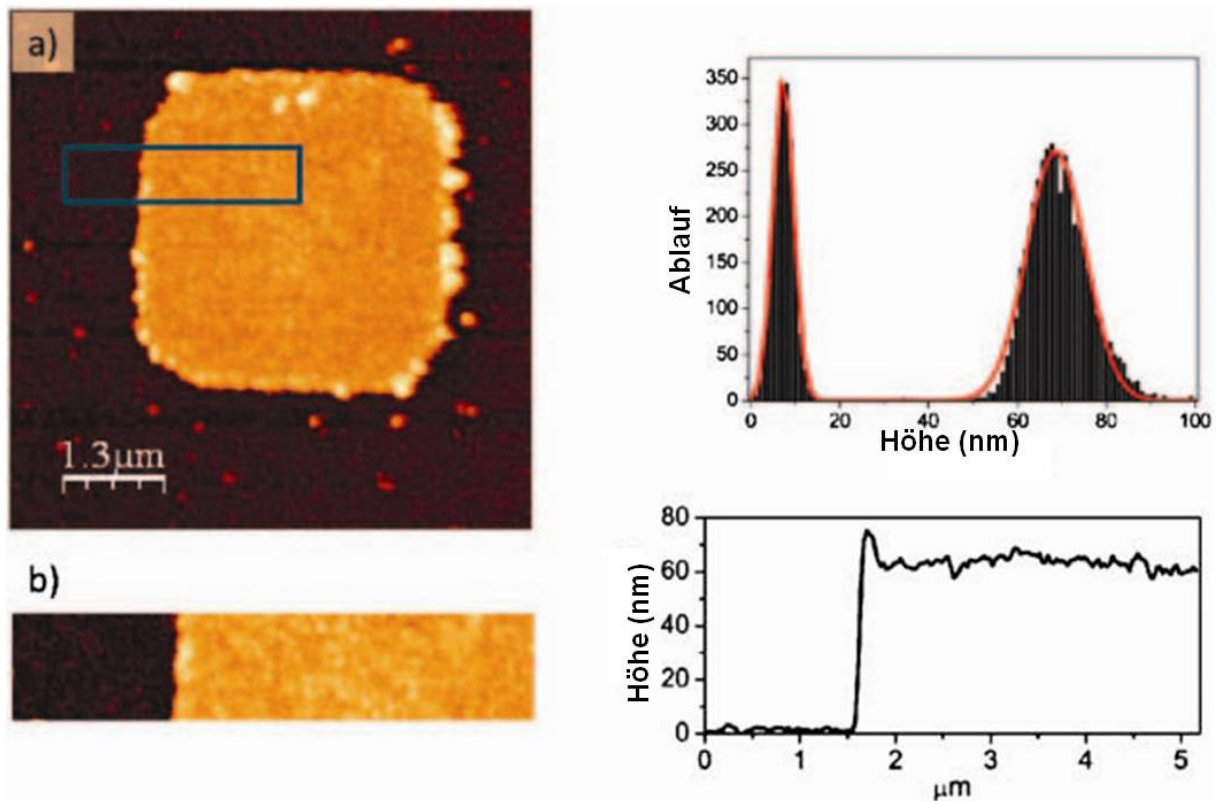


Abbildung 4.11: AFM-Ergebnisse von HKUST-1 auf lateral strukturierter Oberfläche mit 40 Zyklen, präpariert im Pumpsystem. Bild entnommen aus 93.

Die Abbildung 4.11 zeigt, dass HKUST-1 nur auf COOH-terminierten SAM als geschlossener Film aufgebaut wird. Die Dicke des Films für einen Zyklus wurde durch mehrere Messungen mit 1,32 nm berechnet und die Rauigkeit des Films liegt zwischen 3-4 nm über $100 \mu\text{m}^2$. Es wurde auch nachgewiesen, dass die Rauigkeit mit der zunehmenden Anzahl der Zyklen nicht viel angestiegen ist. Außerdem zeigten diese Ergebnisse, dass ein homogener Film mit beliebiger Dicke bis 100 nm durch diese Methode hergestellt werden kann. Nun stellt sich die Frage, ob die Ergebnisse mit denen übereinstimmen, die für die mittels Sprühmethode präparierten MOF-Filme erhalten wurden. Dafür wurde HKUST-1, der auf einer lateral strukturierter Oberfläche mit 5, 10 und 20 Zyklen hergestellt wurde, durch AFM kontrolliert.

Die erste Messung wurde für die Probe mit 5 Zyklen von HKUST-1, präpariert mit dem Sprühverfahren, durchgeführt. Das linke Bild in Abb. 4.12 zeigt die AFM-Messungen der erhaltenen Oberfläche. Die MOF-Filme wurden nur auf COOH-terminierten SAM bzw. auf Quadrate aufgebaut. Es sind an einigen Stellen der Quadrate keine Kristalle bzw. kein Film ersichtlich. Das bedeutet, dass der Film nach 5 Zyklen noch nicht vollständig geschlossen wurde. Eigentlich ist das Wachstum der MOF-Filme der ersten 10 Zyklen noch nicht ganz verstanden. Ob die Schichten von Anfang an Schicht-für-Schicht aufgewachsen sind oder ob das Schicht-für-Schicht Wachstum nach einigen Zyklen begonnen hat, ist soweit noch nicht ganz klar.

Das rechte Bild in Abb. 4.12 zeigt das erhaltene Höhendiagramm, das die Dicke der präparierten MOF-Schichten darstellt. Mittels dieses Diagramms wurde eine gemittelte Höhe ca. 60 nm definiert. Da der Film nach 5 Zyklen noch nicht geschlossen war und die gewachsenen

MOF-Strukturen zu klein waren, um darauf die Rauigkeit zu bestimmen. war die genaue Rauigkeit für 5 Zyklen viel schwer zu berechnen.

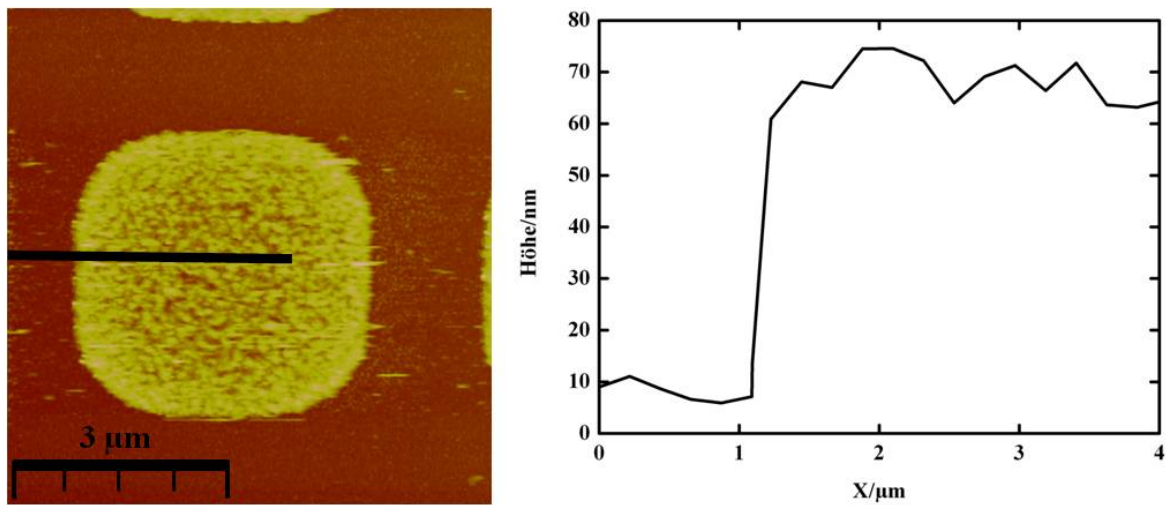


Abbildung 4.12: HKUST-1 auf lateral strukturierter Oberfläche mit 5 Zyklen, präpariert mit der Sprühmethode; **links**) die Oberfläche der Probe, **rechts**) die Höhendiagramme.

Auf derselben Probe wurden noch weitere 5 Zyklen aufgebaut. Anschließend wurde diese präparierte Probe durch AFM kontrolliert (Abb. 4.13).

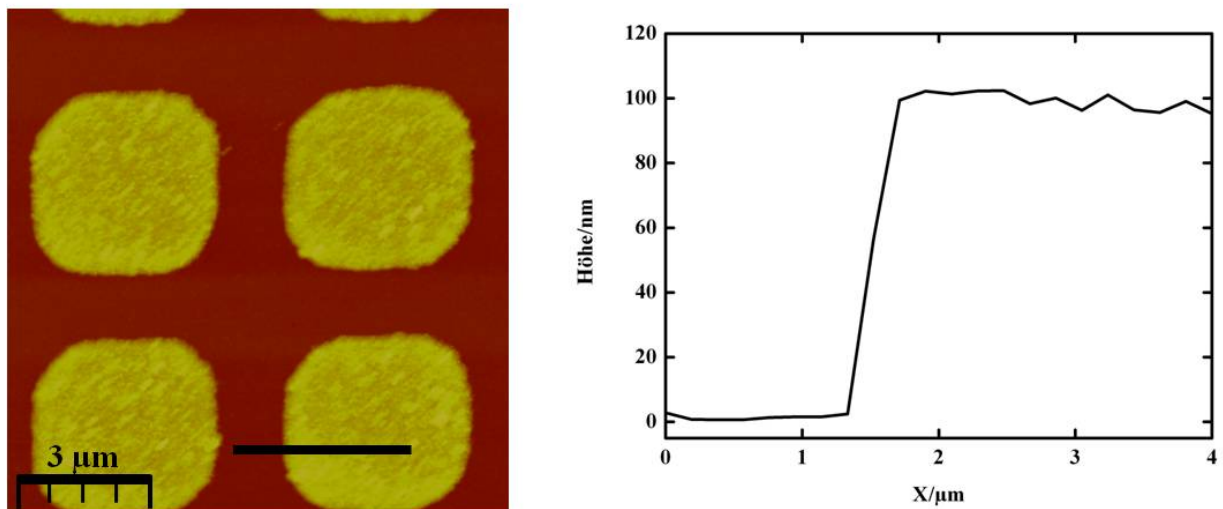


Abbildung 4.13: HKUST-1 auf lateral strukturierter Oberfläche mit 10 Zyklen, präpariert mit der Sprühmethode; **links**) die Topographie, **rechts**) die Höhendiagramme.

Im linken Bild der Abb. 4.13 ist deutlich erkennbar, dass der Film mit 10 Zyklen vollständig geschlossen ist. Der HKUST-1 Film ist nur auf COOH-terminierten SAM angewachsen. Zwischen den Quadraten, wo mit CH₃-bedeckten Oberfläche, wurden immer noch keine Reste der Schichten durch AFM detektiert. In Abb. 4.13 rechts ist das dazugehörige Höhendiagramm dargestellt. Als Dicke der Filme wurde zirca 100 nm für 10 Zyklen erhalten. Die Rauigkeit der Filme wurde mit ca. 5-10 nm bestimmt. Der Film hat eine höhere Rauigkeit im Vergleich zu dem der durch das Pumpsystem präparierten Filme. Allerdings ist diese Rauig-

keit nicht überraschend für die Sprühmethode. Der mögliche Grund dafür ist, dass die berechnete Dicke für einen Zyklus mit dieser Methode bei 10 nm anstatt 1,317 nm liegt. Während ein Kristall horizontal und vertikal vollständig für jeden Zyklus gut aufgewachsen wird, kann es möglich sein, dass ein anderer Kristall vermutlich nicht für jeden Zyklus aufgebaut wird, sodass die Rauigkeit etwas zunimmt. Wenn der Film durch die Sprühmethode für jeden Zyklus mit geringerer Höhe aufwächst, kann die Rauigkeit auch nicht so hoch sein. Der andere mögliche Grund ist, dass die erhaltene Dicke des Films für 10 Zyklen der Sprühmethode 80 Zyklen des Pumpsystems entspricht. Es kann auch möglich sein, dass 80 Zyklen, die durch Pumpsystem präpariert werden, auch die gleiche Rauigkeit zeigen. Außerdem wurde noch versucht auf diese Probe weitere 10 Zyklen zu verankern. Nach dem Aufbau wurden noch die AFM-Messungen nach 20 Zyklen durchgeführt.

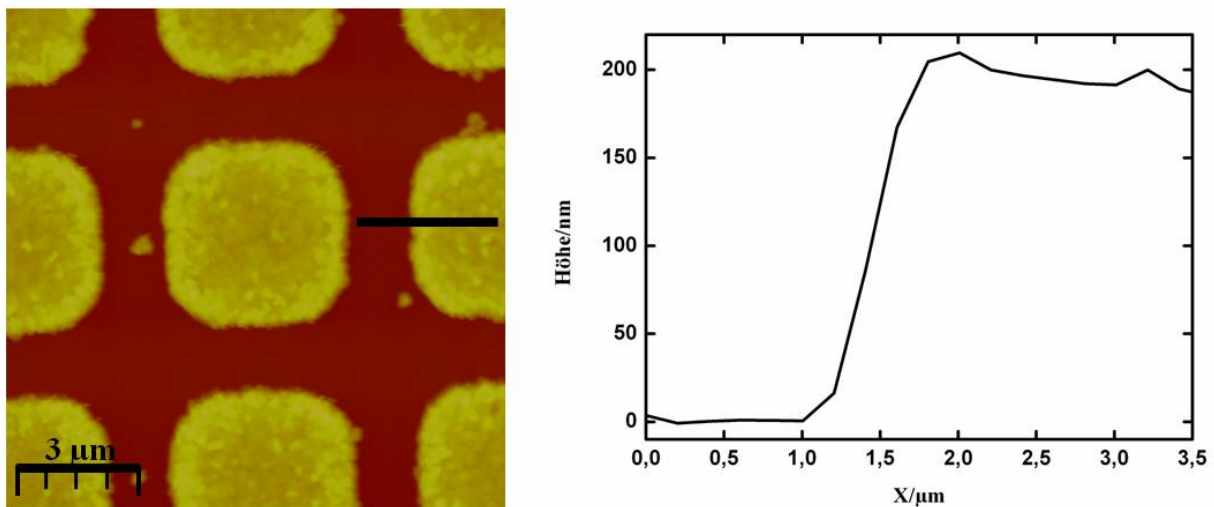


Abbildung 4.14: HKUST-1 auf lateral strukturierter Oberfläche mit 20 Zyklen, präpariert mit der Sprühmethode; **links**) die Topographie, **rechts**) die Höhendiagramme.

Der Film wurde weiter wie in der Abb. 4.14 gut auf Quadraten aufgebaut. Da die Oberfläche gesprüht wurde, gibt es nun einige Kristalle die auch zwischen den Quadraten aufgewachsen sind. Die Dicke dieser Probe wurde mit ca. 190 nm definiert. Die gemittelte Rauigkeit liegt ca. bei 10 nm. Anhand bisher vorgestellten Ergebnissen wurde festgestellt, dass eine kontrollierbare Schichtdicke durch das Sprühsystem zurzeit mit 10 nm Varianz erhalten werden kann. Durch diese Messungen kann man nachweisen, dass die MOF-Filme wie in Abb. 4.7 ein lineares Wachstum mit der Anzahl der Zyklen zeigen.

Die bisherige AFM-, SEM- und XRD-Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmungen mit der Berechnung der Filmdicke. Nach jeder Methode wurde die Dicke des Films für einen Zyklus der Sprühmethode mit ca. 10 nm berechnet. Nun stellt sich die Frage, warum das Wachstum der präparierten MOF-Schichten durch Sprühmethode bei gleicher Anzahl der Zyklen deutlich dicker als bei der Herstellung mit dem Pumpsystem ist. Aus diesem Grund wird in der folgenden Abbildung ein HKUST-1 MOF auf einem COOH-terminierten SAM als Modellsystem vorgestellt und anhand dieses Modellsystems diskutiert.

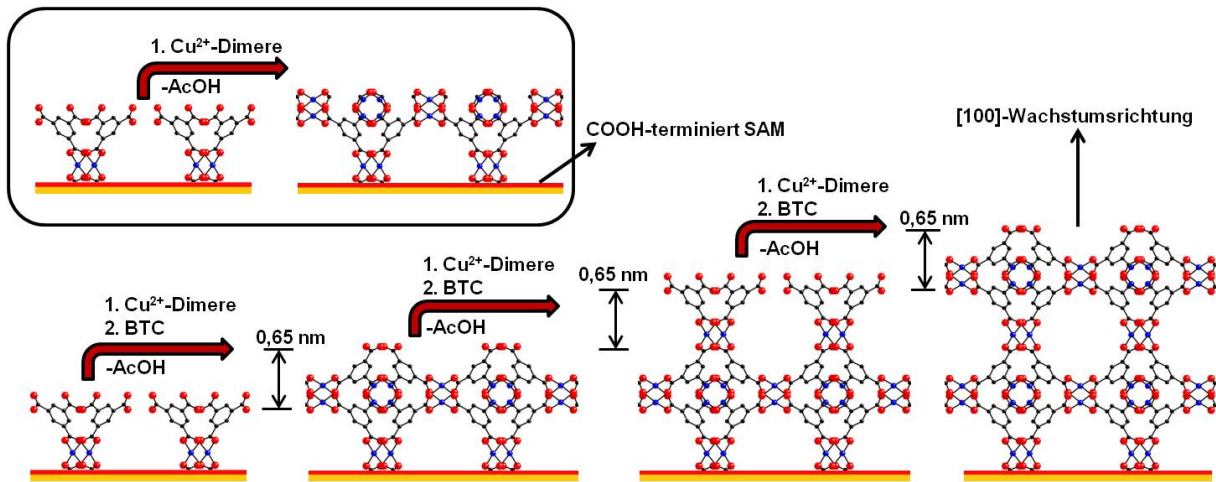


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des Wachstumsmechanismus von HKUST-1 auf COOH-terminierten SAM in [100]-Richtung.

Der Wachstumsmechanismus der LPE-Methode wurde schon in vorangegangenen Arbeiten diskutiert^[90, 92]. Es wurde gezeigt, dass wenn die Oberfläche mit Acetat terminiert ist, das Wachstum in [100]-Richtung erfolgt und die Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zu OH-terminierten SAMs, das Wachstum in [111]-Richtung aufweist, deutlich schneller ist. Wenn die COOH-terminierte Oberfläche mit Cu²⁺-Dimeren in Kontakt gebracht wird, findet eine Austauschreaktion zwischen der Acetat-Gruppe des organischen Linkers und den anorganischen Metallionen statt. Wie in die Abbildung 4.15 deutlich erkennbar ist, sind die Acetatgruppen nach jeder Reaktion mit Cu²⁺-Dimeren oder mit BTC-Linkern an der oberen Seite terminiert. Es resultiert daraus ständig eine Acetat terminierte Oberfläche. Somit wird die Dicke um 0,65 nm pro Abscheidung von den Metallionen und organischen Linkern auf der Oberfläche berechnet. Diesem Wert entspricht genau ein Viertel einer Einheitszelle von HKUST-1. Experimentell wurde nachgewiesen, dass die präparierte Filmdicke für die LPE-Methode von dem Pumpsystem zweifach und bei Sprühsystem 15-fach größer ist als die theoretische Werte. Es weist darauf hin, dass mit überschüssigen Edukten ein zusätzliches Wachstum des SURMOFs stattgefunden hat. Erster Grund hierfür kann sein, dass die beiden überschüssigen Edukte Cu(OAc)₂ und BTC in den entstehenden Poren eingelagert werden und dann ganz schnell miteinander reagieren und infolgedessen dickere Proben als erwartet bekommen werden. Als zweiter möglicher Grund kommt in Frage, dass die beide überschüssigen Komponenten mit schwachen Bindungen auf der Oberfläche geblieben sind. Dann können diese Komponenten schnell miteinander reagieren. Diese Effekte haben insbesondere bei der Sprühhmethode einen großen Einfluss im Vergleich zum Pumpsystem, weil durch das Sprühsystem mehr Komponenten auf der Oberfläche bzw. in den Poren eingelagert werden. Wenn die Probe nicht genügend mit Ethanol gespült wird, sind die beiden Komponenten immer noch auf der Oberfläche bzw. in den Poren vorhanden. Vermutlich ist der zweite mögliche Grund mehr effektiv im Vergleich zum ersten Vorschlag. Wenn die Edukte in den Poren eingelagert werden, wird vermutlich ein exponentielles Wachstum erhalten. Außerdem sollten auch bei XRD-Daten dieses Effekts etwas erkennbar sein. Wenn die überschüssigen Kupferhaltigen Metall-Konnektoren in den Poren gut verteilt sind, werden die Intensitäten der (200)- und (400)-

Reflexe für HKUST-1 fast gleich sein, weil der Strukturfaktor der Einheitszelle durch Einlagerung der Komponenten verändert wird. Natürlich muss dazu die Einlagerung der Komponenten in die Poren homogen über das gesamte Volumen erfolgen. Aber wenn die überschüssigen Edukte lediglich auf der Oberfläche geblieben sind, wäre ein lineares Wachstum zu erwarten. Denn die Menge an überschüssigen Komponenten wird in diesem Fall unter identischen Bedingungen auf der Oberfläche konstant gehalten.

4.2.2.4 IRRAS-Ergebnisse von HKUST-1 SURMOF

In vorherigen Teil wurde nachgewiesen, dass HKUST-1 auf den unterschiedlichen SAMs durch die Sprühmethode gut orientiert und kristallin aufgewachsen ist. Nun wird der präparierte HKUST-1 MOF auf diesen unterschiedlichen SAM mittels IRRAS-Spektren kontrolliert. Die charakteristische Banden von HKUST-1 liegen zwischen $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ Wellenzahlen^[107]. In diesem Teil werden keine IRRAS-Spektren vom Pumpsystem präparierten HKUST-1 im Vergleich gezeigt, weil diese schon in vielen Veröffentlichungen^[90, 107] und in den genannten Dissertation^[183] dargestellt wurden.

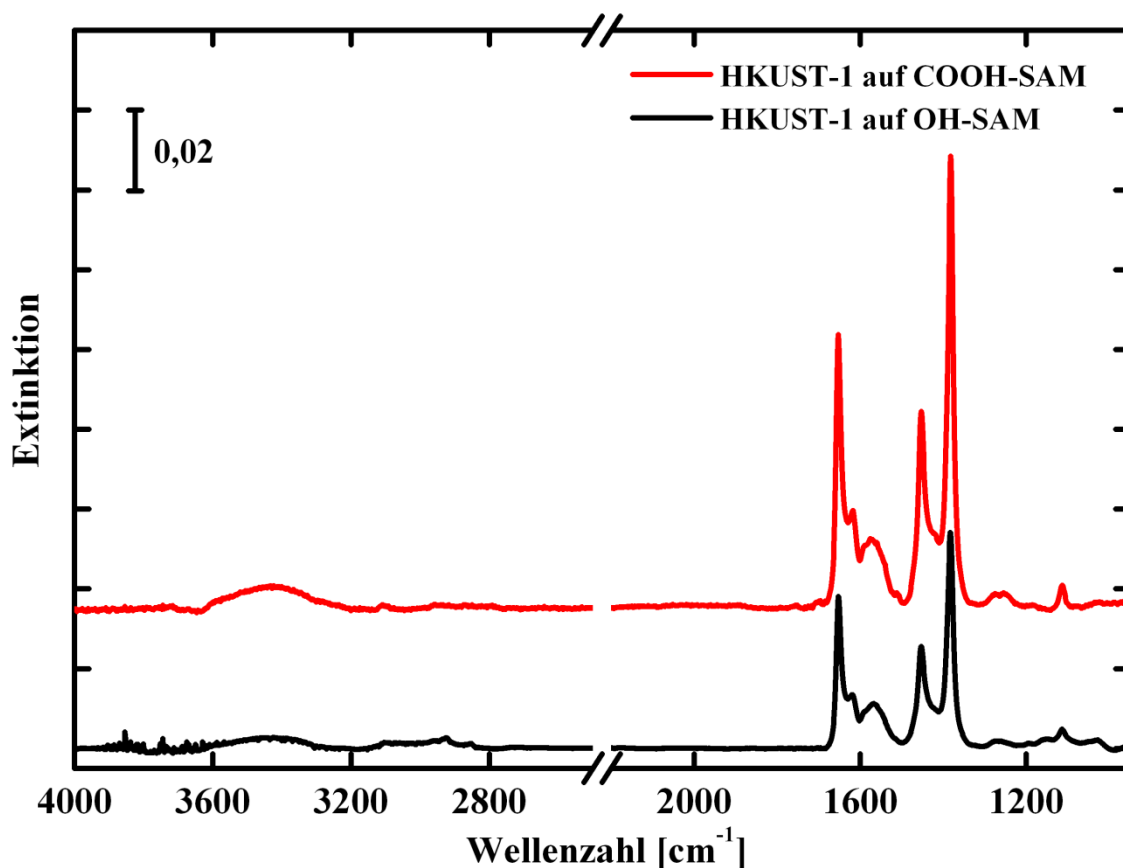


Abbildung 4.16: IRRAS-Spektren von HKUST-1 auf MHDA- und MUD-SAM mit 10 Zyklen, präpariert mit der Sprühmethode.

Außerdem werden die charakteristischen Banden von HKUST-1 in folgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4.1: Die charakteristische Bandenzuordnung der IRRA-Spektren für HKUST-1. Abkürzungen hinter den Wellenzahlen bezeichnen die Signalstärke der Absorptionsbanden: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, b = breit und w = schwach; und Abkürzungen unter der Bandenzuordnung: asymm = asymmetrisch, symm = symmetrisch.

Banden [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung
3400 b	OH aus H ₂ O
2959 w	CH ₃ asymm. Streckschwingungen (Cu(OAc) ₂)
2925 w	CH ₂ asymm. Streckschwingungen
2852 w	CH ₂ symm. Streckschwingungen
1653 vs	COO ⁻ asymm. Streckschwingungen
1623 w, 1589 w und 1572 w	Benzol-Ring; <i>in-plane</i>
1455 s und 1385 vs	COO ⁻ symm. Streckschwingungen
1112 m	Aromatische C-H <i>in-plane</i> (ip) Schwingungen

Aus den erhaltenen IRRA-Spektren in Abb. 4.16 kann man nachweisen, dass HKUST-1 gut auf beiden SAM verankert wird. Alle charakteristischen Banden von HKUST-1 sind deutlich erkennbar. Außerdem sind die Carbonyl-Schwingungen des MHDA-SAMs, die bei 1717 und 1739 cm⁻¹ Wellenzahl liegen sollen, nicht mehr erkennbar. Das ist ein Hinweis darauf, dass eine komplette Deprotonierung und abgeschlossene Reaktion zwischen funktionelle Gruppe des SAMs und Cu⁺²-Dimeren erfolgt ist. Dabei ist zu beachten, dass die Intensität der Banden bei der gleichen Anzahl der Zyklen auf COOH-SAM höher ist als auf OH-SAM. Dies weist darauf hin, dass HKUST-1 MOF auf COOH-SAM schneller oder dicker als auf OH-SAM aufwachsen kann. Die symmetrische Streckschwingung der COO⁻ Gruppe bei 1385 cm⁻¹ Wellenzahlen ist intensiver als die asymmetrischen Streckschwingungen der COO⁻ Gruppe bei 1653 cm⁻¹ Wellenzahlen. Der mögliche Grund ist die Oberflächenauswahlregel. Das ist ein Hinweis darauf, dass die BTC-Linker an äquatorialen Positionen der Cu²⁺-Dimere verbunden sind und das Wachstum in dieser Richtung ausgerichtet wird. Die Carboxylatgruppe hat die Dipolmomente senkrecht zur Oberfläche. In diesem Fall sind die axialen Positionen der SBU-Einheit nicht mit BTC-Linkern besetzt. Das kann aber nicht direkt mittels IRRAS-Messungen nachgewiesen werden. Es wird im kommenden Teil das Wachstum des [Cu₂(ndc)₂dabco]_n und des funktionalisierten [Cu₂(2-NH₂bdc)₂dabco]_n MOFs auf OH- und N-terminierten Oberflächen gezeigt. Auf beiden SAMs werden die axialen Positionen der Cu²⁺-Dimere durch Säulen-Liganden besetzt und diese Liganden werden senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet, sodass das Dipolmoment der Carboxylatgruppe parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Nach der Charakterisierung durch IRRA-Spektroskopie wird nachgewiesen, dass die axialen Positionen der Metalldimere mit Linker besetzt sind. Je nach der Intensität der Carboxylatgruppe kann die Orientierung der Filme indirekt auf der Oberfläche bestimmt werden.

4.3 Wachstum von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF mittels Pump- und Sprühsystems

Außer HKUST-1 wurde auch versucht, ein Schicht-Säulen SURMOF $[\text{M}(\text{L})(\text{P})_{0,5}]_n$ ($\text{M} = \text{Cu}^{+2}$, Zn^{+2} , $\text{Cd}^{+2} \dots$; L= ditopische Carboxylat oder dianionische Liganden, P= neutrale Säulenlinker) mit der Sprühhmethode auf einen COOH-, OH-, und Pyridin-terminiertem SAM aufzubauen. Dafür wurde $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ ausgewählt. Wegen der kurzgekettigen dabco- und ndc-Liganden zeigt dieser MOF im Pulver keine interpenetrierte Struktur. Wenn der präparierte MOF eine interpenetrierte Struktur zeigen würde, würden die Porengrößen dieses MOFs kleiner als erwartet sein. Die Porengröße dieses MOFs liegt bei 9 Å. Bei den kleineren Poren wurde bisher keine Interpenetration gefunden. Die interpenetrierten Strukturen im Pulver sind meistens ab einer Porengröße von 1,6 nm erkennbar^[9, 110, 184-187]. Dagegen zeigt der SURMOF keine interpenetrierte Struktur auch nicht bei den großen Poren^[110]. Die Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ MOFs wurde in vielen Veröffentlichungen dargestellt^[9, 108, 111, 113]. Es wurde bereits festgestellt, dass dieser MOF eine tetragonale 3D Struktur besitzt und insgesamt aus drei Komponenten besteht, nämlich die zweikernige *paddle-wheel* förmige Cu^{2+} -Dimere, sowie ndc und dabco als Liganden. Während der ndc-Linker an den äquatorialen Positionen mit den Cu^{2+} -Dimeren verbunden ist, ist die dabco-Säule an den axialen Positionen der Cu^{2+} Metallionen verbunden, sodass eine 3D Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ erzeugt wird. Ohne die dabco-Säule wird eine 2D Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ erhalten. Solange die dabco-Säule an den axialen Positionen der Cu^{2+} -Dimeren angekoppelt wird, wird die Struktur von 2D zu 3D umgewandelt. In Abbildung 4.17 ist eine schematische Darstellung der Strukturumwandlung dargestellt.

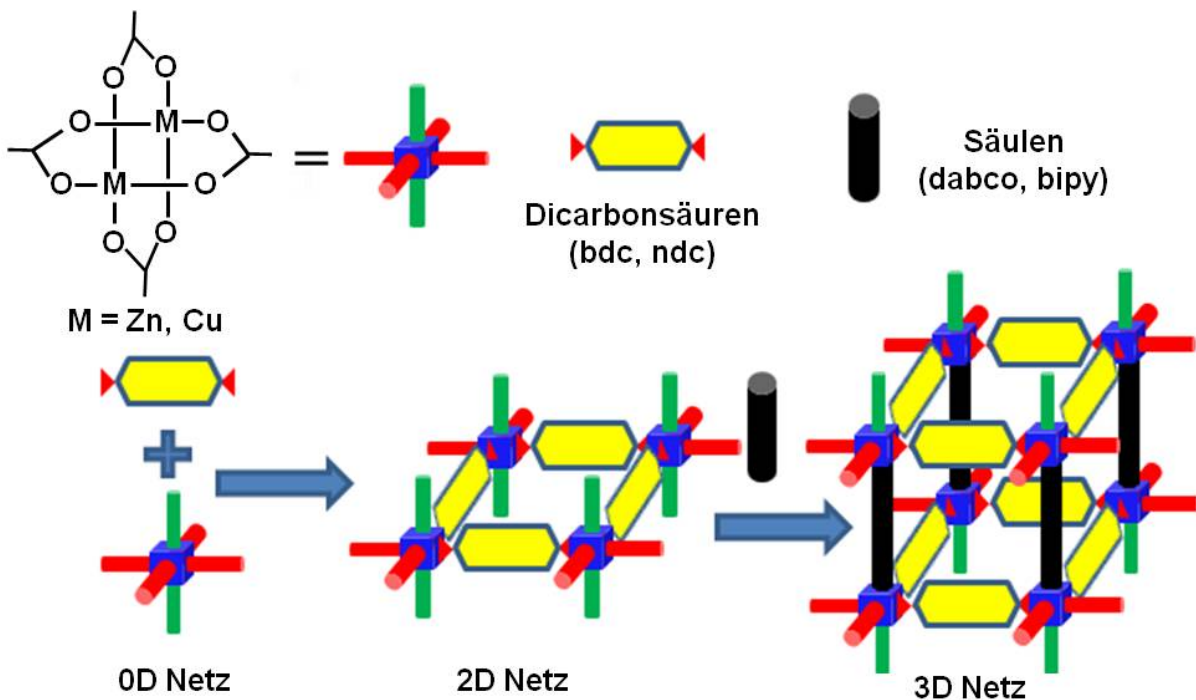


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Synthese von 2D- und 3D auf *paddle-wheel* basierenden MOF-Gerüstverbindungen.

4.3.1 Experimentelle Herstellung von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF

Die $[\text{M}(\text{L})(\text{P})_{0,5}]_n$ förmigen SURMOFs werden auf SAM-funktionalisierten Goldoberflächen, die durch 20 μM Lösung von 16-Mercaptohexadecansäure (-COOH terminiert), 1 mM Lösung von 11-Mercapto-1-undecanol (-OH terminiert) und 20 μM Lösung von 4,4'-Pyridylbenzolphthalein (PBMT oder Pyridin-SAM) in Ethanol präpariert wurden, mit der Pump- und Sprühmethode aufgebaut. 1 mM anorganische Metall-Konnektor und 0,2 mM des äquimolaren Gemisches des H_2ndc -Linkers (L) und der dabco-Säule (P) wurden für diesen SURMOF ausgewählt. Die anderen Präparationsparameter sind identisch mit der Herstellung von HKUST-1.

4.3.2 Charakterisierung von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF

Die Struktur der präparierten SURMOF-Filme wurde mit spektroskopischen Methoden und Beugungsmethoden aufgeklärt.

4.3.2.1 XRD-Analyse von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF

Für diese Messungen wurde $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ auf COOH-, OH- und Pyridin-terminierten SAMs mit dem Sprüh- bzw. Pumpsystem aufgebaut. Es wäre zu erwarten, dass auf einem COOH-terminierten SAM die äquatorialen Positionen der Metalldimere mit der Kopfgruppe des SAMs verbunden werden und das Wachstum in [100]-Richtung erfolgt und dass auf einem OH- bzw. Pyridin-terminierten SAM die axiale Stelle der Metalldimere an die Kopfgruppe des SAMs angekoppelt werden und das Wachstum des MOFs im Vergleich zur [100]-Richtung in eine um 90° gedrehte in [001]-Richtung erfolgt. Diese Erklärung wird in Abb. 4.18 mit einer schematischen Darstellung präsentiert. Es wurden einige Probleme festgestellt, wenn man versucht die Schicht-Säulen MOFs auf einem COOH-terminierte SAMs mit der LPE-Methode aufwachsen zu lassen. An den so präparierten Proben wurden mit XRD entweder kein Peaks oder falsche Orientierungen beobachtet. Erst nach mehreren Wiederholungen mit dem Pumpsystem wurde die richtige Orientierung erhalten. Bisher wurde bei der Sprühmethode keine kristalline Struktur auf COOH-terminierten SAMs erhalten. Der Grund dieses Problems sowohl beim Sprüh- als auch beim Pumpsystem war bisher noch nicht klar. Aufgrund dieser Probleme wurde die Präparation des SURMOFs anstatt in zwei Schritten auf drei Schritte ausgeweitet. Durch dieses „drei Schritte Verfahren“ wurde die Probe in die beiden Liganden-Lösungen jeweils separat eingetaucht^[113, 172], sodass dieses Problem einigermaßen insbesondere beim Pumpsystem beseitigt wurde.

Im linken Bild der Abb. 4.18 ist das Wachstum in [001]-Richtung ersichtlich. Denn die dabco-Säule ist senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Wenn diese Kristallstruktur um 90° gedreht wird, wird der ndc-Linker wie im rechten Bild der Abb. 4.18 senkrecht zur Gitterebene orientiert. Somit wird das Wachstum in [100]-Richtung mit höchster Dichte erhalten. Die experimentellen Ergebnisse für die beiden Kristallstrukturen sind in den folgenden Diagrammen (Abb. 4.19 und Abb. 4.20) gezeigt.

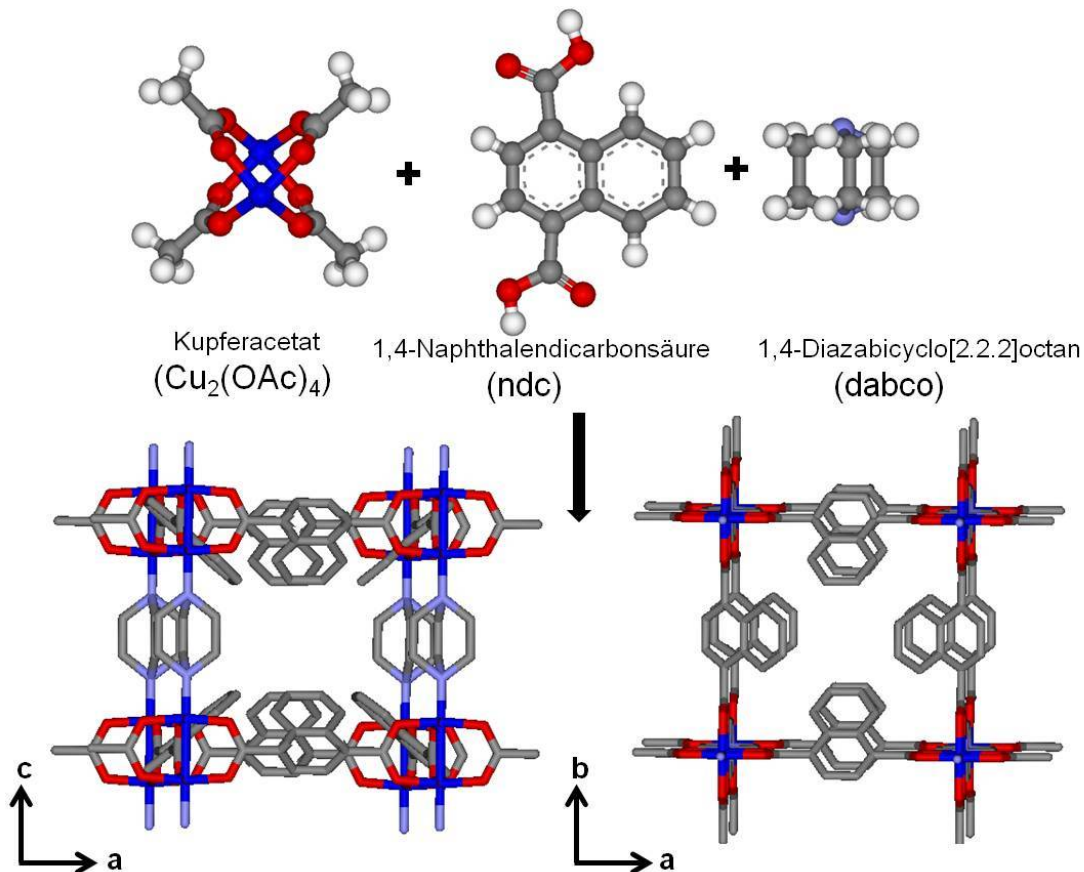


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$; **links**) dabco-Säule in senkrechte Richtung, **rechts**) ndc-Linker in senkrechte Richtung^[111].

Im Pulver zeigt $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ MOF eine gute kristalline Struktur aber keine bevorzugte Orientierung. Die in Abb. 4.19 dargestellte SURMOF Probe wurde mit dem „zwei Schritt Verfahren“ von LPE-Methode nach mehreren Wiederholungen mit dem Pumpsystem präpariert. Wie in der obigen Abbildung dargestellt ist, ist die Probe gut kristallin und ausschließlich in [100]-Richtung orientiert. In der *out-of-plane* Messung sind nur (100) und (200)-Reflexe ersichtlich. Anhand dieser zufriedenstellenden *out-of-plane* Daten kann keine Aussage getroffen werden, ob dieser erhaltene SURMOF eine 2D oder 3D Struktur aufweist, da bei den *out-of-plane* Messungen nur die senkrechten Abstände gemessen werden. So werden die Abstände zwischen dem Metallion und dem ndc-Linker in der senkrechten Ebene ausgerechnet. Wenn die erhaltene Struktur 2D wäre, bekommt man bei der *out-of-plane* XRD-Messung das gleiche Ergebnis. Natürlich hängt das auch von der Einheitszelle des MOFs ab. Dieses Problem gilt zumeist für Schicht-Säule SURMOFs. Es kann möglich sein, dass die dabco Säulen nicht mit den Metallclustern verbunden werden. Aus diesem Grund sind die *in-plane* Messungen unerlässlich, um so die Abstände der horizontal angeordneten Ebenen zu berechnen, weil vor allem die Elektronendichte der dabco-Einheit für diese orientierten MOF-Filme in diesen Netzebenen verteilt ist. Aus den *in-plane* Daten sind (010)-, (001)-, (101)-, (020)-, (002)- und (201)-Reflexe, die bei den *out-of-plane* Daten nicht erkennbar waren, ersichtlich. Die (001)- und (002)-Reflexe bei $9,2^\circ$ und $18,4^\circ$, die im *in-plane* XRD zu erkennen sind, beweisen eindeutig die Anwesenheit des dabco-Linker im SURMOF. Außerdem liegen die Reflexe von (010) und (100) an gleichen Positionen. Bei den *out-of-plane* Messungen wurden

(100) und bei den *in-plane* Daten (010)-Reflexe erhalten. Wenn die erhaltene Struktur etwas verzerrt oder ausgedehnt ist, liegen die beiden Reflexe nicht an der gleichen Stelle. Dies weist darauf hin, dass die erhaltene Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF keine Verzerrung oder Verformung zeigt. Außerdem wurden die Abstände zwischen den Gitterebenen mittels der *in-plane* Daten mit $9,6 \text{ \AA}$ gemessen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Abständen der Metall-Säulen. So ist bewiesen, dass dieser präparierte SURMOF in 3D Form vorliegt und die dabco-Säule in der Struktur ordentlich eingebaut wurde.

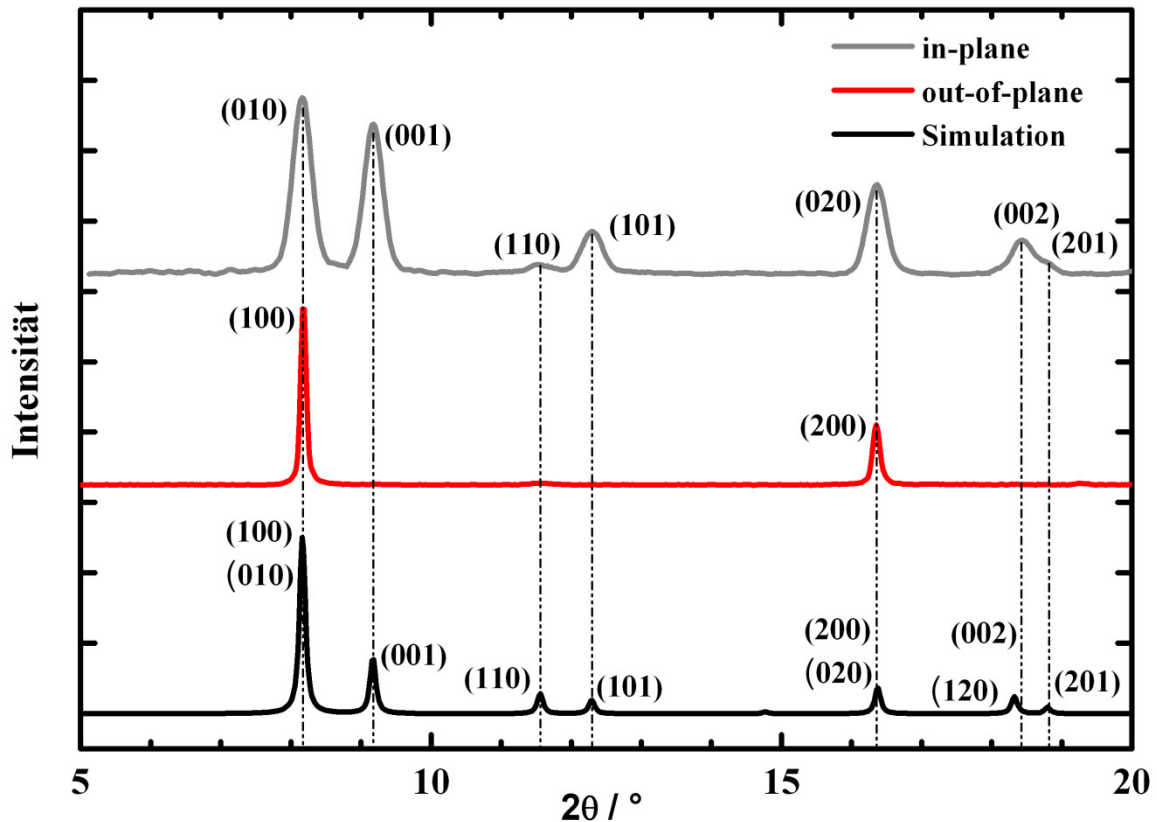


Abbildung 4.19: XRD-Ergebnisse von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ MOF: **grau**) *in-plane* Daten des SURMOFs auf COOH-terminiertem SAM, **rot**) *out-of-plane* Daten des SURMOFs auf COOH-terminiertem SAM, präpariert im Pumpsystem und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ MOF als Pulver zum Vergleich.

Des Weiteren wurde dieser MOF auf OH-terminierten SAMs mit der Sprühhmethode präpariert. Auf OH-terminierten SAMs wird zumeist eine bevorzugte, orientierte kristallisierte Struktur erhalten. Die erhaltenen XRD-Ergebnisse werden in der folgenden Abbildung gezeigt. Die in Abbildung 4.20 dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Sprühhmethode. Im Pulver zeigt $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ MOF eine gute kristalline Struktur aber keine bevorzugte Orientierung. In den *out-of-plane* Daten des SURMOFs sind ein starker Peak bei $9,2^\circ$ und ein schwacher Peak bei $18,4^\circ$ zu sehen. Auf OH-terminiertem SAM sind die dabco-Säulen in senkrechter Richtung zur Oberfläche ausgerichtet, indem die dabco-Säulen an der axialen Positionen der *paddle-wheel* Struktur der Metallzentren gebunden sind. Aus diesem Grund werden mittels der *out-of-plane* Messung nur die Abstände vom Metall zu den Säulen gemes-

sen, sodass die nur [001]-bevorzugte Orientierung mittels der *out-of-plane* Messung erhalten wurde.

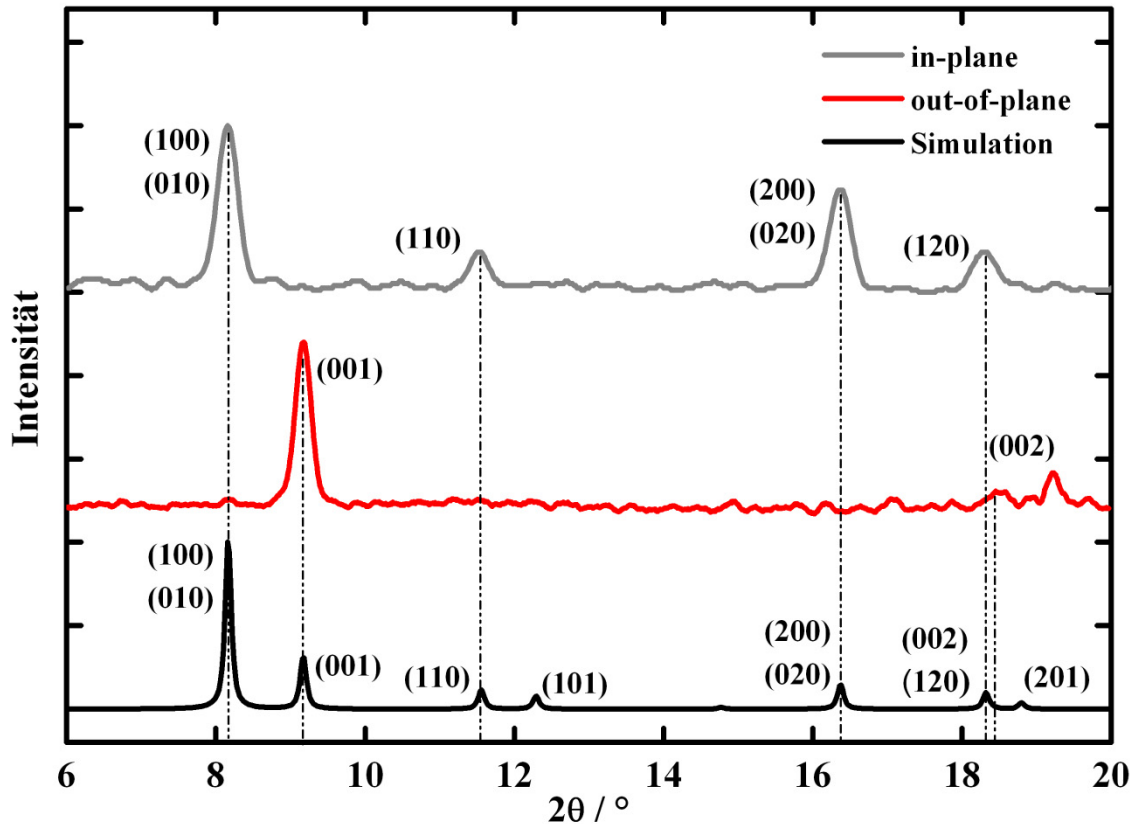


Abbildung 4.20: XRD-Ergebnisse von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ MOF: **grau**) *in-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM, **rot**) *out-of-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM, präpariert mit der Sprühsystem und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ MOF als Pulver zum Vergleich.

Die hier dargestellten *in-plane* Daten waren ein Hinweis darauf, dass der präparierte MOF eine 3D Struktur aufweist und periodisch gut angeordnet ist. Mit den *in-plane* Daten werden die Netzebenen senkrecht zur Oberfläche erfasst. Bei den *in-plane* Daten waren im Vergleich zu COOH-terminierten SAM, die bei der *out-of-plane* Messung ersichtlichen Peaks nicht vorhanden, da die dabco Säulen nur in senkrechter Richtung zur Oberfläche verfügbar waren. Auf COOH-terminierten SAMs sind die ndc-Linker sowohl in horizontaler als auch in senkrechter Richtung zur Oberfläche verfügbar. Aus diesem Grund sind die bei den *out-of-plane* Daten ersichtlichen Peaks auf COOH-bedeckten SAMs auch bei den *in-plane* Messungen an gleichen Positionen erkennbar. Der Unterschied ist lediglich die unterschiedliche Netzebene der beiden Reflexe. Bei den *in-plane* Daten auf OH-terminierten SAMs ist ein Peak bei $8,2^\circ$ erkennbar, der dem Metall-Ligand (ndc) zuzuordnen ist. An dieser Stelle liegen (100)- und (010)-Peaks bzw. (200)- und (020)-Peaks an gleiche Positionen. Wenn die erhaltene Struktur eine Verzerrung oder Verformung zeigt, werden die genannten Peaks nicht an der gleichen Stelle liegen. Zusätzlich sind noch einige schwache Reflexe erkennbar, die in der horizontalen Richtung zu der Oberfläche stehen. Mit diesem Ergebnis kann man nachweisen, dass dieser MOF auf OH-terminierten SAMs mit dem Sprühsystem problemlos gut kristallin und orien-

tiert aufwächst. Außerdem wächst dieser MOF auch durch Pumpsystem. Die XRD-Daten, die vergleichbar mit denen in der Abb. 4.20 sind, wurden schon in vorherberichteten Arbeiten dargestellt^[111, 113].

Darüber hinaus wurde mit der Sprühmethode versucht, $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ auf Pyridin-terminierten SAMs aufwachsen zu lassen. Anhand der XRD-Daten in Abb. 4.21 wurde festgestellt, dass dieser MOF auf Pyridin-terminierten SAMs kristallin aufgewachsen ist. Die wachsenden Kristalle haben bis 15 Zyklen eine ganz schwach bevorzugte Orientierung. Aber die Intensität des erhaltenen Reflexes ist sehr schwach. Nach weiteren Zyklen auf derselben Probe ist das erhaltene XRD-Ergebnis eindeutiger geworden. Aber der MOF hat keine Vorzugsorientierung. Die [100]- und [001]-Reflexe bei der *out-of-plane* XRD sind gleichzeitig für das Kristallwachstum vorhanden. Der erste Grund dieser umorientierten Struktur kann womöglich im schnellen Ablauf des Sprühprozesses liegen. Dadurch haben die erhaltenen Kristalle nicht genügend Zeit für ein bevorzugtes orientiertes Wachstum. Oder es kann auch möglich sein, dass es durch den Überschuss an Komponenten zu einer spontanen Keimbildung kommt, bei der unterschiedlich orientierte Kristalle entstehen, die dann einfach weiter wachsen.

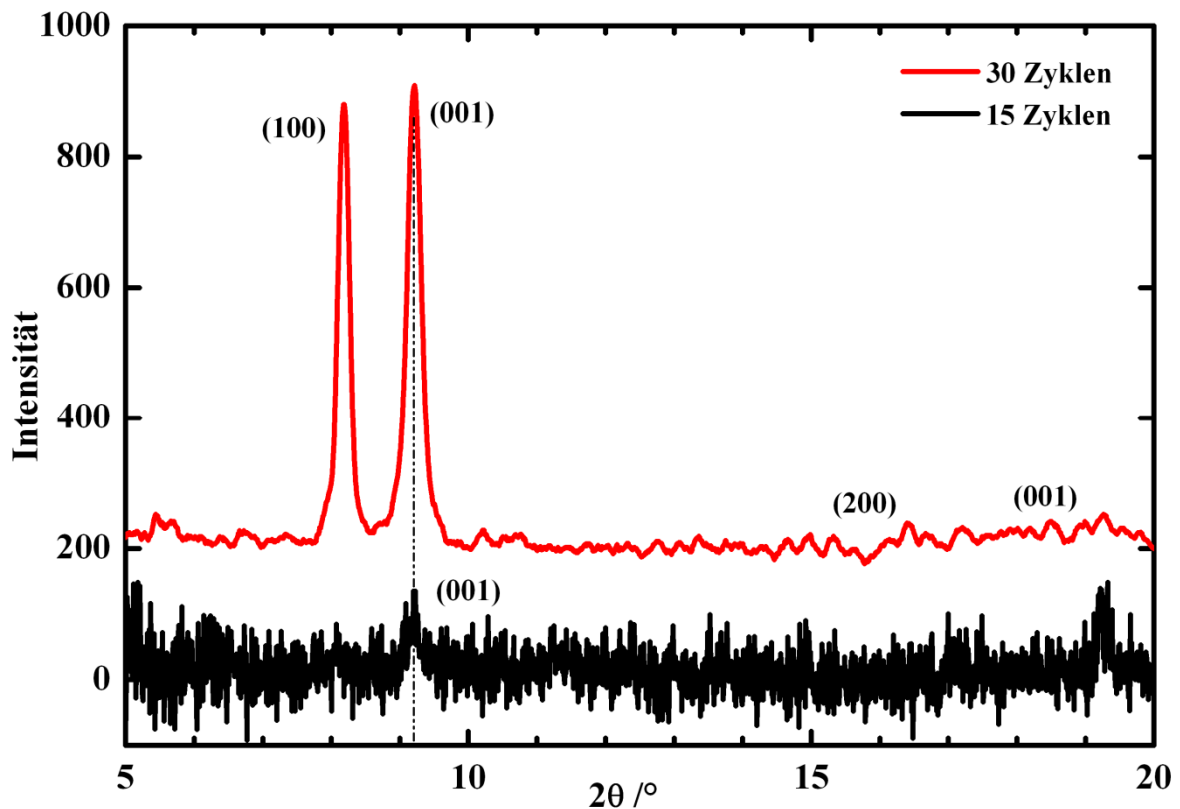


Abbildung 4.21: *Out-of-plane* XRD-Ergebnisse von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF auf Pyridin-terminierten SAM mit 15 und 30 Zyklen, präpariert mit der Sprühmethode.

5 Präparation von 2D SURMOF-Strukturen

In diesem Teil werden die Präparation von zweidimensionalen (2D) SURMOFs-Netze ($[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ und $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$) ausführlich erläutert. Wie im vorherigen Teil beschrieben wurde, können je nach Konnektivität der eingesetzten Strukturen ein-, zwei- und dreidimensionale MOF-Verbindungen hergestellt werden^[9, 76, 111, 188, 189]. Die beiden MOF-Strukturen werden durch die LPE-Methode auf einer funktionalisierten Oberfläche aufgebaut. Diese neu entwickelten 2D SURMOF-Netzwerke wurden als MOF-2 bezeichnet. Diese 2D SURMOF-Strukturen konnten bereits 2011 veröffentlicht werden^[109]. Diese Strukturen zeigen einige Unterschiede im Vergleich zu 3D MOF-Strukturen. Während die 3D Gitterebenen miteinander z.B. durch einen Säule-Liganden an axialen Positionen verknüpft sind, werden die 2D Strukturen mit Hilfe eines ditopischen Linkers als flache Ebenen senkrecht zu dem Substrat aufgebaut und an ihren axialen Positionen durch die Wasser-Moleküle miteinander gekoppelt. Die schematische Darstellung von der 2D und 3D *paddle-wheel* basierenden Strukturen sind in Abbildung 4.17 veranschaulicht.

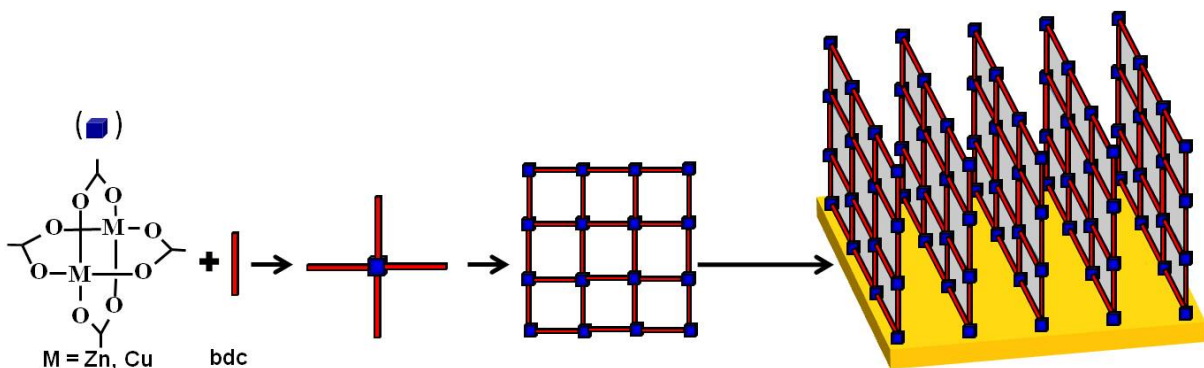


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des 2D-SURMOFs auf der Oberfläche.

Wie bei der Präparation von HKUST-1 und $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs werden für die 2D SURMOFs auch planare, quadratische *paddle-wheel* förmige Metalldimere verwendet^[9, 190]. Diese Dimere werden durch die ditopischen Linker zu 2D Strukturen verknüpft, wobei die Schichten regelmäßig hintereinander gestapelt sind. Dadurch entsteht eine hoch symmetrische, tetragonale Struktur mit der Raumgruppe $P4/nbm$ und kanalförmigen Poren^[109]. Je nach Länge der verwendeten Linker kann Kanaldurchmesser variiert werden.

Die vorgestellte MOF-2 Struktur konnte mit der solvothermal Methode bis jetzt nicht präpariert werden. Mit der klassischen solvothermalen Methode wurde zuerst durch Yaghi et al. 1998 $[\text{Zn}(\text{bdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_n$ förmige Struktur entwickelt, die auch als MOF-2 bezeichnet wird. Im Vergleich zum 2D SURMOF zeigt diese Struktur im Volumen drei dimensionale Kristallstrukturen mit einer $P2_1/n$ Raumgruppe^[26, 38]. Die Struktur dieses MOFs besteht aus schaufelradförmigen Zink (II) SBU Metall-Einheiten, zwei ditopischen Terephthalsäuren (H_2bdc), Wasser und DMF Molekülen.

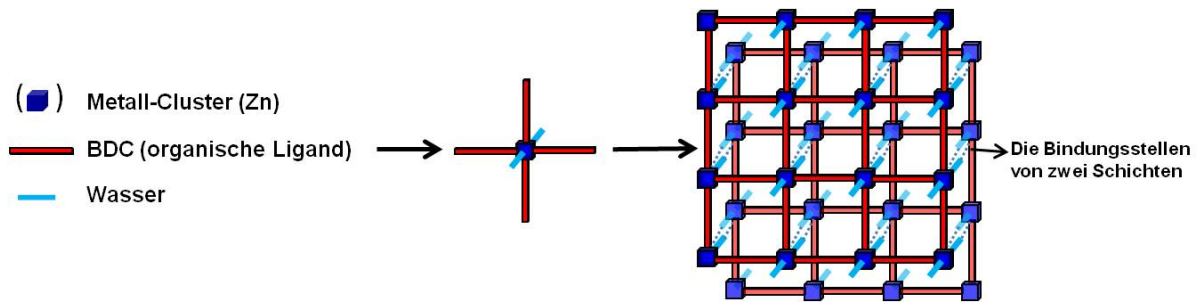


Abbildung 5.2: Veranschaulichung des Zink basierten MOF-2 in Volumen. Der vordere Layer ist dunkel und der hintere Layer ist hell gezeit. Die DMF-Moleküle wurden ausgelassen.

Abb. 5.2 zeigt eine schematische Darstellung von $[\text{Zn}(\text{bdc})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_n$ mit zwei übereinander angeordneten Lagen. Jeder BDC-Ligand ist an den äquatorialen Positionen über die Carboxylatgruppe an die zwei Metallatome gebunden, während die zwei Wasser-Moleküle an die axialen Positionen der Zink-Atome angekoppelt sind. Zwischen den beiden Zink-Metallen gibt es keine direkte Verbindung. Der Abstand zwischen den beiden Metallen beträgt 2,943 Å. Die Schichten sind mit Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Wasser-Molekülen von der einen Schicht und dem Sauerstoff einer Carboxylatgruppe der BDC-Liganden der anderen Schicht verbunden, sodass eine Verschiebung zwischen den Schichten entsteht. Aufgrund dieser Verschiebung erhält man eine monoklin 3D Kristallstruktur mit 1D Kanälen von 7,8 Å, in die DMF-Moleküle eingelagert werden^[26, 190, 191]. Jedes DMF-Molekül bildet eine Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung mit den Wasser-Molekülen und außerdem sind diese DMF-Moleküle durch Van der Waals Wechselwirkung mit dem Zn(BDC) Käfigverbindungen gebunden. Wegen der Wasser- und DMF-Moleküle konnten keine richtigen 2D Strukturen erhalten werden. Bei 160 °C kann man thermisch die Wasser- und DMF-Moleküle aus den MOFs entfernen, sodass die Schichten durch ein Zink Metall-Atom der einen Schicht und den Sauerstoff einer Carboxylatgruppe eines BDC-Ligand einer anderer Schicht gebunden werden. Anschließend entsteht erneut eine 3D Struktur mit offenen Poren wie Abb. 5.2.

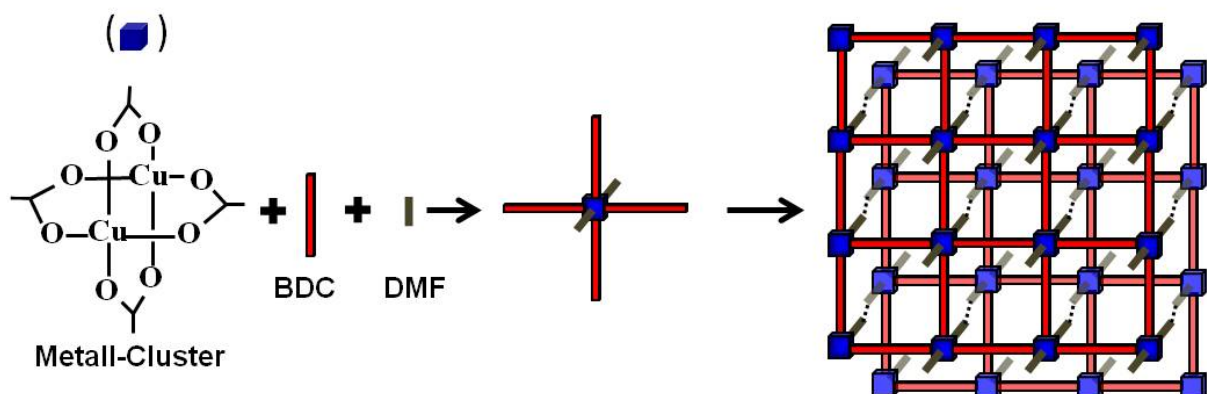


Abbildung 5.3: Veranschaulichung des Kupfer basierten MOF-2 in Volumen. Die Schichten sind durch DMF-Moleküle miteinander verbunden.

Außer diesem Zink basierten MOF wurde durch Mori et al. in 2001 auch ein Kupfer basierter MOF entwickelt, der ebenfalls als MOF-2 bezeichnet wurde^[192, 193]. Für diesen MOF wurde in der oben genannten Arbeit kein XRD gezeigt. Danach wurde durch Tannenbaum et al. in

2004 $[\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})]_n$ MOF mit einer C2/m Raumgruppe entwickelt^[194]. Dieser MOF besteht aus *paddle-wheel* förmigen Cu (II) Metallclustern und ditopischen organischen Linkern (BDC). Anstatt einer 2D Struktur zeigt dieser vorgestellte MOF im Volumen eine 3D Kristallstruktur. Wie in der Abb. 5.3 zu sehen ist, sind die Schichten durch DMF-Moleküle miteinander verbunden. Die strukturelle Analyse mit XRD konnte für diesen MOF nur erfolgreich durchgeführt werden, wenn die Struktur mit DMF-Molekülen beladen war. Nach Entfernung der DMF-Moleküle wurden kleine Kristalle mit geringer Kristallinität erhalten. Daher konnte die Struktur für freie DMF-Moleküle nicht analysiert werden. Wie in den beiden MOF-2 Strukturen im Volumen gezeigt wird, binden die Schichten untereinander mit Hilfe von Lösungsmitteln (H_2O im Fall von Zink-basierten MOF und DMF im Fall von Kupfer-basierten MOF).

5.1 Experimentelle Herstellung von MOF-2

Für die 2D MOFs wurde ein COOH-funktionalisierter SAM auf Goldsubstrat verwendet. Außerdem können die beiden MOF-2 Gerüstverbindungen durch die Sprüh- und Pumpmethode präpariert werden. Für den Zn-basierten MOF-2 wurde 1 mM ethanolische $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ - und eine 0,2 mM ethanolische BDC-Linker-Lösung genutzt. Für den Cu-basierten MOF-2 wurde 1 mM ethanolische $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösung und 0,2 mM ethanolischer BDC-Linker-Lösung verwendet. Nach dem Aufbau wurden die präparierten MOF-2 Strukturen mittels IRRAS, XRD und AFM untersucht.

5.2 Charakterisierung von MOF-2

5.2.1 IRRAS-Ergebnisse von MOF-2

Die auf COOH-terminiertem SAM präparierten MOF-2 Strukturen wurden zuerst durch IRRAS charakterisiert. Die MOF-2 Gerüstverbindungen enthalten Terephthalsäure als organische Linker. Die Analyse dieser MOFs erfolgt durch die Bandenzuordnung der spezifischen Liganden. Wie in den vorherigen Arbeiten anhand von IR-Daten nachgewiesen wurde, liegen die Carboxygruppen des H_2bdc bei 1685 cm^{-1} . Diese Bande ist nach dem Wachstum von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ und $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF nicht mehr ersichtlicher. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass keine Carboxygruppen im organischen Liganden nachweisbar sind und nicht mehr Schwingungsaktiv sind. Das bedeutet, dass die verwendeten BDC-Liganden mit den anorganischen Metallionen reagiert haben. In den erhaltenen Spektren (Abb. 5.4 und Abb. 5.5) sind die Banden der symmetrischen und asymmetrischen Streckerschwingungen von deprotonierten Carboxy-Gruppen bzw. Carboxylatgruppen (COO^-) gut ersichtlicher. Außer die charakteristischen Banden dieses MOFs sind zwischen 3650 und 3385 cm^{-1} Wellenzahlen als eine breite und eine schmale Bande gut erkennbar. Die beiden Banden lassen sich Wasser-Molekülen (OH-Streckerschwingungen) in MOFs zuordnen. Für das Wachstum der beiden MOFs werden Zn und Cu-basierte *paddle-wheel* SBU-Metalleinheiten verwendet. Die Wasser-Moleküle sind an den axialen Positionen der Metalleinheiten gebunden. Die starken OH-

Schwingungen gehören zu Wasser-Molekülen an den axialen Positionen des Metall-Cluster und der andere Teil (breite Bande) zu in Poren entstehenden Wasser-Molekülen.

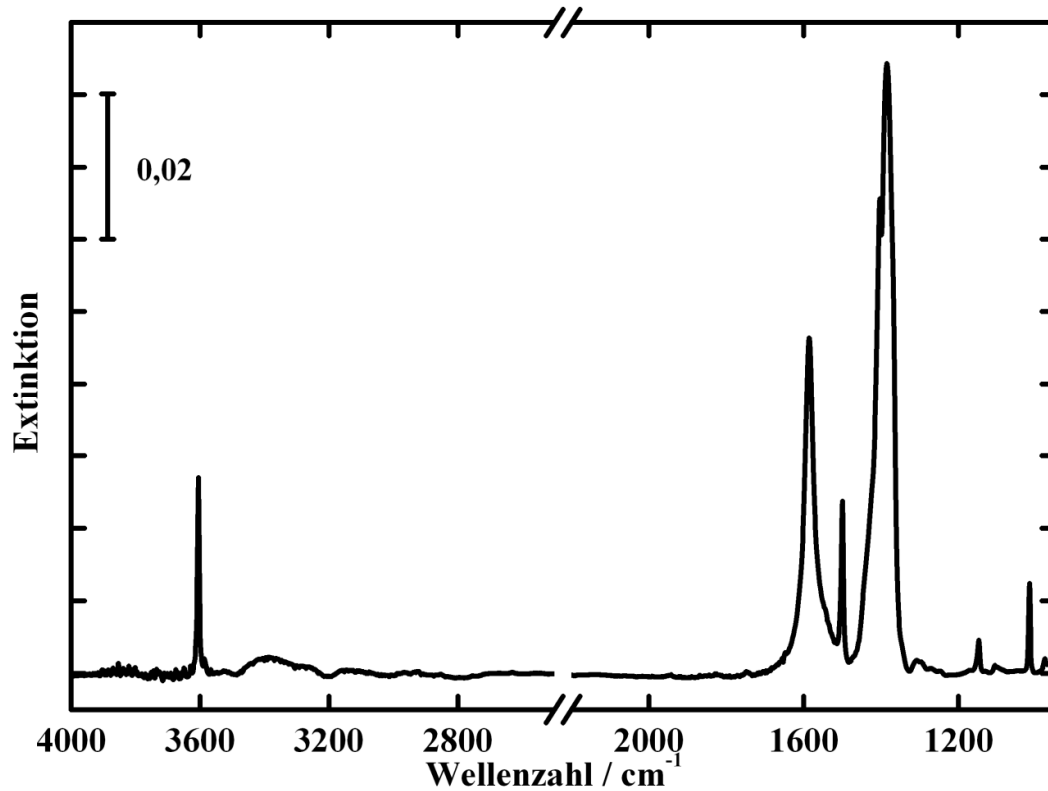


Abbildung 5.4: IRRA-Spektren von $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ SURMOF mit 20 Zyklen, präpariert im Sprühsystem.

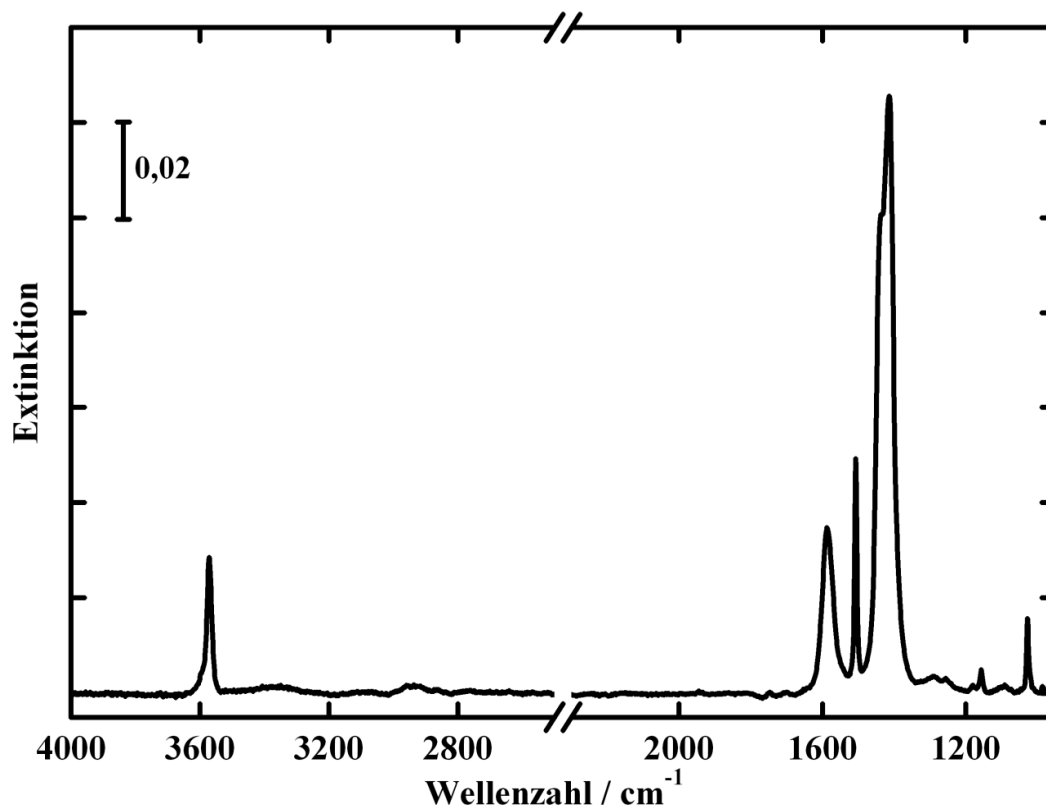


Abbildung 5.5: IRRA-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ SURMOF mit 20 Zyklen, präpariert im Sprühsystem.

Eine Übersicht der charakteristischen IRRA-Spektren von Cu- und Zn-basierte MOF-2 ist in Tabelle 5.1 gelistet.

Tabelle 5.1: Die charakteristischen Bandenzuordnung der IRRA-Spektren für Cu/Zn basierten MOF-2. Abkürzungen hinter den Wellenzahlen bezeichnen die Signalstärke der Absorptionsbanden: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, b = breit, sh= schulter und w = schwach; und Abkürzungen unter der Bandenzuordnung: asymm= asymmetrisch, symm= symmetrisch.

Wellenzahl [cm^{-1}]/ [$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$] _n	Wellenzahl [cm^{-1}]/ [$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$] _n	Bandenzuordnung
3571 s – 3300 b	3641 s – 3400 b	OH-Streckschwingungen von H ₂ O
2959 w	2959 w	CH ₃ asymm. Streckschwingungen (Cu(OAc) ₂)
2925 w	2925 w	CH ₂ asymm. Streckschwingungen
2852 w	2852 w	CH ₂ symm. Streckschwingungen
1587 s	1587 s	COO ⁻ asymm. Streckschwingungen
1505 s	1505 s	Benzol-Ring; <i>in plane</i>
1435 sh	1406 sh	COO ⁻ symm. Streckschwingungen
1406 vs	1385 vs	COO ⁻ symm. Streckschwingungen
1156 w	1148 w	Aromatische C-H <i>in plane</i> Schwingungen
1025 w	1017 w	Aromatische C-H <i>out of plane</i> Schwingungen

Aus den IRRAS-Daten in Abb. 5.4 und 5.5 kann man zwei wichtige Information erhalten. Als erstens ist die Abscheidungsrate des [$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$]_n SURMOF schneller als bei [$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$]_n SURMOF. Bei gleicher Zyklenanzahl zeigt der Cu basierte MOF-2 höhere Bandenintensität als der Zn basierte MOF-2. Des Weiteren ist das Verhältnis der symmetrischen und asymmetrischen COO⁻ Banden unterschiedlich. Im Vergleich zu Zn basierten MOF-2 hat der Cu basierte MOF-2 höhere Verhältnisse von symmetrischen zu asymmetrischen Banden. Die möglichen Gründe für diese Beobachtung können in der niedrigeren Absorptionsenergie von Zn-Carboxylat-Verbindung im Vergleich zu Cu-Carboxylat-Verbindung und an ihrer Struktur liegen^[78, 195, 196].

Es wurde noch zur Nachweis der Wasser-Moleküle in der Struktur eine weitere Experiment durchgeführt. Dadurch wurde eine [$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$]_n SURMOF auf COOH-terminiert SAM aufgewachsen und bei verschiedener Temperatur auf Heizplatte im Hochvakuum mittels IRRAS untersucht. Wie in der Abb. 5.6 gut zu sehen ist, ist die starke OH-Bande bei 3571 cm^{-1}

¹ Wellenzahl bis 210 °C ersichtlich. Die Bande ist erst bei 260 °C nicht mehr zu sehen. Die charakteristischen Bande von MOFs sind hingegen immer noch gut erkennbar. Durch die Erhitzung wird nur die asymmetrische COO⁻ Bande etwas verschoben. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Wasser-Moleküle bei dieser Temperatur komplett aus der Struktur entfernt werden. Dadurch ändert sich der Einheitszelleparameter aufgrund ihrer Flexibilität der MOF-2 Strukturen. Somit ist nur die asymmetrische Bande etwas verschoben. Es wurde noch die Stabilität dieses MOFs gegen Temperatur mittels XRD im Hochvakuum verfolgt. Da ist auch eine ähnliche Beobachtung aufgenommen. Diese Ergebnisse werden in Abb. 5.10 und 5.11 dargestellt.

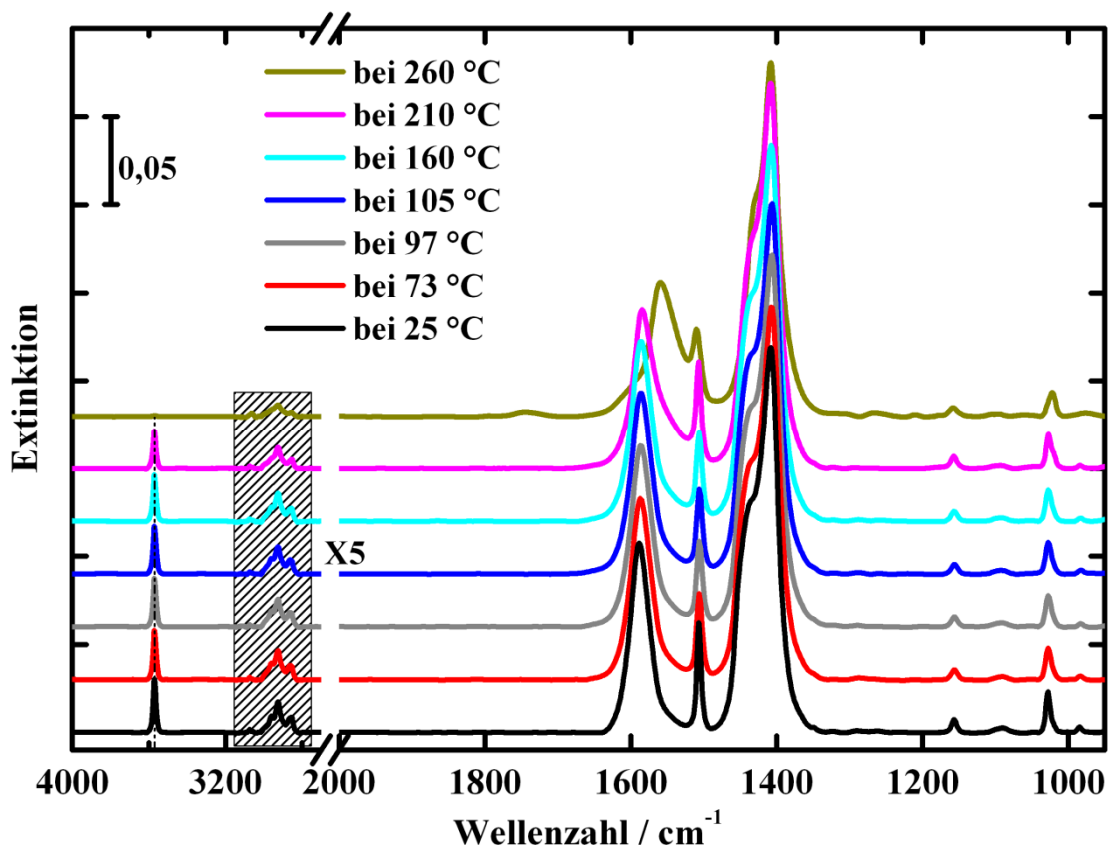


Abbildung 5.6: IRRA-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ SURMOF mit 15 Zyklen als Funktion von Temperatur im Hochvakuum, präpariert mit der Sprühmethode.

5.2.2 XRD-Ergebnisse von MOF-2

Nach der Charakterisierung mittels IRRAS werden die beiden MOF-2 Strukturen ebenfalls mit XRD untersucht. Dafür werden die präparierten MOF-2 Gerüstverbindungen mittels *out-of-plane* und *in-plane* Messungen charakterisiert. In Abbildung 5.7 und 5.8 werden das simulierte XR-Diffraktogramm für MOF-2 im Volumen und die experimentellen XRD-Daten für MOF-2 auf der MHDA-beschichteten Au-Oberfläche gezeigt.

Durch die *out-of-plane* XRD-Daten kann man nachweisen, dass die präparierten Filme auf der MHDA beschichteten Goldoberfläche sehr gut kristallisiert und orientiert sind. Laut der *out-of-plane* XRD-Daten ist die Flächennormale in der senkrechten Richtung zum Substrat aufge-

nommen und nur (001) bzw. die (002) als zweite Gitterebene sind zu erkennen. Der präparierte MOF in Abb. 5.7 wächst in der [001]-Richtung. Durch diese Position ist es möglich, die Abstände zwischen den *paddle-wheel* Quadraten zu bestimmen. Sie liegen bei 10,01 Å für Zn-basierten MOF-2. Durch die *in-plane* Daten werden die Netzebenen senkrecht zur Oberfläche erfasst und nur (100)-, (200)- und (010)-Reflexen sind zu erkennen. Die wichtigste Information ist, dass man bei *in-plane* XRD-Messungen den stärksten Reflex (100) bei dem gleichen Winkel wie bei *out-of-plane* Messungen (001) findet. Das weist darauf hin, dass die (100)- und (001)-Netzebenen an der gleichen Position liegen, weil die beiden Reflexe durch die periodische Anordnung des verwendeten BDC-Linkers hervorgerufen werden. Das bedeutet, dass die erhaltene Struktur regelmäßig und periodisch angeordnet ist. Außerdem zeigt die Struktur keine Deformation, sodass eine tetragonale Struktur gebildet wird. Wenn die beiden erhaltenen Peaks ((001) und (100)) an unterschiedlichen Positionen liegen, ergibt sich daraus, dass die Einheitszelle der Struktur verzerrt ist. Außer diesem Reflex ist noch ein zusätzlicher Peak (010) vorhanden, der zu den Abständen zwischen den planaren Schichten gehört. Dieser Wert liegt bei 5,6 Å.

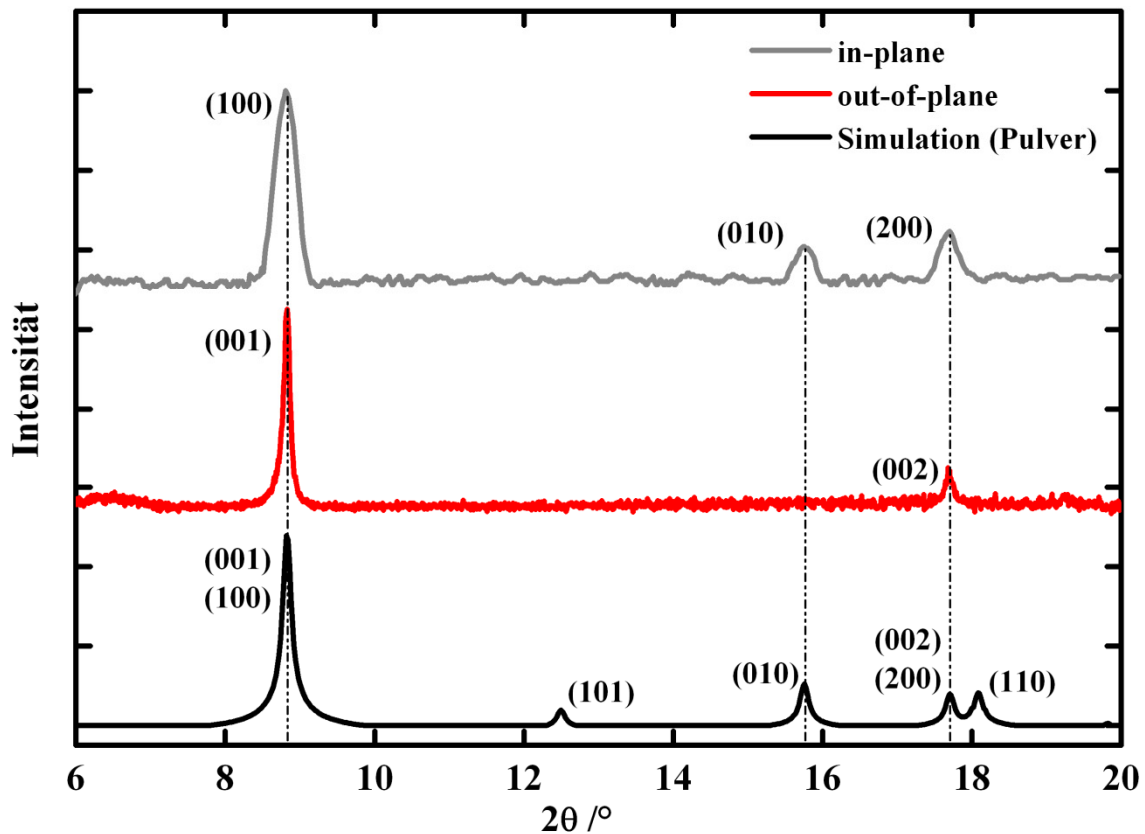


Abbildung 5.7: XR-Diffraktogramm von $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$: **grau**) *in-plane* Daten des SURMOFs auf COOH-terminiertem SAM, **rot**) *out-of-plane* Daten des SURMOFs auf COOH-terminiertem SAM, präpariert mit der Sprühmethode und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für MOF-2 als Pulver zum Vergleich.

Aus den gemessenen XRD-Daten in Abb. 5.7 wurde die Struktur des Zn-basierten MOF-2 als Tetragonal mit einer P4-Raumgruppe festgestellt. Für die tetragonalen Strukturen sind, während die a und b Gitterlänge gleich sind, die c Gitterlänge unterschiedlich groß. Außerdem betragen alle drei Gitterwinkel zwischen den Achsen 90° . Aus den XRD-Daten werden die

Gitterlängen wie folgt bestimmt: Der Wert von 10,01 Å gehört zur a und b Gitterlänge, welche kleiner ist als die bei Yaghi et al. berichtete monokline Struktur $a=12,43$ Å und $b=15,48$ ^[26]. Außerdem entspricht der Wert von 5,6 Å den planaren Schichtabständen, die größer sind als in der Arbeit von Yaghi et al. aber kleiner als im Vergleich zu Zn *paddle-wheel* basierten 3D förmigen Schicht-Säulen ($[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$) SURMOFs, wobei die Abstände zwischen den Schichten 9,6 Å beträgt^[108, 111, 113]. Für den $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOF werden die Schichten mit der dabco-Säule verbunden. Dagegen haben die 2D SURMOFs keine Säulen-Liganden zwischen den Schichten. Aus diesem Grund sind die Abstände zwischen den Netzebenen von 2D SURMOFs ca. 4 Å kleiner als bei 3D förmiger Schicht-Säule SURMOFs. Zu dem ist es auch möglich, diese Abstände zwischen den Schichten dieser Schicht-Säulen förmigen SURMOFs durch eine langkettige Säule (wie Bipyridin) zu erhöhen. Wenn ein Bipyridin-Moleküle in der MOF-Struktur aufgebaut wird, wird der neue Schichtabstand 14 Å betragen^[110, 183].

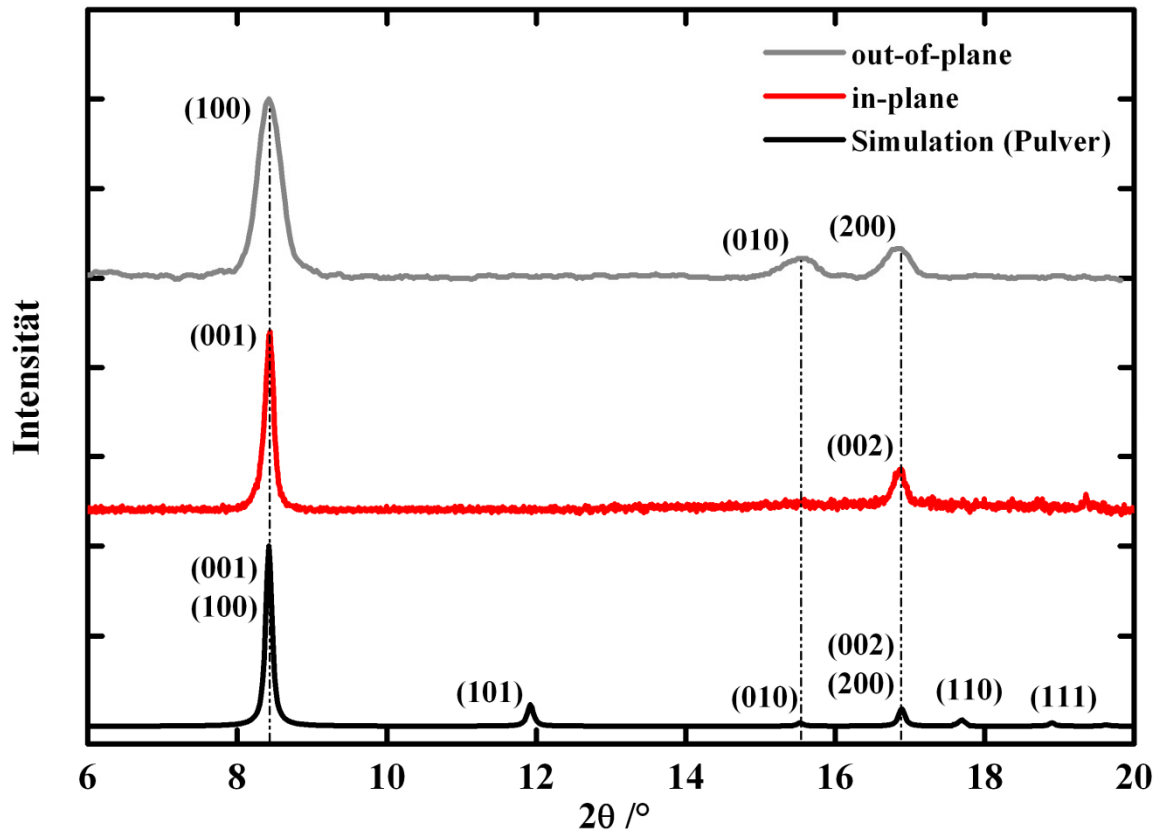


Abbildung 5.8: XR-Diffraktogramm von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$: **grau** *in-plane* Daten des SURMOFs auf COOH-terminiertem SAM, **rot** *out-of-plane* Daten des SURMOFs auf COOH-terminiertem SAM, präpariert mit der Sprühmethode und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für MOF-2 als Pulver zum Vergleich.

Für den Cu-basierten MOF-2 in Abb. 5.8 wurde wie bei dem Zn-basierten MOF-2 auch die tetragonale Struktur mit einer P4-Raumgruppe bestimmt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Gitterlängen im Vergleich zu Zn-basiertem MOF-2 etwas größer sind, weil die verwendeten schaufelradförmigen SBU-Einheiten unterschiedliche Strukturen haben. Während Zn-basierte SBU aus einer gedehnte oktaedrischer Struktur infolge der Jahn Teller Verzerrung besteht, hat die Cu-basierte SBU eine normale oktaedrischen Struktur. Ein Wert von

10,61 Å wurde für a und b Einheitszellen festgestellt, welcher kleiner ist als die bei Tannenbaum et al. berichtete monokline Struktur mit der C2/m Raumgruppe von $a=14,269$ Å, $b=11,414$ Å und $c=7,78$ Å. Außerdem entsprechen die Werte der Schichtabstände 5,8 Å. Dieser Wert ist ca. 4 Å kleiner im Vergleich zu Schicht-Säule SURMOF bei $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$. Der einzige Grund hierfür ist, dass die Schicht beim 2D SURMOF nur durch die Wasserstoffsbrücken-Bindungen von Wasser-Molekülen an der axialen Positionen der Metallionen angekoppelt werden, während die Schichten bei den 3D Schicht-Säulen SURMOFs durch einzelne Moleküle verbunden werden.

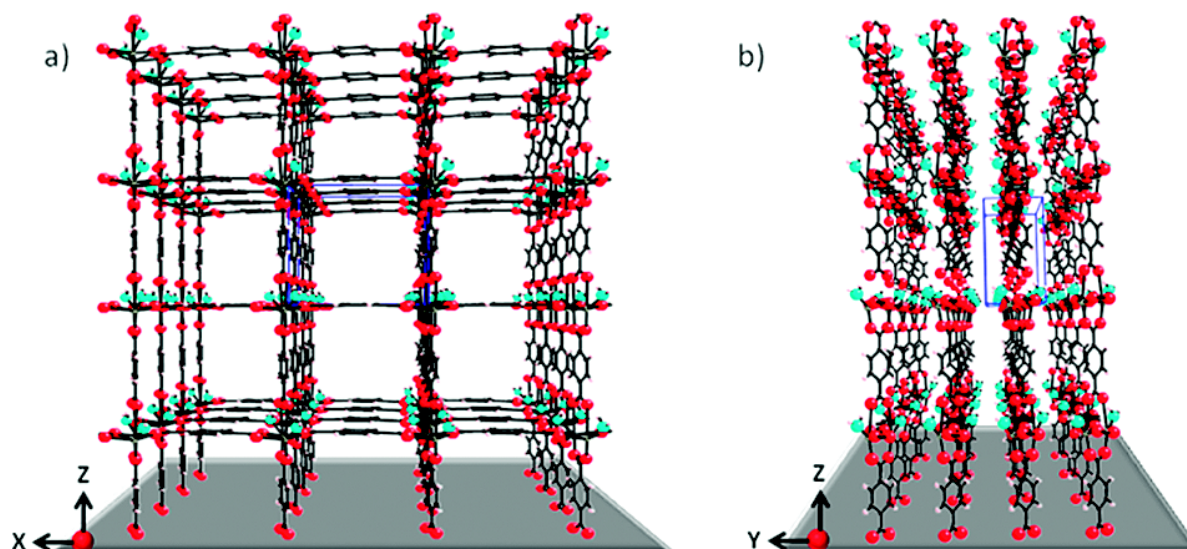


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung von 2D-SURMOFs auf Oberfläche; **a)** Vorderansicht, **b)** Seitenansicht. Bild entnommen aus 109.

In Abb. 5.9 werden die 2D SURMOFs (Zn- und Cu-basierte MOF-2) auf Oberfläche gezeigt. Das linke Bild zeigt die tetragonale Struktur mit der Vorderansicht. In diesem Bild sind die Öffnungen bzw. Poren an dieser Seite gut ersichtlich. Das ist ein erster Hinweis darauf, dass die 2D SURMOFs auch für die Beladung von verschiedenen Moleküle geeignet sind. Außerdem können die Poren je nach Länge der verwendeten Liganden größer erhalten werden. Diese Ergebnisse werden in dieser Arbeit nicht vorgestellt. Aber es wurden auch verschiedene Porengrößen von 2D SURMOFs insbesondere mit Cu-basierten MOFs durch die Sprühmethode präpariert. $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{bpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{tpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ usw. sind nur einige Beispiele (ndc= 1,4-Naphthalendicarbonsäure; 2,6-ndc= 2,6-Naphthalendicarbonsäure und bpdc= 4,4-Biphenyldicarbonsäure). Die getesteten 2D SURMOFs wachsen gut orientiert und kristallin auf der funktionalisierten Goldoberfläche. Im Vergleich zum linken Bild zeigt das rechte Bild die Struktur in der Seitenansicht. Wie in diesem Bild gut zu sehen ist, besteht die Struktur nur aus einer flachen Mauer. Damit ist es auch möglich, planare Moleküle in diese Mauer einzulagern. Für die Beladungsexperimente müssen die Wasser-Moleküle an den axialen Positionen und in den Poren entfernt werden. Aus diesem Grund wurde der Cu-basierte 2D SURMOF durch die in-situ XRD-Messung bei bestimmter Temperatur im Vakuum erhitzt und anschließend das Diffraktogramm der Probe aufgenommen, um die Stabilität der 2D SURMOF nach der Entfernung des Wassers zu bestimmen.

Wie in der Abb. 5.10 und Abb. 5.11 gut zu sehen ist, ist keine Positionsänderung der (001)-Reflexe bis 240 °C erkennbar. Ab dieser Temperatur fängt eine kleine Verschiebung zu höherem zwei Theta-Winkel (um 0,2°) der (001)-Reflexe bis 290 °C an. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Wasser-Moleküle bei dieser Temperatur komplett aus der Struktur entfernt werden. Die Abwesenheit der Wasser-Moleküle in der Struktur bei dieser Temperatur wurde auch mittels IRRAS (Abb. 5.6) nachgewiesen. Dadurch ändert sich der Einheitszelleparameter aufgrund ihrer Flexibilität der Struktur. Danach beobachtet man eine Intensitätsabnahme der (001)-Reflexe bis 340 °C. Ab dieser Temperatur ist kein kristallines MOF-Material mehr auf der Oberfläche erkennbar. Wie in der Abb. 5.11 gezeigt wurde, wurde eine andere Probe anschließend von 330 °C bis Raumtemperatur im Vakuum und eine andere Probe an der Luft bis Raumtemperatur abgekühlt.

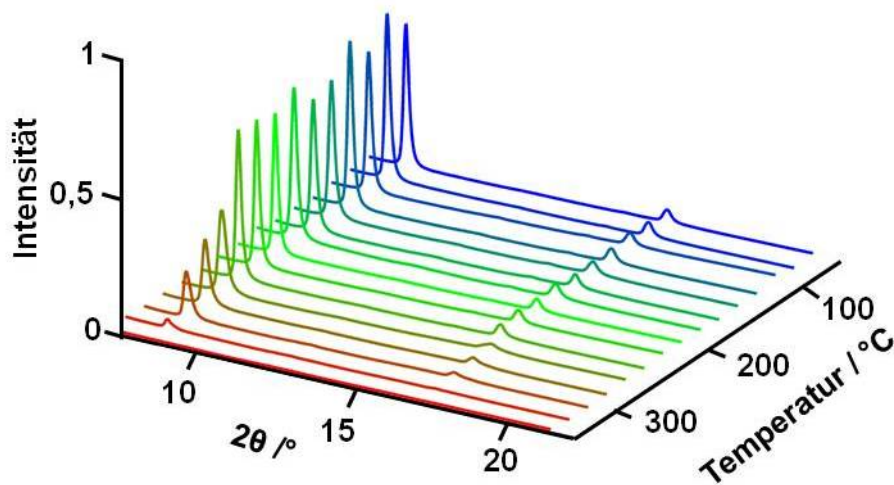


Abbildung 5.10: Die *out-of-plane* XRD-Daten von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ SURMOF als Funktion der Temperatur, präpariert mit dem Pumpsystem.

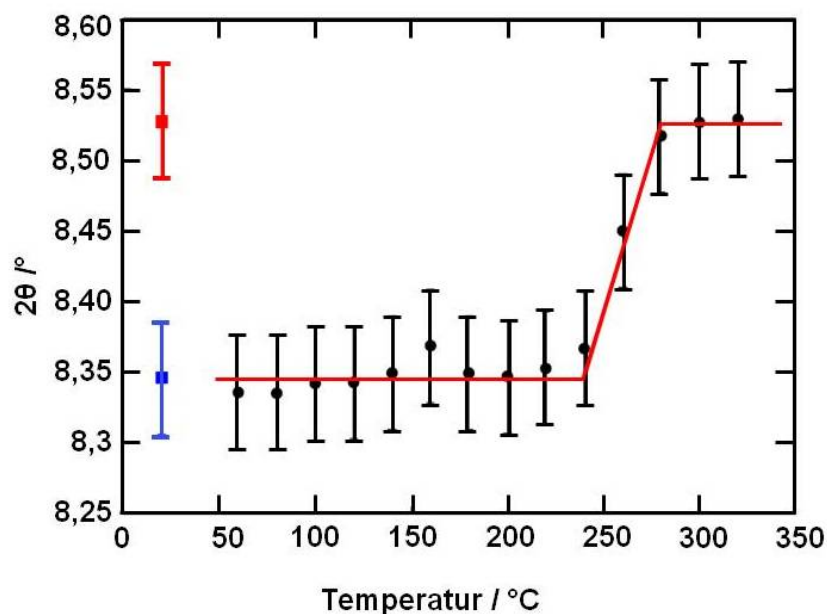


Abbildung 5.11: Auftragung der 2-Theta-Werte der (001)-Reflexe als Funktion der Temperatur: **rote Punkte**) Abkühlung im Vakuum, **blaue Punkte**) Abkühlung an der Luft.

Der einzige Unterschied des Experiments im Vakuum und an der Luft besteht darin, dass an der Luft Wasser-Moleküle verfügbar sind. Nach Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur im Vakuum ist der Peak bei $8,55^\circ$ Bragg-Winkel geblieben. Dagegen wird der (001)-Reflexe nach der Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur an Luft wieder bei $8,35^\circ$ erhalten. Dies weist darauf hin, dass die Wasser-Moleküle in der Luft wieder mit der metallhaltigen SBU-Einheit an ihrer axialen Positionen verbunden werden, sodass die Struktur der SBU-Einheit wieder von der anfänglichen Struktur umgewandelt wird. Dagegen gibt es im Vakuum keine Wasser-Moleküle. So binden keine Wasser-Moleküle an die Metalldimere im Vakuum, sodass sich die Struktur der SBU-Einheit nicht ändern kann.

Schließlich kann man mit diesen Ergebnissen von (001)-Reflexe als Funktion der Temperatur nachweisen, dass die präparierten 2D SURMOFs deutlich stabil gegenüber höheren Temperaturen sind. Zusätzlich wurde auch versucht, die Stabilität des 2D SURMOFs in Wasser zu bestimmen.

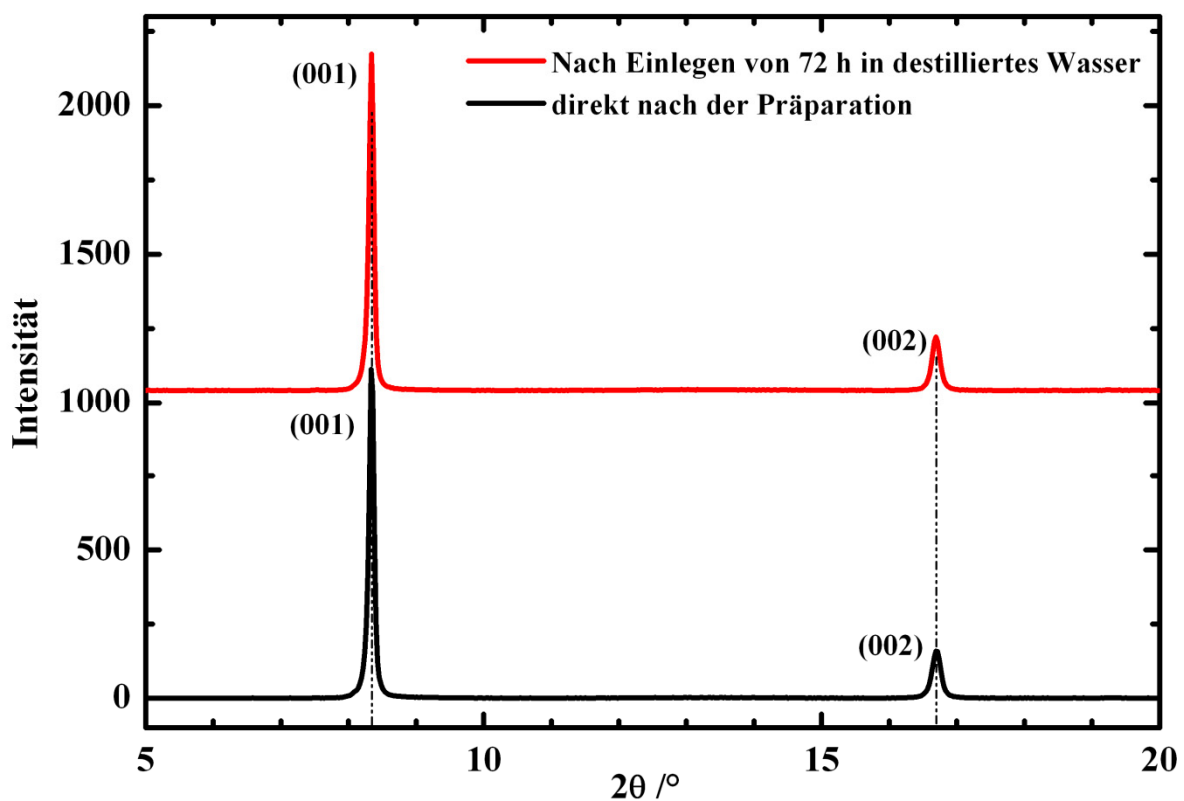


Abbildung 5.12: XR-Diffraktogramme von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ SURMOF, präpariert mit der Sprühhmethode: **rot)** nach Einlegen von 72h in destilliertes Wasser und **schwarz)** direkt nach der Präparation.

Dafür wurde ein Cu-basierter 2D SURMOF mit 40 Zyklen nach der Präparation in destilliertes Wasser eingetaucht. Nach ca. 72 Stunden wurde die Probe mittels XRD kontrolliert. In der Abb. 5.12 sind die XRD-Ergebnisse des Cu-basierten SURMOFs vor und nach der Wasserbehandlung gezeigt. Die beiden Diffraktogramme zeigen gleiche Intensitäten und gleiche Reflexverbreitung. Mittels dieser XRD-Daten kann nachgewiesen werden, dass die Cu-basierten 2D SURMOFs im Wasser sehr stabil sind. Die Kristallstruktur wird nach der Wasserbehandlung nicht verändert. Das ist ein großer Vorteil gegenüber anderen SURMOFs, weil viele ver-

schiedene SURMOFs in Wasser nicht stabil sind. So macht diese Eigenschaft die 2D SURMOFs sehr attraktiv. Durch diese Eigenschaft können die 2D SURMOFs u.a. in biologischen und medizinischen Bereichen angewendet werden. Weil viele Bakterien und Mikroorganismen nur im Wasser leben^[197].

In Abb. 5.9 wurden 2D SURMOFs mit der Vorderansicht und Seitenansicht präsentiert. Während bei der Seitenansicht die flachen Ebenen gut erkennbar sind, erscheinen bei der Vorderansicht nur die Öffnungen (Poren). Die Ebenen sind nur mit Wasserstoffbrücken Bindungen der Wasser-Moleküle über *paddle-wheel* förmige metallhaltige SBU-Einheiten miteinander verbunden. In den vorherigen Ergebnisse wurde festgestellt, dass die Kristallstruktur nach der Entfernung der Wasser-Moleküle immer noch stabil geblieben ist. Es deutet darauf hin, dass die vertikal angeordneten Ebenen zu Oberfläche ohne Zerstörung der Kristallstruktur nach der Entfernung der Wasser-Moleküle entleert werden können. Somit ist es auch möglich, ein langes, planares, flaches Molekül in diesen Schichten einzulagern, während planare Moleküle nicht in die Poren passen. Je nach Molekül kann die Beladung entweder zwischen den Ebenen oder in die Poren des MOF stattfinden. Zur Einlagerung zwischen den Ebenen wurde die N,N'-bis(2,6-dimethylphenyl)perylene-3,4;9,10-tetracarboxyl-diimid (DXP) Moleküle ausgewählt, da die DXP-Moleküle flach, lang und planare Struktur aufweisen, die theoretisch gut in die freien Zwischenschichten passen. Der Strukturformel von DXP-Moleküle wurde in Abb. 5.13 schematisch dargestellt. Die DXP-Moleküle müssen eine Stelle finden, an der sie mit den MOF-Strukturen wechselwirken können. Wenn die MOF-Strukturen mit den Lösungsmitteln in Kontakt kommen, findet eine Konkurrenz zwischen den Lösungsmittel und den DXP-Molekülen um mögliche Wechselwirkungsplätze statt. Für diese Interkalationsexperimente ist auch die Temperatur sehr wichtig, weil sich bei höheren Temperaturen die Moleküle in den Lösungen besser bewegen können.

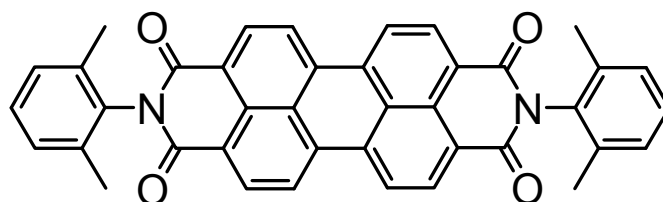


Abbildung 5.13: Strukturformel von DXP-Moleküle

Für dieses Experiment wurden zunächst präparierte Cu-basierten 2D SURMOFs bei 105 °C zwei Stunden getrocknet, um alle Wasser-Moleküle in der Ebene und in den Poren zu entfernen. Anschließend wurde die Probe bei 60 °C in ethanolischer Lösung von DXP eingetaucht. Nach ca. 48 Stunden wurde die Probe aus der Lösung genommen und mit Ethanol gespült. Wie in der Abb. 5.14 gut zu sehen ist, erkennt man zunächst eine Farbänderung auf der Probe wegen der fluoreszierenden Eigenschaften der DXP-Moleküle. Die Farbänderung könnte ein erster Hinweis darauf sein, dass die DXP-Moleküle in die MOF-Struktur eingelagert werden. Zum weiteren Nachweis der eingelagerten Moleküle in die MOF-Schichten wird die Röntgenbeugungsmethode verwendet. Das erhaltene XRD-Ergebnis wurde in Abb. 5.15 gezeigt. Die entsprechenden XRD-Daten zeigen die Anwesenheit neuer Beugungsreflexe, die als (001)

und (002) gekennzeichnet sind. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass eine neue Kristallstruktur durch die Beladung der DXP-Moleküle entstanden ist.

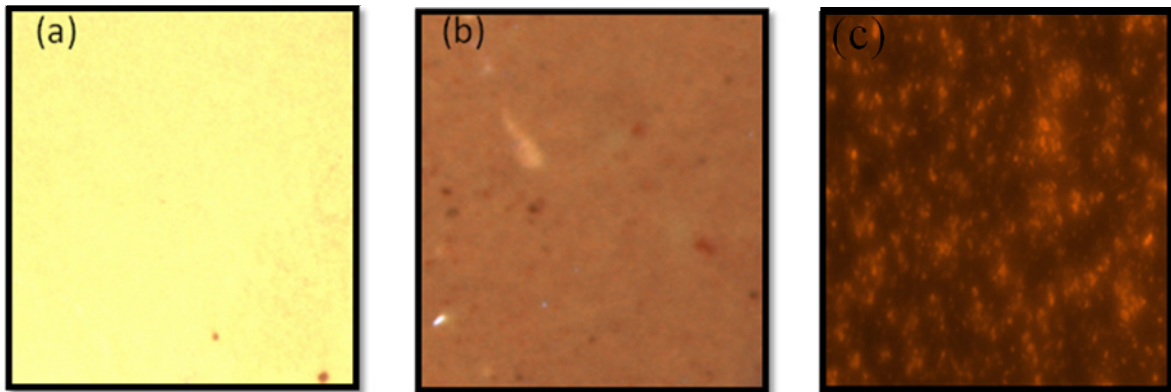


Abbildung 5.14: Ergebnisse mit Licht- und Fluoreszenzmikroskop, a) Lichtmikroskopisches Bild vor der Beladung, b) Lichtmikroskopisches Bild nach der Beladung und c) Fluoreszenzmikroskopie Bild nach der Beladung.

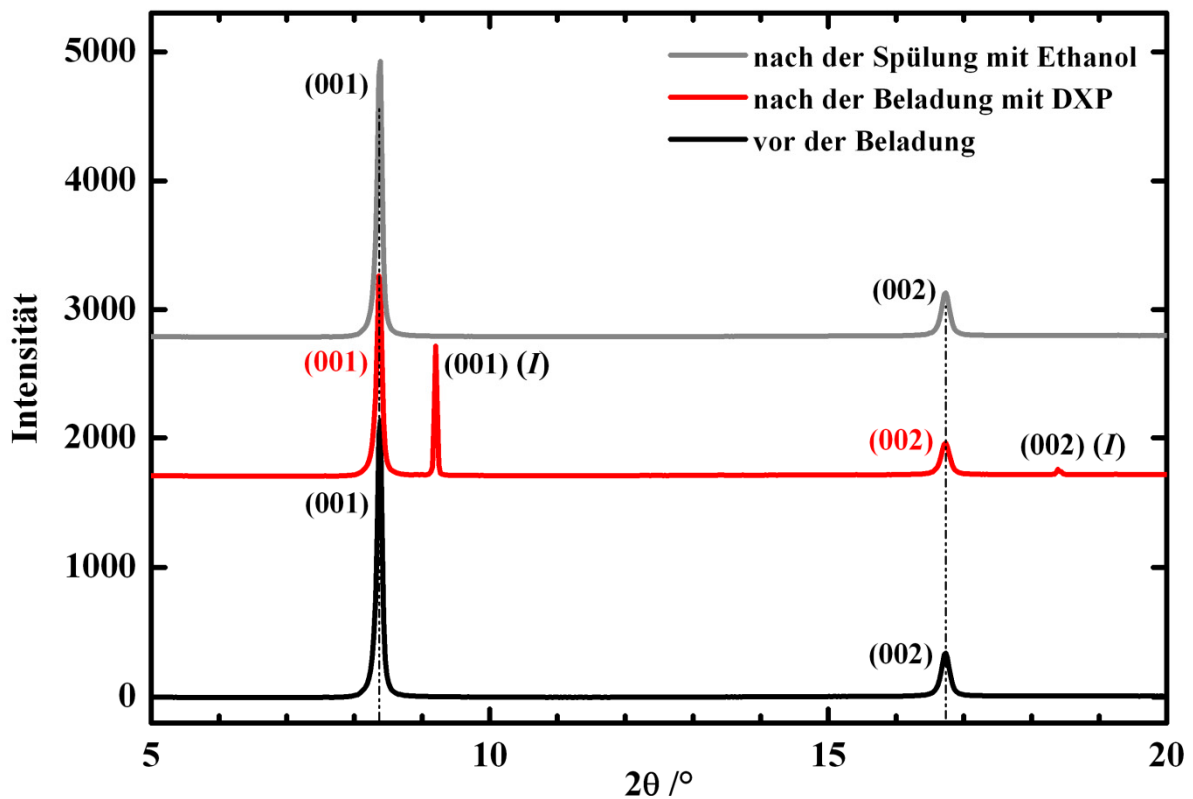


Abbildung 5.15: XRD-Ergebnisse des Cu-basierten 2D SURMOFs vor und nach der Beladung

Diese neue Kristallstruktur kann folgende Ursachen haben. Vermutlich wird die Cu-basierte *paddle-wheel* SBU-Einheit durch die Einlagerung der DXP-Moleküle zwischen den Schichten leicht gekippt. Dadurch treten entweder freie Elektronen der Carbonylgruppen von DXP-Molekülen mit den freien Bindungsstellen der Cu-basierten *paddle-wheel* SBU-Einheit in Wechselwirkung oder es haben schwache π - π Wechselwirkungen zwischen dem delokalisierten Elektronensystem mit der MOF-Struktur stattgefunden. Vermutlich haben die π - π Wech-

selwirkungen eine entscheidende Bedeutung bei der Veränderung der Struktur. Weil nach gründlicher Spülung der eingelagerte Probe mit Ethanol die neuen entstehenden Reflexe verschwinden. Nach der theoretische Auswertung ergibt sich einen Neigungswinkel von 68° , sodass neben der ursprünglichen tetragonalen MOF-Struktur ein zweites monoklines System entstanden ist.

Aus den XRD-Daten in Abb. 5.15 sind auch erkennbar, dass eine reversible Änderung der Struktur durch die Einlagerung stattgefunden hat. Nach gründlicher Spülung der Probe mit Ethanol werden die DXP-Moleküle zwischen den Schichten entfernt, sodass der Peak bei $9,2^\circ$ verschwindet, denn die DXP-Moleküle sind nur mit schwachen Bindungen (π - π) zwischen den Schichten eingelagert.

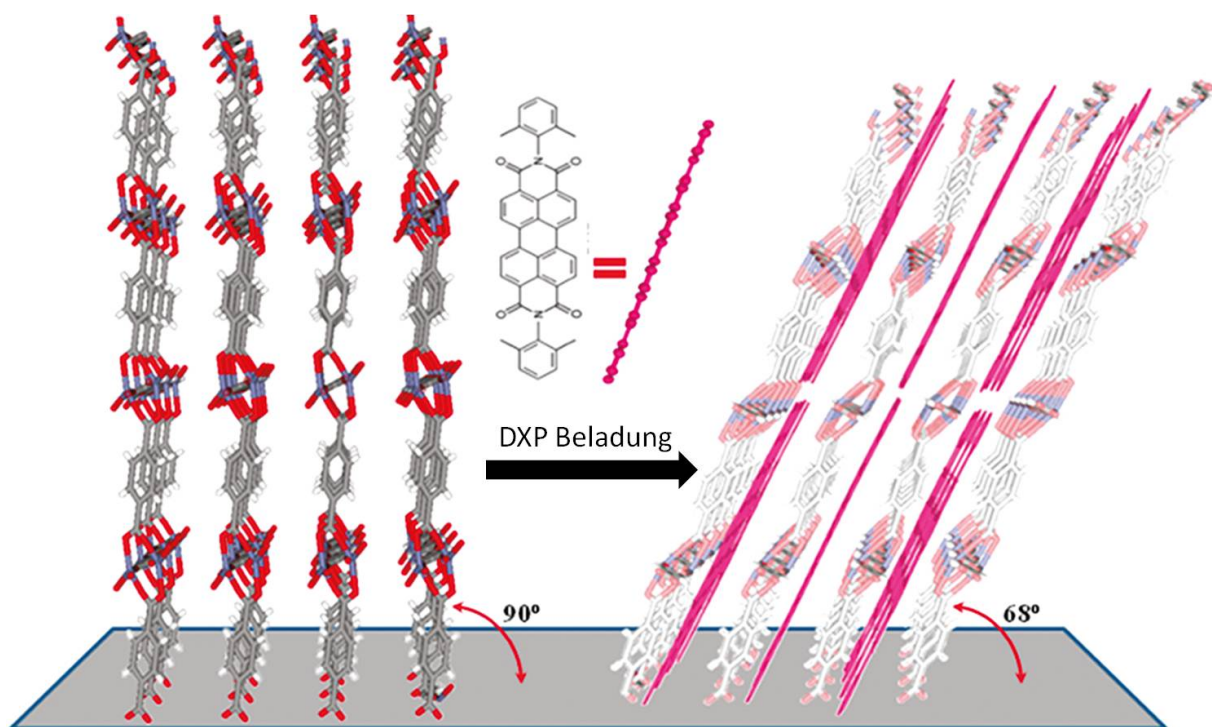


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung von 2D Cu-basierte SURMOF nach der Einlagerung mit DXP-Moleküle. Bild entnommen aus 109.

5.2.3 AFM-Ergebnisse von MOF-2

Es wurde versucht sowohl Cu- als auch Zn-basierte 2D SURMOFs mit Hilfe der μ CP-Methode selektiv aufzuwachsen. Wie in der Abb. 5.17 gut zu sehen ist, wachsen die beiden MOFs homogen und als geschlossener Film auf COOH-terminierten SAM. Während der Zn-basierte SURMOF ganz selektiv nur auf COOH-funktionalisierter Goldsubstrat wächst, wächst der Cu-basierte SURMOF außer einige Kristalle zwischen der Quadrate auch auf nicht COOH-funktionalisierter Goldoberfläche.

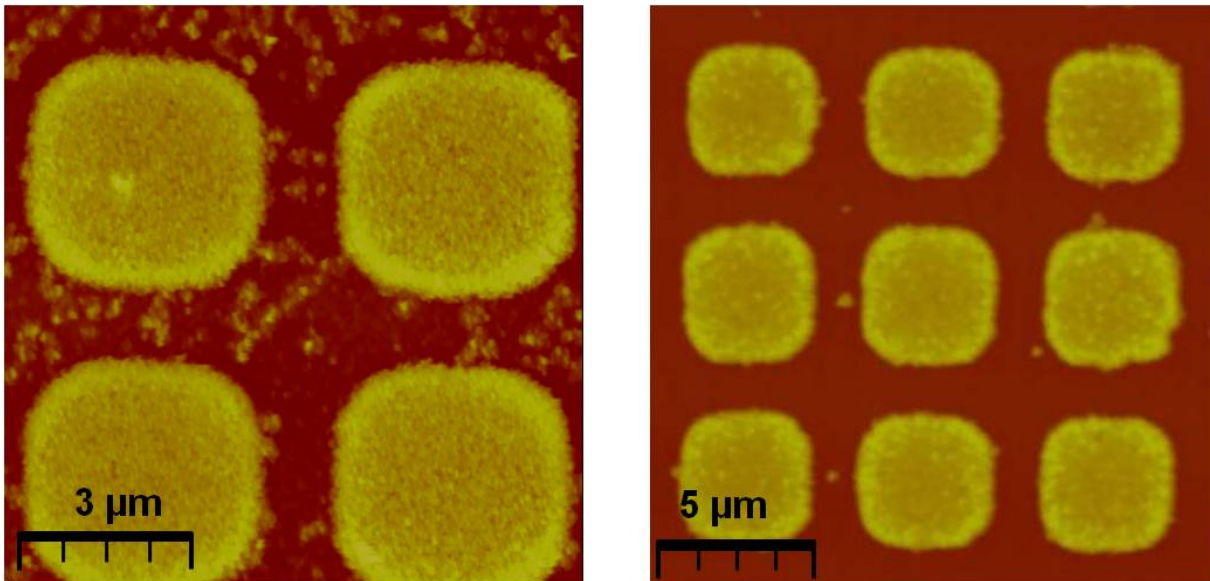


Abbildung 5.17: AFM-Ergebnisse der 2D SURMOFs auf COOH-strukturierter Goldoberfläche: **links**) Cu-basierter MOF-2 und **rechts**) Zn-basierter MOF-2, präpariert mit der Sprühmethode.

Zur Bestimmung des Wachstumsmechanismus und der Dicke des Films für jeden Zyklus wurde Cu-basierte SURMOF durch Sprühmethode präpariert. Das rechte Bild in Abb. 5.18 zeigt das erhaltene Höhendiagramm, das die Dicke der präparierten MOF-Schichten mit 20 Zyklen darstellt. Dabei wurde festgestellt, dass die Dicke der Filme ca. 160 nm für 20 Zyklen bestimmt wurde und jeder Zyklus von $[\text{Cu}_2\text{bdc}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ca. 8 nm entspricht. Dieser Wert entspricht 8 Elementarzellen von $[\text{Cu}_2\text{bdc}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF. Im Vergleich zu HKUST-1 ist mit 2 nm für jeden Zyklus weniger. Wie schon bei HKUST-1 diskutiert wurde, hängt der Wachstumsmechanismus von der Spülzeit mit Ethanol ab. HKUST-1 hat mehr offene Poren im Vergleich zum $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF. Aus diesem Grund kann es möglich sein, dass HKUST-1 während der Präparation über mehr Komponenten in den Poren verfügt. Dadurch werden bei gleicher Zyklenanzahl dickere Filme von HKUST-1 im Vergleich zu Cu-basiertem 2D SURMOF erhalten.

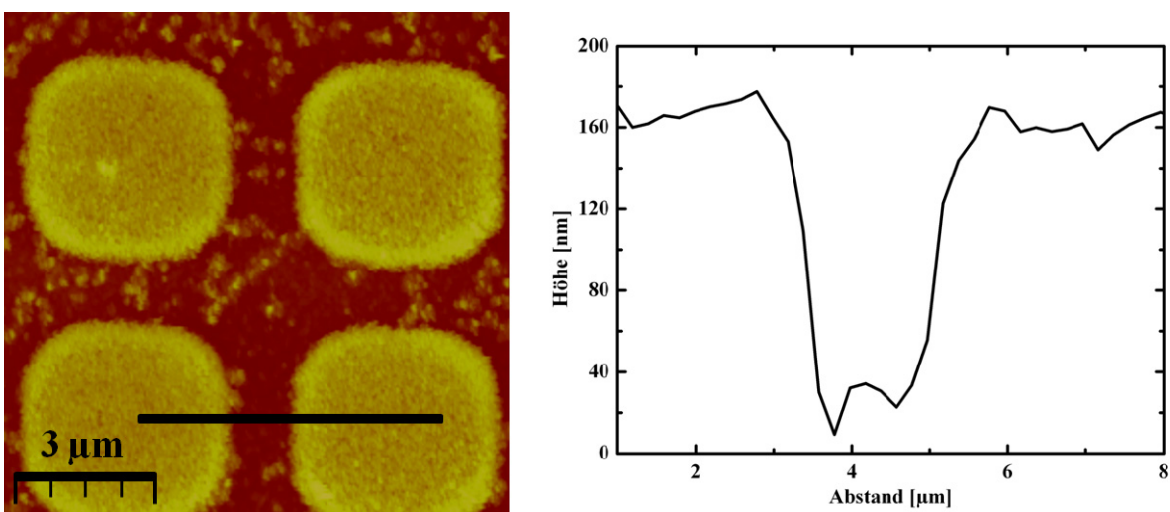


Abbildung 5.18: AFM-Ergebnisse von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ SURMOF auf lateral strukturierter Oberfläche mit 20 Zyklen: **rechts**) die Topographie, **links**) die Höhendiagramme, präpariert mit der Sprühmethode.

6 Postsynthetische Modifizierung (PSM) von SURMOFs

6.1 Einführung

Bisher wurden verschiedene SURMOFs mit der LPE-Methode präpariert und ihre Strukturen diskutiert. Die Metall- und die Ligand-Einheiten hatten keine funktionalisierten Gruppen. Solche SURMOFs werden für die Beladungsexperimente verwendet. Jedoch sind sie meistens für ein in ihrer Poren kovalent gebundenes Molekül nicht geeignet. Dazu wird in diesem Abschnitt zunächst ein funktionalisierter MOF dargestellt, dessen Liganden funktionalisiert sind^[9, 14]. Anschließend werden einige Moleküle durch ihre Funktionalisierungsfähigkeit an die MOF-Struktur kovalent gebunden. Diese Reaktionen wird als postsynthetische Modifizierung (PSM) bezeichnet^[198-202]. Die schematische Darstellung von PSM-Methode wird in Abb. 6.1 dargestellt. Die Fähigkeit, wohldefinierte Strukturen mit funktionalisierten Poren herzustellen, ermöglicht insbesondere Anwendungen in der Katalyse, als Sensoren, selektive Abtrennung der Molekülen und als multifunktionelle Materialien^[59, 104]. Es konnte bereits durch zwei Methoden funktionalisierte MOFs hergestellt werden. Entweder werden diese einfach durch bereits funktionalisierte Komponenten präpariert oder sie werden nach der Herstellung aus nicht funktionalisierten Komponenten des MOFs durch eine chemische Reaktion mit den funktionalisierten Gruppen aufgebaut. Die organischen Liganden werden meistens mit NH₂, N₃, Br, Cl, CH₃, etc. funktionalisiert. Diese funktionalisierten Strukturen werden zu unterschiedlicher MOF Arten in Volumen aufgebaut, z.B. sind IRMOF, ZIFs und MIL-53(Fe) einige Kandidaten für die Funktionalisierung^[17, 203, 204]. PSM wurde zuerst durch Hoskins und Robson in 1990 entwickelt^[43]. Anschließend wurden diese PSM-Experimente durch Wang und Cohen^[205] ausführlich in der MOF-Poren weiterentwickelt.

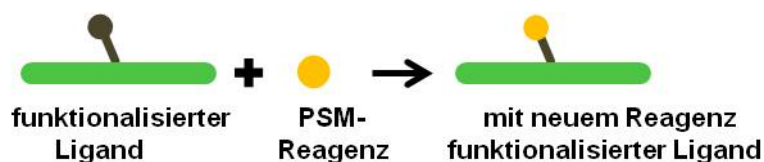


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung von PSM-Methode.

Zur Funktionalisierung des MOFs sind kovalente und koordinative kovalente Modifikationen verfügbar. Kürzlich sind die kovalente Modifikationen als chemischen Reaktionen zwischen den organischen Liganden beschrieben worden. Und koordinative kovalente Modifikationen werden als die chemische Reaktionen an der SBU-Metalleinheit dargestellt^[199, 206].

Der wichtigste Punkt bei der PSM ist, die ursprüngliche Struktur nicht zu zerstören. Die bisher vorgestellten PSM-Experimente mit MOFs wurden in Volumen durchgeführt. In dieser Arbeiten wurden gezeigt, dass NH₂-, Pyridyl- und Aldehyd-Gruppen für die PSM-Methode gut geeignet sind^[199]. Diese Arbeiten sind ebenfalls eine gute Motivation, die PSM in den SURMOF-Poren durchzuführen. Bis Anfang 2011 wurde dieses Experiment mit SURMOF noch nie untersucht. Jüngst konnten diese PSM-Experimente in den SURMOF-Poren durch Shekhah et al. und Liu et al. veröffentlicht werden^[114, 115]. Zum Nachweis der kovalente Bin-

dungen an der funktionellen Gruppe werden Röntgenbeugungs- und spektroskopische Methoden eingesetzt.

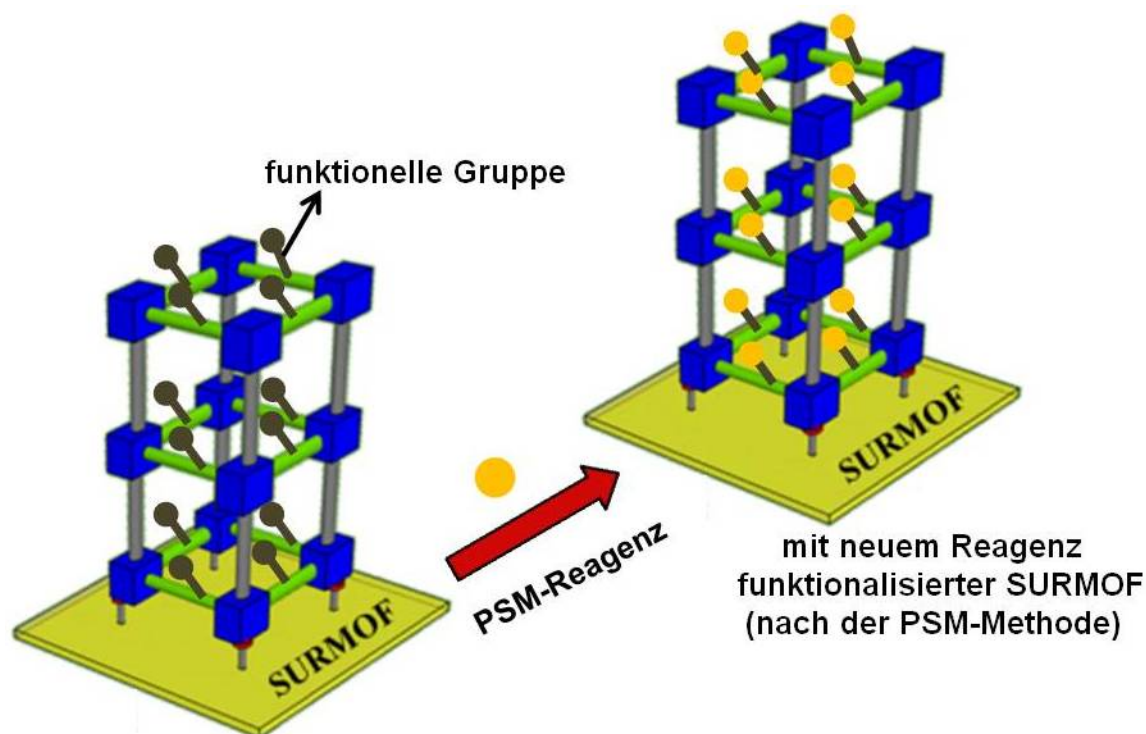


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung von funktionalisierten MOF auf der Oberfläche und anschließend der PSM-Methode auf der funktionalisierte Goldoberfläche.

Mit der LPE-Methode können kristalline MOFs auf der Oberfläche aufgebaut werden. Diese präparierten SURMOFs sind sehr homogen, haben eine variable Dicke und sind in einer kristallinen Richtung aufgewachsen. Diese erwähnten Eigenschaften sind z.B. für heterogene Katalyse, Membranen und Sensoren sehr wichtig^[90, 104, 108, 172, 173, 207]. Die schematische Darstellung und Durchführung der LPE-Methode wurden schon in Abschnitt 1 und 3 gezeigt. Außerdem wird in Abb. 6.2 eine schematische Darstellung von funktionalisierten MOF auf der Oberfläche veranschaulicht^[115].

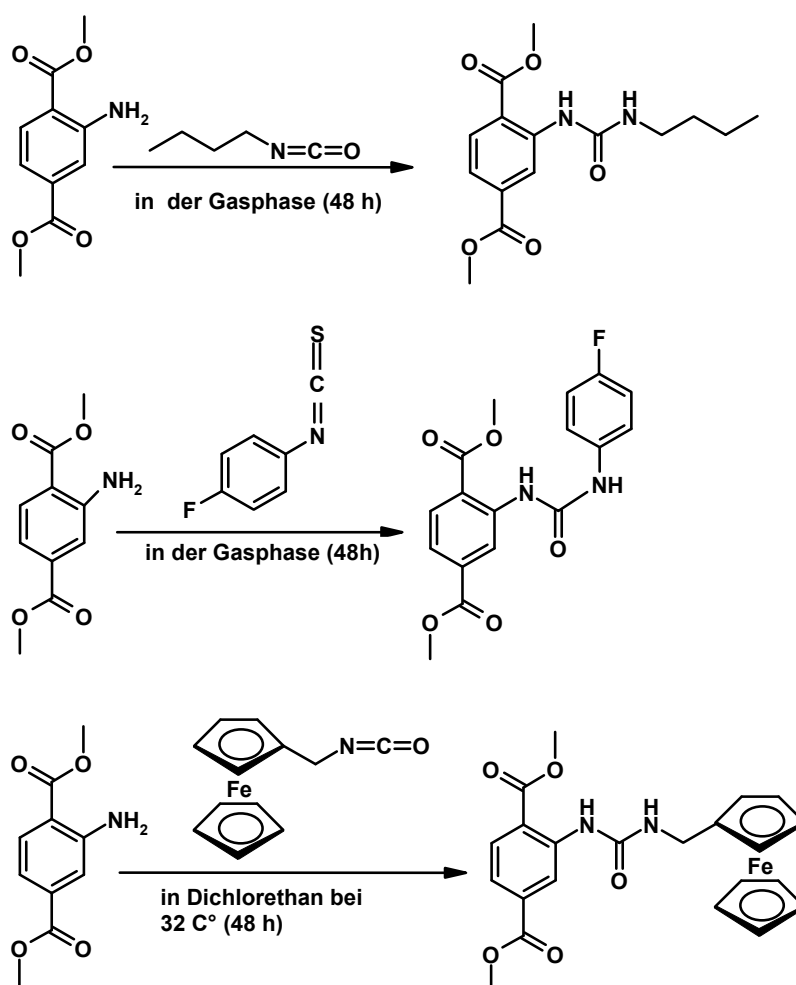
6.2 Experimentelle Herstellung

Für dieses Experiment wurde ein Schicht-Säule MOF $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$, welcher durch Savonnet et al. beschrieben wurde^[198], auf OH- oder Pyridin-terminierten Oberflächen aufgewachsen. Als Metalleinheit wurde Cu^{2+} -Dimere ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) verwendet. Als Ligand wurde 2-Aminobenzoldicarbonsäure (2-NH₂bdc) und als Säule dabco verwendet. Die PSM-Experimente wurden über die Aminogruppe (NH₂) durchgeführt. Vor den Reaktionen wurden alle Proben bei 60 °C ca. 12 Stunden lang aktiviert, um die Lösungsmitteln aus den Poren zu entfernen. Nach der Aktivierung dieses MOFs wurde die Probe zuerst mit n-Butylisocyanat umgesetzt, in dem die Probe bei 20 °C für 2 Tage in den gasförmigen n-Butylisocyanat (10,6 Torr Dampfdruck von n-Butylisocyanat) gelagert wurde. Außer n-Butylisocyanat wurde die NH₂-Gruppe in der MOF-Struktur auch mit 4-Fluorphenylisothiocyanat und 1-Ferrocenyl-

methylisocyanat Reagenzien durch PSM gekoppelt. Diese Komponenten verfügen elektronreiche Atome und sind etwas größer als n-Butylisocyanat. Man ließ 4-Fluorphenylisothiocyanat noch einmal für 2 Tage an der gasförmigen Phase (0,122 Torr bei 25 °C) mit der Probe reagieren. Dagegen wurde die Probe mit 1-Ferrocenylmethylisocyanat in der flüssigen Phase (1 mM in Dichlorethan) bei 32 °C für 2 Tage ausreagiert. Anschließend wurden die Proben gründlich mit Dichlorethan gespült. Die PSM-Reaktionen wurden mit zwei Isocyanaten und einer Isothiocyanat-Komponente durchgeführt, sodass der Unterschied zwischen den beiden Reagenzien über die PSM-Reaktionen untersucht werden konnte.

6.3 Ergebnisse

Die chemischen Reaktionen zwischen den NH₂-funktionalisierten organischen Liganden (2-NH₂bdc) und den isocyanat und isothiocyanat-Komponenten sind wie folgende dargestellt.



Schema 6.1: Chemische Reaktionen zwischen der aminofunktionalisierten organischen Ligand und den isocyanat- und isothiocyanat-Komponenten.

Wie die entstehenden Produkte in Schema 6.1 zeigen, reagieren sowohl die Isocyanat- als auch die Isothiocyanat-Verbindungen unter milden Bedingungen mit den Aminogruppen. Als Produkt sind Harnstoffderivate entstanden^[208].

6.3.1 Charakterisierung des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$ SURMOFs vor der PSM-Reaktion

Vor- und nach der PSM-Methode wurden die präparierten Proben mittels XRD und IRRAS kontrolliert. Das IRRAS-Spektrum des auf OH-terminierten SAM aufgewachsenen SURMOFs wird in Abb. 6.3 dargestellt.

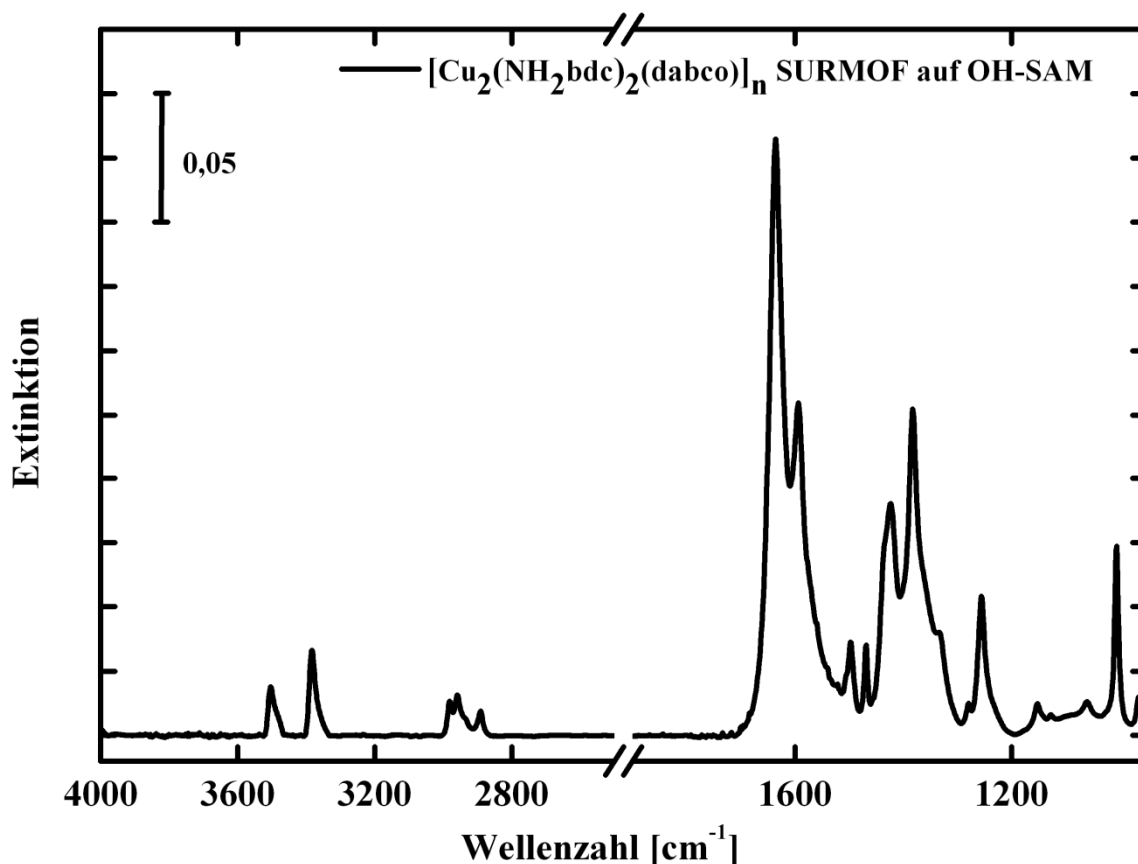


Abbildung 6.3: IRRASpektren des NH_2 -funktionalisierten SURMOFs vor der PSM-Reaktion, präpariert im Pumpsystem.

Aus den erhaltenen IRRASpektren kann man schließen, dass der aminofunktionalisierte MOF gut auf den OH-terminierten SAM verankert wird. Alle charakteristischen Banden von diesem MOF, die zwischen 850 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} liegen, sind gut erkennbar. Die Bande der NH_2 -Gruppe sind bei 3498 cm^{-1} , die der symmetrischen NH-Streckschwingungen zugeordnet werden kann sowie bei 3384 cm^{-1} , die zu den asymmetrischen NH-Streckschwingungen gehören. Die asymmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe bei 1640 cm^{-1} ist intensiver als die symmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe bei 1385 cm^{-1} . Dies ist ein Hinweis darauf, dass die dabco-Säule an den axialen Positionen der Cu^{2+} -Dimeren verbunden sind und das Wachstum in dieser Richtung erfolgt ist. Mit anderen Worten: Die dabco-Liganden sind senkrecht zu Oberfläche gerichtet. Dagegen sind die bdc-Liganden horizontal zu Oberfläche gerichtet. Aus diesem Grund ist die asymmetrische Carboxylatbande entsprechend der Oberflächenauswahlregel intensiver, weil die Carboxylatgruppe nur in den bdc-Liganden verfügbar sind. Außerdem sind die Schwingungen der CH_2 -Bande bei $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ gut erkennbar, da die dabco-Liganden auch CH_2 -Gruppe besitzen. Des Weiteren erkennt

man auch, dass die CH₂-Schwingung der dabco-Moleküle bei 1470 cm⁻¹ und Grundgerüstschwingungen der dabco-Moleküle bei 1055 cm⁻¹ liegen.

Tabelle 6.1: Die charakteristischen Bandenzuordnung der IRRA-Spektren für [Cu₂(2-NH₂bdc)₂dabco]_n. Abkürzungen hinter den Wellenzahlen bezeichnen die Signalstärke der Absorptionsbanden: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, und w = schwach; und Abkürzungen unter der Bandenzuordnung: asymm= asymmetrisch, symm= symmetrisch.

Wellenzahl [cm ⁻¹]/ [Cu ₂ (2-NH ₂ bdc) ₂ dabco] _n	Zuordnung
3498 m	NH-symm. Streckschwingungen von NH ₂ -Gruppe
3384 m	NH-asymm. Streckschwingungen von NH ₂ -Gruppe
2980	CH ₃ asymm. Streckschwingungen (Cu(OAc) ₂)
2950 w	CH ₂ asymm. Streckschwingungen
2890 w	CH ₂ symm. Streckschwingungen
1636 vs	COO ⁻ asymm. Streckschwingungen
1594 m und 1500 m	Benzol-Ring; <i>in plane</i>
1470 w	CH ₂ von dabco
1425 m und 1383 vs	COO ⁻ symm. Streckschwingungen
1055 w	Grundgerüstschwingung von dabco
1010 m	Aromatische C-H <i>out of plane</i> Schwingungen

XRD-Daten des [Cu₂(2-NH₂bdc)₂dabco]_n MOFs in Volumen, *out-of-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM und *in-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM werden in Abb. 6.4 gezeigt. Aus dem XR-Diffraktogramm des [Cu₂(2-NH₂bdc)₂dabco]_n MOFs in Volumen ist gut erkennbar, dass der präparierte MOF im Volumen kristallisiert ist und in alle Raumrichtungen wächst. Der Unterschied zwischen [Cu₂(2-NH₂bdc)₂dabco]_n-SURMOF und -MOF im Volumen ist, dass der SURMOF nur in einer Richtung aufwächst. In den *out-of-plane* Daten ist nur ein starker Peak bei 9,2° und ein schwache Peak bei 18,4° zu sehen. Auf OH-SAM sind die dabco-Säulen senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet, indem die dabco-Säulen an der axialen Positionen der *paddle-wheel* Struktur der Metallzentren gebunden sind. Aus diesem Grund werden mittels der *out-of-plane* Messung nur die Abstände von Metall zu Säulen gemessen, sodass nur [001]-bevorzugte Orientierung mittels der *out-of-plane* Messung erhalten wird. Die wichtigste Information ist, dass man beim *in-plane* XRD-Messung den stärksten Reflex (200) bei 16,4 und (100) bei 8,2° findet. Da durch die *in-plane* Daten die Netzebenen senkrecht zur Oberfläche gemessen werden, wo die 2-NH₂bdc-Liganden in dieser Richtung stehen. Anhand der *in-plane* und *out-of-plane* Daten kann man schließen, dass die Probe gut periodisch sowohl in vertikale als auch in horizontale Richtung angeordnet und kristallin ist. Beide Ergebnisse bestätigen die Anwesenheit eines [001]-orientierten SURMOF. Außerdem passen die Position und die relativen Intensitä-

ten der Peaks zu den berechneten XRD-Daten des MOFs in Volumen. Beim Vergleich dieses *in-plane* Ergebnisses mit denen der nicht mit NH_2 -funktionalisierten SURMOFs³ ($[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$) fällt auf, dass die Intensitätsverhältnisse der (100)- und (200)-Reflexe nicht identisch sind. Der NH_2 -funktionalisierte Schicht-Säule SURMOF hat eine höhere Intensität der (200)-Beugungsreflexe im Vergleich zum nicht funktionalisierten Schicht-Säule SURMOF. Der Grund dafür ist, dass der NH_2 -funktionalisierte SURMOF in seiner horizontalen Richtung zusätzlich elektronreiche Stickstoff-Atome besitzt. Dagegen hat der nicht funktionalisierte Schicht-Säule SURMOF in dieser Richtung nur elektronenarme Gruppen (C-H). Das bedeutet, durch den NH_2 -funktionalisierten SURMOF steigt vermutlich die Dichte der Streuzentren innerhalb der (200)-Netzebene. Dieser Effekt gilt für alle Netzebenen, wo die bdc-Liganden vorkommen. Bei den *out-of-plane* Messungen gibt es keinen Unterschied zwischen funktionalisierten und nicht funktionalisierten SURMOFs, weil hier die dabco Abstände gemessen werden. Der Einfluss der NH_2 -Gruppen auf XRD-Reflexe sind nur bei *in-plane* Messungen erkennbar. Denn die NH_2 -Gruppen sind mit dem bdc-Linker verbunden und die bdc-Linker sind in horizontaler Richtung zur Oberfläche angeordnet.

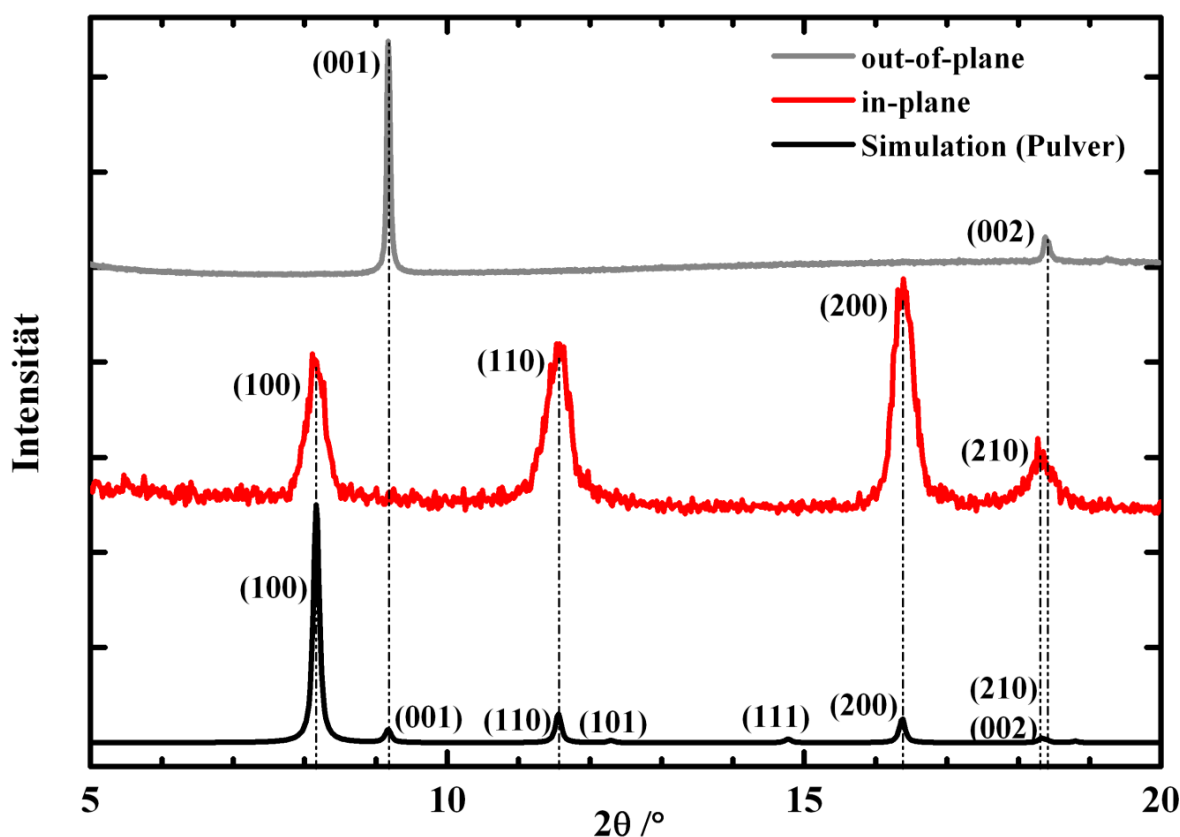


Abbildung 6.4: XRD-Daten des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOFs: **grau**) *out-of-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM, **rot**) *in-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM, präpariert mit dem Pumpsystem und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für denselben MOF als Pulver zum Vergleich.

³ Siehe Abbildung 4.20

6.3.2 Charakterisierung des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs nach der PSM-Reaktion mit n-Butylisocyanat

Die Reaktionsgleichung sowie der experimentellen Teil wurden oben beschrieben. Im nun folgenden Teil wird das entstehende Produkt mittels IRRA-Spektroskopie und Röntgenbeugung analysiert.

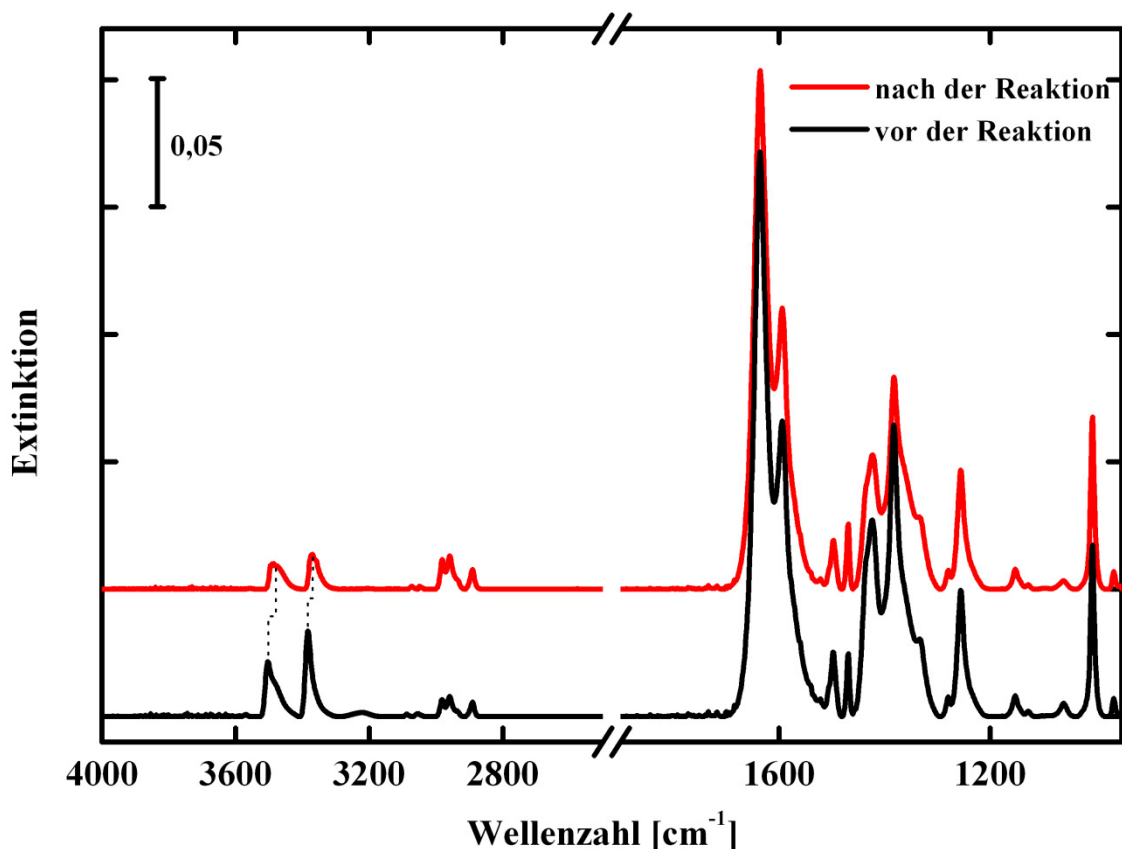


Abbildung 6.5: IRRA-Spektren des NH_2 -funktionalisierten SURMOFs vor und nach der PSM-Reaktion mit n-Butylisocyanat, präpariert mit dem Pumpsystem.

Alle charakteristischen Banden von diesem SURMOF nach der PSM-Reaktion, die zwischen 850 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} Wellenzahlen liegen, sind gut in Abb. 6.5 erkennbar. Außerdem ist die Intensitätsstärke dieser Banden nach der Reaktion nicht verändert. Das ist ein erster Hinweis darauf, dass die Struktur des SURMOFs durch die Behandlung mit der n-Butylisocyanat Verbindung nicht zerstört wird. Der einzige Unterschied ist, dass die Intensität der symmetrischen (3498 cm^{-1}) und asymmetrischen (3384 cm^{-1}) NH-Streckschwingungen deutlich schwächer geworden ist und die beiden Banden etwas verschoben sind. Denn nach der PSM-Reaktion wurde die chemische Umgebung der NH_2 -Gruppe verändert. Dadurch ist eine Verschiebung von NH-Banden ersichtlich. Wie das entstehende Produkt zeigt, bilden sich nach der Reaktion Harnstoffderivate. Die Harnstoffderivate enthalten zwei NH-Gruppen (R-NH-C=O-NH-R). Leider sind die NH-Streckschwingungen von dieser Gruppe, die bei Wellenzahlen von 3400 cm^{-1} zu erwarten sind^[209], nicht in den gemessenen IRRA-Spektren zu erkennen. Ein interessanter Punkt bei diesem Ergebnis sind die CH_2 - und CH_3 - Streckschwingungen, die

nach der Reaktion intensiver geworden sind. Das resultiert daraus, dass diese Gruppe in der n-Butylisocyanat Komponente vorkommen.

Die XRD-Daten in Abb. 6.6 zeigen, dass die Peakpositionen nach der Reaktion nicht verändert sind. Nur die relative Intensität von (002/001)-Reflexe nach der Reaktion ändert sich. Es darf nicht vergessen werden, dass die Intensität der erhaltenen Peaks von vielen Faktoren abhängig ist, wie z.B. Temperatur, Geometrie, Polarisation, Absorption, Struktur Faktoren, etc. Ein wichtiger Grund der Änderung der relativen Intensität und Intensitätsabnahme der Beugungsreflexe ist, dass die Auslöschungsregel und infolgedessen die Änderung von Formfaktor der Einheitszelle nach der Reaktion sind. Die MOF-Kristalle haben vor der Reaktion tetragonale Struktur mit P4-Raumgruppe (Primitiv). Nach der Reaktion wird die Struktur der Kristalle zu I4-Raumgruppe (Innenzentriert) umgewandelt, sodass die Intensitätsverhältnisse der XRD-Reflexe auch verändert sind. Die detaillierte Erklärung über den Formfaktor wurde im Kapitel 2.1 anhand eines Beispiels beschrieben.

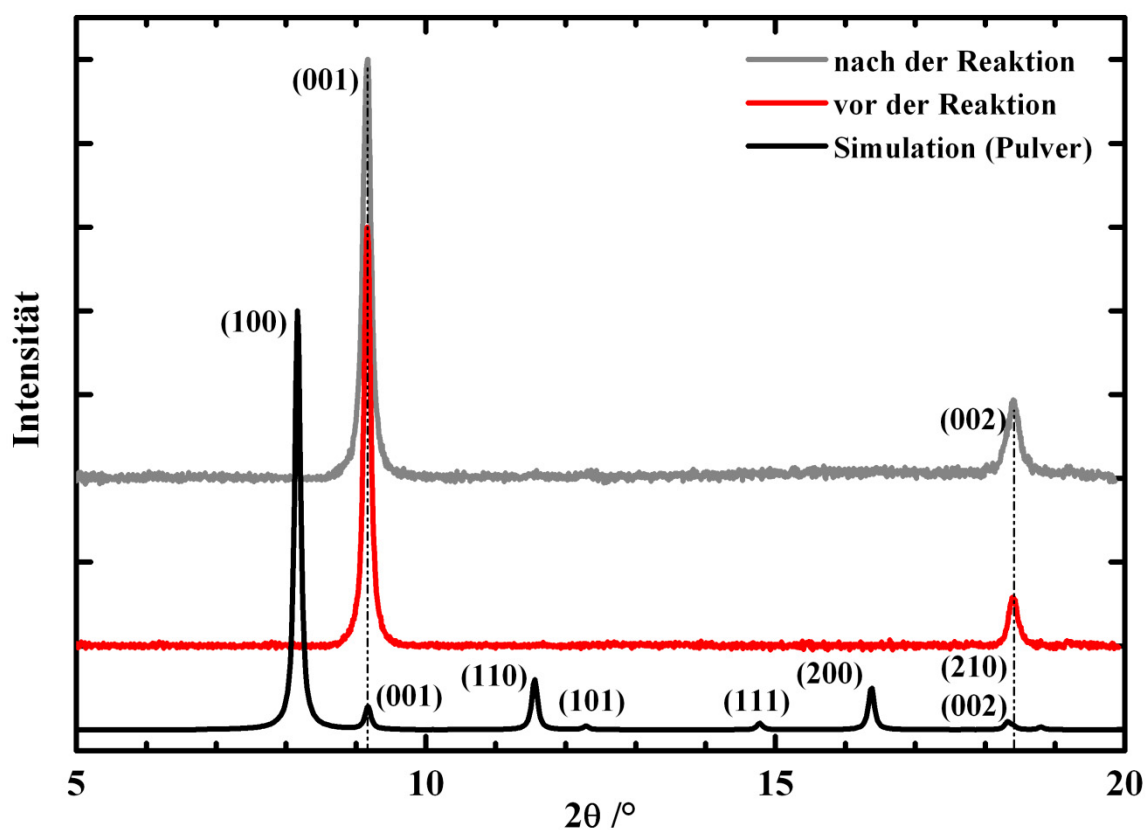


Abbildung 6.6: XRD-Daten des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOFs: **grau**) nach der PSM-Reaktion mit n-Butylisocyanat, **rot**) vor der PSM-Reaktion mit n-Butylisocyanat, präpariert mit dem Pumpsystem und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für denselben MOF als Pulver zum Vergleich.

Nach diesem Ergebnis kann man sagen, dass die PSM-Methode keinen Effekt in Bezug auf die Kristallinität, Periodizität und Orientierung der SURMOFs hat. Außerdem zeigen die XRD- und IRRAS-Ergebnisse, dass die n-Butylisocyanate gut mit der NH_2 -funktionalisierte SURMOF reagiert haben.

6.3.3 Charakterisierung des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs nach der PSM-Reaktion mit 4-Fluorphenylisothiocyanat

Nach dieser einfachen n-Butylisocyanat Komponente wurde versucht, die PSM-Reaktion mit einem großen und komplexen Molekül durchzuführen. Dafür wurde zunächst 4-Fluorphenylisothiocyanat ausgesucht. Dieses Molekül ist einerseits langkettig und verfügt anstatt einer Isocyanat- über eine Isothiocyanat-Gruppe.

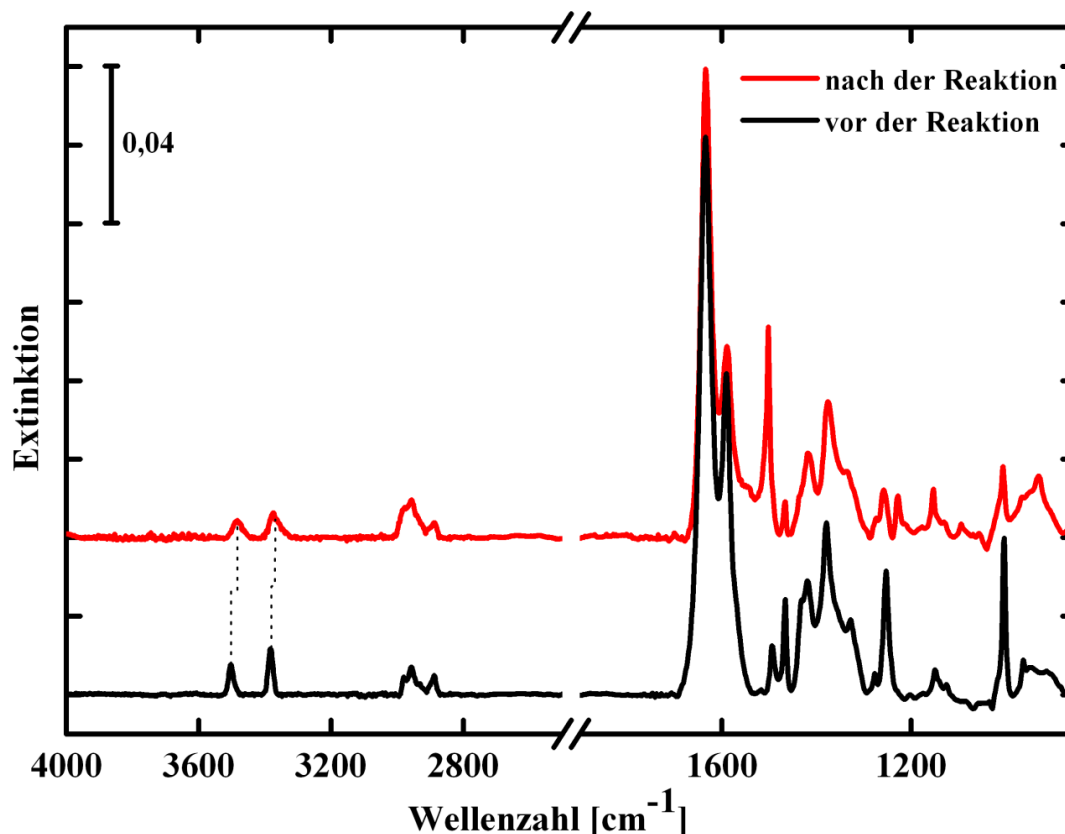


Abbildung 6.7: IRRA-Spektren des NH_2 -funktionalisierten SURMOFs vor und nach der PSM Reaktion mit 4-Fluorphenylisothiocyanat, präpariert mit dem Pumpsystem.

Aus der Abb. 6.7 sind alle charakteristischen Banden des SURMOFs nach der PSM-Reaktion mit 4-Fluorphenylisothiocyanat, die zwischen 850 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} Wellenzahlen liegen, gut erkennbar. Das bedeutet, dass die Struktur des SURMOFs durch die Reaktion mit der 4-Fluorphenylisothiocyanat nicht zerstört wird. Die symmetrischen und asymmetrischen NH-Streckschwingungen sind ca. 50 % schwächer geworden und die beiden Schwingungen sind etwas verschoben. Der Grund dieser Verschiebungen wurde nach der PSM-Reaktion mit n-Butylisocyanat erläutert. Ob die Ankopplung der NH_2 -Gruppen mit der 4-Fluorphenylisothiocyanat Moleküle geordnet ist, kann erst eine XRD-Messung klären.

Die XRD-Daten in der Abb. 6.8 zeigen, dass die relative Intensität von (002/001)-Reflexen nach der Reaktion drei Mal höher als vor der Reaktion ist. Durch die PSM-Reaktion einer 4-Fluorphenylisothiocyanat im SURMOF steigt die Dichte der Streuzentren innerhalb der (002)-Netzebene, sodass sich der Formfaktor der MOF-Kristalle verändert und der (002)-Reflexe verstärkt wird. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die verwendete

Isothiocyanat-Moleküle periodisch mit der NH_2 -Gruppen angekoppelt werden und geordnet vorliegen. Mit anderem Wort hat jede Pore die gleiche Anzahl der reagierten Moleküle. Wegen des Fluor-Atoms wird die gesamte Intensität der Peaks etwas niedriger. Aber die Kristallinität, die Periodizität und die Orientierung des SURMOFs werden nicht zerstört. Des Weiteren sind die Halbwertsbreiten der (001)-Reflexe vor und nach der Reaktion identisch. Das zeigt uns, dass während der Reaktion die kristalline Dicke des SURMOFs nicht verändert wird.

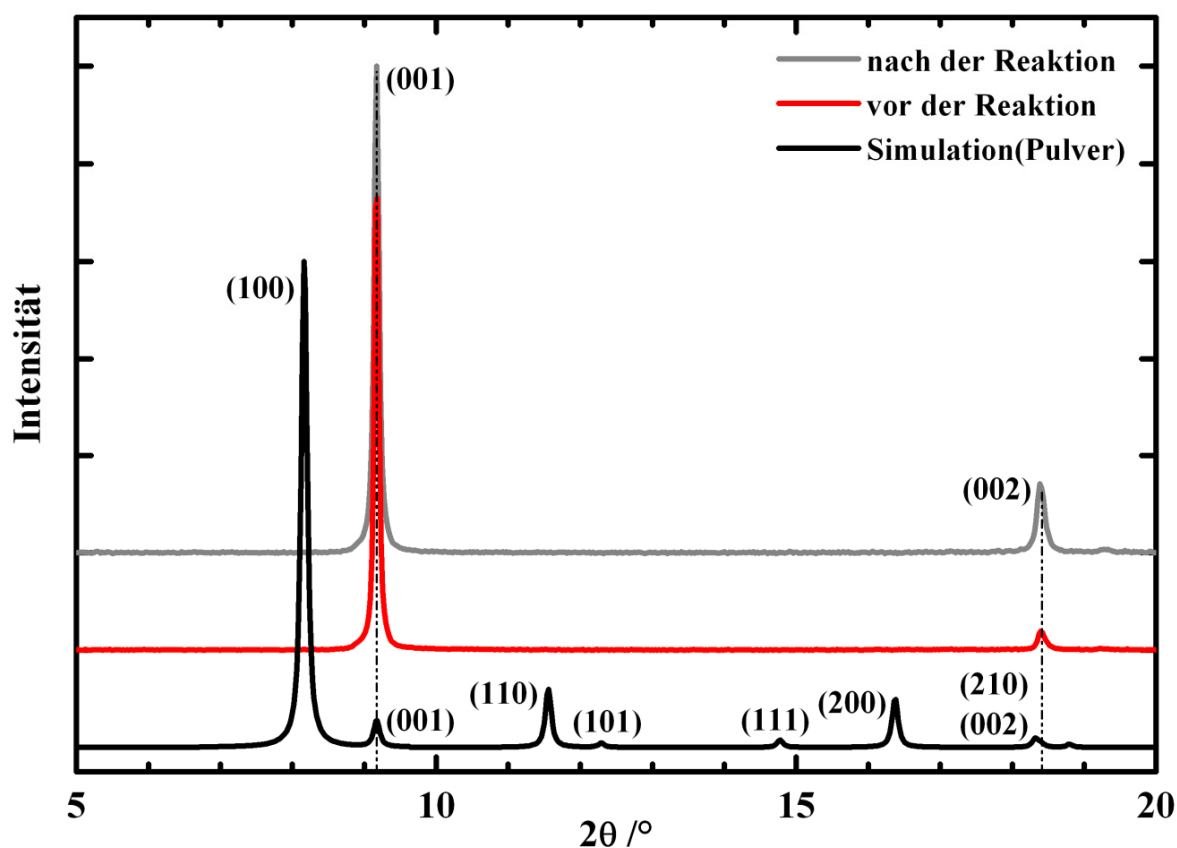


Abbildung 6.8: XRD-Daten des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOFs: **grau**) nach der PSM-Reaktion mit 4-Fluorphenylisothiocyanat, **rot**) vor der PSM-Reaktion mit 4-Fluorphenylisothiocyanat, präpariert mit dem Pumpsystem und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für denselben MOF als Pulver zum Vergleich.

Wegen der Anwesenheit des fluorierten in den reagierten Moleküls ist X-ray Photoelektronenspektroskopie (XPS) eine gute Methode für den Nachweis der Fluor-Atome in den Poren des SURMOFs.

Das XP-Spektrum wird in Abb. 6.9 gezeigt. In dieser Abbildung gut zu sehen ist, ist das Fluor-Atom gut im Spektrum erkennbar. Aus der Auswertung der quantitativen Analyse erhält man 3-4 von 4-Fluorphenylisothiocyanat Moleküle pro Pore. Dieses Ergebnis hat eine gute Übereinstimmung mit den IRRAS- und XRD-Daten. Außer der Fluor-Atome sind auch anderen Elemente in der MOF-Struktur wie Cu, N, O und C aus der XP-Spektrum erkennbar. Das ist auch ein Hinweis darauf, dass die Struktur des SURMOFs durch die PSM-Reaktion mit der 4-Fluorphenylisothiocyanat nicht zerstört wird.

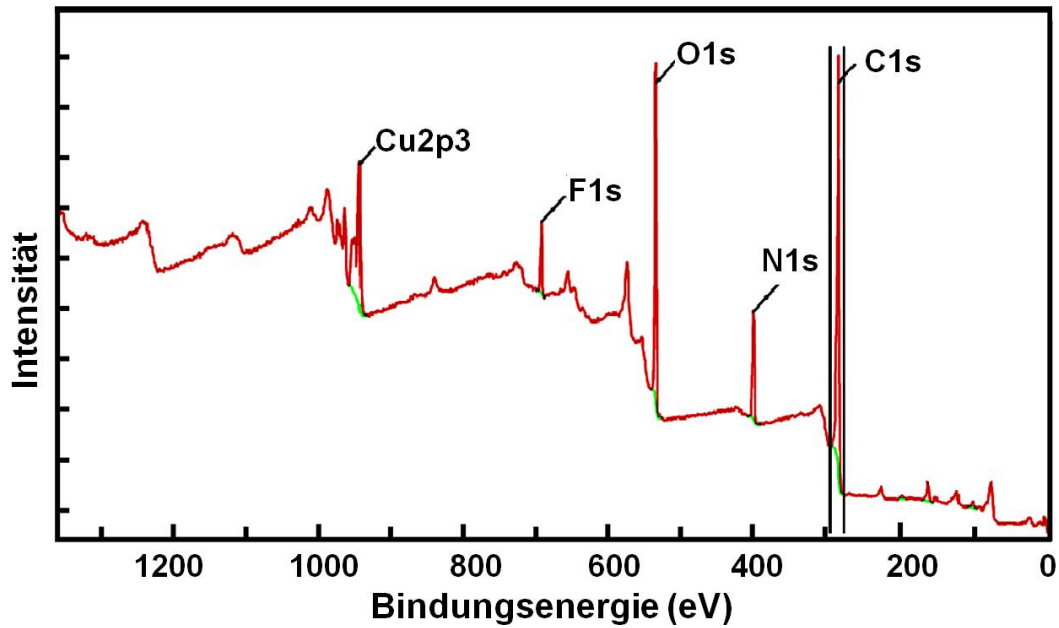


Abbildung 6.9: XP-Spektrum des NH_2 -funktionalisierten SURMOFs nach der PSM-Reaktion mit 4-Fluorphenylisothiocyanat.

Um mehr Information über die genaue Struktur des SURMOFs nach der PSM-Methode zu erhalten, wurden Molekulardynamik-Simulationen unter Verwendung von Amber10 Molekular Modelling-Paket Programme durchgeführt^[210]. Dieses Programm wurde vor 30 Jahren zur Bestimmung von Dynamik und Struktur von Proteinen verwendet.

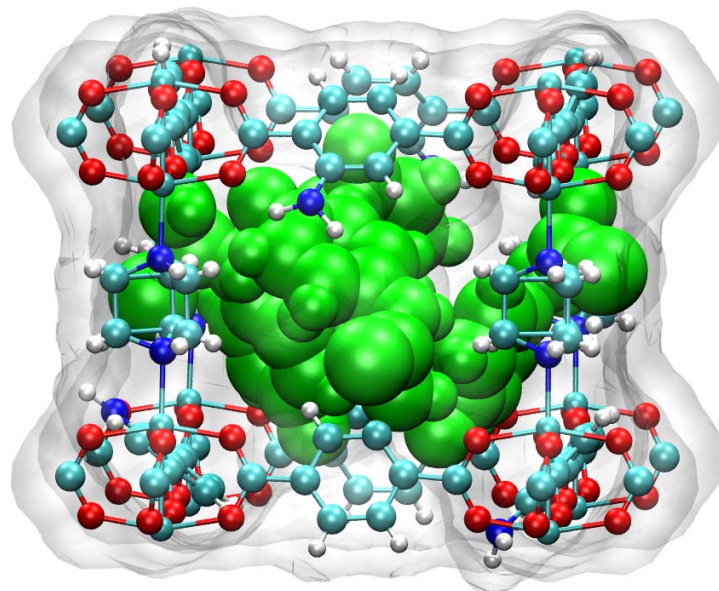


Abbildung 6.10: Die Geometrie von $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOF nach der kovalente Anbindung von drei 4-Fluorphenylisothiocyanat-Molekülen pro Einheitszelle. Die reagierten Moleküle sind mit grüner Farbe gezeigt. Als graue Oberfläche wurden die freien Poren vor der PSM-Methode dargestellt.

Zur dieser Simulation wurde $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ Pulver MOF mit der bekannten Struktur verwendet. Dann wurden diese Isocyanat- und Isothiocyanat-Moleküle über die NH_2 -

Gruppen von bdc-Liganden verbunden. Anschließend wurden unterschiedlichen Zahlen der reagierten Moleküle über die NH_2 -Gruppen angekoppelt. Außerdem wurde die Größe der Moleküle im MOF-Gitter optimiert, wobei die Größe der Einheitszelle und die Ecken des MOF eingestellt wurden. Dadurch wurden bis zu drei von 4-Fluorphenylisothiocyanat-Moleküle mit kovalenten Bindungen im MOF-Gitter verbunden. Die Simulation in Abb. 6.10 zeigt, dass es für ein zusätzliches Molekül nicht genügend Platz in den Poren gibt. Außerdem passen die simulierten Ergebnisse gut zu den erhaltenen XPS-Messungen.

6.3.4 Charakterisierung des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs nach der PSM Reaktion mit 1-Ferrocenylmethyloisocyanat

Als letztens wurde die PSM-Reaktion mit dem noch größeren und komplizierten Moleküle (1-Ferrocenylmethyloisocyanat) durchgeführt. Die erhaltenen IRRAS-Daten werden in Abb. 6.11 dargestellt. Diese IRRAS-Daten zeigen, dass die symmetrischen und asymmetrischen NH-Streckschwingungen ca. 50 % schwächer geworden sind. Aufgrund der Änderung der chemischen Umgebung nach der PSM-Reaktion sind die beiden NH-Banden etwas verschoben. Alle charakteristischen Banden des SURMOFs nach der PSM-Reaktion mit 1-Ferrocenylmethyloisocyanat sind gut erkennbar. Dies weist hin darauf, dass die Struktur des SURMOFs durch die PSM-Reaktion mit der 1-Ferrocenylmethyloisocyanat nicht zerstört wird.

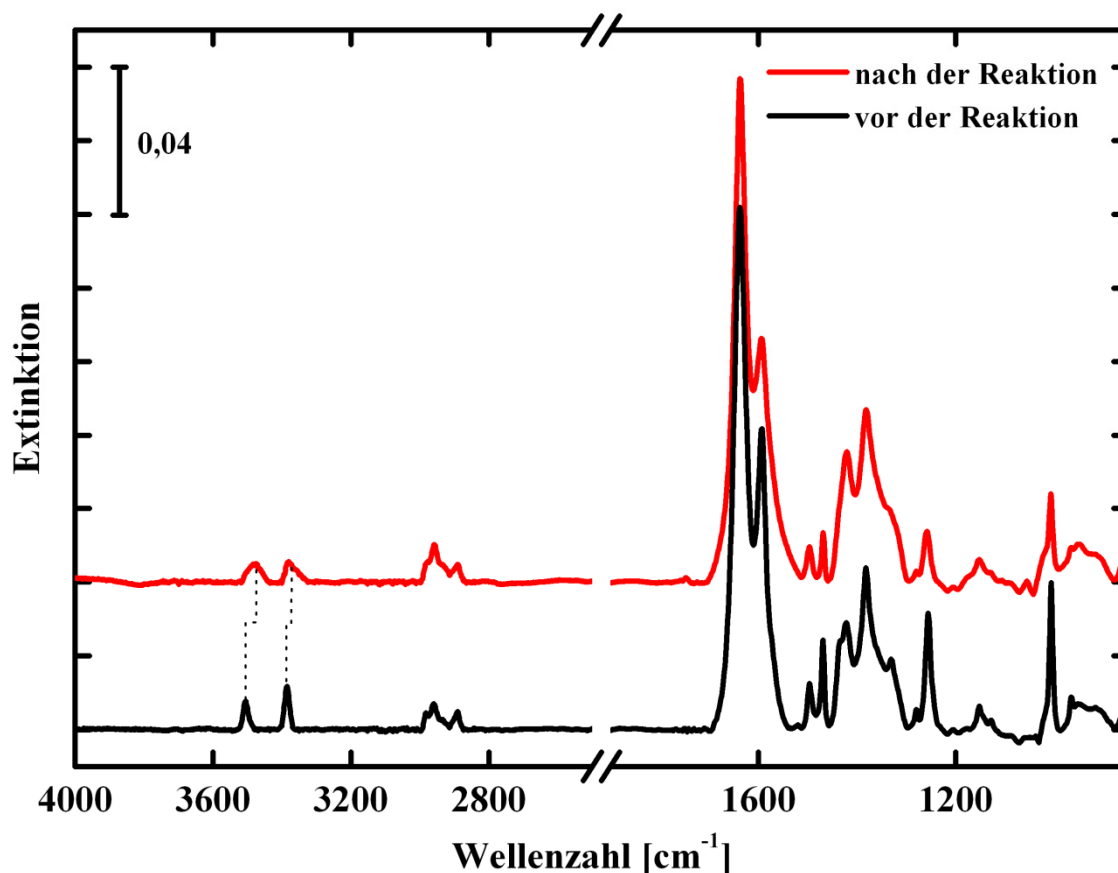


Abbildung 6.11: IRRAS-Spektren des NH_2 -funktionalisierten SURMOFs vor und nach der PSM Reaktion mit 1-Ferrocenylmethyloisocyanat, präpariert mit dem Pumpsystem.

Nun stellt sich die Frage, ob die Ferrocen-Derivate gut in den Poren geordnet sind. Dafür wurde die Probe mit XRD gemessen und die erhaltenen XRD-Daten werden in Abb. 6.12 dargestellt. Die XRD-Daten zeigen, dass die relative Intensität von (002/001)-Reflexe nach der Reaktion zwei Mal höher ist als vor der Reaktion. Dies deutet darauf hin, dass die 1-Ferrocenylmethylisocyanat-Moleküle gut und geordnet mit den NH_2 -Gruppen reagiert haben. Die Änderung der relativen Intensität ist sehr interessant, weil die Isocyanat-Moleküle Eisen-Atome enthalten. Das Eisen ist ein schweres Molekül. Es ist zu erwarten, dass wegen der schweren Eisen-Atome entweder die MOF-Struktur zerstört wird oder die Eisen-Atome nur am MOF-Rahmen eingelagert werden. Aber nach der Behandlung mit Eisen-Reagenz werden die Kristallinität, die Orientierung und die Periodizität des SURMOFs nicht geändert. Nur wegen des Eisens wird die gesamte Intensität der Peaks etwas niedriger. Die Dicke des Films hat nach der PSM-Reaktion anhand der Halbwertsbreite des (001)-Peaks nicht verändert.

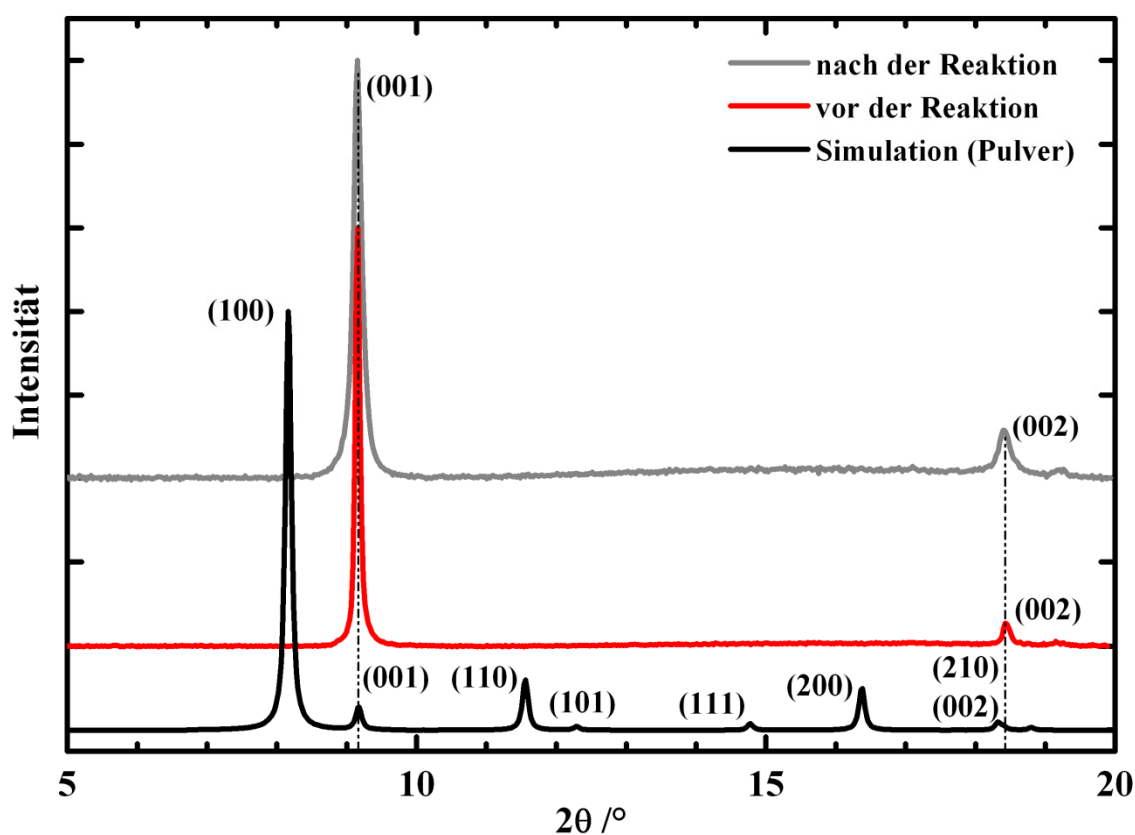


Abbildung 6.12: XRD-Daten des $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOFs: **grau**) nach der PSM-Reaktion mit 1-Ferrocenylmethylisocyanat, **rot**) vor der PSM-Reaktion mit 1-Ferrocenylmethylisocyanat, präpariert mit dem Pumpsystem und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für denselben MOF als Pulver zum Vergleich.

Da das reagierte Molekül Eisen-Atome enthält, ist XPS eine gute Methode zum Nachweis der Eisen-Atome in der Struktur des SURMOFs. Nach der PSM-Methode mit der 1-Ferrocenylmethylisocyanat wurde die SURMOF-Probe mittels XPS kontrolliert. Das erhaltene Ergebnis wird in Abb. 6.13 dargestellt. Anhand der XPS-Daten kann man nachweisen, dass Eisen-Atome gut im Spektrum vorhanden sind.

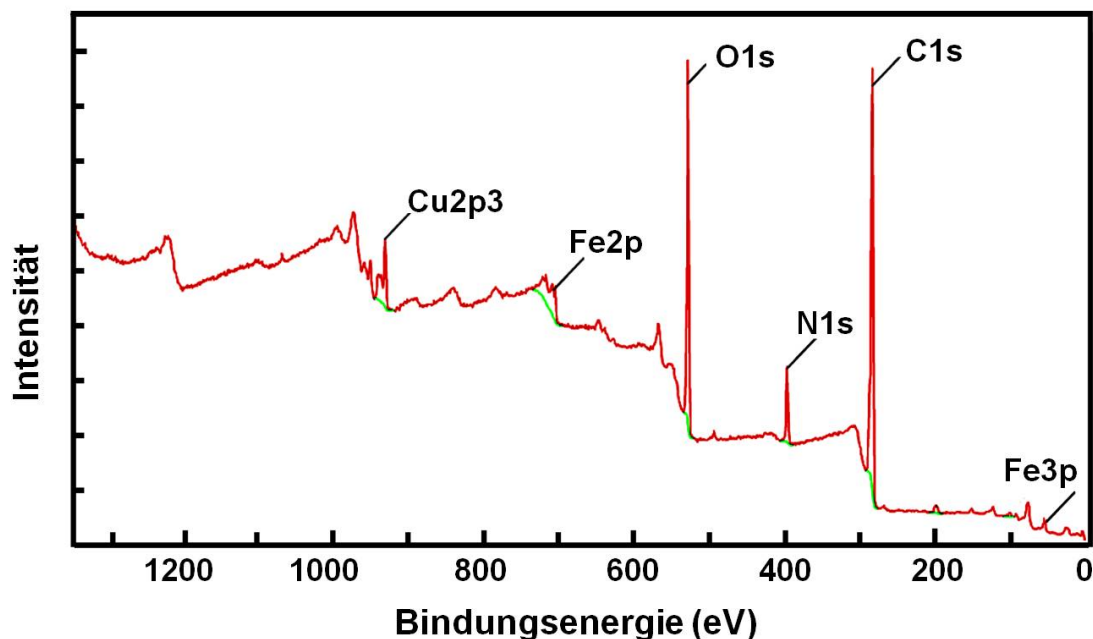


Abbildung 6.13: XP-Spektrum des NH_2 -funktionalisierten SURMOFs nach der PSM-Reaktion mit 1-Ferrocenylmethylisocyanat.

Die Molekulardynamik Simulation unter Verwendung von Amber10 Molekular Modelling-Paket Programme wurde für die Reaktion mit Ferrocen haltige Reagenz auch durchgeführt. Dadurch wurden bis zu zwei von 1-Ferrocenylmethylisocyanat-Moleküle mit kovalenten Bindungen pro Pore berechnet. Die erhaltene Geometrie von MOF nach der Ankopplung mit der 1-Ferrocenylmethylisocyanat-Moleküle wird in Abb. 6.14 gezeigt. Die Simulation zeigt, dass es für ein zusätzliches Molekül nicht genügend Platz in den Poren gibt.

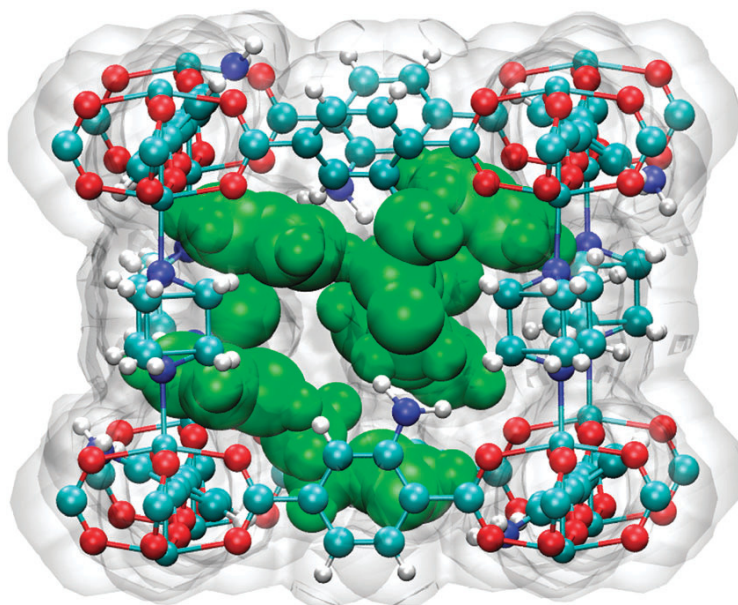


Abbildung 6.14:Die Geometrie von $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOF nach der kovalente Anbindung von zwei 1-Ferrocenylmethylisocyanat-Molekülen pro Einheitszelle. Die reaktierten Moleküle sind mit grüner Farbe gezeigt. Als graue Oberfläche wurden die freien Poren vor der PSM-Methode dargestellt.

6.4 Click-Chemie

Eine kurze Einführung über PSM-Methode wurde bereits gegeben. In diesem Teil der Arbeit wird eine Art der PSM-Methode genauer vorgestellt. Die Methode wurde als Click-Reaktion bezeichnet. Das Konzept dieser Methode wurde 2001 von Sharpless et al. beschrieben^[211]. Unter den Click-Reaktionen versteht man die 1,3-dipolaren Cycloaddition (Huisgen-Reaktion) zwischen Alkinen und Aziden. Die 1,3-dipolare Cycloaddition wurde von Huisgen in 1960 entwickelt und ausführlich untersucht. Die Click-Reaktionen laufen meistens unter Verwendung eines Kupfer (I) Katalysators, sodass eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, Ausbeute und Selektivität erreicht wird. Außer Kupfer-Katalysatoren werden die Click-Reaktionen auch durch Zugabe von anderen Katalysatoren (Ru, Ni, Pd, Pt, Fe) durchgeführt^[212]. In den letzten Jahren wurden einige Click-Reaktionen auch ohne jeglichen Katalysator dargestellt^[213]. Des Weiteren können diese Reaktionen unter milden Bedingungen und in fast allen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Durch die Click-Reaktionen werden fast keine Nebenprodukte gebildet. Wegen dieser Eigenschaften sind die Click-Reaktionen in der Synthesechemie sehr verbreitet und auch für die Biologie, Materialwissenschaften und Polymerwissenschaften anwendbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine funktionalisierte SURMOF ($[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$) mit einer Azid-Gruppe präpariert. Anschließend wird die Click-Reaktion an dieser SURMOF durch ein geeignetes Reagenz durchgeführt. Die Click-Reaktion wurde bereits in den MOF-Poren als Pulver gezeigt^[198]. Diese Reaktionen wurden hingegen in der SURMOF noch nicht durchgeführt. In dieser Arbeit wurde erstmals einem Azid funktionalisierten SURMOF auf der Oberfläche mittels LPE-Methode beschrieben. Dieser präparierte SURMOF hat eine variable Dicke und ist in einer kristallinen Richtung aufgewachsen.

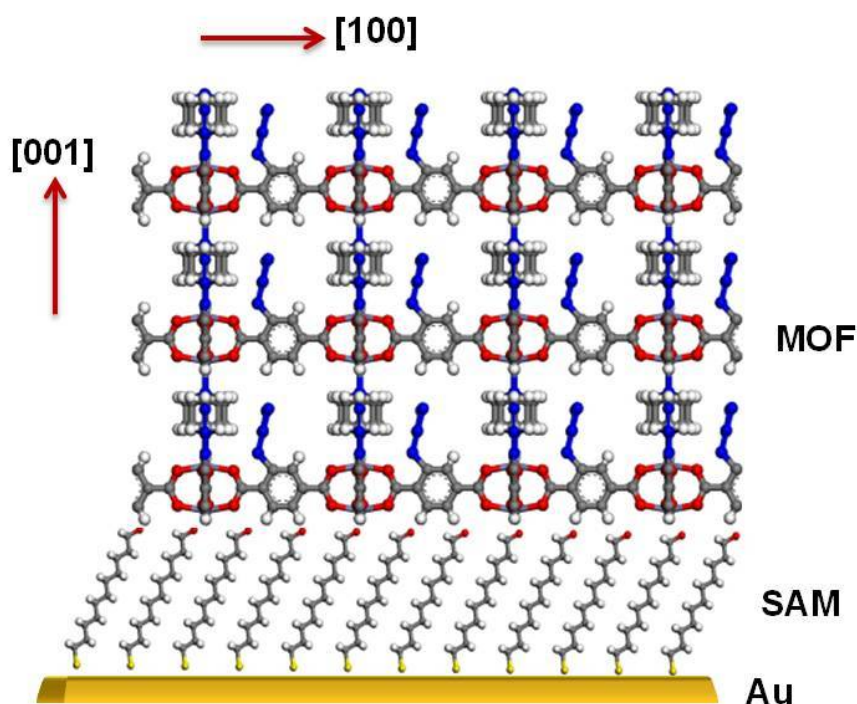


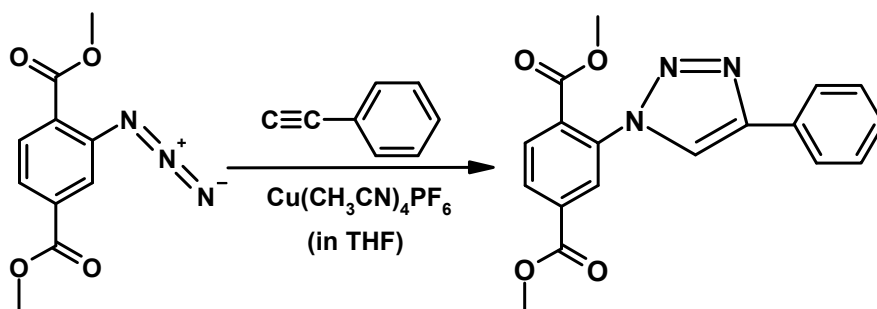
Abbildung 6.15: Kristallstruktur des $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs auf OH-terminierten SAM.

6.4.1 Experimentelles

Für dieses Experiment wurde ein Schicht-Säule MOF $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$, welcher durch Savonnet et al. beschrieben wurde, auf OH- oder Pyridin-terminierten Oberflächen aufgewachsen. Als Metalleinheit wurde Zn^{+2} -Dimere verwendet. Als Ligand wurde 2-Azido-benzoldicarbonsäure (2- N_3bdc) und als Säule dabco verwendet. Die Kristallstruktur des $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs auf OH-terminierten SAM wird in Abb. 6.15 gezeigt. Die Click-Reaktion wurde über die Azid-Gruppe (N_3) durchgeführt. Vor den Reaktionen wurden alle Proben bei 60 °C ca. 12 Stunden lang aktiviert, um die Lösungsmitteln aus den Poren zu entfernen. Nach der Aktivierung dieses MOFs wurde die Probe zuerst mit Phenylacetylen umgesetzt, in dem die Probe bei 20 °C in dem 8,8 mM Phenylacetylen und 0,26 mM Tetrakis (acetonitril) Kupfer(I)-hexafluorophosphat (als Katalysator) in THF gekoppelt wurde. Anschließend wurde die Probe gründlich mit THF und Dichlormethan mehrmals gespült. Nach der Spülung wurden die Proben mit XRD und IRRAS charakterisiert.

6.4.2 Ergebnisse

Die chemischen Reaktionen zwischen dem N_3 -funktionalisierten organischen Liganden (2- N_3bdc) und dem Alkin sind wie folgende dargestellt.



Schema 6.2: Reaktionsgleichung zwischen Azid-Gruppe und Phenylacetylen

6.4.2.1 Charakterisierung des $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs vor der Click-Reaktion

Vor- und nach der Click-Reaktion wurden die präparierten Proben mittels XRD und IRRAS kontrolliert. Das IRRAS-Spektrum des auf OH-terminierten SAM aufgewachsenen SURMOFs wird in Abb. 6.16 dargestellt.

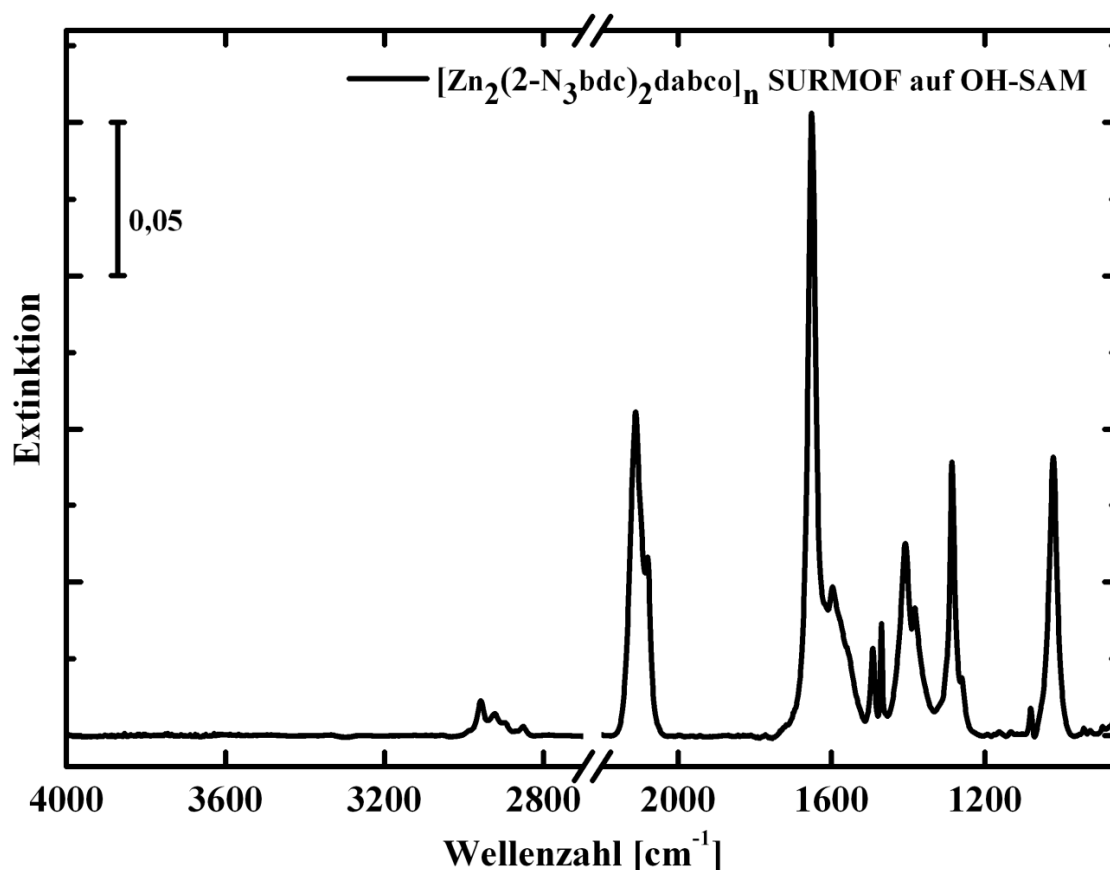


Abbildung 6.16: IRRA-Spektren des N₃-funktionalisierten SURMOFs vor der Click-Reaktion, präpariert mit dem Pumpsystem.

Aus den erhaltenen IRRA-Spektren in Abb. 6.16 kann man schließen, dass der mit Azid funktionalisierte MOF gut auf den OH-terminierten SAM aufwächst. Alle charakteristischen Banden von diesem MOF, die zwischen 850 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ liegen, sind gut erkennbar. Die Bande der N₃-Gruppe sind bei 2114 cm⁻¹, die asymmetrischen Streckschwingungen zugeordnet werden und bei 1287 cm⁻¹, die der symmetrischen Streckschwingungen. Die asymmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe bei 1650 cm⁻¹ ist intensiver als die symmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe bei 1408 cm⁻¹. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die dabco-Säule an den axialen Positionen der Zn²⁺-Dimeren verbunden sind und das Wachstum in dieser Richtung erfolgt ist. Die N₃bdc-Liganden sind hingegen horizontal zur Oberfläche ausgerichtet. Im vorherigen Teil wurde ausführliche Erklärung über die Intensitätsverhältnisse dieser Schwingungen beschrieben. Außerdem sind die Schwingungen der CH₂-Bande bei 2800-3000 cm⁻¹ gut erkennbar, da die dabco-Liganden auch CH₂-Gruppe besitzen. Außerdem erkennt man auch, dass die CH₂-Schwingung der dabco-Moleküle bei 1470 cm⁻¹ und Grundgerüstschwingungen der dabco-Moleküle bei 1065 cm⁻¹ liegen. Die Zuordnung dieser Bande in Tabelle 6.2 aufgelistet.

XRD-Daten des $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOFs in Volumen, *out-of-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM und *in-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM werden in Abb. 6.17 gezeigt.

Tabelle 6.2: Die charakteristische Bandenzuordnung der IRRA-Spektren für $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$. Abkürzungen hinter den Wellenzahlen bezeichnen die Signalstärke der Absorptionsbanden: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, und w = schwach; und Bezeichnungen unter der Bandenzuordnung: asymm= asymmetrisch, symm= symmetrisch.

Wellenzahl [cm^{-1}]/ $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$	Bandenzuordnung
2114 s	N_3 -asymm. Streckschwingungen von Azide-Gruppe
1284 m	N_3 -symm. Streckschwingungen von Azide-Gruppe
2959	CH_3 asymm. Streckschwingungen ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$)
2923 w	CH_2 asymm. Streckschwingungen
2852 w	CH_2 symm. Streckschwingungen
1650 vs	COO^- asymm. Streckschwingungen
1597 w und 1494 m	Benzol-Ring; <i>in-plane</i>
1470 m	CH_2 von dabco
1408 m und 1380 w	COO^- symm. Streckschwingungen
1065 w	Grundgerüstschiwingung von dabco
1018 m	Aromatische C-H <i>out of plane</i> Schwingungen

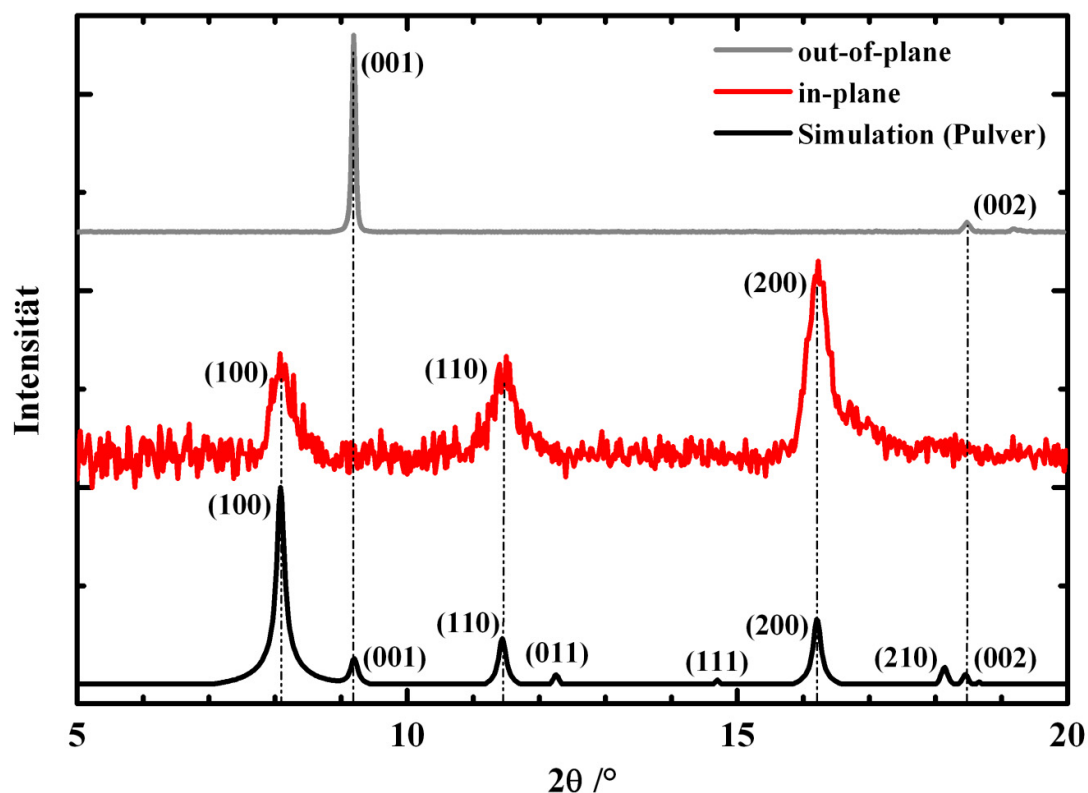


Abbildung 6.17: XRD-Daten des $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOFs: **grau**) *out-of-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM, **rot**) *in-plane* Daten des SURMOFs auf OH-terminiertem SAM, präpariert mit dem Pumpsystem und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für denselben MOF als Pulver zum Vergleich.

$[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOFs im Volumen ist kristallin und wächst in alle Raumrichtungen. Der Unterschied zwischen $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ -SURMOF und -MOF im Volumen liegt daran, dass der SURMOF nur in einer Richtung aufwächst. In den *out-of-plane* Daten ist nur ein starker Peak bei $9,3^\circ$ und ein schwache Peak bei $18,4^\circ$ zu sehen. Als bevorzugte Orientierung ist $[001]$ erkennbar. Beim *in-plane* XRD-Messung werden die (100), (110) und (200) als stärkste Reflexen erhalten. Die *in-plane* und *out-of-plane* XRD-Daten weisen darauf hin, dass der SURMOF gut periodisch und lateral angeordnet und kristallin ist. Die Erklärung der XRD-Ergebnisse von $[\text{Cu}_2(2\text{-NH}_2\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ -SURMOF gilt auch für diesen SURMOF, daher wird dies hier nicht wiederholt.

6.4.2.2 Charakterisierung des $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ SURMOFs nach der Click-Reaktion

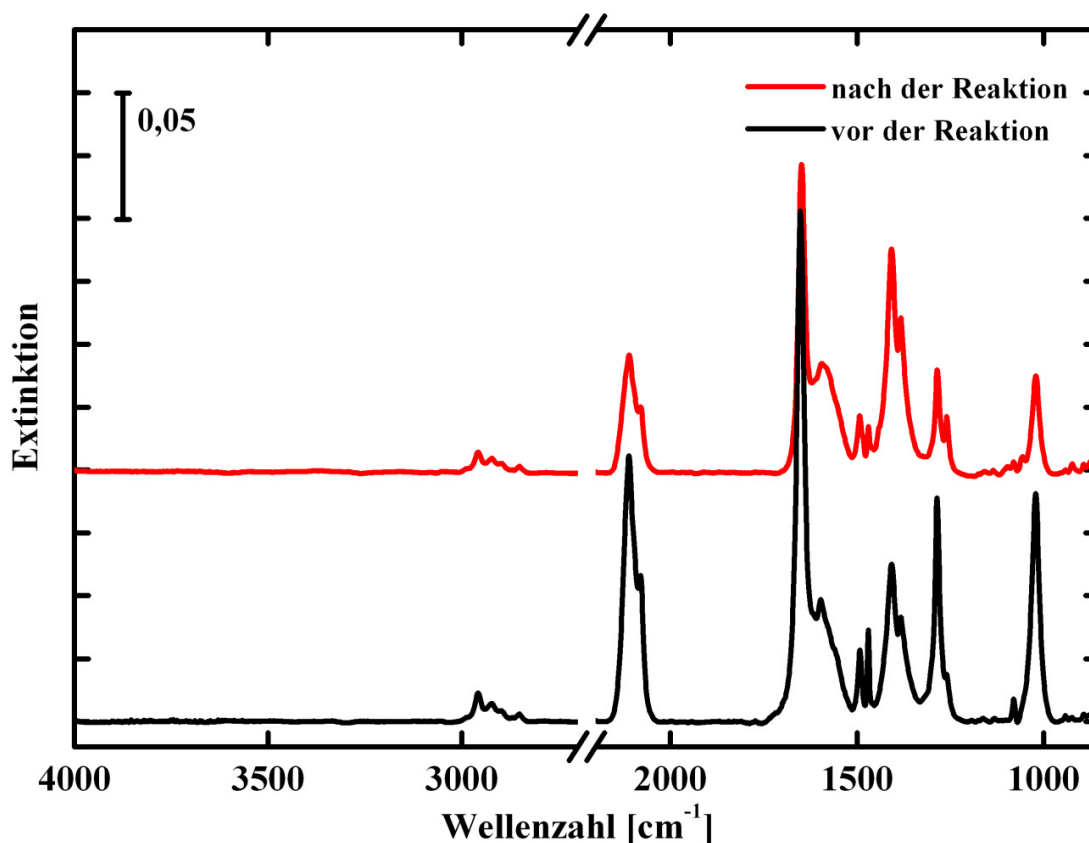


Abbildung 6.18: IRRA-Spektren des N_3 -funktionalisierten SURMOFs vor und nach der Click-Reaktion.

Aus der Abb. 6.18 sind alle charakteristischen Banden des SURMOFs nach der Click-Reaktion erkennbar. Problem ist hier nur, dass die Intensitätsstärke dieser Banden, die zwischen 850 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} Wellenzahlen liegen, etwas weniger wird. Die Intensitäten der asymmetrischen- und symmetrischen Azid-Bande, die bei 2114 cm^{-1} und bei 1287 cm^{-1} liegen, sind hingegen deutlich schwächer geworden. Wenn nur die Intensität der Azid-Bande abnimmt, kann man daraus schließen, dass die Reaktion gelungen ist. Die Frage ist, ob die MOF-Struktur nach der Behandlung mit Click-Reaktionen zerstört wurde. Daher ist die XRD-Charakterisierung der Probe nötig.

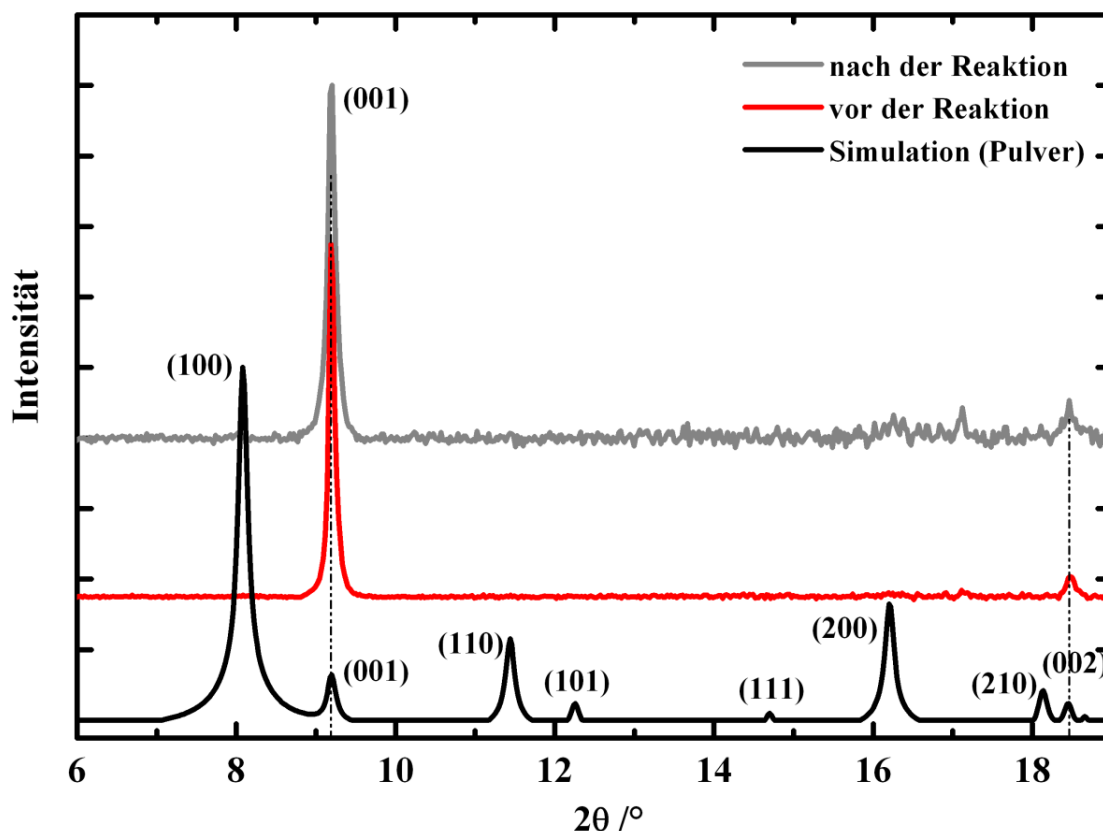


Abbildung 6.19: XRD-Daten des $[\text{Zn}_2(2\text{-N}_3\text{bdc})_2\text{dabco}]_n$ MOFs: **grau**) nach der Click-Reaktion mit Phenylacetylen, **rot**) vor der PSM-Reaktion mit Phenylacetylen und **schwarz**) das simulierte Diffraktogramm für denselben MOF als Pulver zum Vergleich.

Aus der Abb. 6.19 ist gut zu sehen, wird die Probe nach der Click-Reaktion noch kristallin und orientiert. Außerdem ist die Gesamtintensität der Reflexe nach der Click-Reaktion geringer. Die XRD-Daten zeigen, dass die Peakpositionen nach der Reaktion nicht verändert sind. Die relative Intensität von (002/001)-Reflexe nach der Reaktion ändert sich nicht. Mögliche Gründe dafür sind, dass entweder die Phenylacetylen-Gruppe nicht an alle Azid-Gruppe gekoppelt wird. Somit wird die Phenylacetylen-Gruppe nicht periodisch in den Poren eingelagert. Oder Phenylacetylen verfügt über keine schweren Atome wie Eisen. Daher wird die Elektronendichte der Streuzentren an der (002)-Netzebene nach der Click-Reaktion nicht geändert. Der wichtigste Punkt ist hier, dass die Halbwertsbreiten (FWHM) der (001)-Reflexe nach der Reaktion und vor der Reaktion identisch sind. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Click-Reaktion keinen Effekt in Bezug auf die Periodizität, Kristallinität und Orientierung der SURMOF hat.

Es wurde bewiesen, dass die Click-Reaktionen an der SURMOF mit einigen Problemen durchgeführt werden können. Nach den IRRAS-Daten sind einige charakteristische MOF-Bande schwächer geworden. Es wird vermutet, dass die Abnahme der charakteristischen MOF-Banden mit der Oberflächenauswahlregel erklärt werden. Es kann möglich sein, dass das Phenylacetylen mit beiden Liganden (dabco und N_3bdc) eine Wechselwirkung hat. Als zweiter Grund kann es möglich sein, dass vieles Material von Katalysator auf der Oberfläche durch Physisorption gebunden ist. Somit wird die gesamte Intensität bei XRD und IRRAS

abgenommen. Die Click-Reaktion an der Oberfläche bedarf noch einiger weiterführender Arbeiten. Insbesondere gilt hierbei die Reaktionsbedingungen noch zu optimieren und die Gründe der Intensitätsabnahme bei den XRD- und IRRAS-Daten zu finden.

7 Ablösung des SURMOFs von Gold-Oberflächen

7.1 Einführung

Mit den bisherigen Ergebnissen wurde generell die Herstellung der dünnen MOF-Schichten auf der funktionalisierten Goldoberfläche gezeigt. Es wurde nachgewiesen, dass die präparierten dünnen MOF-Filme gut auf diese Oberflächen aufgewachsen sind. Mit verschiedenen Methoden konnte bewiesen werden, dass die hergestellten dünnen MOF-Schichten sehr gut orientiert, kristallisiert und homogen sind. Es wurde auch dargestellt, dass einige Beladungs- und Modifikationsexperimente mit diesen Strukturen durchgeführt werden können. Jetzt stellt sich die Frage, ob es möglich ist, diese präparierten dünnen MOF-Filme von der Goldoberfläche ohne eine Zerstörung der Struktur abzulösen, sodass die hergestellten dünnen MOF-Schichten in einem Stück freistehend erhalten bleiben. Somit ermöglichen diese monolithischen freistehenden dünnen MOF-Schichten Anwendungen in vielen Bereichen.

In diesem Kapitel wird die Ablösung der dünnen MOF-Schichten ausführlich beschrieben. Dazu werden verschiedene Methoden gezeigt, mit denen versucht wurde, die Ablösung zu erreichen. Anschließend folgen eine Zusammenstellung der erfolgreichen Methoden und ein Vergleich der Vor- und Nachteile der Methoden untereinander. Folgende Fragestellungen zu diesem Thema werden im Kapitel behandelt: Kann der Film von der Oberfläche in einem Stück abgelöst werden, ohne dass er zerstört wird? Welche Möglichkeiten der Charakterisierung dieser abgelösten Filme gibt es? Warum ist die Ablösung wichtig? Für welche Anwendungen können die abgelösten Filme genutzt werden? Diese Fragen sind sehr wichtig und werden im Verlauf der Arbeit eine Antwort finden.

Durch die Entwicklung der dünnen MOF-Schichten auf der Oberfläche wurden viele detaillierte Informationen über den Mechanismus und über die Kinetik der MOF-Bildung gewonnen. Die präparierten dünnen MOF-Schichten werden durch XRD, IRRAS, AFM, SEM, XPS, QCM und SPR charakterisiert. QCM und SPR ermöglichen die in-situ Untersuchung der MOF-Schichten. Insbesondere sind die beiden Methoden für kinetische Untersuchungen hervorragend geeignet. Mit Hilfe dieser Methoden konnten viele neue Kenntnisse über die MOF-Bildung bestimmt werden, aber für bestimmte Information fehlen noch geeignete Methoden. Daher wurde versucht, die präparierten MOF-Filme durch TEM und SAED zu kontrollieren. Bei beiden Methoden wird der MOF-Film im kleinen Bereich untersucht, sodass jedes einzelne Strukturelement, jede kleine Zersetzung und die strukturellen Fehler bestimmt werden können. Somit können einige gute Informationen mit Hilfe dieser Methoden erhalten werden, sodass die chemische Zusammensetzung der präparierten MOF-Schichten besser verstanden. Für die TEM sowie SAED-Messungen sollten die auf einer funktionalisierten Oberfläche hergestellten dünnen MOF-Schichten abgelöst werden, weil die verwendete Goldoberfläche bei der TEM mit der Elektronenstrahlen nicht durchstrahlt werden kann. Außer der Charakterisierung der abgelösten Filme mit TEM war ein anderer wichtigster Grund für die Ablösung, dass die freistehenden MOF-Filme in vielen Anwendungen kombiniert werden können. z. B: für

Katalyse, Herstellung von Membranen für Gasabtrennung, Sensoren und vielleicht auch in der Biologie.

Es gibt viele Veröffentlichungen, in denen gezeigt wurde, dass die Ablösung von verschiedenen Materialien auf der Oberfläche erfolgreich durchgeführt werden kann. Als Beispiel kann zunächst die Ablösung von verschiedenen Multilagenn genannt werden. Mamedov and Kotov haben zunächst freistehende Multischichten von verschiedenen Polyelektroden und magnetischen Nanopartikeln dargestellt^[138, 214]. One und Decher haben auch einige Arbeiten über die freistehenden Multilagenn-Filme im Gebiet der Polyelektroden veröffentlicht^[137]. Außer der Ablösung dieser Multilagenn-Filmen wurde auch von der Götzhäuser Gruppe die Ablösung von 1 nm dicken SAMs vorgestellt^[139, 140]. Diese Beispiele sind wichtige Experimente über die Ablösung der Filme von der Oberfläche, aber über die Ablösung der dünnen MOF-Schichten auf der Oberfläche hat bisher keine Arbeitsgruppe gearbeitet. Die Ablösung der Multilagennfilme wurde meistens mit einem chemischen Lösungsmittel oder durch pH-Änderung durchgeführt. Wegen der chemischen Eigenschaften dieser Materialien ist die Ablösung nicht so kompliziert. Aufgrund der chemischen Bestandteile der MOF-Struktur ist es nicht so einfach die dünnen MOF-Schichten mit einem chemischen Lösungsmittel oder mit einer chemischen Komponente abzulösen. Einige MOF-Strukturen wurden bereits im ersten Teil ausführlich diskutiert. MOF besteht generell aus zwei Komponenten, die sich regelmäßig wiederholen. Durch die Wiederholung dieser zwei Komponenten wird die MOF-Struktur aufgebaut, in der alle chemischen Bindungen gleich sind. Bei der Anbindung des MOFs an die Oberfläche sind vier verschiedene Bindungen beteiligt. Die schematische Darstellung der MOF-Struktur auf der SAM-Oberfläche mit verschiedenen Ablösungsstellen in Abb. 7.1 zeigt. Die erste ist die Bindung zwischen Au- und der S-Gruppe des SAMs. Dann gibt es die Bindung zwischen den verwendeten Kopplungseinheiten des SAMs. Die dritte Bindung ist zwischen der funktionalisierten Kopfgruppe des SAMs und dem ersten Metall-Konnektor und letztendlich die Bindung zwischen Metall-Einheit und organischem Ligand. Die Bindungen zwischen Metall-Konnektor und organischem Ligand in der MOF-Struktur sind immer gleich stark, daher sind diese Bindungen für die Ablösung des MOFs nicht geeignet und auch ist eine Ablösung dort nicht erwünscht, sonst wird die MOF-Struktur durch das Brechen dieser Verbindungen zerstört. Außerdem ist die Bindungsstärke zwischen Au und S eigentlich unterschiedlich zu der Bindungsstärke der Verbindungen in der MOF-Struktur. Aber es ist auch nicht möglich diese Bindung ohne eine Zersetzung der MOF-Struktur aufzubrechen, weil die Bindung zwischen Au und S sehr stark mit kovalenten Wechselwirkungen gebunden ist. Andererseits gibt es vielleicht die Möglichkeit die Bindungen zwischen Verbindungseinheiten von CH₂-CH₂ an dem SAM aufzubrechen, aber dies wurde auch nicht geschafft. Die letzte Möglichkeit ist die Bindung zwischen der Kopfgruppe des SAMs und dem ersten Metall-Konnektor aufzutrennen. Für das MOF-Wachstum werden drei unterschiedliche funktionalisierte Kopfgruppen verwendet, die COOH-, OH- und Pyridin-terminierte SAM sind. Die Bindungsstärke von OH- und Pyridin-terminierte SAM mit der ersten Metall-Gruppe sind unterschiedlich zu denen der Bindungen in der MOF-Struktur. Durch diese Funktion wurde eine chemische Komponente für die Ablösung gefunden. Es wurde angenommen, dass die Bindung der Metall-Konnektoren zu COOH-terminiertem SAM genauso stark ist, wie die Bin-

dungen der Carboxylat-Gruppen zu den Metall-Konnektoren innerhalb der MOF-Struktur. Aber es wurde gezeigt, dass der MOF auf COOH-terminiertem SAM auch durch diese chemische Komponenten (Isocyanat-Verbindungen) abgelöst wurde. Diese chemische Ablösung wird als dritte Methode in diesem Teil ausführlich beschrieben.

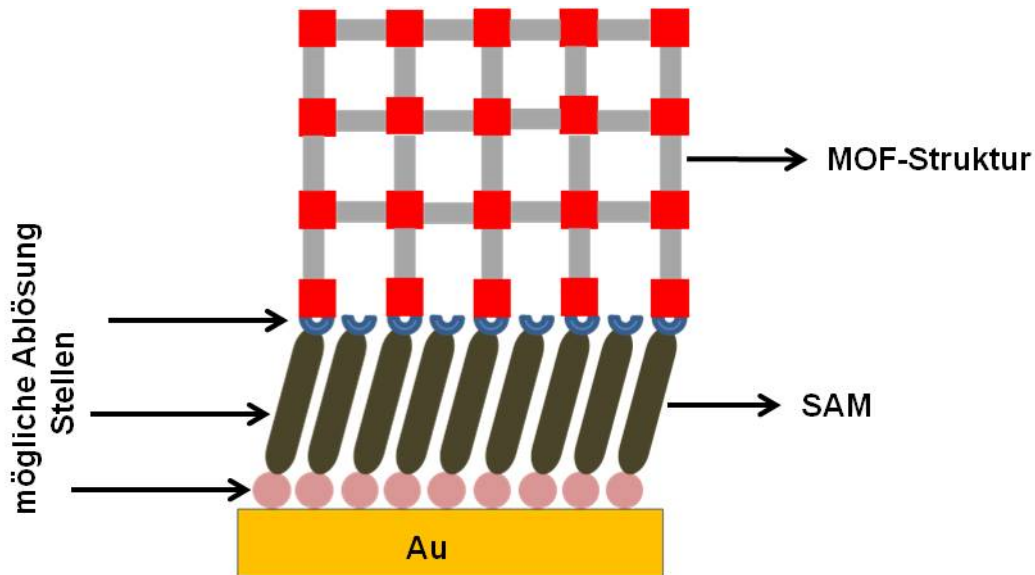


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der MOF-Struktur auf der SAM-Oberfläche.

In dieser Arbeit wurden viele Methoden angewandt, um den MOF von der Oberfläche abzulösen. Zunächst wurde versucht, die MOF-Filme mit Hilfe von Iod-Dampf abzulösen, welcher bereits für die Ablösung von vernetzten biphenyl basierten Nanoschichten-SAMs auf Au-Substrat verwendet wurde^[139]. Auch mit dieser Methode konnten die MOF-Filme von der Oberfläche abgelöst werden. Der Nachteil dieses Verfahren besteht darin, dass Iod mit dem MOF-Film reagiert hat, sodass die Struktur von MOF umgewandelt wurde. Dann wurde versucht, die dünnen MOF-Schichten nur mit Wasser abzulösen. Es wurde festgestellt, dass HKUST-1 SURMOF nach mehreren Untersuchungen in Wasser nicht stabil ist. Nach dem Eintauchen in Wasser sind die dünnen MOF-Schichten (3D SURMOFs) nicht mehr auf der Oberfläche des Substrates geblieben. Es wurde nachgewiesen, dass die Struktur der 3D förmige MOF-Filme durch die Behandlung mit Wasser zerstört wird^[177]. Außerdem wurde auch versucht, mit geringerer Konzentration von Essigsäure in einem Gemisch mit Ethanol die MOF-Schichten abzulösen. Diese Methode zeigte auch keinen Erfolg. Es wurde auch probiert, die dünnen MOF-Schichten durch Erhitzung abzulösen, weil der SAM über 120 °C nicht mehr stabil ist^[141, 215], der MOF hingegen bei dieser Temperatur stabil bleibt^[27]. Es wurde eine MOF Probe auf 150 °C erhitzt und anschließend wurde beobachtet, dass der MOF noch auf der Oberfläche geblieben ist. Vermutlich hat der SAM die Oberfläche verlassen, worauf der MOF direkt auf der Goldoberfläche verbunden wurde. Eine Annahme ist, dass wenn der MOF in Ethanol mit dem Ultraschallbad behandelt wird, die dünne MOF-Schichten von der Oberfläche entfernt wird. Aber es wurde nachgewiesen, dass die MOF-Filme durch diese Methode nicht von der Oberfläche abgelöst wurden.

Wie aus der Tabelle 7.1 zu ersehen ist, wurden in diesem Projekt insbesondere drei erfolgreiche Methoden entwickelt. Zwei der Methoden sind mechanisch und eine ist chemisch. Im kommenden Abschnitt wird nun auf diese drei Methoden ausführlich eingegangen.

Tabelle 7.1: Die Liste der Methoden für die Ablösung

Methode	Ergebnisse
<u>PMMA-Shaving Methode</u>	Erfolgreich
<u>Laser Methode</u>	Erfolgreich
<u>Chemische Methode</u>	Erfolgreich
Mit Iod Dampf	nicht erfolgreich
Thermische Abspaltung	nicht erfolgreich
Mit Ultraschallbad	nicht erfolgreich
Elektrochemische Methode	nicht erfolgreich
Wasser Behandlung	nicht erfolgreich
Essigsäure/Ethanol Mischung	nicht erfolgreich

7.2 Ablösung mittels PMMA-Shaving Methode

Es wurde versucht, die präparierten dünnen MOF-Filme aus der Goldoberfläche durch die PMMA-Shaving Methode abzulösen. Diese Methode beruht auf einer praktischen und mechanischen Ablösung. Diese Methode wurde schon für die Ablösung von ultra dünneren Schichten verwendet^[140]. Nach dieser erfolgreichen Arbeit wurde diese Methode auch für die Ablösung der MOF-Schichten getestet. Es wurde nachgewiesen, dass die dünnen MOF-Schichten durch diese Technik ohne Auswirkungen auf die Kristallstruktur des MOFs abgelöst werden konnten.

PMMA (Polymethylmethacrylat) ist ein glasähnliches Polymer. Es entsteht durch Polymerisation des monomeren Methacrylsäuremethylesters. Außerdem hat PMMA eine Glas temperatur von 105 °C und in Aceton ist es gut löslich. Die schematische Darstellung der PMMA-Struktur wird in Abb. 7.2 gezeigt.

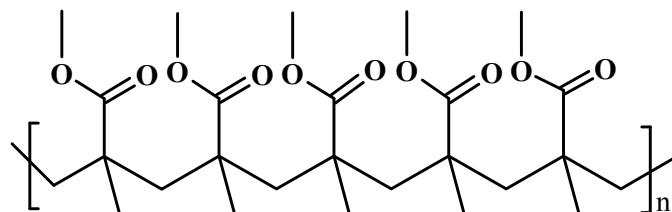


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der PMMA-Struktur.

Für dieses Experiment wurde HKUST-1 ausgewählt, weil die Präparation, chemische Eigenschaften, Stabilität, und die katalytischen Eigenschaften dieses MOF bereits in vorherigen Arbeiten ganz gut untersucht wurden^[216]. Außerdem ist das Wachstum dieses MOF durch die LPE-Methode sehr erfolgreich^[90, 92]. HKUST-1 wächst sowohl auf normalen SAM-Proben als auch auf lateral strukturierten Proben. Es wurde schon gezeigt, dass die selektive Abscheidung dieses MOFs auf der organischen Oberfläche erreicht werden kann. In Kapitel 4 wurde auch schon die Struktur von HKUST-1 ausführlich erläutert. Daher wird in diesem Teil näher auf die Ablösungsmethode eingegangen.

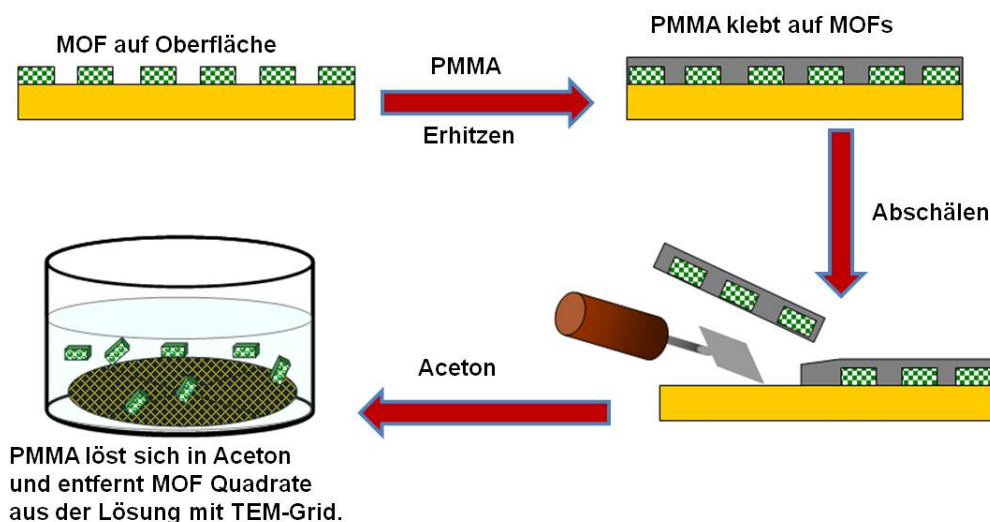


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung des Ablösungsprozesses von dünnen MOF-Filmen durch die PMMA-Shaving Technik. Bild entnommen aus 136.

Die abgelösten dünnen MOF-Schichten werden durch TEM, SEM, EDX und das Lichtmikroskop charakterisiert. Außerdem wurden die Beugungsbilder auf kleine Bereiche der abgelösten Filme durch SAED-Methode aufgenommen. Voraussetzung für die TEM-Untersuchungen ist, dass das verwendete Material nicht so dick ist und eine elektronentransparente Probe darstellt. Daher wurden abgelöste Proben, die nicht dicker als ca. 100 nm sind, zur TEM-Charakterisierung verwendet, da es keine Möglichkeit gibt, dass die Elektronen durch dickere Proben zu hindurchtreten. Natürlich gibt es auch verschiedene TEM-Geräte, mit denen die Proben bis 1000 nm Dicke kontrolliert werden. Aber das für diesen Versuch verwendete TEM ist besser geeignet für Proben mit Dicken bis zu 100 nm. Um die Elektronen gut in die abgelöste Probe zu strahlen, wurden meistens zwischen 30 und 40 Zyklen (40–60 nm) HKUST-1 SURMOF präpariert. Außerdem wurde generell mit gestempelten Proben gearbeitet, um die abgelöste Fläche sofort kontrollieren zu können. Nach der Präparation der Proben wurden je nach Substratgröße ein paar Tropfen des PMMA-Polymer auf die Probe getropft. Anschließend wurde die Probe etwa 5 Minuten lang bei 100 °C erhitzt. Dadurch wurde dieses Polymer wie ein Glas auf die Oberfläche und an der Seite der Probe verklebt. Nach dieser Zeit wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde das Polymer mit einem scharfen Messer abgeschält. Das Abschälen läuft sehr einfach. Das abgetrennte Polymer-Stück beinhaltet auch MOF-Quadrate bzw. MOF-Filme. Taucht man dieses Stück in Aceton ein, wird dem verwendeten Polymer nach einige Zeit im Aceton aufgelöst, während der MOF-Filme in

dieser Lösung schwimmen. Daher kann man die abgelösten dünnen MOF-Schichten ganz einfach auf eine andere Oberfläche bringen. In diesem Fall wurden die MOF-Filme mit einem TEM-Grid aufgenommen. Die schematische Darstellung des Ablösungsprozesses von dünnen MOF-Filmen durch die PMMA-Shaving Technik wurde in Abb. 7.3 gezeigt.

7.2.1 Charakterisierung des mittels PMMA-Shaving Methode abgelösten SURMOFs

In diesem Teil des Experiments wurden die abgelösten Proben durch das Lichtmikroskop, SEM, TEM und EDX charakterisiert. Dieses Experiment zuerst mit lateral strukturierten Proben durchgeführt. Der Vorteil der gestempelten Proben liegt darin, dass die abgelösten Quadrate auf der neuen Oberfläche mit Lichtmikroskop ohne Schwierigkeit ganz schnell zu erkennen sind. Danach kann die Probe durch weitere Methoden untersucht werden.

7.2.1.1 Lichtmikroskopie Bilder

Das Lichtmikroskop ist eine schnelle Methode zur Kontrolle, ob die Probe erfolgreich abgelöst wurde.

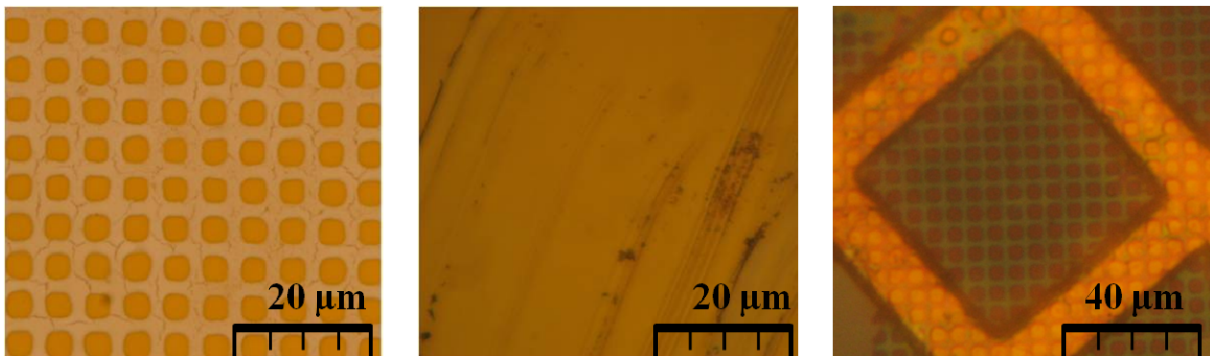


Abbildung 7.4: $3 \times 3 \mu\text{m}$ lateral strukturierte HKUST-1 SURMOF; **(links)** vor der Ablösung auf der Goldoberfläche, **(mitte)** die Goldoberfläche nach der Ablösung, **(rechts)** nach der Ablösung auf dem TEM-Grid.

In Abb. 7.4 **(links)** wurde zunächst gezeigt, dass der lateral strukturierte HKUST-1 MOF selektiv auf COOH-terminierten SAM aufgewachsen ist. In der Lichtmikroskopie-Aufnahme sind die Quadrate vor der Ablösung auf der Goldoberfläche in der Abb. 7.4 sehr gut erkennbar. Außerdem wurde das Wachstum der lateral strukturierten HKUST-1 Filme bereits in Kapitel 4 mittels der AFM-Ergebnisse dargestellt. Das mittlere Bild in Abb. 7.4 weist darauf hin, dass die Quadrate nach den Ablösungsversuchen von der Oberfläche völlig entfernt werden. Auf der Oberfläche, wo viele Quadrate vor der Ablösung verfügbar sind, sind nach der Ablösung keine Quadrate erkennbar. Im rechten Bild der Abb. 7.4 sind die abgelösten $3 \times 3 \mu\text{m}$ Quadrate auf einem TEM-Grid ersichtlich. Dies zeigt, dass die MOF-Quadrate durch diese Methode zunächst ohne eine Zerstörung abgelöst wurden. Die abgelösten Quadrate bleiben als ganzes Stück wie vor der Ablösung. Das heißt, dass die Quadrate in der Abb.7.4 rechts

und links gut vergleichbar sind. Des Weiteren kann ein ganzer Film, der auf funktionalisierten SAM aufgewachsen ist, mit diesem Verfahren von der Goldoberfläche abgetrennt werden.

Als Zusammenfassung dieser Ergebnisse kann man sagen, dass die PMMA-Shaving Methode für die Ablösung der MOF-Filme gut funktioniert, was die Bilder aus der Lichtmikroskopie bestätigen. Ob eine Zerstörung der Kristallstruktur des Films durch diese Technik stattgefunden hat, wird es durch TEM bzw. durch Beugungsbilder kontrolliert. Daher müssen die abgelösten Flächen mit beiden Methoden charakterisiert werden. Nach TEM und ED kann man endgültig entscheiden, ob diese Methode für die Ablösung geeignet ist.

7.2.1.2 SEM-Ergebnisse

SEM wird wie auch das Lichtmikroskop zur Kontrolle der MOF-Filmen vor und nach der Ablösung angewendet.

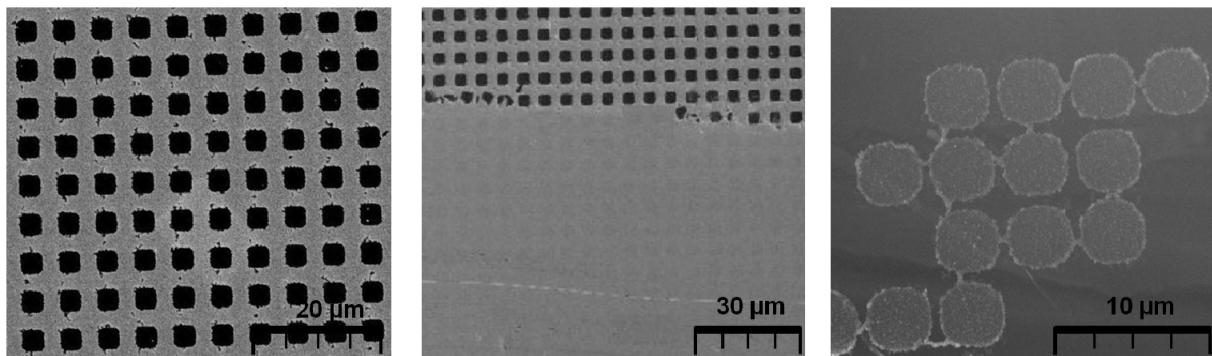


Abbildung 7.5: Lateral strukturierte HKUST-1 SURMOF; **(links)** vor der Ablösung auf der Goldoberfläche, **(mitte)** die Goldoberfläche nach der Ablösung, **(rechts)** nach der Ablösung auf dem TEM-Grid.

Wie das linke Bild in Abb. 7.5 zeigt, sind die lateral strukturierten HKUST-1 vor dem Ablösungsexperiment gut auf der Gold-Oberfläche zu erkennen. Die Quadrate sind bei SEM schwarz erkennbar. Die schwarzen Quadraten weisen darauf hin, dass diese Flächen dicker sind als helle Flächen, da man, wenn ein Objekt dicker im Vergleich zu anderen ist, bei SEM diese dickeren Objekte dunkel sehen soll. Das mittlere Bild in Abb. 7.5 zeigt, dass ein Bereich der Probe durch PMMA abgelöst wurde. Anschließend wurde dieser Bereich durch SEM kontrolliert, um zu untersuchen, ob die Quadrate noch auf der Oberfläche waren. Als Ergebnis wurde beobachtet, dass auf den Flächen, die mit der PMMA-Methode behandelt wurde, nach der Ablösung keine MOF-Quadrate verfügbar sind. Dagegen sind auf der Fläche, wo nicht mit der PMMA-Methode abgelöst wurde, die Quadrate gut erkennbar. Das rechte Bild in Abb. 7.5 zeigt, dass die Quadrate auf einem TEM-Grid transportiert wurden. Wie in diesem Bild dargestellt wird, sind die MOF-Quadrate in einem Stück geblieben.

7.2.1.3 TEM- und ED-Ergebnisse

Mit Hilfe der Lichtmikroskopie und SEM wurden die lateral strukturierten MOF-Filme vor und nach dem Ablösungsverfahren kontrolliert. Mit beiden Methoden wurde nachgewiesen,

dass die MOF-Quadrate durch diese Methode ohne eine Zerstörung von der Oberfläche abgelöst wurden. Jetzt stellt sich die Frage, ob diese abgelösten Quadraten oder Filme während der Ablösungsversuche in ihrer Struktur verändert wurden. Es kann auch möglich sein, dass die MOF-Filme durch dieses Experiment ihre Kristallinität verloren haben. Zur Beantwortung dieser Frage sollen die abgelösten Proben entweder mit TEM oder mit XRD kontrolliert werden. Wegen der geringen Menge an abgelösten SURMOF-Filmen auf der neuen Oberfläche wurden bisher keine aussagekräftigen XRD-Daten erhalten. Der Grund ist, dass zur Auflösung des PMMA Polymers die abgelöste Probe in Aceton eingetaucht wird und infolgedessen schwimmen die abgelösten Quadrate in der Lösung und nur ein kleiner Anteil der Quadrate kann auf ein anderes Substrat übertragen werden. Daher wurden die abgelösten Filme nur mit TEM untersucht. Bei TEM werden kleinste Mengen an Material ohne Schwierigkeit gemessen.

Am Anfang dieses Experiments war es ein Problem, dass das PMMA Polymer in Aceton nicht komplett aufgelöst wurde. Das verwendete Polymer hat eine theoretische Dicke von 400–500 nm. Obwohl die Topographie der Quadrate im TEM aufgenommen wird, wurden keine Beugungsbilder von den abgelösten MOF-Schichten erhalten. Die Elektronen können eine dickere Probe nicht durchstrahlen. Daher wurden in weiteren Experimenten die abgelösten Proben etwa eine Stunde in Aceton gelassen und danach nochmal gründlich mit Aceton gespült. Nach dieser Behandlung waren keine Reste dieses Polymers mehr zu sehen.

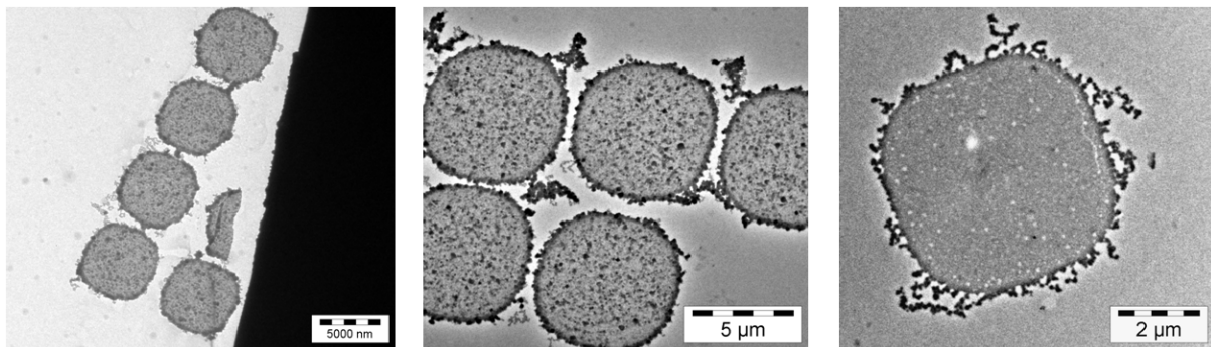


Abbildung 7.6: Lateral strukturierte HKUST-1 MOF nach der Ablösung mit unterschiedlichen Bereichen.

In Abb. 7.6 sind die lateral strukturierten abgelösten Proben anhand der TEM-Ergebnisse gut ersichtlich. Aber wie oben geschrieben wurde, wurde an diesen Proben vermutlich wegen PMMA-Film keine kristalline Struktur laut der erhaltenen Beugungsbilder, in der keine Reflexe erkennbar waren, nachgewiesen. Vor den Ablösungsversuchen wurden die Proben zunächst durch XRD kontrolliert. Wenn diese Proben bei XRD kristalline und orientierte Struktur gezeigt haben, wurden die Proben für die Ablösungsexperimente weiter verwendet. Andererseits ist es schwierig die kristalline Struktur der Probe nach der Ablösung zu kontrollieren.

In Abb. 7.7 wurde zunächst ein Stück eines abgelösten Films dargestellt. Der Film ist vor dem Ablösungsexperiment auf einem OH-terminierte SAM aufgewachsen. Laut des XRD-Ergebnisses in Abb. 4.4 war die Probe in [111]-Richtung orientiert und kristallisiert. Bei den nicht lateral strukturierten Proben ist es schwierig, die Proben mit einer bestimmten Größe durch die PMMA-Shaving Methode abzulösen. Wie in dieser Abbildung dargestellt wurde,

Dann wird die Form der Reflexe betrachtet. Wenn das erhaltene Beugungsbild die beiden Voraussetzungen erfüllt ist, können die reziproken bzw. Netzebenenabstände zwischen die Reflexe durch Bragg-Gleichung (2.16) berechnet werden.

Für die Auswertung der reziproken Abstände sind die verwendete Wellenlänge, Beschleunigungsspannung und Kamera-Länge wichtige Parameter. Durch diese verwendeten Parameter wird eine Eichungskonstante für verwendete TEM-Maschine errechnet. Danach werden die gemessenen Abstände mit dieser Eichungskonstante multipliziert, sodass die reziproken Abstände bzw. reale Netzebenenabstände aus den Beugungsbildern berechnet werden können. Anhand der ausgerechneten reziproken Abstände hat das erhaltene experimentelle Beugungsbild eine Übereinstimmung mit dem simulierten Beugungsbild. In diesem Beugungsbild sind einige Doppelreflexe ersichtlich. Die möglichen Gründe hierfür sind, dass entweder die Elektronen einen kleinen Teil der zweiten Kristalle durchstrahlten wurden oder zwei Domänen dieses Films übereinander lagen. Außerdem sind im erhaltenen Bild nur die ersten zwei Reflexe gut erkennbar. Die höheren Netzebenen sind in diesem Beugungsbild nicht ersichtlich. Es gibt verschiedene Faktoren, die die MOF-Struktur während der Aufnahmen der Beugungsbilder oder während des Ablösungsversuches beeinflussen. Bei den TEM-Experimenten wurde mit ganz dünnen Filmen gearbeitet. Wegen hoher Elektronenstrahlung sind die Messungen der flachen Proben bei TEM problematisch. Die MOF-Struktur ändert sich bei hohen Elektronenbeschleunigungen und auch bei längerer Strahlungszeit. Außerdem kann es auch möglich sein, dass der abgelöste Film nicht waagrecht auf dem TEM-Grid liegt. Dadurch werden die erhaltenen Reflexe entweder verschoben oder ihre Intensität verringert. Außerdem wurde die Probe während der PMMA-Shaving Methode auf 100 °C erhitzt. Die Erhitzung kann die kristalline Struktur der MOF-Film etwas beeinflussen.

Es wurde noch versucht, auf einem COOH-terminierte SAM HKUST-1 als MOF-Film abzulösen. Anhand der XRD-Ergebnisse in Abb. 4.4 wächst dieser MOF auf diesem SAM gut orientiert und kristallisiert. Die Ablösungsversuche waren erfolgreich mit der PMMA-Methode, wie die Ergebnissen vom Lichtmikroskop und SEM zeigen. Bei TEM-Messungen wurden auch viele Quadrate bzw. viele dünne MOF-Schichten unter Mikroskop erhalten. Man konnte aber bisher keine aussagekräftigen Beugungsbilder bekommen. Die möglichen Gründe hierfür sind, dass die PMMA-Filme vielleicht nicht vollständig von der Oberfläche aufgelöst wurden. Oder während der Erhitzung ging die Kristallstruktur verloren.

7.3 Ablösung mittels Laser-Methode

In diesem Abschnitt wird eine neue Methode zum Ablösen der dünnen MOF-Schichten vorgestellt. Im vorherigen Teil wurde die Ablösung der dünnen MOF-Filme durch PMMA-Methode sowohl von gestempelten als auch von nicht-strukturierten Proben durchgeführt. Außer der erfolgreichen Ablösung der dünnen MOF-Schichten durch PMMA-Methode hat das verwendete Verfahren auch einige Nachteile. Der Nachteil dieser mechanischen Methode ist, dass es sich um eine manuelle Methode handelt, die es nicht einfach macht, eine gute Kontrolle über Größe und Form des abgelösten Bereichs zu haben und darüber hinaus die Schwierigkeit der vollständigen Entfernung des PMMA-Films aus dem abgelösten Flächen

bringt. Die neue Ablösungsversuche wurde als Laser-Methode bezeichnet, weil die Methode mit kurzer Impuls-Excimer Laser-Strahlung durchgeführt wird. Diese Methode beruht auf der Erwärmung der Gold-Filme durch kurzzeitige Laser-Pulse und dem anschließenden Abplatzen der MOF-Filme von der Oberfläche. Dieser Prozess führt zur Entfernung der MOF-Schichten aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungen des Gold-Substrats und der MOF-Filme^[217]. Diese Methode funktioniert nur für die auf optischem Quarzglas⁴ präparierten Proben. Auf Silizium-Wafern hergestellten MOF-Proben können nicht mit dieser Methode abgelöst werden, was der einzige Nachteil dieser Methode ist. Die Laser-Strahlung wird durch die hintere Seite, das Gold absorbiert. Diese Methode ist eigentlich auch für Oberflächenstrukturierung und -modifizierung durch eine Maske von kleinen Strukturen bis in Nanometerbereich geeignet^[218-220].

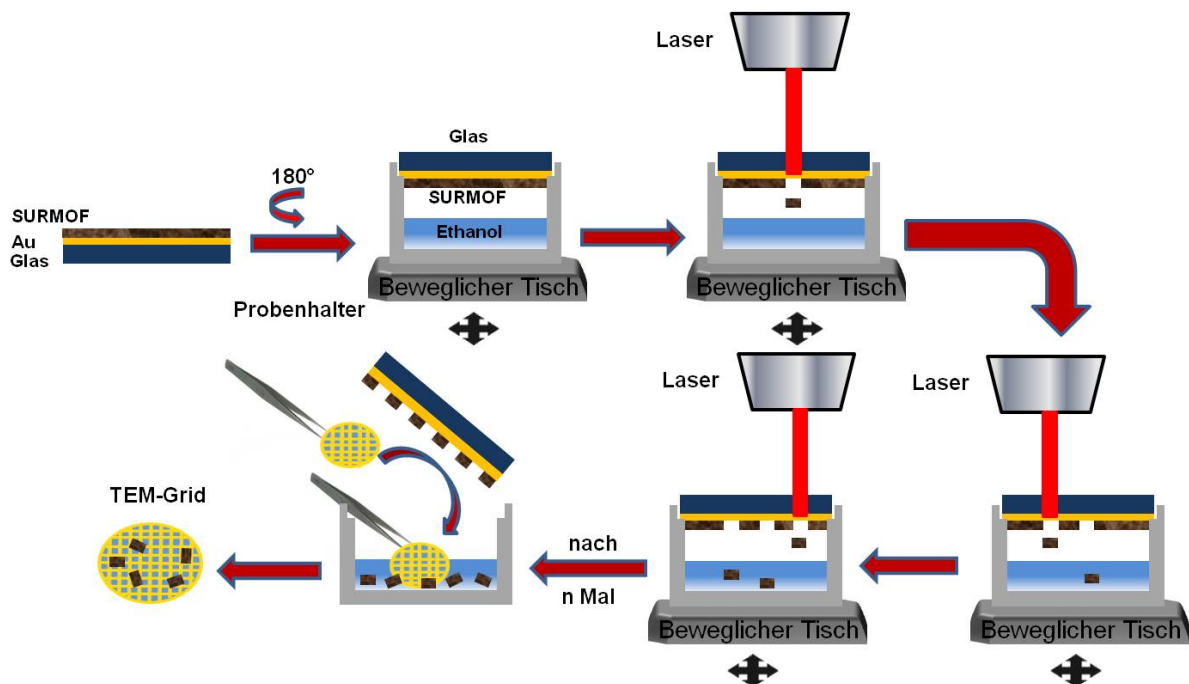


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der Ablösungsprozesse von dünnen MOF-Filmen durch die Laser-Methode. Die abgelösten MOF-Quadrate wurden mit Hilfe eines TEM-Grid aus der Lösung entfernt.

Für dieses Experiment wurde wie bei der PMMA-Methode wieder HKUST-1 SURMOF ausgewählt. Es wurden sowohl lateral-strukturierte als auch nicht gestempelte Proben abgelöst. Außerdem wurde versucht, die Proben in verschiedenen Bereichen mit Hilfe einer Maske abzulösen. Für dieses Experiment müssen einige Parameter der Laserbehandlung bestimmt werden. Zunächst muss festgelegt werden, wie groß die bestrahlte Fläche und wie hoch die Laserstärke sein sollen. Nach diesen Vorbehandlungen wurde festgestellt, dass die Flächen bis $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ Bereiche besser entfernt werden als größere Bereiche. Bei größerem Bereiche werden anstatt eines kompletten Films viele kleine Filmfragmente erhalten. Diese Arbeit hat zum Ziel auch die abgelösten MOF-Schichten in einem ganzen Stück zu erhalten. Weiterhin hängt die erforderliche Laserstärke von dem Probendicken ab. Je dicker der MOF-Film ist, desto höher ist die benötigte Energie des Lasers. Es besteht auch die Gefahr bei stärkerer

⁴ Heraeus, Suprasil® 2 Grade A

Energie den Gold-Film von den Oberflächen abzulösen. Daher darf die verwendete Energie weder zu hoch noch zu niedrig sein. In Experimenten wird die notwendige Laser-Energie bestimmt. Die schematische Darstellung der Ablösungsprozesse von dünnen MOF-Filmen durch die Laser-Methode wurde in Abb. 7.8 gezeigt. Für dieses Experiment wurde ein Probenhalter gebaut, um die abgelösten Flächen in einem Behälter zu sammeln. Die SURMOF-Probe wurde auf Probenhalter 180° gedreht, sodass die SURMOF-Filme zur Behälterrichtung eingebaut wurden. Der Behälter wurde mit Aceton oder Ethanol gefüllt. Ohne Lösungsmittel werden die abgelösten dünnen MOF-Schichten entweder am Behälter oder auf der Au-Oberfläche fest gebunden. Nach Ablösen des MOF-Films wurden mit Hilfe eines TEM-Grid die abgelösten Flächen aus der Lösung entfernt. Dazu wurde ein TEM-Grid in der Lösung, welcher abgelösten dünnen MOF-Filme enthält, eingetaucht. Das Objektträgernetz wurde an der Lösung gezogen, anschließend stehen die abgelösten dünnen Schichten zur Charakterisierung zur Verfügung.

7.3.1 Charakterisierung der mittels Laser Methode abgelösten HKUST-1 Filme

In diesem Teil wird die Probe vor und nach den Ablösungsversuchen durch mikroskopische und spektroskopische Methoden charakterisiert.

7.3.1.1 Lichtmikroskopie Bilder

Abb. 7.9 zeigt die Oberfläche der MOF-Schichten vor der Ablösung und nach der Ablösung mittels Lichtmikroskopie.

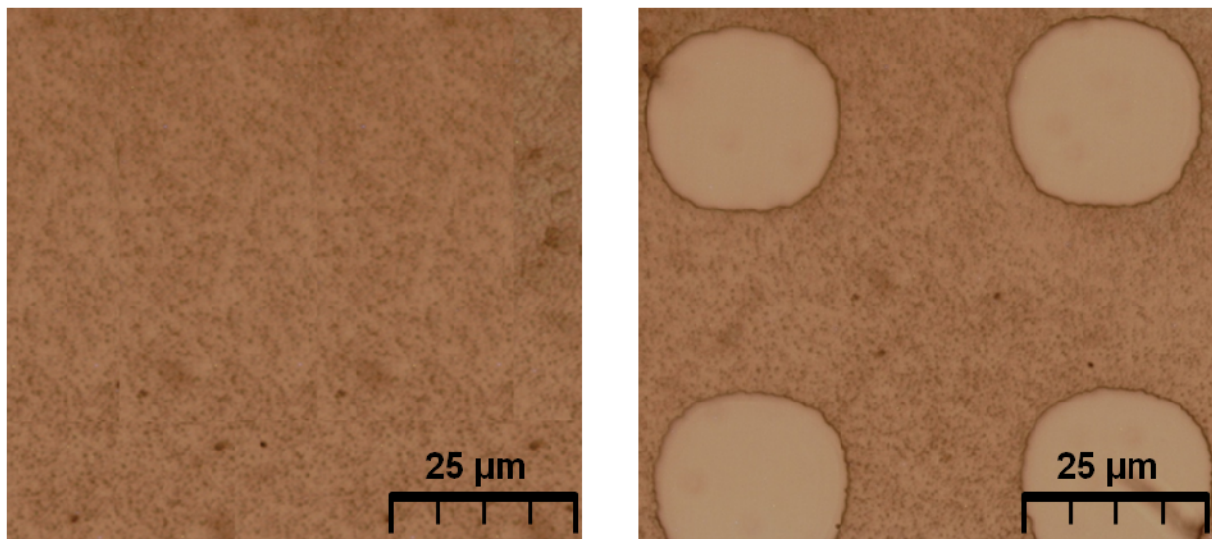


Abbildung 7.9: links) Lichtmikroskopie Bild von HKUST-1 MOF aufgewachsen auf OH-terminierten SAM, rechts) Lichtmikroskopie Bild von HKUST-1 MOF nach der Ablösung durch Laser-Strahlung mit abgelösten 25x25 µm HKUST-1 MOF-Kreise.

Das linke Bild in der Abb. 7.9 zeigt die Oberfläche der MOF-Filme, die noch nicht mit der Laser-Strahlung behandelt wurden. Auf der Oberfläche sind nur die MOF-Filme ersichtlich. Im rechten Bild der Abb. 7.9 sind einige helle kreisförmige Flächen, von wo die MOF-Filme

abgelöst wurden, dargestellt. Diese hellen kreisförmigen Flächen weisen darauf hin, dass die dünnen MOF-Schichten durch diese Methode mit Hilfe einer Maske von der Oberfläche entfernt wurden. Außerdem gibt es zwischen den Quadraten auch Flächen, die nicht abgelöst wurden. Auf diesen Flächen sind die MOF-Filme immer noch auf der Oberfläche verankert.

Es wurde eine $50 \times 50 \mu\text{m}$ lateral strukturierte HKUST-1 SURMOF mit 50 nm Dicken durch Laser mit verschiedenem Laserpulsen bestrahlt, sodass der Einfluss unterschiedliche Laserstärke auf MOF-Filme bestimmt wird. Die bestrahlten Flächen wurden mit dem Lichtmikroskop kontrolliert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 7.10 dargestellt.

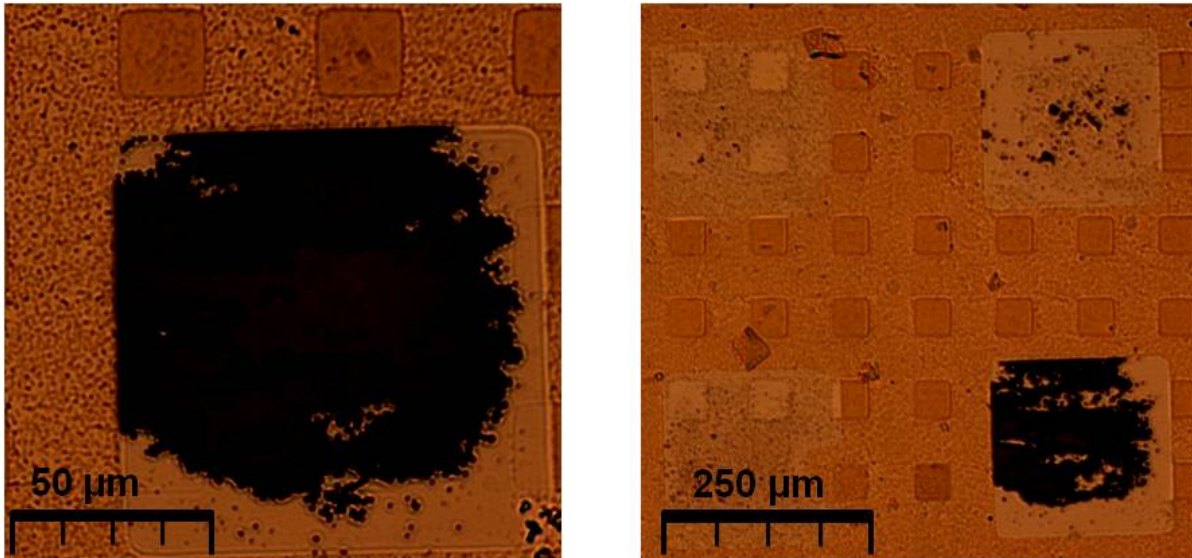


Abbildung 7.10: Lichtmikroskopische Bilder einer Oberfläche von $50 \times 50 \mu\text{m}$ lateral strukturierter HKUST-1 Filme mit 50 nm Dicke nach der Laser-Behandlung.

Das linke Bild in Abb. 7.10 ist die bestrahlte Fläche mit Laser gut erkennbar. Für dieses Experiment wurde eine große Maske mit $200 \times 200 \mu\text{m}$ Scanbereich verwendet. Dann wurde die Probe mit einer hohen Laserenergie (10 Pulse) durch die hintere Seite des Quarzglas bestrahlt. Anschließend wurde die Oberfläche der Probe mit dem Lichtmikroskop kontrolliert. Das Ergebnis zeigt, dass die Fläche, die mit starker Laserenergie bestrahlt wurde, fast überall schwarze Bereiche hatte. Dieses Ergebnis ist ein Hinweis darauf, dass die verwendete Energie für diese Probe mit 50 nm Dicke sehr hoch ist. Grund der schwarzen Fläche ist, dass durch die hohe Energie auch die Gold-Filme vom Glas abgeplatzt sind. Außerdem sieht man nur im oberen Bereich der Quadrate die schwarze Fläche. Der untere Teil der Quadrate ist hell. Möglicher Grund hierfür ist, dass die Probe nicht waagrecht auf dem Probenhalter liegt. Dadurch werden die Bereiche mit der Laserstrahlung unterschiedlich bestrahlt, sodass auf diesen Flächen mehr oder weniger Material entfernt wird.

Es wurde noch ein weiteres Experiment zur Bestimmung der optimalen Laserstärke durchgeführt. Für dieses Experiment wurde die Laserenergie von 8 Pulsen bis zu 2 Pulse mit 2 Pulse Schritten weniger eingestellt. Das erhaltene Ergebnis wurde in Abb. 7.10 (rechtes Bild) dargestellt. Durch dieses Experiment wurde die Energiestärke zwischen 2-4 Pulsen für die SURMOF-Proben mit 50 nm ein optimaler Wert festgelegt. Auf die Flächen, die mit Laser-

stärke zwischen 2-4 Pulsen bestrahlt wurden, sind keine MOF-Quadrate ersichtlic. Dagegen sind auf die Flächen, die nicht mit dem Laser bestrahlt wurden, die MOF-Quadrate immer noch auf der Oberfläche verankert.

Des Weiteren wurde noch versucht, die $3 \times 3 \mu\text{m}$ lateral strukturierten MOF-Proben mit Laser abzulösen. Anschließend wurden diese abgelösten Quadrate auf ein Objektträgernetz aufgebracht. In Abb.7.11 (rechts) sind die abgelösten lateral strukturierten HKUST-1 Quadrate nach der Ablösung auf dem TEM-Grid erkennbar. Die Quadrate werden nach der Ablösung nicht zerbrochen. Sondern die sind in einem Stück geblieben. Das ist ein Hinweis, dass diese Methode für die Ablösungsversuche gut funktioniert. Es ist auch wichtig zu wissen, ob die abgelösten Filme noch kristallin sind. Um die Kristallinität der abgelösten Probe nachzuweisen, sind die TEM-Messungen erforderlich.

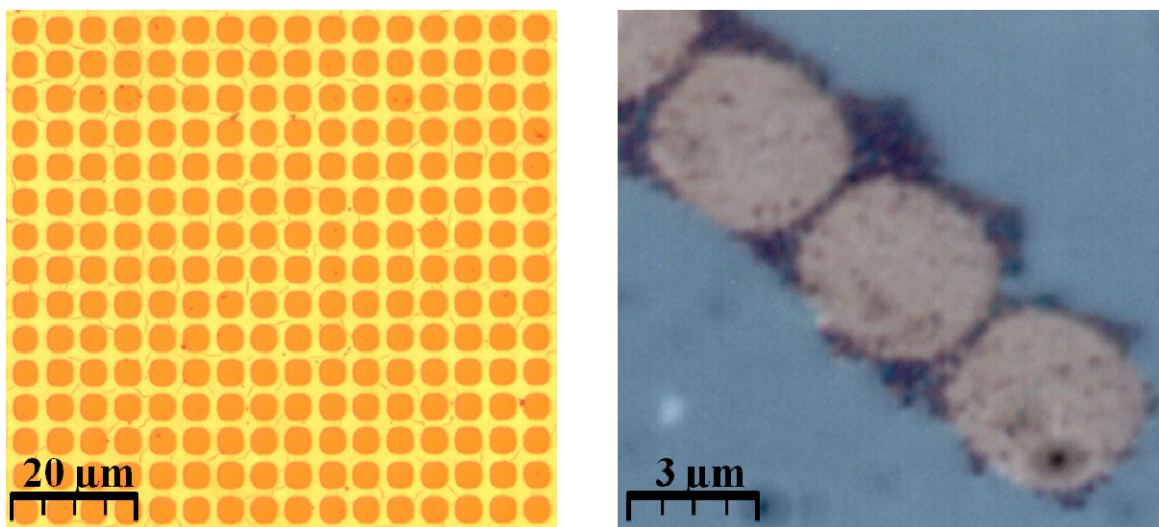


Abbildung 7.11: links) Lichtmikroskopische Bilder einer Oberfläche von $3 \times 3 \mu\text{m}$ lateral strukturierter HKUST-1 Filme mit 50 nm Dicke, rechts) Die Quadrate auf einer TEM-Grid nach der Laser-Behandlung.

7.3.1.2 SEM-Ergebnisse

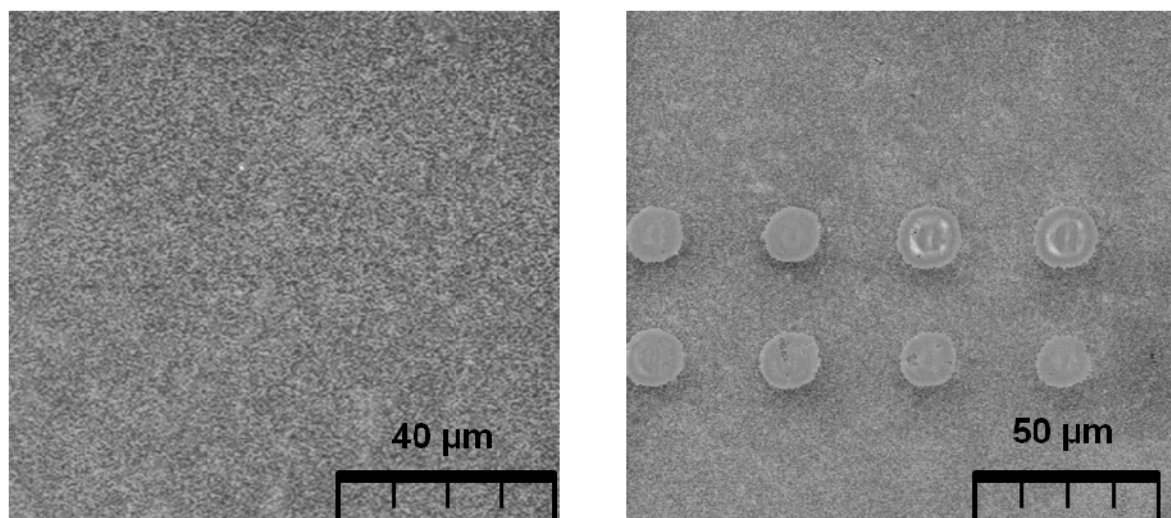


Abbildung 7.12: links) SEM-Bild von HKUST-1 MOF auf OH-terminierten SAM, rechts) SEM-Bild von HKUST-1 SURMOF nach der Ablösung durch Laser-Strahlung.

In Abb. 7.12 und 7.13 werden die Ergebnisse einer Probe vor der Ablösung und nach der Ablösung mit verschiedenen Scanbereichen dargestellt.

Das linke Bild in Abb. 7.12 zeigt die Oberfläche eines HKUST-1 MOF auf OH-terminierten SAM mit 40 Zyklen. Der präparierte MOF ist homogen und als geschlossener Film aufgewachsen. Das rechte Bild in Abb. 7.12 zeigt die mittels Laser-Methode abgelösten Flächen. Die Flächen wurden mit 2-4 Pulsen Laserenergie bestrahlt, sodass die Filme mit einem Kreis von 15 μm Durchmesser abgelöst wurde. Als Ergebnis werden die hellen kreisförmigen Flächen im rechten Bild aufgenommen. Wenn eine Fläche bei Rasterelektronmikroskopie heller ist als im Vergleich zur anderen Flächen der Probe, heißt das, dass diese helle Flächen tiefer als anderen Teile der Probe ist. Im Lichtmikroskop Teil wurden die abgelösten Flächen als quadratisch mit 200x200 μm und 25x25 μm Bereiche gezeigt. Durch Verwendung einer kreisförmigen Maske wurden auch die Flächen als Kreis abgelöst. In den kommenden Abbildungen werden noch die abgelösten Flächen mit 75x75 und 20x20 μm Bereiche durch Laserstrahlung gezeigt.

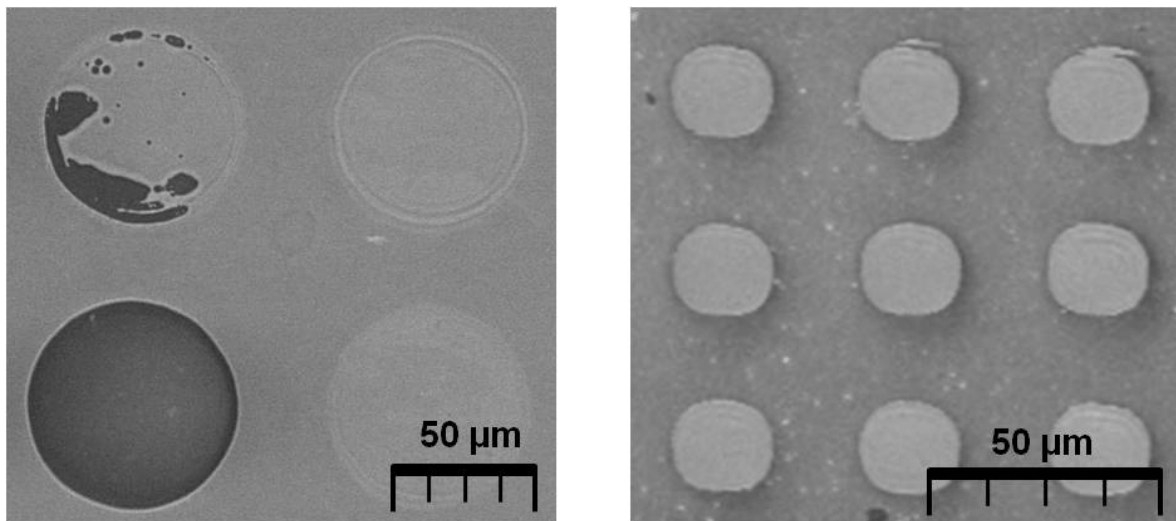


Abbildung 7.13: links) SEM-Bild von HKUST-1 MOF auf OH-terminierten SAM nach der Ablösung durch Laser-Strahlung mit einer 75x75 μm Scanbereiche, rechts) SEM Bild von HKUST-1 MOF auf OH-terminierten SAM nach der Ablösung durch Laser-Strahlung mit einer 20x20 μm Scanbereiche.

In dem linken Bild von Abb. 7.13 sind schwarze Bereiche und die hellen kreisförmigen Flächen mit 75x75 μm Bereiche zu erkennen. Die schwarzen Flächen weisen darauf hin, dass die verwendete Energie sehr hoch war. Dadurch wurden auch die Gold-Filme aus den Flächen entfernt. Außerdem sind in dem rechten Bild von Abb. 7.13 die kreisförmigen Flächen als 20x20 μm Bereich zu erkennen. Hier wurden nur die MOF-Filme aus der Oberfläche entfernt.

Bisher wurde die Oberfläche der Proben vor und nach dem Ablösungsverfahren durch das Lichtmikroskop und SEM kontrolliert. Es wurde durch den beiden Messtechniken nachgewiesen, dass die MOF-Filme durch die Laser-Methode gut von der Oberfläche abgelöst werden. Im Abb. 7.11 wurde auch festgestellt, dass die abgelösten Filme durch die Laserstrahlung nicht zerstückelt wurden. Es ist aber noch nicht klar, ob die abgelösten Filme durch die Laser-Ablösung noch kristallin bleiben oder ihre Kristalline Struktur geändert wird. Dafür müssen

die Proben bei TEM oder auch mittels XRD kontrolliert werden. Durch XRD-Messungen wurde kein einziger Reflex der MOF-Filme bekommen, weil die abgelösten Filme auf neue Oberfläche (TEM-Grid oder Au-Wafer) zu wenig sind.

7.3.1.3 TEM- und ED-Ergebnisse

Für TEM müssen die abgelösten Proben auf einem TEM-Grid aufgebracht werden. Das Auftragen der abgelösten Filme auf einer TEM-Grid wurde wie in der Beschreibung von Laser-Verfahren (Kapitel 7.3) durchgeführt. Wie bei der PMMA-Methode wurde auch für die Laser-Verfahren nicht lateral strukturierten HKUST-1 MOF Proben abgelöst. Ein Vorteil der Laser-Methode ist, durch die kreisförmige oder quadratische Masken bis 25x25 μm Bereiche in einem Stück aus der Oberfläche zu erhalten. In Abb. 7.14 wird TEM-Aufnahme eines abgelösten Quadrats von HKUST-1 Film auf einem TEM-Grid gezeigt.

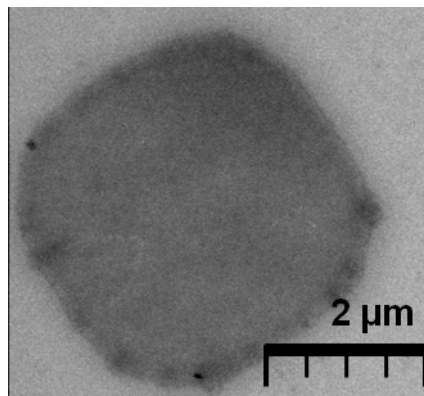


Abbildung 7.14: TEM-Aufnahme eines abgelösten Quadrats von HKUST-1 MOF-Film mit 40 Zyklen.

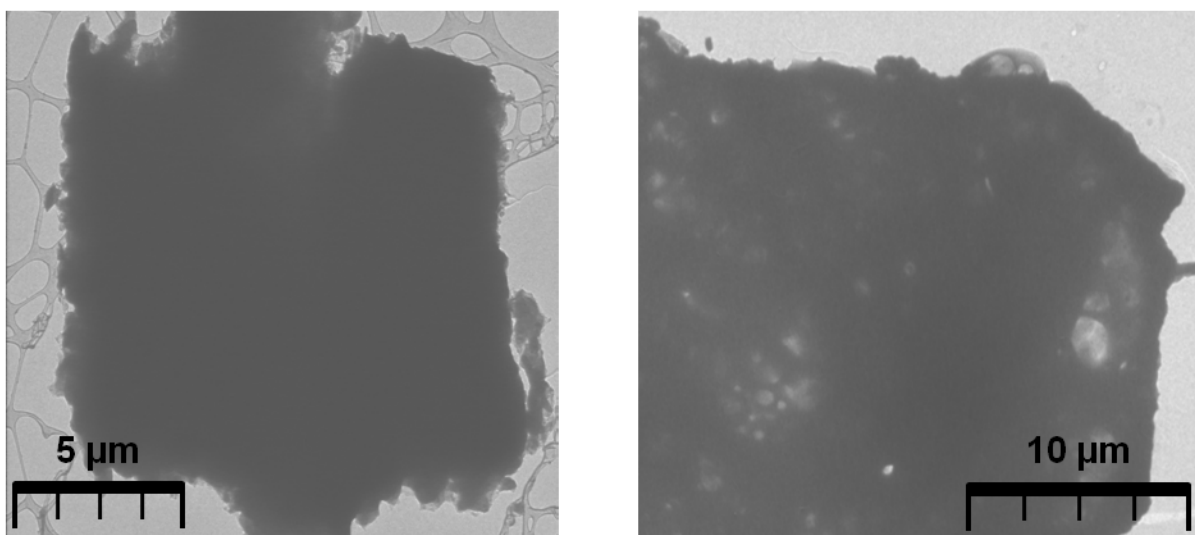


Abbildung 7.15: TEM-Aufnahme von nicht lateral strukturierten HKUST-1 SURMOF; **links**) die Ansicht des abgelösten Films auf dem Lacey TEM Grid gewachsen auf OH-terminiert SAM, **rechts**) die Ansicht des abgelösten Films auf dem Lacey TEM Grid gewachsen auf COOH-terminiert SAM.

In Abb. 7.15 (links) wird ein HKUST-1 Film, der auf OH-terminiertem SAM aufgewachsen wurde, mit 15x15 μm Bereiche und in Abb. 7.15 (rechts) wird ein HKUST-1 Film, der auf

COOH-terminiertem SAM präpariert wurde, mit $20 \times 20 \mu\text{m}$ Bereiche nach der Laser-Ablösung auf dem TEM-Grid gezeigt und diese Filme durch TEM charakterisiert und die Beugungsbilder auf einen kleinen Teil dieser Filme aufgenommen.

Die Filme wurden vor der Ablösung durch XRD kontrolliert. Anhand des XRD-Ergebnisses eines auf einem OH-terminierten SAM präparierten HKUST-1 MOFs in der Abb. 4.4 ist die Probe gut kristallisiert und in [111]-Richtung aufgewachsen. Das linke Bild in der Abb. 7.15 zeigt ein abgelöster Film mit der $15 \times 15 \mu\text{m}$ Größe auf dem lacey TEM-Grid durch TEM-Messung. In diesem Bild ist auch zu erkennen, dass dieser Film keine komplett quadratische Form hat. Die Kanten des Films sind etwas zerbrochen. Der mögliche Grund hierfür ist, dass der Film in der Laserbestrahlung ganz schnell von der Oberfläche entfernt wurde, indem die Kante des Films etwas zerbrochen ist. Die anderen Teile des Films sind nicht zerbrochen und sehen homogen aus. Diese Probe wurde durch Strahlelektronen bei TEM durchstrahlt, um das Beugungsbild zu diesen Filmen aufzunehmen. Somit wurde die Kristallinität des Films nach der Ablösung nachgewiesen. Das erhaltene Ergebnis wird in Abb. 7.16 (links) gezeigt.

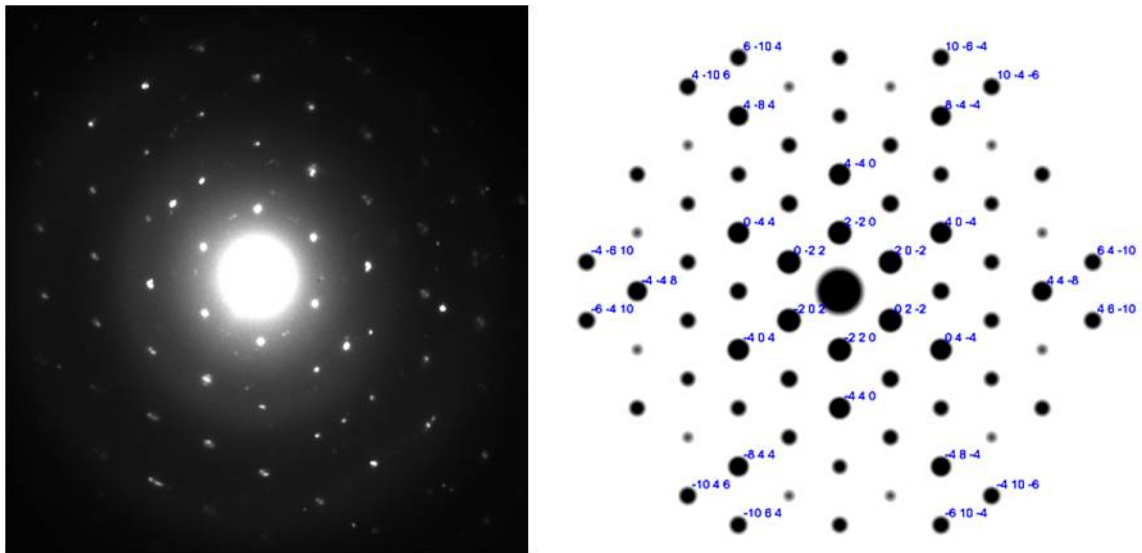


Abbildung 7.16: nicht lateral strukturierte HKUST-1 MOF; **(links)** das experimentelle Beugungsbild, **(rechts)** das berechnete Beugungsbild in [111]-Zonenachse.

Das erhaltene Beugungsbild zeigt nur punktförmigen Reflexe. Diese Reflexe weisen darauf hin, dass der Film zunächst nach der Ablösung kristallin war. Außerdem passt die Form der Reflexe des experimentellen Beugungsbildes mit der des simulierten Beugungsbildes in [111]-Zonenachse überein. Des Weiteren stimmen die berechneten Netzebenen gut mit der simulierten Werten überein. Aus dieser Abbildung ist auch gut ersichtlich, dass die Intensitätsverhältnisse der Reflexe des erhaltenen Beugungsbilds zu dem simulierten Beugungsbild passen. In diesem Bild sind drei unbekannte bzw. Doppelreflexe ersichtlich. Die möglichen Gründe hierfür sind, dass entweder die Elektronen an kleinen Teil der zweite Kristalle durchstrahlt wurden oder zwei Kristalle übereinander lagen. Aber alle Netzebenen sind gut in dem experimentellen Beugungsbild erkennbar. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die abgelösten HKUST-1 Film auf OH-terminierten SAM nach der Ablösung noch gut kristallin und orientiert bleiben.

Nach der erfolgreichen Charakterisierung dieser abgelösten HKUST-1 MOF-Schichten auf OH-terminierten SAM wurde auch die abgelösten HKUST-1 MOF-Schichten auf COOH-terminierten SAM durch TEM kontrolliert. Für die abgelösten Flächen sind für die auf COOH-terminiertem SAM gewachsene MOF-Schichten kein Unterschied im Vergleich zu denen auf OH-terminiertem SAM gewachsenen erkennbar. Das rechte Bild in der Abb. 7.15 zeigt einen abgelösten Film mit der 20x20 μm Größe auf dem lacey TEM-Grid durch TEM-Messung. Anhand der ähnlichen XRD-Ergebnisse in der Abb. 4.4 wächst dieser MOF auf COOH-SAM gut in [200]-Richtung orientiert und kristallisiert.

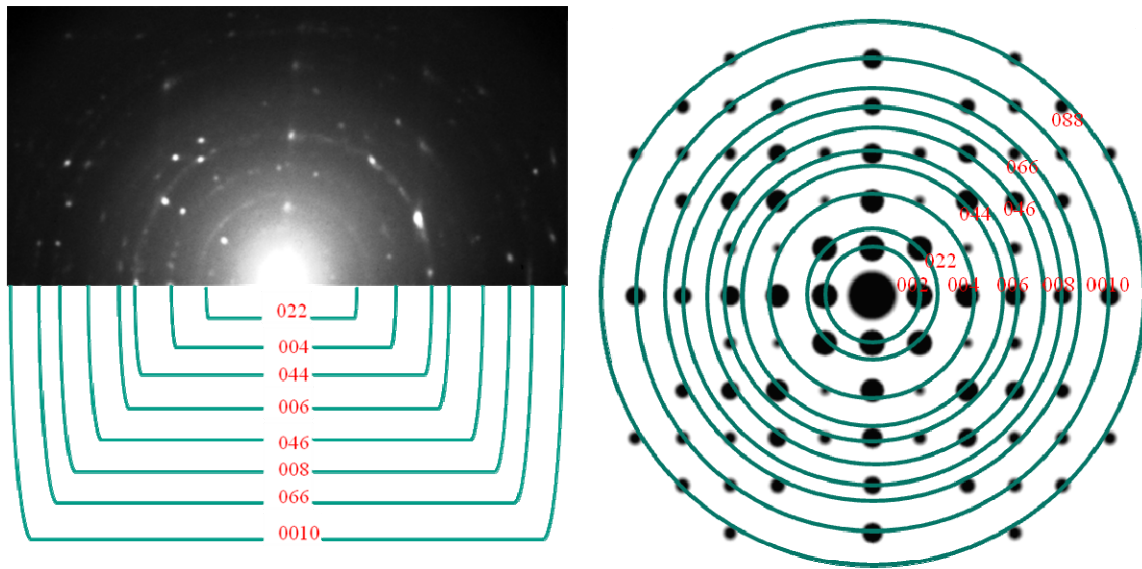


Abbildung 7.17: nicht lateral strukturierte HKUST-1 MOF; (links) das experimentelle Beugungsbild, (rechts) das simulierte Beugungsbild in [200]-Zonenachse.

Das erhaltene Beugungsbild von diesem Film ist in Abb. 7.17 (links) dargestellt. Das erzielte Diagramm ist zwischen Punkt- und Ringbeugungsbild. Von diesem Diagramm werden auch die Netzebenenabstände berechnet und dann mit deren Hilfe indiziert, sodass die Orientierung der Filme bestimmt werden kann. In diesem Beugungsbild ist die Intensität von (002)-Reflexe wegen der hohen Intensität der Primärstrahl schwer zu sehen. Durch Hilfe der Radien der einzelnen Reflexringe wurden die reziproken Abständen bzw. Netzebenenabständen im Realraum nach der Kalibrierung berechnet. Während die Intensitäten von (022)-, (004)-, (044)- und (006)- Reflexe gut erkennbar sind, sind die Intensitäten von (046)-, (008)-, (066)- und (0010)- Reflexe etwas niedrig. Anhand dieses Ergebnisses kann nachgewiesen werden, dass der Film nach der Ablösung in [200]-Richtung orientiert ist und kristallin bleibt.

Der Gründe, warum manche Reflexe in den erhaltenen Beugungsbildern nicht gut ersichtlich sind, wurden bereits im Teil von PMMA-Shaving Methode erklärt. Nun ist die Frage, warum das erhaltene Diagramm zwischen Punkt- und Ringbeugungsbild auf COOH-terminierte SAM aufwachsender Film ist. Das Verhältnis zwischen Elektronenstrahlbereich und Kristallitgröße bestimmt die Art der Beugungsbild. Wenn die Elektronenstrahlbereich deutlich höher als Kristallitgröße, werden viele Kristalle durch die Elektronen durchstrahlt, sodass die Ringdiagramme entstehen. Wenn nur einige Kristalle unter der Elektronen durchstrahlt werden, lösen sich teilweise Einzelreflexe auf, sodass sie zwischen Punkt- und Ringbeugungsbild liegen.

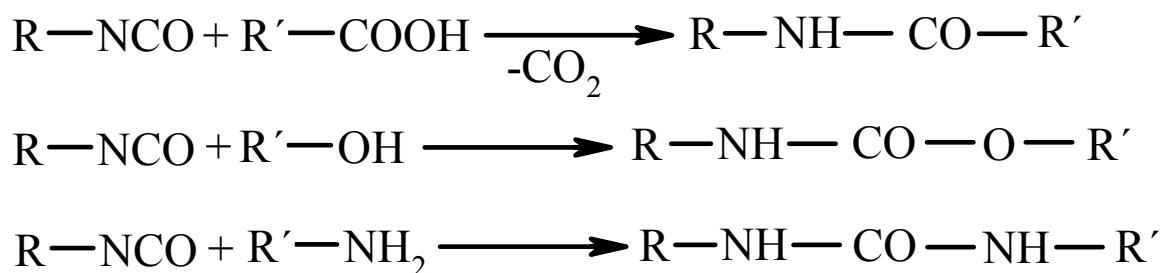
Aus diesem Grund wurde möglicherweise nur ein Kristallit für die auf OH-terminierte SAM aufwachsende Filme mit den Elektronen bei der verwendeten TEM-Maschine durchstrahlt. Dagegen wurden mehr als ein Kristallit für die auf COOH-terminierten SAM präparierten Filme mit den Elektronen durchstrahlt. Die verwendete TEM-Maschine hat Elektronenstrahlbereich ca. 200-250 nm. Die Kristalle unter diese Werte zeigen durch diese Maschine nicht Punktbeugungsbilder sondern Ringbeugungsbilder. Es ist auch möglich, dass die speziellen Bereiche einer Probe durch eine geeignete Größe der Beugungsaperturblende untersucht werden. Wenn die Kristallitgröße einer Probe bekannt ist, sodass das Punktbeugungsbild für jedem speziellen Bereich durch geeigneten Beugungsaperturblende erhalten wird. Aber für jede TEM-Maschine wird fast immer für die verschiedenen Proben die gleiche Beugungsblende verwendet.

Anhand der erhaltenen Beugungsbilder kann man sagen, dass HKUST-1 auf COOH-terminierten SAM kleiner Domänen im Vergleich auf OH-terminierten SAM hat. Die Domänengröße für HKUST-1 auf COOH-terminierte SAM wurde im XRD-Teil bereits berechnet. Durch die *in-plane* Daten wurde die Domänengröße von HKUST-1 auf COOH-terminierte SAM ca. 160 nm berechnet. Anhand der erhaltenen Punktbeugungsbild von HKUST-1 auf OH-terminierte SAM liegt seine Domänengröße zwischen 200-250 nm.

7.4 Chemische Ablösung

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der MOF-Struktur war es schwierig eine chemische Komponente für die Ablösung der dünnen MOF-Schichten ohne Zerstörung der MOF-Struktur zu finden. Es wurden jedoch viele chemische Komponenten für die Ablösung der dünnen MOF-Struktur untersucht. Inzwischen wurde beobachtet, dass die Ablösung der dünnen MOF-Schichten durch Isocyanat-Verbindungen möglich ist. Die dünnen MOF-Filme werden durch dieses Verfahren vollständig von der Oberfläche abgelöst. Vermutlich liegt die Schwachstelle der MOF-Struktur, in den Bindungen zwischen dem ersten metallhaltigen Konnektor und der funktionalisierten Kopfgruppe des SAMs, sodass die Isocyanat-Verbindungen mit der Kopfgruppe des verwendeten SAMs reagieren können.

Isocyanate sind als chemisch hochreaktive Verbindungen bekannt. Sie bestehen aus (R-N=C=O) Strukturelementen. Je nach gewünschter Eigenschaft werden entweder aliphatische oder aromatische Komponenten gebildet, z.B: für das hier untersuchte Ablösungsverfahren wurde eine n-Butylisocyanat bzw. eine aliphatische Komponente verwendet. Andererseits wurden auch aromatische Komponenten für die Postsynthese-Modifikationen (PSM) verwendet. Die wichtigsten Reaktionen dieser Isocyanate-Verbindungen sind Additionsreaktionen, indem sie mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten und mit Carbonsäure zu Amid-Gruppe umgesetzt werden^[208]. Die dazu gehörigen Reaktionsgleichungen werden in Schema 7.1 gezeigt.



Schema 7.1: Reaktionsgleichungen von Isocyanat-Verbindungen mit verschiedener Kopfgruppe der verwendeten SAMs.

Für das MOF-Wachstum wurden meistens zwei verschiedene SAM, die jeweils COOH- und OH-terminierte sind, verwendet. Wie in der Schema 7.1 gezeigt wurde, werden aus den Isocyanat-Verbindungen mit beiden funktionalisierten Gruppen verschiedenen Produkten erhalten. Schließlich werden die MOF-Filme von der SAM-Gruppe abgelöst und auf der Oberfläche neue Produkte wie Harnstoffderivaten mit der Kopfgruppe des SAMs gebildet.

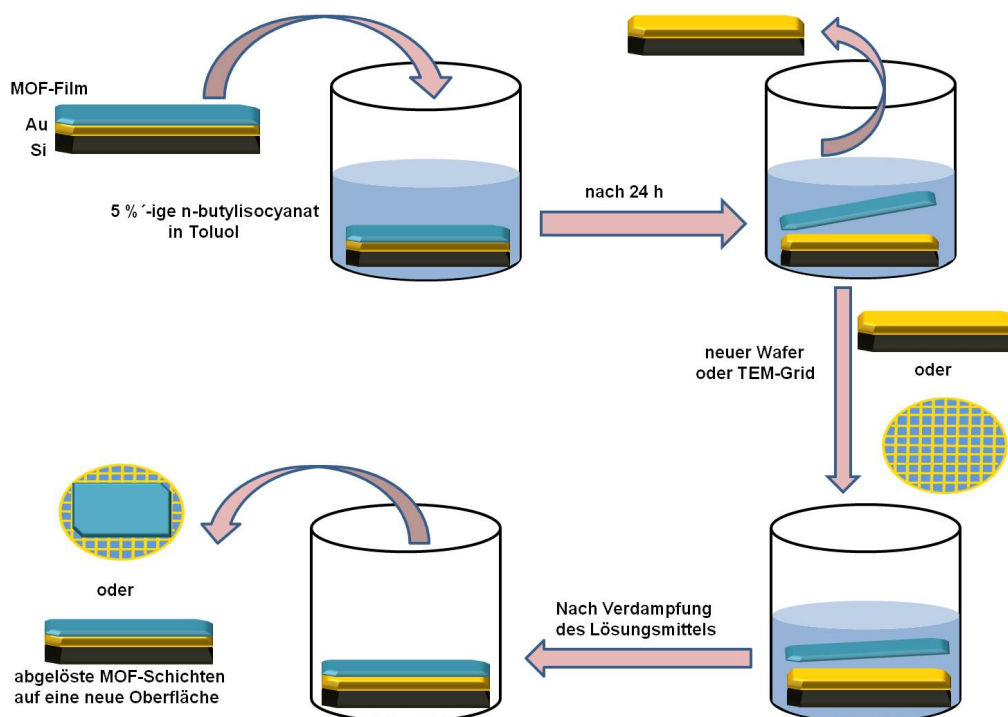


Abbildung 7.18: Schematische Darstellung der Ablösungsprozesse von dünnen MOF-Filmen durch die chemische Methode. Die abgelösten MOF-Schichten wurden auf eine neue Oberfläche übertragen.

Je nach verwendetem SAM, der am MOF-Wachstum beteiligt ist, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Isocyanat-Lösung ab. Die Ablösung von auf OH-terminierten SAM aufgebauten MOF mittels Isocyanaten verläuft deutlich schneller als bei COOH-terminierten SAM. Die schematische Darstellung der chemischen Methode wurde in Abb. 7.18 gezeigt. Für dieses Ablösungsexperiment soll mit möglichst geringer Konzentration von Isocyanat-Lösungen gearbeitet, um während der Charakterisierung keine Reste von Isocyanaten zu detektieren und keinen Überschuss an Isocyanat zu haben, da die überschüssigen Isocyanat-Verbindungen in einer Gleichgewichtsreaktion zu anderen Produkten

dimerisieren. Aus diesem Grund werden 5 %-ige Lösung für dieses Experiment verwendet. Für eine langsame Reaktion darf die Konzentration etwas erhöht werden. Die Isocyanat-Gruppen reagieren gerne mit einem polaren Lösungsmittel, schließlich bildet sich ein Nebenprodukt aus. Das entstehende Nebenprodukt kann die MOF-Struktur zerstören. Daher wurde für dieses Experiment ein unreaktives Lösungsmittel z.B. Toluol ausgewählt. Die Isocyanate sind meistens gut in Toluol löslich. Der wichtigste Vorteil dieser Methode ist, dass es sich um ein chemisches Verfahren handelt. Außerdem ist die Ablösung einer großen Fläche insbesondere bei der Laser-Methode viel zu zeitaufwendig und mühsam, verglichen mit der chemischen Methode. Die Probengröße hat keinen Effekt auf den Zeitaufwand bei der chemischen Methode. Der einzige Nachteil dieser Methode ist, dass es nach der Ablösung auf TEM-Grid oder anderen Oberflächen jeweils etwas von der verwendeten Isocyanat-Verbindung mit in Erscheinung treten kann.

7.4.1 Experimentell Durchführung

Für dieses Experiment wurden zunächst die lateral strukturierten Proben abgelöst, um einen schnellen Nachweis zu haben. Dafür wurde eine HKUST-1 Probe auf COOH-terminierten SAM mit $3 \times 3 \mu\text{m}$ Quadraten präpariert und abgelöst. Anschließend wurden die nicht strukturierten Proben abgelöst. Die Proben wurden in 5 %-ige n-Butylisocyanat-Lösung eingetaucht. Nach einem Tag wurde die Probe aus der Lösung herausgeholt und die Lösung vorsichtig auf ein TEM-Grid getropft. Die Eintauchzeit kann je nach der verwendeten SAM und MOF variiert werden. Dann wurde das TEM-Grid mehrmals mit Toluol gespült, um die Reste des n-Butylisocyanats zu entfernen. Darüber hinaus wurde nach der Ablösung des Films versucht, diese abgelösten Schichten auf einen neuen Goldwafer zu übertragen. Dafür wurde dieser neue Goldwafer in die verwendete Lösung eingetaucht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Probe mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert.

7.4.2 Charakterisierung der mittels chemischer Methode abgelösten SURMOF-Filme

Nach der Durchführung des Ablösungsexperiments wurden die Proben durch das Lichtmikroskop, SEM, TEM, und EDX charakterisiert. Zur Nachweis des kristallinen Materials wurden die Proben vor der Ablösung durch XRD kontrolliert.

7.4.2.1 Lichtmikroskopie Bilder

Das Lichtmikroskop ist eine schnelle Methode zur Kontrolle, ob die Proben erfolgreich abgelöst werden. Es wurde zunächst ein $3 \times 3 \mu\text{m}$ lateral strukturiertes HKUST-1 MOF durch die chemische Methode abgelöst.

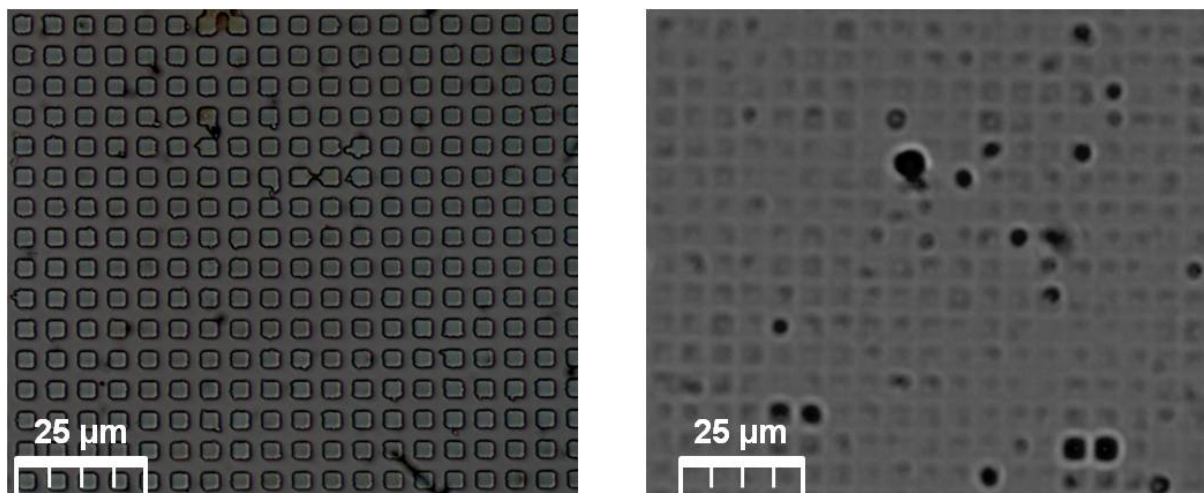


Abbildung 7.19: Lichtmikroskopische Aufnahme; **links**) Oberfläche von lateral strukturierten MOF-Film vor der Ablösung und **rechts**) Oberfläche nach der Ablösung.

Beim Lichtmikroskop zeigten sich zwei Bilder. Das linke Bild in Abb. 7.19 ist die Oberfläche der lateral strukturierten HKUST-1 MOF-Filme vor der Ablösung und das rechte in Abb. 7.19 ist die Oberfläche nach der Ablösung. Das linke Bild in der Abb. 7.19 zeigt, dass die Quadrate der MOF-Filme vor der Ablösung auf der Oberfläche sind. Im rechten Bild sind viele Quadrate nach der Behandlung mit n-Butylisocyanat auf der Oberfläche nicht ersichtlich. Dies weist darauf hin, dass diese Quadrate durch diese Methode von der Oberfläche entfernt wurden. Allerdings wurden einige Quadrate nicht komplett abgelöst. Außerdem sind einige schwarze Flächen auf der Oberfläche sichtbar. Es kann sein, dass diese schwarzen Quadrate aus dem MOF-Film oder aus den Isocyanat-Verbindungen bestehen, weil die Isocyanat-Verbindungen mit dem verwendeten SAM gekoppelt wurden. Nun stellt sich als erstes die Frage, ob diese abgelösten dünnen MOF-Schichten bzw. Quadraten nach der Ablösung als Ganzes stabil geblieben sind. Die zweite Frage ist, wie die auf COOH-terminierten SAM gewachsenen MOF-Schichten durch die Isocyanat-Verbindungen abgelöst werden. Die Ablösung der auf OH-terminierten SAM gewachsenen MOF sind nach der Reaktionen von Isocyanaten, wie in der Einleitung beschrieben wurde, erwartet. Der Aufbau von HKUST-1, wie in der Einführung des Kapitels 4 beschrieben wurde, wächst durch einen Austausch der Carboxylatgruppen der Cu^{2+} -Dimere gegen das Benzoltricarboxylat. Die erste Austauschreaktion findet zwischen Carboxygruppe der verwendete SAM und denen der Cu^{2+} -Dimere statt. Normalerweise erwartet man, dass alle Bindungen genauso stark sind. Vermutlich ist die Bindung zwischen den ersten Cu^{2+} -Dimeren und dem SAM etwas schwächer. Oder an dieser Stelle gibt es einige Cu^{+1} - anstatt Cu^{2+} -Dimeren^[104]. Über diesen Defektstellen wurde kürzlich eine detaillierte Erklärung veröffentlicht^[221]. Wegen der genannten Gründe reagiert das n-Butylisocyanat mit der Carboxylat-Gruppe des verwendeten SAMs, indem die dünnen MOF-Schichten von der Oberfläche abgelöst werden.

In Abbildung 7.19 (rechts) wurde gezeigt, dass die Quadrate nach der Ablösung durch dieses chemische Verfahren nicht mehr auf der Au-Oberfläche vorhanden sind. Es wurde versucht, diese abgelösten Quadrate durch Auftropfen der verwendeten Lösung auf ein TEM-Grid auf-

zubringen. Anschließend wurde dieses TEM-Grid unter dem Lichtmikroskop (Abb. 7.20) kontrolliert.

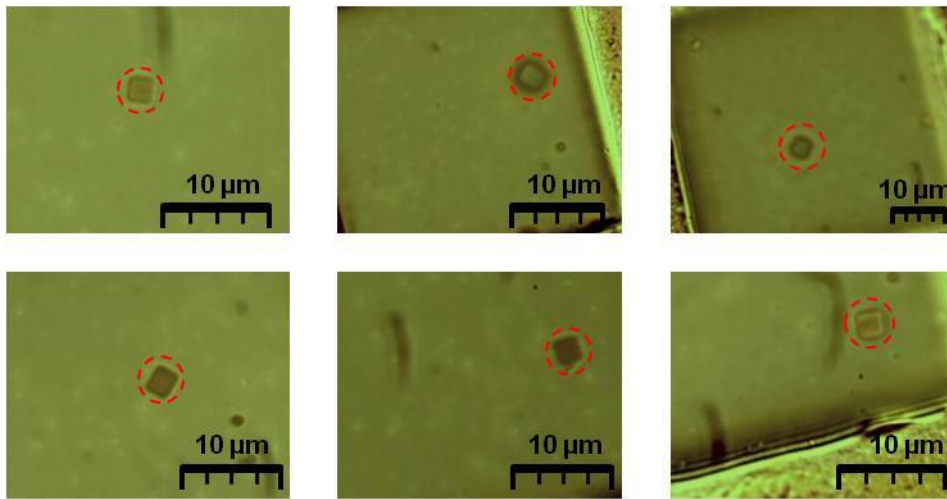


Abbildung 7.20: Lichtmikroskopische Aufnahme der Quadrate nach deren chemischer Ablösung. Die Bilder der Quadrate wurden auf unterschiedlichen Bereichen des TEM-Grids aufgenommen.

Einige Quadrate sind in einem Stück auf dem TEM-Grid erkennbar. Es konnte nicht alle Quadrate in einem Bereich gesammelt werden. Die abgelösten $3 \times 3 \mu\text{m}$ Quadrate wurden als einzelne Stücke auf unterschiedliche Bereiche des TEM-Grids übertragen.

7.4.2.2 SEM- und EDX-Ergebnisse

Für diese Messung wurde eine unstrukturierte HKUST-1 Probe durch die n-Butylisocyanat Verbindung abgelöst und anschließend wurden die abgelösten MOF-Filme auf einen anderen Gold-Wafer transferiert. Die Probe wurde mittels SEM kontrolliert und mittels EDX wurde eine Element-Analyse durchgeführt, um die chemische Zusammensetzung der abgelösten MOF-Filme zu analysieren und die Anwesenheit von Cu, O und C in den abgelösten MOF-Filmen zu bestätigen. Insbesondere ist Cu ein Schlüsselement für MOF, da ein Cu basierte MOF durch diese Methode abgelöst wurde.

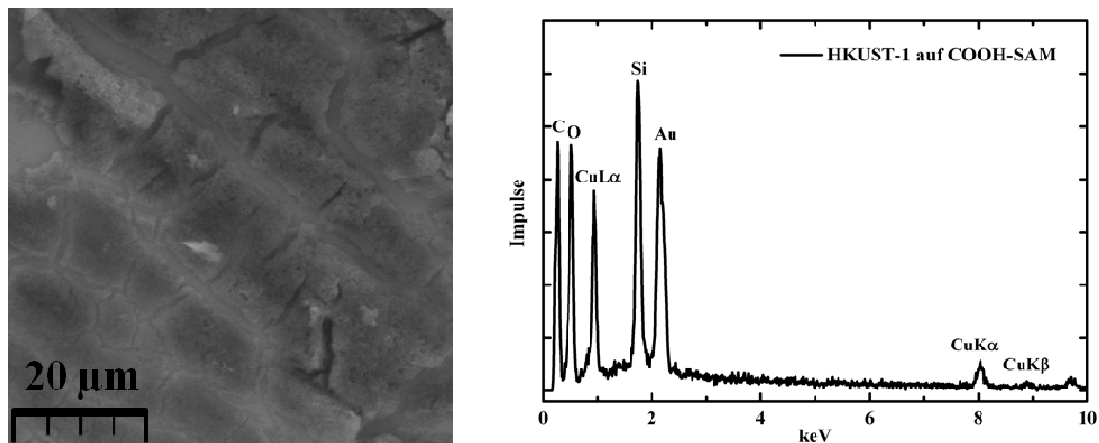


Abbildung 7.21: links) SEM-Bild des abgelösten MOF-Films, rechts) EDX-Ergebnisse von diesem abgelösten MOF-Film.

Das linke Bild in der Abb.7.21 zeigt, dass die abgelösten MOF-Filme auf neue Oberfläche erkennbar sind. Der Film ist nicht wie vor der Ablösung gut angeordnet, sondern sind einige Filme zusammen und aufeinander zur liegen gekommen. Anhand der EDX-Daten wurde nachgewiesen, dass die chemischen Komponenten dieser abgelösten Filme mit HKUST-1 kompatibel sind. Wie in den EDX-Daten gezeigt wurde, sind die Hauptkomponenten von HKUST-1, Cu, O und C, ganz klar erkennbar. Außerdem kommen Si und Au vom Wafer.

7.4.2.3 XRD-Ergebnisse

Die XRD-Charakterisierungsmethode der abgelösten MOF-Filme wurde bei den ersten zwei Methoden nicht durchgeführt, weil durch diese beiden Methode kein einziges Ergebnis erhalten wurde. Der Grund ist, dass nicht genügend abgelöster Filme auf die neue Oberfläche aufgebracht wurden. Wie im experimentellen Teil beschrieben, wurden die abgelösten Filme nach dem chemischen Verfahren auf eine neue Oberfläche übertragen und die Probe durch XRD kontrolliert. Für dieses Experiment wurde $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ SURMOF untersucht.

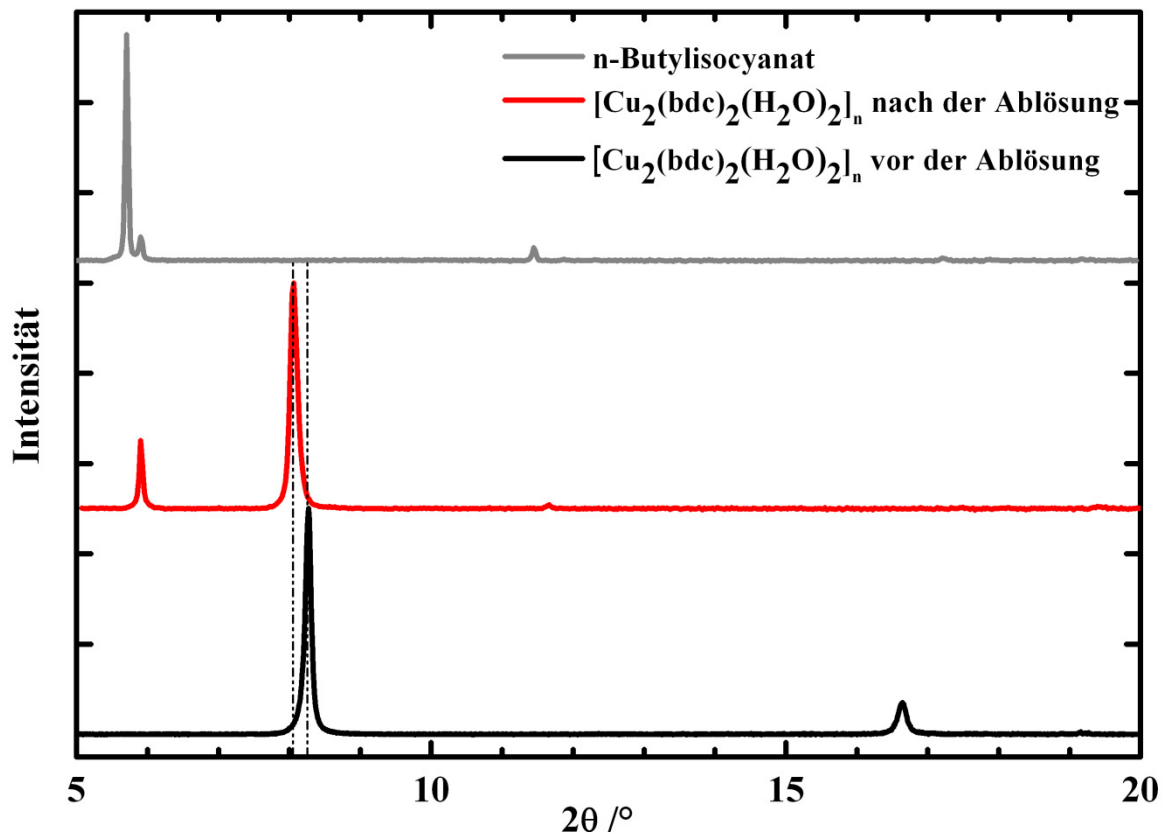


Abbildung 7.22: XRD-Ergebnisse von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ SURMOF vor- und nach der Ablösung und XRD-Diffraktogramm von n-Butylisocyanat.

Die Struktur dieses MOF wurde bereits in Kapitel 5 ausführlich erläutert. Der charakteristische Peak dieser MOF liegt bei 8,3 Grad in [001]-Richtung. Nach der Ablösung wurde das abgelöste Material auf eine neue Goldoberfläche aufgebracht. Die Kristallinität des abgelösten Films wurde mittels der XRD-Messung kontrolliert. Diese Abbildung zeigt zwei schwache

Peaks bei 6,0 und 11,4 Grad nach der XRD-Messung, die zu n-Butylisocyanat gehören, und einen starken Peak bei 8,02 Grad, der vermutlich zu $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF gehört. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, da der XRD-Peak von dem abgelösten SURMOF-Filme auf neue Oberfläche etwas verschoben wurde. Von daher sind hier weitere Experimente erforderlich. Natürlich wurde die Intensität der MOF-Signale verglichen mit den Daten vor der Ablösung stark reduziert. Der Grund hierfür ist, dass nicht alle abgelösten Filme auf die neue Oberfläche aufgebracht wurden. Zur Entfernung der Reste von n-Butylisocyanat auf der Oberfläche wurde die Probe sehr vorsichtig etwas mit Toluol gespült. Aber durch diese Spülung wurde auch etwas MOF von der Oberfläche entfernt, weil die MOF-Schichten nach der Ablösung nicht fest auf der neuen Oberfläche gebunden sind.

7.4.2.4 TEM-Ergebnisse

Für die TEM-Messungen wurde eine HKUST-1 Probe auf COOH- und OH-terminierten SAM präpariert und durch die beschriebene Methode abgelöst. Die abgelösten Proben wurden auf ein TEM-Grid aufgebracht. Die Proben wurden vor der Ablösung durch XRD kontrolliert. Laut der XRD-Daten waren die Proben kristallisiert und orientiert.

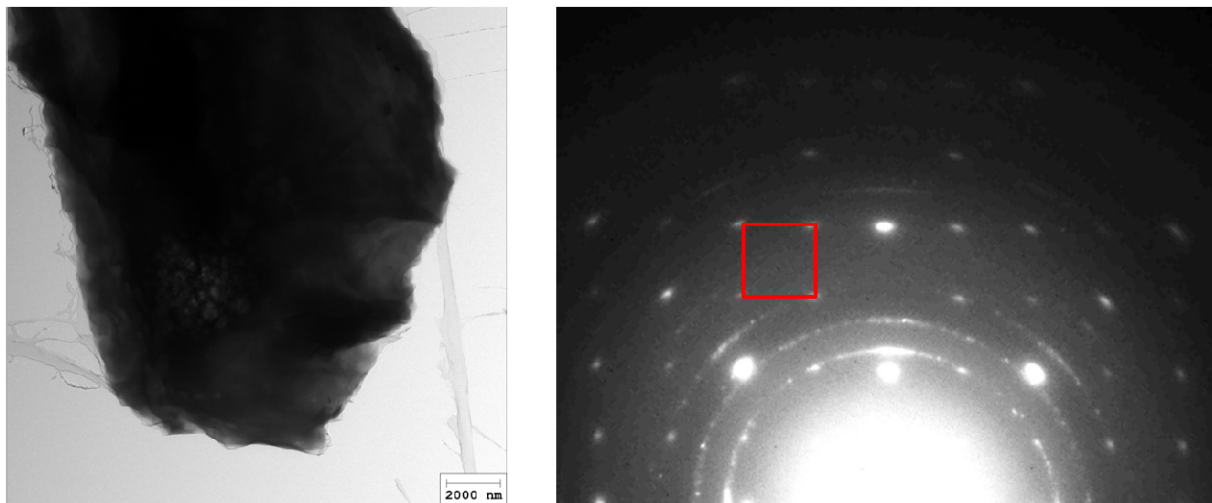


Abbildung 7.23: Nicht lateral strukturierte HKUST-1 MOF auf COOH-SAM; **links**) TEM-Aufnahme des abgelösten Films auf dem Lacey TEM Grid, **rechts**) das experimentelle Beugungsbild.

Das linke Bild in der Abb. 7.23 zeigt, dass die abgelöste Fläche nach der Ablösung auf dem TEM Grid gut sichtbar ist. Es wurde ein Beugungsbild zwischen Punkt und Ring erhalten. Wie im Beugungsbild dargestellt wurde, beschreiben einige Reflexe die Ecken eines Quadrates. Die quadratische Form stimmt mit der Simulation von HKUST-1 in [200]-Richtung überein. Dann wurden die Netzebenenabstände durch die Bragg'sche Gleichung berechnet. Nach der Auswertung wurde festgestellt, dass die Netzebenenabstände mit dem simulierten Daten übereinstimmen. Das Problem ist hier, dass die Intensitätsverhältnisse der Reflexe vom erhaltenen Beugungsbild von dem simulierten Beugungsbild abweichen. Manche Reflexe sind stark und manche ganz schwach. Mögliche Gründe hierfür sind, dass der Film auf TEM-Grid

nicht waagrecht liegt. Außerdem ist auch eine Verzerrung der Kristalle nach der Ablösung möglich.

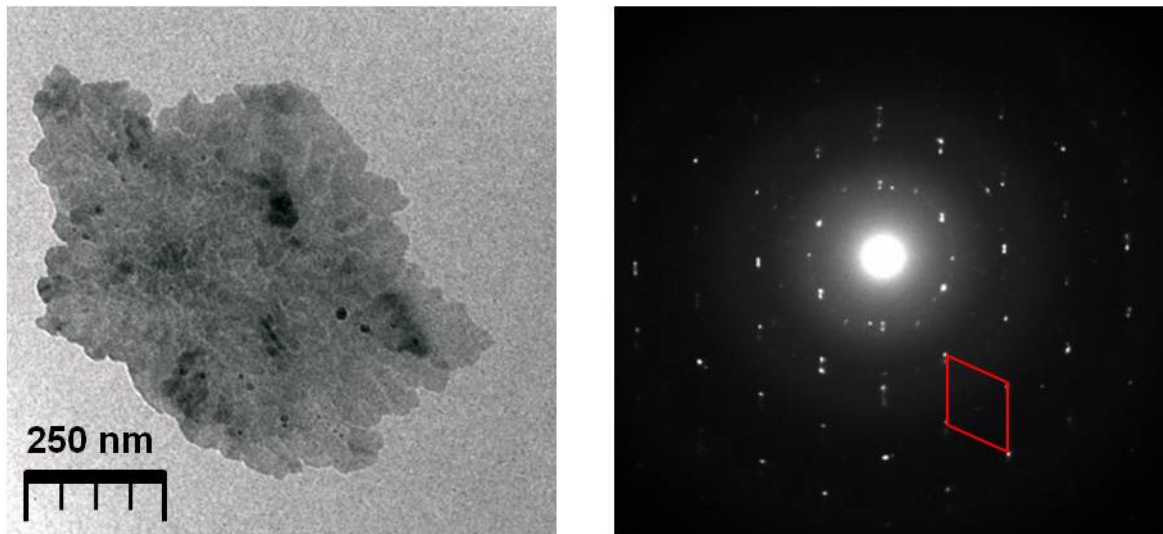


Abbildung 7.24: Nicht lateral strukturierte HKUST-1 MOF auf OH-SAM; **links**) TEM-Aufnahme des abgelösten Films auf dem Lacey TEM Grid, **rechts**) das experimentelle Beugungsbild.

In der Abb. 7.24 ist ein Stück der abgelösten Filme gezeigt und von dem das Punktbeugungsbild erhalten wurde. Wie bei den ersten zwei Methoden war bei dieser Methode auch auf OH-terminierter SAM das erhaltene Beugungsbild deutlich besser als auf COOH-terminierten SAM. Das erhaltene Punktbeugungsbild hat ganz klar eine hexagonale Form und es entspricht dem simulierten Beugungsbild für HKUST-1 in $[111]$ -Zonenachse. Die abgelösten Kristalle waren in $[111]$ -Richtung orientiert. Die Netzebenen wurden mit Hilfe der Bragg'sche Gleichung ausgewertet. Die berechneten Netzebenenabstände passen auch von den theoretischen Werten. In diesem Bild sind auch einige Doppelreflexe wie bei der anderen Methode erkennbar. Als Schlussfolgerung kann man sagen, dass die MOF-Struktur durch die chemische Methode nicht zerstört wurde. Das verwendete n-Butylisocyanat hat weniger Einfluss auf die MOF-Struktur.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene SURMOFs durch LPE-Methode präpariert. Mit Hilfe des neu entwickelten Sprühsystems wurde HKUST-1, Schicht-Säule MOF und MOF-2 auf funktionalisierten Oberflächen aufgewachsen. Die Ergebnisse im Kapitel 4 zeigen deutlich, dass HKUST-1 SURMOF auf COOH- und OH-terminierten SAMs in unterschiedlichen gut definierten Richtungen aufgebaut werden können. Außerdem wachsen sie sehr selektiv auf strukturierten Oberflächen auf. Außerdem wächst HKUST-1 auf oxidische Substraten via Sprühhmethode^[162].

Des Weiteren wurde festgestellt, dass mit beiden Methoden nach der Trocknung ein sehr stabiler Film erhalten wird. Der präparierte Film wird nach der Herstellung und zwischen jedem Schritt ausgiebig mit Ethanol gespült. Es wurde kein Ablösen oder Zerschneiden der Filme nach der Präparation beobachtet. Als Vorteile des Pumpsystems im Vergleich der Sprühhmethode kann die bessere kontrollierbare Filmdicke und die Homogenität erwähnt werden. Diese Eigenschaft ist für manche Anwendungen sehr interessant und wichtig. Als Beispiel können die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften der Gast-Moleküle in MOF-Poren durch die kontrollierbare Filmdicke mit QCM gut charakterisiert werden. Durch die so erhaltene Information kann der MOF z.B. als Sensor verwendet werden. Im Vergleich zum Pumpsystem hat die Sprühhmethode auch wichtige Vorteile. Zum Beispiel kann man die Möglichkeit der Herstellung von dickeren Proben in kurzer Zeit nennen. Die dickeren SURMOF-Proben sind für Membranen gut geeignet. Trotz der erhaltenen dickeren Filme haben die Kristalle eine bevorzugte Orientierung gezeigt. Außerdem ist die Präparationszeit der normalen Proben mit 20 Zyklen sehr kurz, sodass die präparierten Proben für die weitere Untersuchung ohne zeitliche Verzögerung eingesetzt werden.

Das Ziel des Projekts im Kapitel 5 war es zunächst 2D SURMOFs auf der funktionalisierten Goldoberfläche mit der LPE-Methode zu präparieren und ihre Struktur zu bestimmen. Außerdem sollte nachgewiesen werden, ob diese Strukturen auch durch die Sprühhmethode produziert werden können. In diesem Projekt wurde gezeigt, dass die 2D SURMOF-Strukturen durch die LPE-Methode (sowohl im Sprüh- als auch im Pumpsystem) gut auf der Oberfläche hergestellt werden können, obwohl ihre Präparation bei der klassischen solvothermal Methode fast unmöglich ist. Die erhaltenen tetragonalen 2D SURMOFs sind gut kristallin, geordnet und selektiv auf die funktionalisierte Oberfläche aufgewachsen. Außerdem zeigen uns diese MOF-Strukturen zwei verschiedene Einlagerungsmöglichkeiten. Einerseits können große, flache Moleküle sowie DXP in die Zwischenschichten eingelagert werden. Andererseits können die anderen Moleküle sowie Ferrocen in die tunnelähnlichen Poren geladen werden. Dies deutet darauf hin, dass 2D SURMOF-Strukturen zwei verschiedene Beladungsmöglichkeiten anbietet. Diese Eigenschaft kann für selektive Beladungs- oder Trennungsexperimente interessant sein.

Außerdem wurde auch festgestellt, dass die Präparation von vielen 2D Strukturen von Cu- und Zn-basierten MOFs durch LPE-Methode (Sprüh- und Pumpsystem) möglich ist. Je nach

verwendeten organischen Liganden können SURMOFs mit Porengrößen bis zu 3-4 nm hergestellt werden. Bei den normalen organischen Linkern wie bdc wird der Schichtabstand mit 5,6 Å für Cu- und 5,8 Å für Zn-basierte 2D SURMOF bestimmt. Die Abstände zwischen den Schichten können auch durch die verwendeten organischen Liganden wie Anthracen größer werden. Darüber hinaus wurde versucht, die 2D Strukturen durch Einbringung einer dabco-Säule in eine 3D Struktur umzuwandeln. Bisher wurden bei diesem Experiment keine guten Ergebnisse erzielt.

Zusätzlich wurde nachgewiesen, dass die 2D SURMOFs gegen Temperatur und Wasser sehr stabil sind. Die normalen 3D SURMOFs sind bis zu ca. 180 °C stabil, während die 2D SURMOF bis zu ca. 330 °C stabil sind. Dies macht den 2D SURMOF für viele Anwendungen (Biologie, Medizin) sehr attraktiv.

Im nächsten Kapitel wurde gezeigt, dass die PSM-Methode mit unterschiedlichen Molekülen im SURMOF durchgeführt werden können. Hier wurden nur die NH₂-funktionalisierten SURMOFs mit verschiedenen Isocyanat-Reagenzien reagiert. Aber die erarbeiteten Ergebnisse deuten darauf hin, dass viele PSM-Reaktionen mit unterschiedlichen SURMOFs auch ausgeführt werden können, wodurch verschiedene funktionelle Gruppe in SURMOF eingeführt werden sollen. Die Reaktion des Ferrocen-haltigen Reagenz in die SURMOF-Poren mit der NH₂-Gruppe ist für die elektrochemischen Eigenschaften sehr wichtig^[222]. Der Vorteil der PSM liegt darin, dass die Reaktionen unter milden Bedingungen mit hoher Ausbeute durchgeführt werden können. Die PSM-Ergebnisse zeigen auch, dass die unterschiedlichen MOFs durch PSM-Methode mit den Reagenzien selektiv als kovalente Bindungen beladen werden können. Diese Möglichkeit ist in vielen Anwendungsbereichen sehr wichtig, wie in Sensoren, Membranen, selektive Abtrennung der Moleküle.

Außerdem wurde gezeigt, dass die Click-Reaktionen in den SURMOF-Poren durchgeführt werden können. Diese Reaktionen laufen schnell und regioselektivität mit hoher Ausbeute ab. Für diese Reaktionen wurde der SURMOF mit Azide-Gruppe aufgebaut. Anschließend wurde diese Azid-Gruppe mit einer Alkine-Gruppe umgesetzt. In Zukunft wird versucht, die Reaktionsbedingungen zu optimieren und die Probleme bei der Reaktion zu minimieren. Außerdem wird versucht, die Heterostrukturen von MOFs auf der Oberfläche aufzubauen und die Poren durch die Fähigkeit der PSM-Methode sowie Click-Reaktion selektiv zu beladen. Des Weiteren können Superlattice-Strukturen (Überstruktur) in diesem Sinne aufgebaut werden.

Das Ziel des letzten Projekts war es zunächst die präparierten SURMOF-Filme auf funktionalisierten Oberflächen abzulösen und die abgelösten Schichten zu charakterisieren. Somit wird die Struktur des SURMOFs besser verstanden. Außerdem ist es wichtig, diese abgelösten Filme in verschiedenen Anwendungen zu kombinieren. Es wurde mögliche Methoden für die freistehenden MOF-Filme in die Kapitel 7 vorgestellt. Drei Methoden haben bisher erfolgreiche Ergebnisse gezeigt, zwei mechanische und eine chemische Verfahren. Bei mechanischen Methoden wurden viele Fortschritte erzielt. Nach den ersten Experimenten zeigt die chemische Methode auch gute Ergebnisse. Die abgelösten Filme zeigen keine Verformung oder Zerstörung in ihrer Struktur. Die abgelösten Filme sind kristallin und orientiert. Außerdem wurde insbesondere nach der Ablösungsversuche festgestellt, dass die Domänengröße der

SURMOF-Filme ca. bei 150-200 nm liegt. Es wurde auch nach der erhaltenen Beugungsbilder nachgewiesen, dass die Domänen von HKUST-1 auf OH-terminierte SAM etwas größer als auf COOH-terminierte SAM.

Literatur

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984)*, Pure and Applied Chemistry, **1985**, 57, 603.
- [2] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*, Nature, **2004**, 427, 523.
- [3] K. A. Hofmann, F. Küspert, *Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen*, Zeitschrift für anorganische Chemie, **1897**, 15, 204.
- [4] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types - Preface*, Zeolites, **1992**, 12, 1.
- [5] Z. Wang, G. Chen, K. L. Ding, *Self-Supported Catalysts*, Chemical Reviews, **2009**, 109, 322.
- [6] C. J. Adams, A. Araya, S. W. Carr, A. P. Chapple, K. R. Franklin, P. Graham, A. R. Minihan, T. J. Osinga, J. A. Stuart, *Zeolite map: The new detergent zeolite*, Progress in Zeolite and Microporous Materials, Pts a-C, **1997**, 105, 1667.
- [7] P. B. Venuto, E. T. Habib, *Catalyst-Feedstock-Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking*, Catalysis Reviews-Science and Engineering, **1978**, 18, 1.
- [8] M. E. Davis, *Ordered porous materials for emerging applications*, Nature, **2002**, 417, 813.
- [9] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Functional porous coordination polymers*, Angewandte Chemie-International Edition, **2004**, 43, 2334.
- [10] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. L. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *Frameworks for extended solids: Geometrical design principles*, Journal of Solid State Chemistry, **2000**, 152, 3.
- [11] M. O'Keeffe, *Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view*, Chemical Society Reviews, **2009**, 38, 1215.
- [12] A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein, C. A. Mirkin, *Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures*, Chemical Society Reviews, **2009**, 38, 1218.
- [13] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0*, Tetrahedron, **2008**, 64, 8553.
- [14] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks*, Chemical Society Reviews, **2009**, 38, 1257.

- [15] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Luminescent metal-organic frameworks*, *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 1330.
- [16] F. P. Doty, C. A. Bauer, A. J. Skulan, P. G. Grant, M. D. Allendorf, *Scintillating Metal-Organic Frameworks: A New Class of Radiation Detection Materials*, *Advanced Materials*, **2009**, 21, 95.
- [17] P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, G. Férey, *Prediction of the conditions for breathing of metal organic framework materials using a combination of X-ray powder diffraction, microcalorimetry, and molecular simulation*, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 12808.
- [18] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials*, *Nature*, **2003**, 423, 705.
- [19] H. X. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gandara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks*, *Science*, **2012**, 336, 1018.
- [20] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration*, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 15834.
- [21] B. F. Hoskins, R. Robson, *Infinite Polymeric Frameworks Consisting of 3 Dimensionally Linked Rod-Like Segments*, *Journal of the American Chemical Society*, **1989**, 111, 5962.
- [22] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Porous Solids by Design - [Zn(4,4'-Bpy)(2)(Sif6)](N)Center-Dot-Xdmf, a Single Framework Octahedral Coordination Polymer with Large Square Channels*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **1995**, 34, 2127.
- [23] O. M. Yaghi, G. M. Li, T. L. Groy, *Conversion of Hydrogen-Bonded Manganese(Ii)and Zinc(Ii) Squarate (C4o42-) Molecules, Chains and Sheets to 3-Dimensional Cage Networks*, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, **1995**, 727.
- [24] O. M. Yaghi, G. M. Li, H. L. Li, *Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal-Organic Framework*, *Nature*, **1995**, 378, 703.
- [25] O. M. Yaghi, H. L. Li, *Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels*, *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117, 10401.
- [26] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate)*, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, 120, 8571.

- [27] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *A chemically functionalizable nanoporous material [Cu-3(TMA)(2)(H2O)(3)](n)*, *Science*, **1999**, *283*, 1148.
- [28] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Porous metal-organic polyhedra: 25 angstrom cuboctahedron constructed from 12 Cu-2(CO2)(4) paddle-wheel building blocks*, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 4368.
- [29] M. Higuchi, S. Horike, S. Kitagawa, *Spatial and surface design of porous coordination polymers*, *Supramolecular Chemistry*, **2007**, *19*, 75.
- [30] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Industrial applications of metal-organic frameworks*, *Chemical Society Reviews*, **2009**, *38*, 1284.
- [31] L. Alaerts, M. Maes, L. Giebeler, P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. F. M. Denayer, C. E. A. Kirschhock, D. E. De Vos, *Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53*, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*, 14170.
- [32] S. B. Han, Y. H. Wei, C. Valente, I. Lagzi, J. J. Gassensmith, A. Coskun, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chromatography in a Single Metal-Organic Framework (MOF) Crystal*, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 16358.
- [33] H. L. Jiang, Y. Tatsu, Z. H. Lu, Q. Xu, *Non-, Micro-, and Mesoporous Metal-Organic Framework Isomers: Reversible Transformation, Fluorescence Sensing, and Large Molecule Separation*, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 5586.
- [34] S. Takamizawa, Y. Takasaki, R. Miyake, *Single-Crystal Membrane for Anisotropic and Efficient Gas Permeation*, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 2862.
- [35] S. Hermes, F. Schroder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *Loading of porous metal-organic open frameworks with organometallic CVD precursors: inclusion compounds of the type [LnM](a)@MOF-5*, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, *16*, 2464.
- [36] D. J. Collins, H. C. Zhou, *Hydrogen storage in metal-organic frameworks*, *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, *17*, 3154.
- [37] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Hydrogen storage in metal-organic frameworks*, *Chemical Society Reviews*, **2009**, *38*, 1294.
- [38] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *Metal-organic frameworks - prospective industrial applications*, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, *16*, 626.
- [39] M. Fichtner, *Nanotechnological aspects in materials for hydrogen storage*, *Advanced Engineering Materials*, **2005**, *7*, 443.
- [40] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, *73*, 3.

- [41] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2005**, *44*, 4670.
- [42] M. Eddaoudi, H. L. Li, T. Reineke, M. Fehr, D. Kelley, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *Design and synthesis of metal-carboxylate frameworks with permanent microporosity*, *Topics in Catalysis*, **1999**, *9*, 105.
- [43] B. F. Hoskins, R. Robson, *Design and Construction of a New Class of Scaffolding-Like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3-D-Linked Molecular Rods - a Reappraisal of the $Zn(Cn)_2$ and $Cd(Cn)_2$ Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Frameworks $[N(CH_3)_4][Cuiznii(Cn)_4]$ and $Cui[4,4',4'',4''']$ -Tetracyanotetraphenylmethane]Bf₄.Xc6h5no₂*, *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, *112*, 1546.
- [44] S. L. James, *Metal-organic frameworks*, *Chemical Society Reviews*, **2003**, *32*, 276.
- [45] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*, *Nature*, **1999**, *402*, 276.
- [46] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks*, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*, 5666.
- [47] D. Esken, X. Zhang, O. I. Lebedev, F. Schroder, R. A. Fischer, *Pd@MOF-5: limitations of gas-phase infiltration and solution impregnation of $[Zn(4)O(bdc)(3)]$ (MOF-5) with metal-organic palladium precursors for loading with Pd nanoparticles*, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, *19*, 1314.
- [48] S. Hermes, M. K. Schroter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Metal@MOF: Loading of highly porous coordination polymers host lattices by metal organic chemical vapor deposition*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2005**, *44*, 6237.
- [49] M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, *Metals@MOFs - Loading MOFs with Metal Nanoparticles for Hybrid Functions*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 3701.
- [50] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa, *Immobilization of a metallo Schiff base into a microporous coordination polymer*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2004**, *43*, 2684.
- [51] T. K. Maji, K. Uemura, H. C. Chang, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Expanding and shrinking porous modulation based on pillared-layer coordination polymers showing selective guest adsorption*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2004**, *43*, 3269.
- [52] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Metal-organic framework materials as catalysts*, *Chemical Society Reviews*, **2009**, *38*, 1450.

- [53] B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *In-2(OH)(3)(BDC)(1.5) (BDC=1,4-benzendicarboxylate): An In(III) supramolecular 3D framework with catalytic activity*, *Inorganic Chemistry*, **2002**, *41*, 2429.
- [54] T. Sawaki, Y. Aoyama, *Immobilization of a soluble metal complex in an organic network. Remarkable catalytic performance of a porous dialkoxyzirconium polyphenoxide as a functional organic zeolite analogue*, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 4793.
- [55] R. Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Preparation, adsorption properties, and catalytic activity of 3D porous metal-organic frameworks composed of cubic building blocks and alkali-metal ions*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2006**, *45*, 2542.
- [56] M. J. Vitorino, T. Devic, M. Tromp, G. Ferey, M. Visseaux, *Lanthanide Metal-Organic Frameworks as Ziegler-Natta Catalysts for the Selective Polymerization of Isoprene*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2009**, *210*, 1923.
- [57] B. Liu, O. Shekhah, H. K. Arslan, J. X. Liu, C. Wöll, R. A. Fischer, *Enantiopure Metal-Organic Framework Thin Films: Oriented SURMOF Growth and Enantioselective Adsorption*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2012**, *51*, 807.
- [58] L. Q. Ma, C. Abney, W. B. Lin, *Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks*, *Chemical Society Reviews*, **2009**, *38*, 1248.
- [59] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis*, *Nature*, **2000**, *404*, 982.
- [60] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Ferey, *Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2006**, *45*, 5974.
- [61] L. Zhao, C. L. Zhong, *Negative Thermal Expansion in Covalent Organic Framework COF-102*, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*, 16860.
- [62] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks*, *Science*, **2007**, *316*, 268.
- [63] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Porous, crystalline, covalent organic frameworks*, *Science*, **2005**, *310*, 1166.
- [64] A. P. Cote, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks*, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, 12914.

- [65] D. Esken, H. Noei, Y. M. Wang, C. Wiktor, S. Turner, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, *ZnO@ZIF-8: stabilization of quantum confined ZnO nanoparticles by a zinc methylimidazolate framework and their surface structural characterization probed by CO(2) adsorption*, Journal of Materials Chemistry, **2011**, 21, 5907.
- [66] S. A. Moggach, T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa*, Angewandte Chemie-International Edition, **2009**, 48, 7087.
- [67] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture*, Science, **2008**, 319, 939.
- [68] H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Zeolite a imidazolate frameworks*, Nature Materials, **2007**, 6, 501.
- [69] C. Livage, C. Egger, G. Ferey, *Hybrid open networks (MIL 16): Synthesis, crystal structure, and ferrimagnetism of Co-4(OH)(2)(H₂O)(2)(C₄H₄O₄)(3)center dot 2H(2)O, a new layered cobalt(II) carboxylate with 14-membered ring channels*, Chemistry of Materials, **1999**, 11, 1546.
- [70] F. Serpaggi, G. Ferey, *Hybrid open frameworks (MIL-n): synthesis and crystal structure of MIL-17-a rare-earth dicarboxylate with a relatively open framework, [Pr(H₂O)](2)[O₂C (CH₂)(2)CO₂](3)center dot H₂O*, Microporous and Mesoporous Materials, **1999**, 32, 311.
- [71] C. Serre, G. Ferey, *Hybrid open frameworks. 8. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and thermal behavior of the first three-dimensional titanium(IV) diphosphonate with an open structure: Ti₃O₂(H₂O)(2)(O₃P-(CH₂)-PO₃)(2)center dot(H₂O)(2), or MIL-22*, Inorganic Chemistry, **1999**, 38, 5370.
- [72] N. Simon, N. Guillou, T. Loiseau, F. Taulelle, G. Ferey, *Synthesis and ab initio structure determination from X-ray powder diffraction of MIL-12, a new layered fluoroaluminophosphate templated with 1,3 diaminopropane: [N₂C₃H₁₂]Al-2(PO₄)(OH_x, F_{5-x}) (x approximate to 2)*, Journal of Solid State Chemistry, **1999**, 147, 92.
- [73] S. Hausdorf, W. Seichter, E. Weber, F. O. R. L. Mertens, *Large pores generated by the combination of different inorganic units in a zinc hydroxide ethynylene diisophthalate MOF*, Dalton Transactions, **2009**, 1107.
- [74] R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi, *Rational design and crystal structure determination of a 3-D metal-organic jungle-gym-like open framework*, Inorganic Chemistry, **2004**, 43, 6522.
- [75] T. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, S. Kitagawa, *Radical polymerization of vinyl monomers in porous coordination polymers: Nanochannel size effects on reactivity, molecular weight, and stereostructure*, Macromolecules, **2008**, 41, 87.

- [76] T. Takei, J. Kawashima, T. Ii, A. Maeda, M. Hasegawa, T. Kitagawa, T. Ohmura, M. Ichikawa, M. Hosoe, I. Kanoya, W. Mori, *Hydrogen adsorption properties of lantern-type dinuclear $M(BDC)(DABCO)(1/2)$* , Bulletin of the Chemical Society of Japan, **2008**, *81*, 847.
- [77] S. Furukawa, K. Hirai, Y. Takashima, K. Nakagawa, M. Kondo, T. Tsuruoka, O. Sakata, S. Kitagawa, *A block PCP crystal: anisotropic hybridization of porous coordination polymers by face-selective epitaxial growth*, Chemical Communications, **2009**, 5097.
- [78] S. Furukawa, K. Hirai, K. Nakagawa, Y. Takashima, R. Matsuda, T. Tsuruoka, M. Kondo, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, O. Sakata, S. Kitagawa, *Heterogeneously Hybridized Porous Coordination Polymer Crystals: Fabrication of Heterometallic Core-Shell Single Crystals with an In-Plane Rotational Epitaxial Relationship*, Angewandte Chemie-International Edition, **2009**, *48*, 1766.
- [79] P. Kanoo, G. Mostafa, R. Matsuda, S. Kitagawa, T. K. Maji, *A pillared-bilayer porous coordination polymer with a 1D channel and a 2D interlayer space, showing unique gas and vapor sorption*, Chemical Communications, **2011**, *47*, 8106.
- [80] T. Bein, *Synthesis and applications of molecular sieve layers and membranes*, Chemistry of Materials, **1996**, *8*, 1636.
- [81] S. Feng, T. Bein, *Growth of oriented molecular sieves on organic layers*, Progress in Zeolite and Microporous Materials, Pts a-C, **1997**, *105*, 2147.
- [82] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Tada, H. Minoura, *Color-sensitive photoconductivity of nanostructured ZnO/dye hybrid films prepared by one-step electrodeposition*, Thin Solid Films, **2006**, *511*, 354.
- [83] T. Oekermann, D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura, *Electron transport and back reaction in nanocrystalline TiO₂ films prepared by hydrothermal crystallization*, Journal of Physical Chemistry B, **2004**, *108*, 2227.
- [84] S. Mintova, T. Bein, *Microporous films prepared by spin-coating stable colloidal suspensions of zeolites*, Advanced Materials, **2001**, *13*, 1880.
- [85] D. Braga, *From amorphous to crystalline by design: Bio-inspired fabrication of large micropatterned single crystals*, Angewandte Chemie-International Edition, **2003**, *42*, 5544.
- [86] S. Hermes, F. Schroder, R. Chelmoski, C. Wöll, R. A. Fischer, *Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF₃-terminated self-assembled monolayers on Au(111)*, Journal of the American Chemical Society, **2005**, *127*, 13744.
- [87] S. Hermes, D. Zacher, A. Baunemann, C. Wöll, R. A. Fischer, *Selective growth and MOCVD loading of small single crystals of MOF-5 at alumina and silica surfaces modified with organic self-assembled monolayers*, Chemistry of Materials, **2007**, *19*, 2168.

- [88] E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *Oriented growth of the metal organic framework Cu-3(BTC)(2)(H2O)(3)center dot xH(2)O tunable with functionalized self-assembled monolayers*, Journal of the American Chemical Society, **2007**, *129*, 8054.
- [89] D. Zacher, A. Baunemann, S. Hermes, R. A. Fischer, *Deposition of microcrystalline [Cu-3(btc)(2)] and [Zn-2(bdc)(2)(dabco)] at alumina and silica surfaces modified with patterned self assembled organic monolayers: evidence of surface selective and oriented growth*, Journal of Materials Chemistry, **2007**, *17*, 2785.
- [90] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Step-by-step route for the synthesis of metal-organic frameworks*, Journal of the American Chemical Society, **2007**, *129*, 15118.
- [91] O. Shekhah, H. Wang, T. Strunskus, P. Cyganik, D. Zacher, R. Fischer, C. Wöll, *Layer-by-layer growth of oriented metal organic polymers on a functionalized organic surface*, Langmuir, **2007**, *23*, 7440.
- [92] O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Growth Mechanism of Metal-Organic Frameworks: Insights into the Nucleation by Employing a Step-by-Step Route*, Angewandte Chemie-International Edition, **2009**, *48*, 5038.
- [93] C. Munuera, O. Shekhah, H. Wang, C. Wöll, C. Ocal, *The controlled growth of oriented metal-organic frameworks on functionalized surfaces as followed by scanning force microscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics, **2008**, *10*, 7257.
- [94] Y. Yoo, H. K. Jeong, *Rapid fabrication of metal organic framework thin films using microwave-induced thermal deposition*, Chemical Communications, **2008**, 2441.
- [95] Y. Yoo, Z. P. Lai, H. K. Jeong, *Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth*, Microporous and Mesoporous Materials, **2009**, *123*, 100.
- [96] P. Horcajada, C. Serre, D. Grosso, C. Boissiere, S. Perruchas, C. Sanchez, G. Ferey, *Colloidal Route for Preparing Optical Thin Films of Nanoporous Metal-Organic Frameworks*, Advanced Materials, **2009**, *21*, 1931.
- [97] U. Müller, (BASF, AG), WO 2005/049892, **2005**.
- [98] U. Müller, (BASF, AG), US2007/0227898, **2007**.
- [99] R. Ameloot, E. Gobechiya, H. Uji-i, J. A. Martens, J. Hofkens, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Direct Patterning of Oriented Metal-Organic Framework Crystals via Control over Crystallization Kinetics in Clear Precursor Solutions*, Advanced Materials, **2010**, *22*, 2685.
- [100] R. Ameloot, L. Pandey, M. Van der Auweraer, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Patterned film growth of metal-organic frameworks based on galvanic displacement*, Chemical Communications, **2010**, *46*, 3735.

- [101] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Patterned Growth of Metal-Organic Framework Coatings by Electrochemical Synthesis*, Chemistry of Materials, **2009**, *21*, 2580.
- [102] R. Ameloot, F. Vermoortele, W. Vanhove, M. B. J. Roeffaers, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Interfacial synthesis of hollow metal-organic framework capsules demonstrating selective permeability*, Nature Chemistry, **2011**, *3*, 382.
- [103] A. Schoedel, C. Scherb, T. Bein, *Oriented Nanoscale Films of Metal-Organic Frameworks By Room-Temperature Gel-Layer Synthesis*, Angewandte Chemie-International Edition, **2010**, *49*, 7225.
- [104] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *MOF thin films: existing and future applications*, Chemical Society Reviews, **2011**, *40*, 1081.
- [105] N. Stock, S. Biswas, *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites*, Chemical Reviews, **2012**, *112*, 933.
- [106] A. Betard, R. A. Fischer, *Metal-Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications*, Chemical Reviews, **2012**, *112*, 1055.
- [107] O. Zybaylo, O. Shekhah, H. Wang, M. Tafipolsky, R. Schmid, D. Johannsmann, C. Wöll, *A novel method to measure diffusion coefficients in porous metal-organic frameworks*, Physical Chemistry Chemical Physics, **2010**, *12*, 8092.
- [108] O. Shekhah, *Layer-by-Layer Method for the Synthesis and Growth of Surface Mounted Metal-Organic Frameworks (SURMOFs)*, Materials, **2010**, *3*, 1302.
- [109] H. K. Arslan, O. Shekhah, D. C. F. Wieland, M. Paulus, C. Sternemann, M. A. Schroer, S. Tiemeyer, M. Tolan, R. A. Fischer, C. Wöll, *Intercalation in Layered Metal-Organic Frameworks: Reversible Inclusion of an Extended pi-System*, Journal of the American Chemical Society, **2011**, *133*, 8158.
- [110] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schupbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Controlling interpenetration in metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy*, Nature Materials, **2009**, *8*, 481.
- [111] O. Shekhah, K. Hirai, H. Wang, H. Uehara, M. Kondo, S. Diring, D. Zacher, R. A. Fischer, O. Sakata, S. Kitagawa, S. Furukawa, C. Wöll, *MOF-on-MOF heteroepitaxy: perfectly oriented [Zn(2)(ndc)(2)(dabco)](n) grown on [Cu(2)(ndc)(2)(dabco)](n) thin films*, Dalton Transactions, **2011**, *40*, 4954.
- [112] K. Yusenko, M. Meilikhov, D. Zacher, F. Wieland, C. Sternemann, X. Stammer, T. Ladnorg, C. Wöll, R. A. Fischer, *Step-by-step growth of highly oriented and continuous seeding layers of [Cu(2)(ndc)(2)(dabco)] on bare oxide and nitride substrates*, Crystengcomm, **2010**, *12*, 2086.

- [113] D. Zacher, K. Yussenko, A. Betard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schupbach, T. de los Arcos, M. Krasnopolski, M. Meilikhov, J. Winter, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, *Liquid-Phase Epitaxy of Multicomponent Layer-Based Porous Coordination Polymer Thin Films of [M(L)(P)0.5] Type: Importance of Deposition Sequence on the Oriented Growth*, Chemistry-a European Journal, **2011**, *17*, 1448.
- [114] B. Liu, M. Y. Ma, D. Zacher, A. Betard, K. Yussenko, N. Metzler-Nolte, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chemistry of SURMOFs: Layer-Selective Installation of Functional Groups and Post-synthetic Covalent Modification Probed by Fluorescence Microscopy*, Journal of the American Chemical Society, **2011**, *133*, 1734.
- [115] O. Shekhah, H. K. Arslan, K. Chen, M. Schmittel, R. Maul, W. Wenzel, C. Wöll, *Post-synthetic modification of epitaxially grown, highly oriented functionalized MOF thin films*, Chemical Communications, **2011**, *47*, 11210.
- [116] H. G. Hong, D. D. Sackett, T. E. Mallouk, *Adsorption of Well-Ordered Zirconium Phosphonate Multilayer Films on High Surface-Area Silica*, Chemistry of Materials, **1991**, *3*, 521.
- [117] H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, S. Akhter, T. E. Mallouk, *Adsorption of Ordered Zirconium Phosphonate Multilayer Films on Silicon and Gold Surfaces*, Journal of Physical Chemistry, **1988**, *92*, 2597.
- [118] H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, T. E. Mallouk, *Inorganic Analogs of Langmuir-Blodgett Films - Adsorption of Ordered Zirconium 1,10-Decanebisphosphonate Multilayers on Silicon Surfaces*, Journal of the American Chemical Society, **1988**, *110*, 618.
- [119] C. M. Bell, M. F. Arendt, L. Gomez, R. H. Schmehl, T. E. Mallouk, *Growth of Lamellar Hofmann Clathrate Films by Sequential Ligand-Exchange Reactions - Assembling a Coordination Solid One-Layer at a Time*, Journal of the American Chemical Society, **1994**, *116*, 8374.
- [120] C. M. Bell, S. W. Keller, V. M. Lynch, T. E. Mallouk, *New Solids and Surfaces, Via Coordination Chemistry*, Materials Chemistry and Physics, 1993, *35*, 225.
- [121] H. C. Yang, K. Aoki, H. G. Hong, D. D. Sackett, M. F. Arendt, S. L. Yau, C. M. Bell, T. E. Mallouk, *Growth and Characterization of Metal(Ii) Alkanebisphosphonate Multilayer Thin-Films on Gold Surfaces*, Journal of the American Chemical Society, **1993**, *115*, 11855.
- [122] K. Ariga, J. P. Hill, Q. M. Ji, *Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application*, Physical Chemistry Chemical Physics, **2007**, *9*, 2319.
- [123] G. Decher, *Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites*, Science, **1997**, *277*, 1232.

- [124] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process .3. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces*, *Thin Solid Films*, **1992**, 210, 831.
- [125] R. Makiura, H. Kitagawa, *Porous Porphyrin Nanoarchitectures on Surfaces*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 3715.
- [126] R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, *Surface nano-architecture of a metal-organic framework*, *Nature Materials*, **2010**, 9, 565.
- [127] R. Makiura, K. Tsuchiyama, O. Sakata, *Self-assembly of highly crystalline two-dimensional MOF sheets on liquid surfaces*, *Crystengcomm*, **2011**, 13, 5538.
- [128] S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa, *Highly Crystalline Nanofilm by Layering of Porphyrin Metal-Organic Framework Sheets*, *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133, 5640.
- [129] A. Umemura, S. Diring, S. Furukawa, H. Uehara, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Morphology Design of Porous Coordination Polymer Crystals by Coordination Modulation*, *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133, 15506.
- [130] H. Ai, S. A. Jones, Y. M. Lvov, *Biomedical applications of electrostatic layer-by-layer nano-assembly of polymers, enzymes, and nanoparticles*, *Cell Biochemistry and Biophysics*, **2003**, 39, 23.
- [131] D. M. Dotzauer, J. H. Dai, L. Sun, M. L. Bruening, *Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticle films in porous supports*, *Nano Letters*, **2006**, 6, 2268.
- [132] H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R. A. Fischer, C. Wöll, *High-Throughput Fabrication of Uniform and Homogenous MOF Coatings*, *Advanced Functional Materials*, **2011**, 21, 4228.
- [133] A. Izquierdo, S. S. Ono, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, *Dipping versus spraying: Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly*, *Langmuir*, **2005**, 21, 7558.
- [134] C. H. Lu, I. Donch, M. Nolte, A. Fery, *Au nanoparticle-based multilayer ultrathin films with covalently linked nanostructures: Spraying layer-by-layer assembly and mechanical property characterization*, *Chemistry of Materials*, **2006**, 18, 6204.
- [135] J. B. Schlenoff, S. T. Dubas, T. Farhat, *Sprayed polyelectrolyte multilayers*, *Langmuir*, **2000**, 16, 9968.
- [136] M. Darbandi, H. K. Arslan, O. Shekhah, A. Bashir, A. Birkner, C. Wöll, *Fabrication of free-standing ultrathin films of porous metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy and subsequent delamination*, *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, **2010**, 4, 197.

- [137] S. S. Ono, G. Decher, *Preparation of ultrathin self-standing polyelectrolyte multilayer membranes at physiological conditions using pH-responsive film segments as sacrificial layers*, Nano Letters, **2006**, 6, 592.
- [138] A. A. Mamedov, N. A. Kotov, *Free-standing layer-by-layer assembled films of magnetite nanoparticles*, Langmuir, **2000**, 16, 5530.
- [139] W. Eck, A. Küller, M. Grunze, B. Völkel, A. Götzhäuser, *Freestanding nanosheets from crosslinked biphenyl self-assembled monolayers*, Advanced Materials, **2005**, 17, 2583.
- [140] A. Beyer, A. Turchanin, C. T. Nottbohm, N. Mellech, M. Schnietz, A. Götzhäuser, *Fabrication of metal patterns on freestanding graphenoid nanomembranes*, Journal of Vacuum Science & Technology B, **2010**, 28, C6d5.
- [141] F. Schreiber, *Structure and growth of self-assembling monolayers*, Progress in Surface Science, **2000**, 65, 151.
- [142] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, Chemical Reviews, **2005**, 105, 1103.
- [143] H. J. Himmel, C. Wöll, *Preparation of thin organic films*, Chemie in Unserer Zeit, **1998**, 32, 294.
- [144] M. Kind, C. Wöll, *Thin films - Custom-made organic surfaces*, Chemie in Unserer Zeit, **2008**, 42, 128.
- [145] M. Kind, C. Wöll, *Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application*, Progress in Surface Science, **2009**, 84, 230.
- [146] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, C. Wöll, *Preparation, modification, and crystallinity of aliphatic and aromatic carboxylic acid terminated self-assembled monolayers*, Langmuir, **2002**, 18, 3980.
- [147] X. Stammer, K. Tonigold, A. Bashir, D. Käfer, O. Shekhah, C. Hülsbusch, M. Kind, A. Gross, C. Wöll, *A highly ordered, aromatic bidentate self-assembled monolayer on Au(111): a combined experimental and theoretical study*, Physical Chemistry Chemical Physics, **2010**, 12, 6445.
- [148] P. Cyganik, K. Szlagowska-Kunstman, A. Terfort, M. Zharnikov, *Odd-even effect in molecular packing of biphenyl-substituted alkaneselenolate self-assembled monolayers on Au(111): Scanning tunneling microscopy study*, Journal of Physical Chemistry C, **2008**, 112, 15466.
- [149] J. Liu, *Self-assembled monolayers of functional group-terminated molecules on Au*, PhD. thesis, Ruhr-Universität Bochum, **2010**.

- [150] R. S. Kane, P. Deschatelets, G. M. Whitesides, *Kosmotropes form the basis of protein-resistant surfaces*, *Langmuir*, **2003**, *19*, 2388.
- [151] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces*, *Journal of the American Chemical Society*, **1983**, *105*, 4481.
- [152] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, Oldenbourg Verlag, **2010**.
- [153] I. K. Robinson, D. J. Tweet, *Surface X-Ray-Diffraction*, *Reports on Progress in Physics*, **1992**, *55*, 599.
- [154] S. Steeb, G. Hildebrandt, R. Lehnert, F. Meier, B. Scholtes, H. Schuon, *Röntgen- und Elektronenbeugung*, Expert Verlag, **1985**.
- [155] E. J. Mittemeijer, U. Welzel, *The "state of the art" of the diffraction analysis of crystal-lite size and lattice strain*, *Zeitschrift Fur Kristallographie*, **2008**, *223*, 552.
- [156] R. Heck, O. Shekhah, O. Zybaylo, P. G. Weidler, F. Friedrich, R. Maul, W. Wenzel, C. Wöll, *Loading of Two Related Metal-Organic Frameworks (MOFs), [Cu₂(bdc)₂(dabco)] and [Cu₂(ndc)₂(dabco)], with Ferrocene*, *Polymers*, **2011**, *3*, 1565.
- [157] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie, Grundlagen-Methoden-Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg-Berlin-Oxford, **1995**.
- [158] R. Winter, F. Noll, C. Czeslik, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, Vieweg + Teubner Verlag, **2011**, *2. Auflage*.
- [159] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: An Introduction*, Wiley-VCH Verlag, **2002**.
- [160] R. Arnold, *Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen*, PhD. thesis, Ruhr-Universität Bochum, **2001**.
- [161] D. A. Skoog, L. J. J., *Instrumentelle Analytik, Grundlagen-Geräte-Anwendung*, Springer Verlag, **1996**.
- [162] X. Stammer, *Oberflächenmodifizierung und -funktionalisierung von selbst-assemblierten Monolagen und metall-organischen Gerüstverbindungen und die spektroskopische Charakterisierung*, PhD. thesis, Ruhr-Universität Bochum, **2011**.
- [163] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, *Physical Review Letters*, **1986**, *56*, 930.
- [164] G. Kollensperger, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, L. Dorffner, *Investigation of aerosol particles by atomic force microscopy*, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **1997**, *358*, 268.

- [165] S. V. Merzlikin, N. N. Tolkachev, T. Strunskus, G. Witte, T. Glogowski, C. Wöll, W. Grünert, *Resolving the depth coordinate in photoelectron spectroscopy - Comparison of excitation energy variation vs. angular-resolved XPS for the analysis of a self-assembled monolayer model system*, Surface Science, **2008**, 602, 755.
- [166] J. H. Scofield, *Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487eV*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **1976**, 8, 129.
- [167] Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Soft lithography*, Angewandte Chemie-International Edition, **1998**, 37, 551.
- [168] Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Soft lithography*, Annual Review of Materials Science, **1998**, 28, 153.
- [169] M. E. Silvestre, M. Franzreb, P. G. Weidler, O. Shekhah, C. Wöll, *Magnetic cores with porous coatings: growth of metal-organic frameworks on particles using liquid phase epitaxy*, submitted by Advanced Functional Materials.
- [170] A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bulow, Q. M. Wang, *Nanopore structure and sorption properties of Cu-BTC metal-organic framework*, Nano Letters, **2003**, 3, 713.
- [171] C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug, S. Bordiga, *Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates*, Chemistry of Materials, **2006**, 18, 1337.
- [172] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Surface Chemistry of Metal-Organic Frameworks at the Liquid-Solid Interface*, Angewandte Chemie-International Edition, **2011**, 50, 176.
- [173] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, *Thin films of metal-organic frameworks*, Chemical Society Reviews, **2009**, 38, 1418.
- [174] J. L. Zhuang, D. Ceglarek, S. Pethuraj, A. Terfort, *Rapid Room-Temperature Synthesis of Metal-Organic Framework HKUST-1 Crystals in Bulk and as Oriented and Patterned Thin Films*, Advanced Functional Materials, **2011**, 21, 1442.
- [175] M. Shoaee, J. R. Agger, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *Crystal form, defects and growth of the metal organic framework HKUST-1 revealed by atomic force microscopy*, Crystengcomm, **2008**, 10, 646.
- [176] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound CU₃(BTC)(2)*, Microporous and Mesoporous Materials, **2004**, 73, 81.
- [177] F. Gul-E-Noor, B. Jee, A. Poppl, M. Hartmann, D. Himsl, M. Bertmer, *Effects of varying water adsorption on a Cu-3(BTC)(2) metal-organic framework (MOF) as studied by H-1 and C-13 solid-state NMR spectroscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics, **2011**, 13, 7783.

- [178] P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Frode, S. Kaskel, *Improved hydrogen storage in the metal-organic framework Cu-3(BTC)(2)*, *Advanced Engineering Materials*, **2006**, *8*, 293.
- [179] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, A. Zecchina, *Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**, *9*, 2676.
- [180] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks*, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*, 1304.
- [181] G. M. Brown, R. Chidambaram, *Dinuclear Copper(II) Acetate Monohydrate: a Redetermination of the Structure by Neutron-Diffraction Analysis*, *Acta Crystallographica*, **1973**, *B29*, 2393.
- [182] M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, *First-Principles-Derived Force Field for Copper Paddle-Wheel-Based Metal-Organic Frameworks*, *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114*, 14402.
- [183] H. Wang, *Facile route for synthesis and controlled growth of SURMOFs on functionalized organic surfaces*, PhD. thesis, Ruhr-Universität Bochum, **2010**.
- [184] O. M. Yaghi, *A tale of two entanglements*, *Nature Materials*, **2007**, *6*, 92.
- [185] S. R. Batten, R. Robson, *Interpenetrating nets: Ordered, periodic entanglement*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **1998**, *37*, 1460.
- [186] B. L. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores*, *Science*, **2001**, *291*, 1021.
- [187] S. Horike, S. Hasegawa, D. Tanaka, M. Higuchi, S. Kitagawa, *Kagome type extra-large microporous solid based on a paddle-wheel Cu(2+) dimer*, *Chemical Communications*, **2008**, 4436.
- [188] H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Control of vertex geometry, structure dimensionality, functionality, and pore metrics in the reticular synthesis of crystalline metal-organic frameworks and polyhedra*, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*, 11650.
- [189] K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata, S. Kitagawa, *Sequential Functionalization of Porous Coordination Polymer Crystals*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2011**, *50*, 8057.
- [190] M. E. Braun, C. D. Steffek, J. Kim, P. G. Rasmussen, O. M. Yaghi, *1,4-Benzenedicarboxylate derivatives as links in the design of paddle-wheel units and metal-organic frameworks*, *Chemical Communications*, **2001**, 2532.

- [191] H. F. Clausen, R. D. Poulsen, A. D. Bond, M. A. S. Chevallier, B. B. Iversen, *Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc-terephthalic acid-dimethyl formamide system*, Journal of Solid State Chemistry, **2005**, 178, 3342.
- [192] W. Mori, S. Takamizawa, C. N. Kato, T. Ohmura, T. Sato, *Molecular-level design of efficient microporous materials containing metal carboxylates: inclusion complex formation with organic polymer, gas-occlusion properties, and catalytic activities for hydrogenation of olefins*, Microporous and Mesoporous Materials, **2004**, 73, 31.
- [193] K. Seki, S. Takamizawa, W. Mori, *Characterization of microporous copper(II) dicarboxylates (fumarate, terephthalate, and trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate) by gas adsorption*, Chemistry Letters, **2001**, 122.
- [194] C. G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. T. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt, R. Tannenbaum, *Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks*, European Journal of Inorganic Chemistry, **2009**, 2338.
- [195] M. Bukowskastrzyewska, J. Skoweranda, E. Heyduk, J. Mrozinski, *Crystal-Structure and Magnetic-Properties of Tetrakis(Mu-Crotonato)Bis(Quinoline)Dicopper(Ii)*, Inorganica Chimica Acta-Articles, **1983**, 73, 207.
- [196] W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *Zinc Carboxylate Complexes - Structural Characterization of Some Binuclear and Linear Trinuclear Complexes*, Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, **1986**, 1283.
- [197] M. Hanke, H. K. Arslan, S. Bauer, O. Zybaylo, C. Christophis, H. Gliemann, A. Rosenhahn, C. Wöll, *The Biocompatibility of Metal–Organic Framework Coatings: An Investigation on the Stability of SURMOFs with Regard to Water and Selected Cell Culture Media*, Langmuir, **2012**, 28, 6877.
- [198] M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *Generic Postfunctionalization Route from Amino-Derived Metal-Organic Frameworks*, Journal of the American Chemical Society, **2010**, 132, 4518.
- [199] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Postsynthetic modification of metal-organic frameworks-a progress report*, Chemical Society Reviews, **2011**, 40, 498.
- [200] Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Postsynthetic modification of metal-organic frameworks*, Chemical Society Reviews, **2009**, 38, 1315.
- [201] M. Savonnet, A. Camarata, J. Canivet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *Tailoring metal-organic framework catalysts by click chemistry*, Dalton Transactions, **2012**, 41, 3945.
- [202] M. Savonnet, E. Kockrick, A. Camarata, D. Bazer-Bachi, N. Bats, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *Combinatorial synthesis of metal-organic frameworks libraries by click-chemistry*, New Journal of Chemistry, **2011**, 35, 1892.

- [203] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage*, *Science*, **2002**, *295*, 469.
- [204] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties*, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, *131*, 3875.
- [205] Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Postsynthetic covalent modification of a neutral metal-organic framework*, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, 12368.
- [206] S. M. Cohen, *Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal-Organic Frameworks*, *Chemical Reviews*, **2012**, *112*, 970.
- [207] A. Götzhäuser, C. Wöll, *Interfacial Systems Chemistry: Out of the Vacuum-Through the Liquid Into-the Cell*, *Chemphyschem*, **2010**, *11*, 3201.
- [208] H. J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain, *The Synthesis of Aliphatic Polyisocyanates Containing Biuret, Isocyanurate or Uretdione Backbones for Use in Coatings*, *Journal Fur Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung*, **1994**, *336*, 185.
- [209] Y. Mido, *Infrared Study of Various Dialkylureas in Solution*, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **1973**, *A 29*, 431.
- [210] D. A. Case, T. E. Cheatham, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Merz, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, R. J. Woods, *The Amber biomolecular simulation programs*, *Journal of Computational Chemistry*, **2005**, *26*, 1668.
- [211] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2001**, *40*, 2004.
- [212] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Mechanism of the ligand-free Cu-I-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2005**, *44*, 2210.
- [213] C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Click Chemistry beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2009**, *48*, 4900.
- [214] B. S. Shim, Z. Y. Tang, M. P. Morabito, A. Agarwal, H. P. Hong, N. A. Kotov, *Integration of conductivity transparency, and mechanical strength into highly homogeneous layer-by-layer composites of single-walled carbon nanotubes for optoelectronics*, *Chemistry of Materials*, **2007**, *19*, 5467.
- [215] F. H. Schreiber, *Self-assembled monolayers: from 'simple' model systems to biofunctionalized interfaces*, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **2004**, *16*, R881.
- [216] B. L. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *High H₂ adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2005**, *44*, 4745.

-
- [217] H. K. Arslan, O. Shekhah, W. Pfleging, F. Friedrich, R. Schneider, C. Wöll, *The delamination of metal-organic frameworks thin films using laser radiation*, in preparation.
- [218] W. Pfleging, O. Baldus, *Laser patterning and welding of transparent polymers for microfluidic device fabrication - art. no. 610705*, Laser-based Micropackaging, **2006**, 6107, 10705.
- [219] W. Pfleging, R. Kohler, M. Torge, V. Trouillet, F. Danneil, M. Stuber, *Control of wettability of hydrogenated amorphous carbon thin films by laser-assisted micro- and nanostructuring*, Applied Surface Science, **2011**, 257, 7907.
- [220] W. Pfleging, M. Przybylski, H. J. Brückner, *Excimer laser material processing - State of the art and new approaches in microsystem technology - art. no. 61070G*, Laser-based Micropackaging, **2006**, 6107, G1070.
- [221] P. S. Petkov, G. N. Vayssilov, J. Liu, O. Shekhah, Y. Wang, C. Wöll, T. Heine, *Defects in MOFs: A Thorough Characterization*, Chemphyschem, **2012**, 13, 2025.
- [222] A. Dragässer, O. Shekhah, O. Zybaylo, C. Shen, M. Buck, C. Wöll, D. Schlettwein, *Redox mediation enabled by immobilised centres in the pores of a metal-organic framework grown by liquid phase epitaxy*, Chemical Communications, **2012**, 48, 663.

Im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikationen

1. H. K. Arslan, O. Shekhah, D. C. Wieland, M. Paulus, C. Sternemann, M. A. Schroer, S. Tiemeyer, M. Tolan, R. A. Fischer and C. Wöll, *Intercalation in Layered Metal-Organic Frameworks: Reversible inclusion of an Extended π -Systems*, Journal of the American Chemical Society, **2011**, 133, 8158-8161
2. H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R. A. Fischer and C. Wöll, *High-Throughput Fabrication of Uniform and Homogenous MOF Coatings*, Advanced Functional Materials, **2011**, 21, 4228-4231
3. H. K. Arslan, O. Shekhah, W. Pfleging, F. Friedrich, R. Schneider and C. Wöll, *The delamination of metal-organic frameworks thin films using laser radiation*, in preparation.
4. H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R. A. Fischer and C. Wöll, *Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von hoch porösen, kristallinen Oberflächenbeschichtungen*, **Patentanmeldung, angenommen unter DE 102011050684.5**
5. M. Hanke, H. K. Arslan, S. Bauer, O. Zybaylo, C. Christophis, H. Gliemann, A. Rosenhahn and C. Wöll, *The Biocompatibility of MOF Coatings: An investigation on the stability of SURMOFs with regard to water and selected cell culture media*, Langmuir **2012**, 28, 6877-6884
6. O. Shekhah, H. K. Arslan, K. Chun, M. Schmittel, R. Maul, W. Wenzel and C. Wöll, *Post-synthetic modification of epitaxially grown, highly oriented functionalized MOF thin Films*, Chem.Commun. **2011**, 47, 11210-11212
7. M. Darbandi, H. K. Arslan, O. Shekhah, A. Bashir, A. Birkner, C. Wöll, *Fabrication of free-standing ultrathinfilms of porous metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy and subsequent delamination*, Physica Status Solidi-Rapid Research Letters **2010**, 4, 197-199
8. S. Bundschuh, O. Kraft, H. K. Arslan, H. Gliemann, P. G. Weidler and C. Wöll, *Mechanical properties of metal-organic frameworks: An indentation study of high quality, epitaxial grown thin films*, Applied Physical Letters, **2012**, 101, 101910
9. B. Liu, O. Shekhah, H. K. Arslan, J. Liu, C. Wöll and R. A. Fischer, *Enantiopure Metal-Organic Framework Thin Films: Oriented SURMOF Growth and Enantioselective Adsorption*, Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 807-810

10. J. Liu, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, B. Liu, B. Schüpbach, A. Terfort and C. Wöll, *Deposition of metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy: The influence of substrate functional group density on film orientation*, *Materials* **2012**, 5(9), 1581-1592.
11. H. C. Streit, M. Adlung, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, O. Zybaylo, T. Ladnorg, H. Gliemann, M. Franzreb, C. Wöll and C. Wickleder, *Surface anchored MOF-based Photonic Antennae*, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 2699-2702
12. J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. G. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Müllen, I. B. Magdau, T. Heine and C. Wöll, *A novel series of isorecticular metal organic frameworks: realizing metastable structures by liquid phase epitaxy*: angenommen bei *Nature Scientific Reports* **2012**

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich viele Menschen danken, die zum Entstehen dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt dabei meinem Doktorvater und Betreuer Prof. Dr. Christof Wöll für die herzliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe. Seine wissenschaftliche und finanzielle Unterstützung, die interessanten Diskussionen, die Bereitstellung sehr guter Forschungsbedingungen, ein sehr freundliches und freies Arbeitsklima haben mir es ermöglicht, diese Arbeit zu erstellen.

Ein besonderer Dank gilt für Dr. Osama Shekhah. Der hat mich während meiner Arbeit in unterschiedlichen Projekten mit seiner langjährigen Erfahrungen unterstützt. Durch seine guten Ideen und wertvollen Diskussionen waren wir zusammen in vielen Projekten erfolgreich.

Bei Prof. Dr. Rolf Schuster bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Besonderem Dank gilt PD. Dr. Reinhard Schneider und Mohammad Fotouhi und Dr. Alexander Birkner für die Messungen vieler TEM Bilder, sowie Dr. Wilhelm Pflöging und Heino Besser für die erfolgreiche Zusammenarbeit der Laser-Methode und Dr. Masih Darbandi für die Einführung PMMA-Methode.

Dr. Peter Weidler, Herr Stefan Heißler, Dr. Hartmut Gliemann, Dr. Frank Friedrich danke ich für ihre Unterstützung und Diskussionen zur Durchführung meiner experimentellen Arbeit.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Matthias Franzreb und Jonas Wohlgemuth für die erfolgreiche Zusammenarbeit in der Entwicklung neuer Sprühprozesse von dem Aufbau der Metallorganischen Gerüstverbindungen bedanken.

Dr. Axel Rosenhahn und Max Hanke möchte ich für die gemeinsame Arbeit an SURMOF als Biokompatibilität danken.

Bei Prof. Dr. Stefan Bräse bedanke ich mich für die Zusammenarbeit der Click-Chemie Experimente.

Bei PD. Dr. Artur Böttcher möchte ich mich für die nette Zusammenarbeit bei der Betreuung des PC-A Praktikums bedanken.

Ich danke bei Stefan Heißler, Tatjana Ladnorg und Dr. Lars Heinke für kritische Korrektur der Arbeit und für viele nützliche Tipps.

Ich möchte mich auch bei Frau Astrid Biedermann und Frau Stefanie Sellheim-Ret für die nette Hilfsbereitschaft bedanken.

Außerdem danke ich all meinen Kollegen aus dem ehemaligen Lehrstuhl Physikalische Chemie I an der Ruhr Universität Bochum und die neue Kollegen aus dem Institut für Funktionel-

le Grenzflächen im Karlsruher Institut für Technologie für die freundliche Atmosphäre und für die Hilfsbereitschaft.

Ich danke alle Mitarbeiter der MOF-Familie für die nette Zusammenarbeit und wertvollen Diskussionen. Ein großes Dankeschön geht an meine liebsten Kollegen Vadim Schott, Ole-xandra Zybaylo, Dr. Xia Stammer, Dr. Hui Wang, Dr. Jinxuan Liu, Dr. Bo Liu, Dr. Veronica Mugnaini, Dr. Lars Heinke, Maria Buchholz, Tatjana Ladnorg, Carlos Azucena, Ebru Diler, Peter Lindemann, Zhigang Gu, Zhengbang Wang, Immanuel Schaeufele, Peter Krolla-Sidenstein, Dr. Hikmet Sezen Dr. Alexei Nefedov, Michael Naboka.

Der größte Dank geht an meine Familie, meine Eltern, meine Geschwistern und natürlich an meine Frau Gülüstan und mein Sohn Miran.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Hasan Kemal Arslan

geboren am 14. November 1981
in Besni / Türkei
Nationalität: türkisch (unbefristete Aufenthaltserlaubnis und
uneingeschränkte Erwerbstätigkeit in Deutschland)
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Akademischer Werdegang

- Seit 11/2008 **Promotion in Chemie**, in der Arbeitsgruppe „Metall-organische Gerüstverbindungen auf Oberflächen“ bei **Prof. Dr. Christof Wöll** (seit 01/2010 fortführende Promotion, Institut für Funktionelle Grenzflächen, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 11/2008 – 12/2009 Promotion, Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Ruhr- Universität Bochum bei **Prof. Dr. Christof Wöll**)
- 04/2005 – 03/2008 **Studium zum Master of Science**, Technische Universität Dortmund
Schwerpunkt: **Physikalische Chemie** in der Arbeitsgruppe „Kolloid-chemische Untersuchungen des Grenzflächen und Aggregationsverhalten neuartiger Gemini Tenside“ bei **Prof. Dr. Heinz Rehage**
- 01/2004 – 04/2005 **Deutsch Sprachkurs**
(01/2004 – 08/2004 im Projekt Deutsch Lernen in Dortmund
09/2004 – 03/2005 an der InterStuDo der Technische Universität Dortmund)
Abschluss: Hochschulzugang für Ausl. Studienbewerber (DSH)
- 07/2003 – 01/2004 Unterschiedliche Integrations- und Sprachkurse in der Türkei
- 09/1999 – 07/2003 **Studium der Chemie** an der İnönü Universität in Malatya/Türkei
Abschluss: **Diplom Chemiker**

Berufliche Erfahrungen

- Seit 01/2010 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** am KIT
Betreuer im Grundpraktikum für Physikalischen Chemie
- 11/2008 – 12/2009 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** an der Ruhr-Universität Bochum

Gruppenleiter im Praktikum für die Allgemeine Chemie

02/2008 – 12/2009

Studentische Hilfskraft an der Technischen Universität Dortmund
Betreuer im Grundpraktikum für Physikalische Chemie