
Fakultät: CHEMIE UND PHYSIK

Studiengang: Chemie (Diplom)

Studienrichtung: Chemie

THEMA DER DIPLOMARBEIT

„Untersuchungen zum „Controlled SBU Approach“ an metall-organischen Gerüstverbindungen und Syntheseveruche metallsubstituierter MOF-5- und MOF-177-Homologer“

Thema in englischer Sprache

“Investigation of the “Controlled SBU Approach” of metal-organic frameworks and synthesis of metal substituted MOF-5- and MOF-177-homologues”

bearbeitet von: **Tobias Müller**

zur Erlangung des akademischen Grades: **Diplom-Chemiker**

1. Prüfer (Gutachter): Prof. Dr. rer. nat. F. Mertens

2. Prüfer (Gutachter): Dr. rer. nat. J. Seidel

Übergabetermin des Diplomthemas: 09. 12. 2011

Abgabetermin der Diplomarbeit: 08. 06. 2012

.....
Vorsitzender des Prüfungsausschusses

.....
Prüfer / Gutachter

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	4
1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	5
1.1 Hintergrund und Motivation	5
1.2 Arbeitsfelder	8
2 Grundlagen	10
2.1 Der Weg zum Controlled SBU-Approach (CSA).....	10
2.1.1 Von der Definition der Stoffklasse "MOF" bis zur "Reticular Chemistry"	10
2.1.2 Von den Zweifeln am "Design" bis zu computerchemischen Methoden des "AASBU"	12
2.1.3 CSA - die rationalere Synthese?.....	16
2.2. Precursor mit M ₄ O-Metallclustern.....	20
2.2.1 Einteilung	20
2.2.2 bekannte Precursor für Zink, Beryllium und Cobalt basierte IRMOF- und MOF-177-Homologe	26
2.3 MOF-5 und MOF-177	31
2.4. EPR-Spektroskopie	36
2.4.3 Besonderheiten von Co ^{II} -High-Spin-Systemen	37
3 Experimenteller Teil	40
3.1 Allgemeines.....	40
3.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien.....	40
3.1.2. Analytik	41
3.2 Synthese der Precursor.....	44
3.2.1 Precursor für MOF-5(Mg).....	44
3.2.2 Precursor für MOF-5(Mn).....	54
3.3 Synthese metallsubstituierter MOF-5-Homologer.....	56
3.3.1 MOF-5(Mg)	56
3.3.2 MOF-5(Mn)	60
3.4 Synthese von neuen MOF-177-Homologen	62
3.4.1 MOF-177(Co).....	62
3.4.2 MOF-177(Be).....	65
3.5 EPR-spektroskopische Untersuchungen zink- und cobalthaltiger Metallcluster in Lösung.....	68
4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	77
4.1. Zusammenfassung	77
4.2. Ausblick	78

5 Anhang	80
5.1 Ergänzungen zum Teil Grundlagen	80
<i>E1 Netztheorie und Retikulare Chemie</i>	80
<i>E2 Scale Chemistry</i>	88
<i>E3 EPR-Spektroskopie</i>	90
5.2 Datenausgabe Strukturanpassung	98
5.3 Tabellen.....	100
5.4 Ergänzende Abbildungen	106
5.5 Pulverdiffraktogramme	107
5.6 Messkurven	110
5.7 EPR-Spektren	114
5.8 UV/VIS-Spektren	120
5.9 Sonstiges.....	122
6 Literatur.....	123
Eidesstattliche Versicherung.....	129
Dank gebührt:	130

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetat
acac	Acetylacetonat
BDC	Benzen-1,4-dicarbonsäure, Terephthalsäure
BPDC	1,1'-Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure
BTB	Benzen-1,3,5-tris(4-Benzoesäure)
BTC	Benzen-1,3,5-tricarbonsäure
Bz	Benzoat
CN	C oordination N umber, Koordinationszahl
DEF	Diethylformamid
DMF	Dimethylformamid
DPhF	D iphenyl f ormamidinat
dpm	Dipivaloylmethanat
eq	Äquivalent
Et	Ethyl
EZ	Elementarzelle
GOF	Goodness of fit
H ₂ BDBP	1,4-Bis[(3,5-dimethyl)pyrazol-4-yl]benzol
HG	Hauptgruppe
HPDC	Tetrahydropyrendicarbonsäure
Hpiv	Pivalinsäure ((H ₃ C) ₃ CCOOH)
HV	Hochvakuum
i-BuH	Isobuttersäure
i-BuOH	Isobutanol
i-Pr	Isopropyl
Me	Methyl
NDC	Naphthalendicarbonsäure
ORTEP	O ak R idge T hermal E llipsoid P lot
o-Tol	<i>ortho</i> -Toluyl
PDC	Pyrendicarbonsäure
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
Piv	Pivalat
PXRD	P owder X - R ay D iffractogram, Pulverdiffraktogramm
R.T.	R oom T emperature, Raumtemperatur
TCA	4,4',4''-Tricarboxytriphenylamin
THF	Tetrahydrofuren
TPDC	Terphenyldicarbonsäure
TREN	Tris(2-aminoethyl)amin
tz	3,5-Diisopropyl-1,2,4-triazolat

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Hintergrund und Motivation

In der modernen Chemie nehmen Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche einen immer größeren Stellenwert ein. Da die spez. Oberflächenwerte massiver Festkörper, selbst bei Partikelgrößen im Mikrometermaßstab, nur weniger als $10 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen, kann eine Erhöhung dieser Werte der rein äußeren Oberfläche nur durch eine strukturelle Besonderheit erreicht werden, das Hinzukommen einer inneren Oberfläche durch *Porosität*. Eines der geschichtsträchtigen und dem Leser wohl am ehesten vertrauten Materialien mit dieser Besonderheit, ist Aktivkohle. Dabei handelt es sich um mikrokristalline Kohlenstoffe, welche reich an Kanälen und Poren sind. Abb. (1.1-1) verdeutlicht dies schematisch.

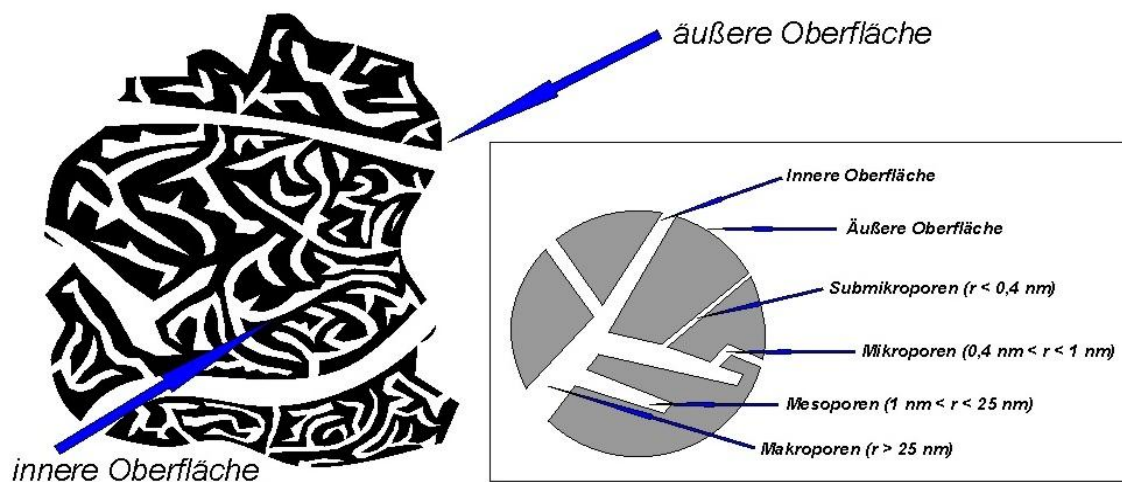


Abbildung 1.1-1¹ links: schematische Darstellung eines Aktivkohlepartikels

Insert: schematische Beschreibung der Porenarten

Mit ihrer nahezu kontinuierlichen Porengrößenverteilung erreichen technische Aktivkohlen spezifische Oberflächen von bis zu $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ². Eine weitere wichtige Gruppe poröser Materialien ist die der Zeolithe³. Diese Stoffklasse beinhaltet natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte mikroporöse, kristalline Gerüstalumosilikate verschiedener Morphologie und Zusammensetzung. Ihnen gemein ist jedoch der grundlegende Aufbau aus eckenverknüpften SiO_4^- bzw. AlO_4^- Tetraedern, wodurch sich mannigfaltige Polyeder-, Schicht- oder Kettenstrukturen ergeben, die von Poren und Kanälen durchzogen sind.

1 [1]

2 [2]

3 [3]

Es kommt hierbei ein hierarchisches Aufbauprinzip zum Tragen. Die primären Strukturelemente, die $[(Al, Si)O_4]$ -Tetraeder, bilden z.B. einen Kubokateder. Für dieses sekundäre Strukturelement hat sich in der Literatur die Bezeichnung **Secondary Building Unit (SBU)**⁴ durchgesetzt. Synthetisiert werden sie über die sogenannte *Hydrothermalsynthese*. Dabei handelt es sich um genau vorgeschriebene Batch-Verfahren im wässrigen Medium, wobei die gewünschte Zeolith-Phase durch eine Vielzahl an Parametern determiniert ist. Moderne Silica-Materialien wie MCM-41⁵ erreichen Porendurchmesser von 20 bis 500 Å und spezifische Oberflächen von bis zu 1500 m²/g⁶. Ihre herausragenden Eigenschaften ermöglichen ein breites Spektrum an Anwendungen beginnend von Trockenmitteln (Molekularsiebe) bis hin zur heterogenen Katalyse⁷.

Ausgehend von den Prinzipien der klassischen Zeolith-Chemie begann 1995 der AK Omar M. Yaghi die Übertragung der Synthesestrategien auf Systeme mit anorganischen Metallsalzen und organischen Bausteinen. So gelang ihnen vier Jahre später mit MOF-5⁸, basisches Zinkterephthalat $[Zn_4O(BDC)_3]$, ein Material, welches mit seiner herausragenden Porosität (spez. OB \approx 3000 m²/g) alles bisher dagewesene in den Schatten stellte. Zudem prägten sie mit der Einführung des Begriffs **Metal-Organic Framework (MOF)** die Namensgebung dieser neuen Stoffklasse maßgeblich.

Geht man zu Yaghis Ausgangspunkt, der Übernahme der Synthesestrategien aus der Zeolithchemie, zurück, so erklärt sich sein Vorgehen über Batch-Verfahren kleiner Ansätze, den sogenannten *Solvothermalsynthesen*. Bei dieser Art von "Black-Box-Chemie" löst man am Beispiel von MOF-5 ein Metallsalz ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) und den organischen Linker (BDC) zusammen in einem geeigneten Lösungsmittel (DEF) und autoklaviert, bis sich der entsprechende Festkörper (MOF-5) in Selbstorganisation über einem längeren Zeitraum (ca. 1-5 d) aufbaut und in Form von Einkristallen abscheidet. So konnte der AK Yaghi bis 2002 eine ganze Reihe strukturverwandter MOF-5-Homologer erzeugen, die sogenannten **Iso-Reticular-Metal-Organic-Frameworks (IRMOFs)**⁹. Dabei wurde ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) als Metallsalz-Komponente beibehalten aber der Linker entweder funktionalisiert oder linear verlängert. Die (Abb. 1.1-2) gibt eine Übersicht der verwendeten Linker und (Abb. 1.1-3) zeigt einige der erhaltenen Strukturen. Wie bei den Zeolithen, wird das immer wiederkehrende Baumerkmal, der Zn_4O -Carboxylatcluster als SBU bezeichnet und die organischen Moleküle, die sie verbinden als *Linker*.

4 [4]

5 [5]

6 [6]

7 [7]

8 [8]

9 [9]

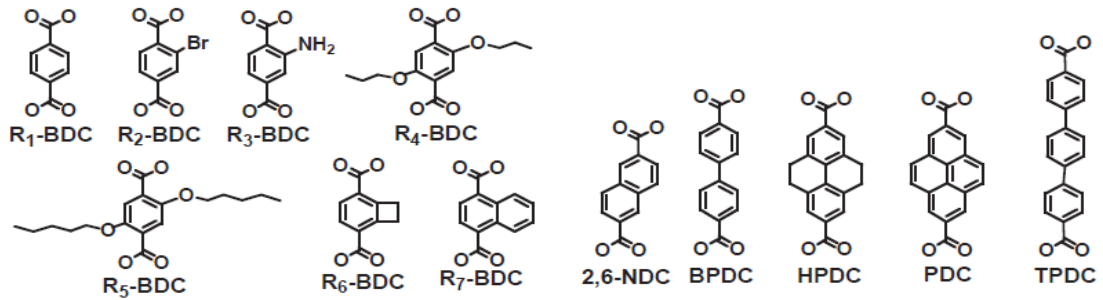


Abbildung 1.1-2¹⁰ Vom AK Yaghi eingesetzte IRMOF-Linker

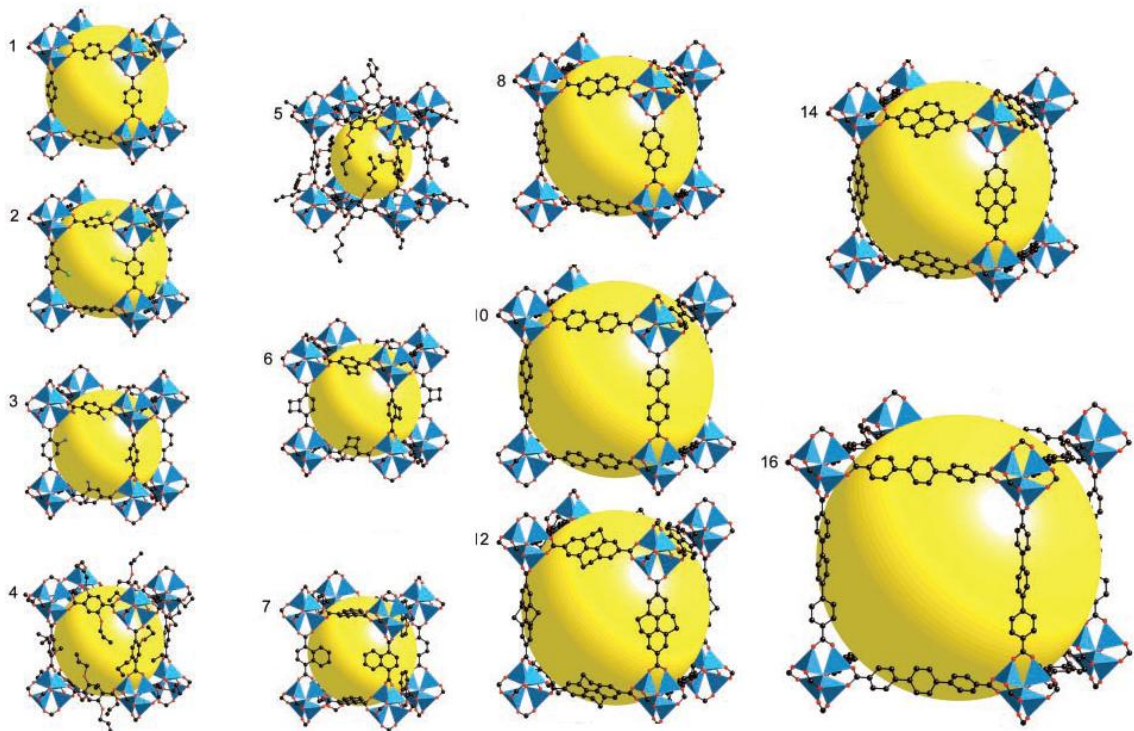


Abbildung 1.1-3¹¹ Durch Linkersubstitution erhaltene IRMOF-#-Strukturen [$1 \leq \# \leq 16$]: jeweils ein Oktant aus der EZ von IRMOF-# mit Porendarstellung (gelb); ZnO_4 -Tetraeder (blau), C (schwarz), O (rot), H-Atome wurden entfernt
nicht dargestellt: interpenetrierte IRMOFs

MOF-5 bildet daher als erster Vertreter dieser MOF-Gruppe den Archetyp und wird fortan auch mit dem Kürzel IRMOF-1 bezeichnet. Seitdem erschienen eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu neuen MOF-Strukturen, die aber wie bei den Zeolith-Synthesen meist nur rein empirisch gefundene Reaktionsparameter enthalten. Die Art des sich bildenden Feststoffes wird dabei von einer Fülle an Faktoren wie Temperatur, Wassergehalt des Solvens oder der Reaktionsdauer beeinflusst. Das komplexe Zusammenspiel dieser Einflüsse ist nur für wenige Systeme, wie das der MOF-5-Bildung in DEF, in Ansätzen verstanden¹² und allgemein schlecht reproduzierbar. Verdeutlicht wird das zum einen, dass die ermittelten Parameter keinesfalls auf analoge Systeme übertragen werden können und zum anderen noch kein großtechnische Scale-Up dieses Syntheseverfahrens möglich ist. Vielmehr versucht

¹⁰ [9], S.470

¹¹ [9], S. 470

¹² [5]

man immer noch mit High-Throughput-Anlagen diesen Makel durch einen Line-Up zu kaschieren. Ebenfalls wird in diesem Zusammenhang von Yaghi bereits über das Designen von Festkörperstrukturen¹³ gesprochen. Jedoch fällt es schwer, dies zu glauben, wenn im gleichen Zug von einer Selbstorganisation die Rede ist.

Ein völlig neuer Ansatz ist hingegen der sogenannte **Controlled SBU Approach (CSA)**^{14,15}. In diesem Konzept wird zunächst die Geometrie der SBU über einen geeigneten Precursor-Komplex vorgegeben und das dreidimensionale Netzwerk durch eine Anionenaustauschreaktion mit dem entsprechenden Linker aufgebaut. Am Beispiel von MOF-5 (IRMOF-1) ist das die Umsetzung von Zinkoxoacetat mit BDC. Auf diesem Weg konnten neben dem klassischen MOF-5(Zn)¹⁶ auch die nicht solvothermal zugänglichen Homologen MOF-5(Be) und MOF-5(Co) hergestellt werden. Dabei verkürzt sich die Reaktionszeit von Tagen bis Wochen auf nur wenige Minuten, da der fertige Festkörper teils wie in einer Fällungsreaktion augenblicklich kristallisiert. Außerdem sind der Ansatzgröße theoretisch keine Grenzen gesetzt und es konnten mit der Entwicklung des Layer-by-Layer-Beschichtungsverfahrens¹⁷ von Oberflächen völlig neue Wege im Bereich der Elektrochemie (Elektrodenmaterialien) und MOF-Gaschromatographie begangen werden. Bezüglich letzterer konnten von der AG Mertens erstmals MOF-5 beschichtete Kapillarsäulen¹⁸ als neue Vertreter der "**Porous Layer Open Tubulars**" hergestellt und erprobt werden.

Es bleibt bis dato die Frage, ob die SBU-Struktur während der gesamten Austauschreaktion intakt bleibt und sich nicht nach einem Zerfall, wie bei der Solvothermalsynthese, selbstständig neu ordnet. Ebenso verspricht das M_4O^{6+} -Strukturelement, das auch bei weiteren Metallen auftritt, den Zugang zu zahlreichen weiteren IRMOF und MOF-177-Homologen. Um einen Beitrag zur Beantwortung jener fundamentalen Frage der CSAs leisten zu können und der Stoffklasse der MOFs weitere Vertreter hinzuzufügen, wurden für diese Arbeit nachfolgende Arbeitsfelder definiert.

1.2 Arbeitsfelder

Es soll der Nachweis über das Intaktbleiben der SBU sowohl in Lösung des reinen Precursors als auch während des CSAs geführt werden. Dazu soll über EPR-Spektroskopische Messungen am Beispiel des MOF-5(Co)-Precursors Cobaltoxopivalat, die Art und Konzentration der in verschiedenen Lösungsmitteln auftretenden Co^{2+} -Spezies bestimmt werden. Dies soll in Kooperation mit dem

13 [10]

14 [6]

15 [7]

16 [8]

17 [4]

18 [5]

AK Pöpl am Institut für Experimentelle Physik der Universität Leipzig erfolgen. Dabei soll einerseits das zur Synthese benötigte polare und koordinierende Solvens DEF betrachtet werden und andererseits das unpolare und nicht koordinierende Toluol. Durch die EPR soll gezeigt werden, ob die Wahl von DEF als häufigstes Solvens für MOF-Synthesen lediglich der mangelnden Löslichkeit der Carbonsäure-Linker, wie Terephthalsäure, geschuldet ist und im Gegensatz zum Solvothermalverfahren keinen direkten Einfluss auf die Formung der SBU während des CSAs hat. Untermuert wird diese Vermutung durch die von Hausdorf durchgeführte Synthese von MOF-5 in Aceton¹⁹. Die Kalibrierung zur Konzentrationsbestimmung einkerniger SBU-Zersetzungsprodukte soll über den externen Standard $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ erfolgen. Zudem soll das Verhalten des gelösten Precursors beim Mischen mit anderen Precursor-Lösungen mit gleichem und unterschiedlichem Anion untersucht werden. Als Beispiel dienen die Precursor für MOF-5(Zn), Zinkoxoacetat und Zinkoxopivalat. Es ist neben der Stabilität auch die eventuelle Bildung von gemischten SBUs von Interesse. Letztere wurden bereits von Choi²⁰ und Mitarbeitern mittels DFT-Rechnungen betrachtet. Sie beschreiben die Möglichkeit der Modifikation von Bandlücken der IRMOFs durch die schrittweise Substitution der Zn^{2+} - mit Co^{2+} -Ionen von halbleitenden bis hin zum metallischen leitenden Festkörper. Um diesen Aspekt zu beleuchten, erfolgen neben dieser Arbeit am Institut für Physikalische Chemie der TU Bergakademie bereits Versuche eines CSA mit einer Mischung beider Precursor. Neben den EPR-Untersuchungen zum CSA soll das Konzept auf weitere IRMOF- und MOF-177-Homologe angewandt werden. Dabei dient stellvertretend für alle IRMOFs der Archetyp MOF-5 (IRMOF-1). Für viele Elemente der 2. HG und der Nebengruppen existieren strukturverwandte Komplexe zum MOF-5-Precursor Zinkoxoacetat. So ist das primäre Ziel die Synthese und Charakterisierung von MOF-5(Mg). MOF-5(Mg) stellt nicht nur mit Magnesium eine zum selteneren Zink ökonomischere Alternative für die Großproduktion dar, sondern weist der Theorie²¹ nach auch eine höhere H_2 -Speicherkapazität auf. Dies macht ihn als Hoch-Temperatur-Speichermaterial für H_2 -Tanks besonders attraktiv. Des Weiteren soll in dieser Arbeit auch die Synthese von MOF-5(Mn) erprobt werden, welcher katalytische Aktivität aufweisen sollte. Ein weiteres Ziel ist die Erprobung der Precursor für MOF-5(Co) und MOF-5(Be) an MOF-177, der zwar nicht zur IRMOFs gehört aber die gleiche SBU besitzt. Dazu soll sich neben dem klassischen Analyseverfahren wie XRD, IR, BET und Elementaranalyse ggf. auch eine Rietveld-Verfeinerung anschließen. Letztere erfolgt in Kooperation mit dem AK Rafaja am Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Bergakademie.

19 [1]

20 [1]

21 [24]

2 Grundlagen

2.1 Der Weg zum Controlled SBU-Approach (CSA)

2.1.1 Von der Definition der Stoffklasse "MOF" bis zur "Reticular Chemistry"

Analog zur Zeolith-Chemie führte der AK Yaghi Termini aus der Zeolith-Struktur nomenklatur ein. So erhielten alle ihre neuen porösen Festkörper ein dreigliedriges Buchstabenkürzel, gefolgt von einer fortlaufenden Nummer. Ebenso wurden zusätzlich zu den primären Strukturelementen, Zn^{2+} und BDC^{2-} , sekundäre Strukturelemente und der Begriff SBU eingeführt. In Fall von MOF-5, vgl. (Abb. 2.1.1-1) bezeichnet letztere den oktaedrischen Zn_4O -Carboxylatcluster, welcher in (Abb. 2.1.1-1) rechts dargestellt ist. Dessen Geometrie leitet sich von der des basischen Berylliumacetates ab und wird in *Abschnitt 2.2* ausführlich behandelt. Zur eigentlichen Definition der Stoffklasse MOF kursierten am Anfang der MOF-Forschung zahlreiche Ansätze. Zu Beginn der letzten Dekade kristallisierte sich die, v.a. von Yaghi²² geprägte Definition heraus: Ein MOF ist ein kristalliner, permanent poröser Festkörper, dessen raumgreifende periodische Struktur auf der starken und gerichteten koordinativen Bindung zwischen positiv geladenen anorganischen Metallclustern (SBUs) mit organischen Anionen (Linkern) beruht. Somit erfolgte hier eine klare Abgrenzung zur Polymer- und Supramolekularen Chemie, deren Strukturen auf schwachen Bindungen zwischen den Molekülen gründen. Um dies weiter zu untermauern, stellte Yaghi 2009²³ Vergleiche der Bindungseigenschaften und Stabilitäten zwischen MOFs und klassischen Koordinationspolymeren an. Laut diesen weisen MOFs ausschließlich ladungsneutrale Gerüste, mehratomige Knoten und bis zu viermal höhere Werte für Bindungsenergien auf. Mit dem Attribut *permanent porös* wird ausgedrückt, dass in den Poren, wie bei Zeolithen, auch Solvensmoleküle eingelagert sein können, jedoch müssen diese entfernbare sein, ohne dass die Struktur dabei kollabiert. Somit können MOFs prinzipiell auch vom organisch-chemischen Standpunkt ausgehend, nach Kitagawas²⁴ Klassifikation funktionaler poröser Koordinationspolymere beschrieben werden. Durch die Fähigkeit der reversiblen Einlagerung von Fluiden gehören sie demnach zu den *Porous Coordination Polymers (PCP)* der zweiten Generation. Dennoch erweist sich, nicht zuletzt aufgrund der kristallinen Eigenschaften, der von Hausdorf verwendete Begriff *poröses Salz*²⁵ als äußerst sinnvoll.

22 [11]

23 [12]

24 [13]

25 [14], S. 14

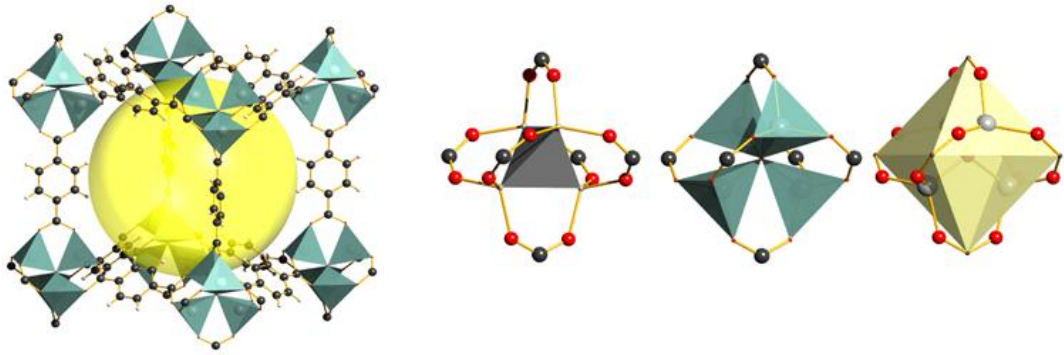


Abbildung 2.1.1-1: Strukturmerkmale von MOF-5

links: ein Oktant aus der EZ von MOF-5 mit Porendarstellung (gelb)

unten: verschiedene Polyederdarstellungen der SBU (von links nach rechts)
zentraler Zn₄O-Tetraeder; die vier eckenverknüpften ZnO₄-Tetraeder;
Oktaeder, aufgespannt von den sechs Carboxylat-C-Atomen
Kugel-Stab-Modelle: C (schwarz), O (rot), Zn (grau), H (weiß)

Nach den ersten Erfolgen der MOF-Chemie Mitte der neunziger Jahre übernahmen Forschungsgruppen auf der ganzen Welt die vom AK Yaghi entwickelten Solvothermalverfahren. So kam es zu einem explosionsartigen Anstieg von veröffentlichten MOF-Strukturen²⁶, siehe (Abb. 2.1.1-2)²⁷.

Daher bestand die Notwendigkeit der Entwicklung einer systematischen Klassifikation der neuen Festkörper. Ganz in der Tradition der Zeolith-Chemie, mit dem System nach Wells²⁸ und Han²⁹, beschrieb man Prinzipien zur Verknüpfung anorganischer SBUs und organischer Linker. Zwei Forscher, Férey und O'Keeffe, verfolgten dabei die Strategie der Beschreibung der MOF-Gitter mit "aufgeweiteten simplen anorganischen Salzstrukturen" wie Diamant, Fluorit, usw. .

Der Unterschied besteht aber in der Herangehensweise. Während Férey in seiner *Scale Chemistry*³⁰ von den Eigenschaften der SBU ausgeht,

beschreibt O'Keeffe, wie in seinen früheren Arbeiten³¹, das Gitter als Netz.

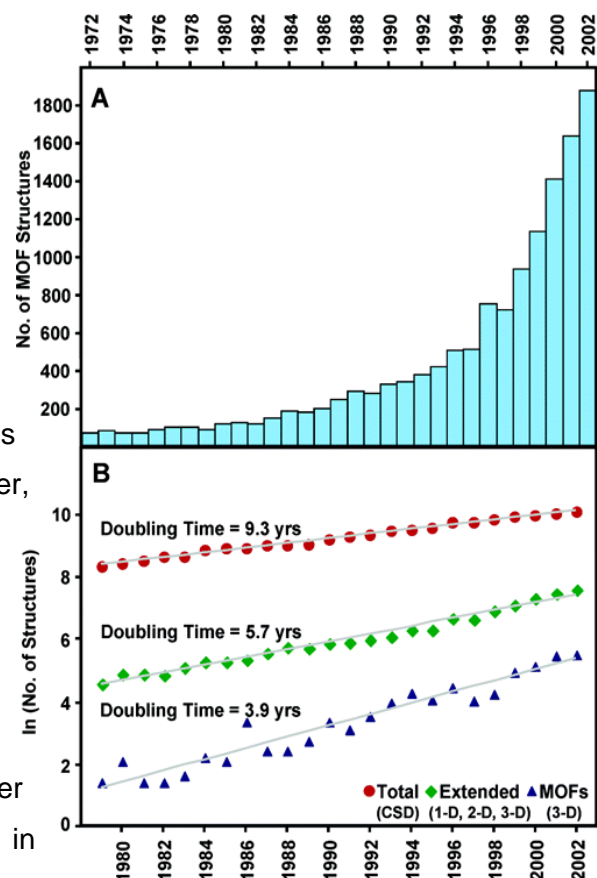


Abbildung 2.1.1-2 Statistik über veröffentlichte MOF-Strukturen

26 [13]

27 [15], S. 177

28 [16]

29 [17]

30 [18]

Ausgehend von diesem Ansatz entwickelte die Yaghi-Gruppe in Zusammenarbeit mit dem Mathematiker Delgado-Friedrichs eine systematische topologische Klassifizierung bereits synthetisierter und theoretisch möglicher MOF-Strukturen. Diese Topologielehre bezeichneten sie als *Reticular Chemistry* und fassten alle so klassifizierten Strukturen in der Datenbank **Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR)** zusammen. Die Funktionen der RCSR stellen zusammen mit den Solvothermalmethoden, auch *Reticular Synthesis* genannt, die Hauptwerkzeuge der von der Yaghi-Gruppe geprägten *Retikulären Chemie* dar.

Das Studium dieser Betrachtungsweisen erweist sich als ungemein nützlich um einen Einstieg in die "klassische MOF-Chemie" zu erlangen. Es geht aber weit über die Grundlagen speziell für die Aufgabenstellungen dieser Arbeit hinaus. Daher ist eine ausführliche Auseinandersetzung mit diesem Thema im Abschn. E1 s. Anhang zu finden.

In vielen Veröffentlichungen sprechen die Autoren davon, dass dem Chemiker damit die Möglichkeit offen steht, Festkörperstrukturen quasi per Baukastenprinzip aufzubauen oder gar die so erhaltenen MOFs selbst "*designed*" zu haben. Von der Kontroverse, welche dies innerhalb des wissenschaftlichen Establishments auslöste, handelt der nächste Abschnitt.

2.2.2 Von den Zweifeln am "Design" bis zu computerchemischen Methoden des "AASBU"

Yaghi und O'Keeffe formulierten folgende Definition ihrer Reticular Chemistry: *"the process of assembling judiciously designed rigid molecular building blocks into predetermined ordered structures which are held together by strong bonding"*.

Dabei fallen zwei Begriffe besonders ins Auge, *designed* und *predetermined*. Verschiedene Autoren setzten sich in Folge dessen mit dem Begriff "Design" in der Synthesechemie auseinander und vor allem, ob er dort überhaupt angebracht sei. So verglich Férey in Übersichtsartikel von 2008³² über hybridische poröse Festkörper die Gestaltungsmöglichkeiten eines Chemikers mit denen eines Designers im künstlerischen Sinne, etwa eines Architekten oder Modedesigners. Ausgangspunkt seiner Argumentation ist, dass etwa der Modedesigner die volle Kontrolle über sein Material im makroskopischen Sinn hat. So kann er z.B. Stoffbahnen stufenlos zuschneiden. Er kann also genau die Form verwirklichen, die er allein sich in seinem Kopf vorstellt. Es liegt nur im Auge des Betrachters, ob das Ergebnis gut oder schlecht ist. Demnach müsste der Chemiker die völlige Kontrolle über sein Material im mikroskopischen Maßstab, d.h. auf atomarer Ebene besitzen. So könnte er z.B. genau die eine Kristallstruktur verwirklichen, welche er sich vorgestellt hat und nur diese wäre

31 [19]

32 [20]

möglich. Dies wird schon allein dadurch ausgeschlossen, dass alle realen Festkörper polymorph sind. Die gleiche Haltung vertreten Jansen und Schön³³. Sie argumentieren, dass "Designen" einen *kreativen* Akt beinhaltet, also dem Künstler fast einen kontinuierlichen Gestaltungsspielraum seines Materials geben muss. Dies ist bei chemischen Systemen keineswegs der Fall. Alle Atome im System bilden mit ihren Atomkonfigurationen die Punkte eines Konfigurationsraumes, in welchem eine Energiehyperfläche (Energiewelt) liegt. Deren Form ist durch die Gesetze der Thermodynamik, d.h. der interatomaren Wechselwirkungen und durch die Randbedingungen des Systems (intensive Variablen) festgelegt. Jede chemische Verbindung, die aus diesen Atomen erzeugt wurde oder potentiell existenzfähig ist, bildet ein Minimum auf dieser Fläche. Es ist für die Realisierung irrelevant, ob es sich dabei um eine thermodynamisch stabile (globales Minimum) oder kinetisch stabile Verbindung handelt. Des Weiteren sind auch bei sehr nah beieinanderliegenden Minima der Hyperfläche immer noch diskrete Phasen auszumachen, da ihre Gleichgewichtstopologien nicht veränderbar sind. Daher kann keinesfalls von einer kontinuierlichen Veränderung der Atomkonfigurationen im Sinne eines schöpferischen Aktes gesprochen werden, da das System immer wieder aus jeglicher Auslenkung in ein lokales Minimum relaxieren würde.

An dem Beispiel in (Abb. 2.1.2-1³⁴) sollen diese Gedanken noch einmal versinnbildlicht werden.

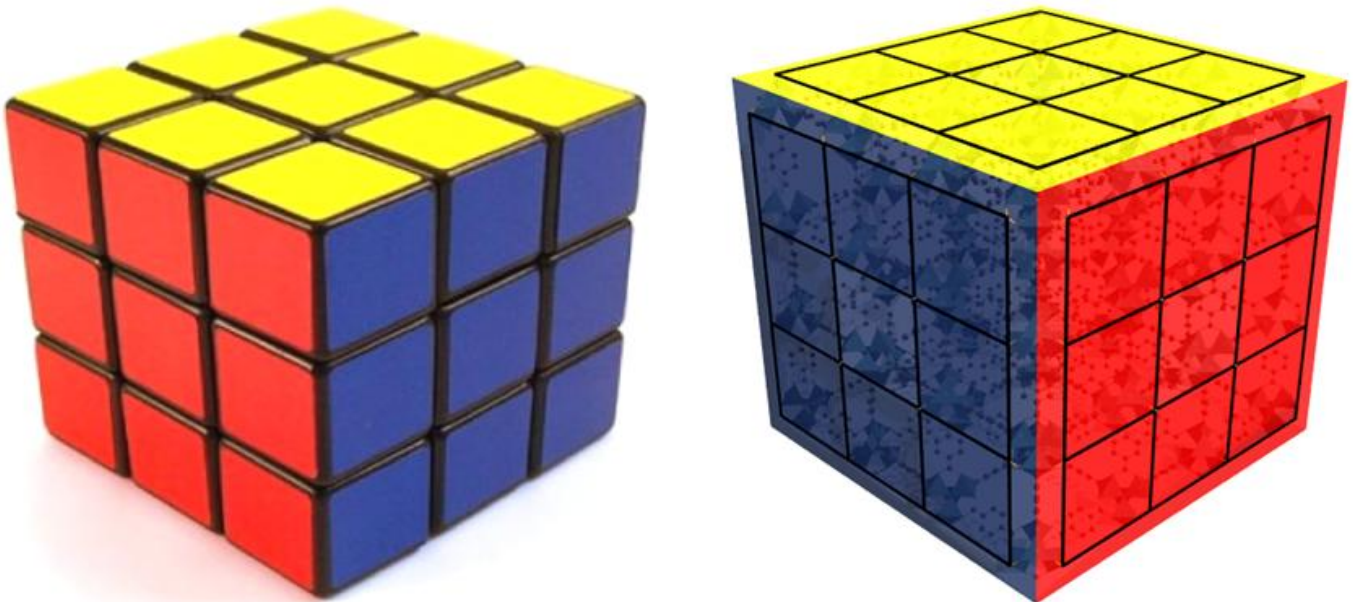


Abbildung 2.1.2-1: *links:* Zauberwürfel, Spiel des Jahres 1980 nach einem Entwurf des ungarischen Architekten Ernő Rubik

rechts: 3x3x3 Maschen von MOF-5 - Kugel-Stab-Modell, ZnO₄-Tetrader ausgezeichnet; die Flächen, in welchen die äußeren Carboxylat-C-Atome liegen wurden eingezeichnet, sie bilden die Eckpunkte des aufgezeichneten Rasters

33 [21]

34 [22]

Der Designer Rubik konnte die Form, welche er in seinem Kopf ersann, durch Bearbeitung des Werkstoffes (Kunststoff) umsetzen. Dieses Material ist beliebig verformbar, es lassen sich kontinuierlich auch andere Formen verwirklichen. Sie sind unter gleichen Bedingungen gleich stabil und die Formübergänge verlaufen fließend. Die kubische Form ist von Anfang an geplant und von Rubik durch mechanische Bearbeitung umgesetzt worden. MOF-5, welcher zufällig ebenfalls eine kubische Struktur hat, ist nur eine der vielen Phasen, welche im System DEF:BDC:Zn(NO)₃:H₂O unter solvothermalen Bedingungen kinetisch stabil ist. Sie ist weder *predetermined* (vorgegeben, vorherbestimmt) noch *designed*, da die Yaghi-Gruppe wohl kaum die Atome einzeln durch kontinuierliche Ortsmanipulation an ihre Stelle im Gitter bringen konnte. Also wird klar, wie ihre Leistung zu bewerten ist: *Sie und auch niemand anderes haben je einen MOF "designed", sondern sie alle haben Verbindungen entdeckt, welche nichts anderes sind, als lokale Minima auf der Energielandschaft.* Verdeutlicht wird dies auch dadurch, dass in keiner Veröffentlichung der Yaghi-Gruppe Aussagen zu den eigentlichen Mechanismen der dort erwähnten *Selbstorganisation* gemacht wurden. Schön und Jansen brachten dieses Gesetz auf den Punkt: "*Die Menschen sind die Entdecker und nicht die Schöpfer chemischer Welten*"³⁵. Erste physikalisch-chemische Untersuchungen zu den mechanistischen Hintergründen und thermodynamischen Gegebenheiten während der Solvothermalsynthese wurden erst durch Hausdorf und Mitarbeiter durchgeführt³⁶. Zusätzlich konnten sie mit der Untersuchung von Phasenumwandlungen einzelner, bei den Synthesen auftretender Verbindungen, erstmals ein Phasendiagramm zur Stabilität von MOF-5 in DEF aufstellen, vgl. (Abb. 2.1.2-2).

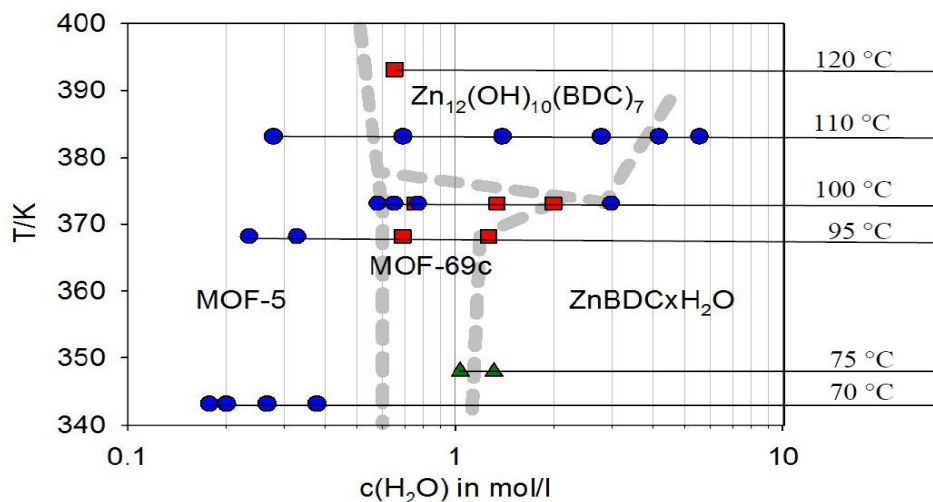


Abbildung 2.1.2-2³⁷ Phasendiagramm zur Stabilität von MOF-5 in DEF in Abh. von $c(\text{H}_2\text{O})$
 x -Achse: $c(\text{H}_2\text{O})$ logarithmisch aufgetragen; y -Achse: Temperatur in K;
 $rechts$: Messtemperaturen in °C; Verwendete Ausgangsstoffe: MOF-5 (rote Quadrate), MOF-69cd (blaue Kreise), MOF-69c (grüne Dreiecke)

³⁵ [21], S. 3486

³⁶ [23]

³⁷ [14], S.152

Yaghis *Solvothermalsynthese* in der Reticular Chemistry beinhaltet also eine Sammlung empirisch gefundener Parameter und keinerlei rational, durch physikalisch-chemische Modellvorstellungen oder Simulationen erarbeitete Reaktionsbedingungen. Die *Netztheorie* und die *RCSR* dienen zur Klassifikation, Orientierung und der Möglichkeit Strukturvorschläge zu machen. Sie sind keine Gestaltungswerkzeuge im Sinne des Lego™-Baukastens oder der Farbpalette eines Malers. Vielmehr wird hier durch die passende Wahl der Linker für eine gewünschte und potentiell mögliche Struktur der Konfigurationsraum etwas eingeschränkt. Um nun die gewünschte Phase zu finden, müssen die Reaktionsparameter durch Ausprobieren (*Trial and Error*) erarbeitet werden.

Diesem Makel der *Trial and Error*-Herangehensweise und dass bei der Reticular Chemistry nur die Geometrie des Linkers, aber nicht die der SBU vorgegeben wird, nahm sich besonders Férey an. Bereits während seiner Arbeit an porösen anorganischen Materialien wie Alumo- oder Gallophosphaten standen die Mechanismen und Reaktionen der Solvothermalsynthese im Focus. Seine *in situ Untersuchungen* mit NMR und PXRD³⁸ brachten ihm die Erkenntnis, dass Komplexe gleicher Geometrie sowohl in Lösung als auch im später entstandenen Festkörper vorliegen. Damit ist die SBU bereits in Lösung vorhanden. Dies brachte ihn auch zu seinem Konzept der *Scale Chemistry*, welches ähnlich der Reticular Chemistry von O'Keeffe, die Festkörper als aus Bausteinen, SBUs und Linker, aufgebaute ausgedehnte einfache anorganische Strukturen ansieht. Im Gegensatz zur Yaghi-Gruppe steht hier aber klar die SBU, d.h. deren geometrische und chemischen Eigenschaften im Vordergrund. *Ähnlich wie bei der Reticular Chemistry sind für die Scale Chemistry einige weiterführende Grundlagen in Abschn. E2 s. Anhang zusammengefasst.*

Neben seinen Leistungen, was die Nomenklatur und Systematik der MOF-Chemie angeht, verfolgte er auch das Prinzip der dualen Herangehensweise an chemische Probleme. Gemeint ist damit die Suche nach neuen Verbindungen, also die Erkundung der Energielandschaft, sowohl durch explorativ-präparative Chemie als auch durch Simulation von Strukturen mit Hilfe der Computerchemie (*Computational Chemistry*). Dieses unserer Zeit angemessene Konzept wurde bereits von Jansen und Schön³⁹ gefordert. Der AK Férey entwickelte darauf aufbauend die *Automated Assembly of Secondary Building Units* (AASBU-Methode)^{40,41}. Diese erlaubt die Simulation von MOF-Strukturen mit einem geringen Umfang an Eingabedaten, da sie sich auf einfache Kraftfeld-Methoden beschränkt. Ausgegeben wird eine Liste möglicher Strukturvorschläge mit Atomkoordinaten und Zellparametern, welche dann mit den

38 [24–27]

39 [21]

40 [28]

41 [29]

präparativen Ergebnissen verglichen werden können. So kann man auch komplexere Strukturen aufklären ohne auf Einkristalle angewiesen zu sein. Dies stellte der AK Férey unter Beweis, als sie mit den Strukturlösungen von MIL-100⁴² und MIL-101⁴³ zwei der wohl kompliziertesten MOF-Strukturen lösen konnten.

Es ist wichtig nochmals darauf hinzuweisen, dass auch die AASBU-Methode nur ein Hilfswerkzeug bei der Entdeckung neuer Strukturen darstellt. Sie ist keinesfalls die Verwirklichung von selbst "*designten*" Festkörperstrukturen. Sie liefert genauso Ergebnisse, wie die explorativ-präparative Chemie, nur eben mit physikalisch-chemischen Modellvorstellungen und den Methoden der *Computational Chemistry*. Sie kann dem Chemiker die Interpretation von präparativen Ergebnissen erleichtern oder Vorschläge für neue experimentelle Ansätze machen.

2.1.3 CSA - die rationalere Synthese?

Eine Konsequenz dieser neuen rationaleren Betrachtungsweisen war die Suche nach Möglichkeiten, den Parameterraum für die Bildung neuer MOFs weiter einzuschränken. So setzte man da an, auch die SBU in die Randbedingungen mit einzuschließen. Ziel war es, dass die Geometrie der SBU (Bsp. Metalloxocluster) schon im verwendeten Ausgangsstoff, dem Metallsalz, vorgegeben ist. Sollte diese dann in Lösung ihre Geometrie beibehalten, wäre das eine Analogie zu dem, was Férey bei seinen in situ Untersuchungen zur Bildung von Alumophosphaten⁴⁴ beobachtet hat. Nämlich, dass die SBU des sich bildenden Festkörpers schon als Komplex in Lösung vorliegt. Seinem Arbeitskreis gelang dies 2004⁴⁵, mit der Synthese von MIL-88(Fe) und MIL-89(Fe) aus basischem Eisenacetat, vgl. (Abb. 2.1.3-1).

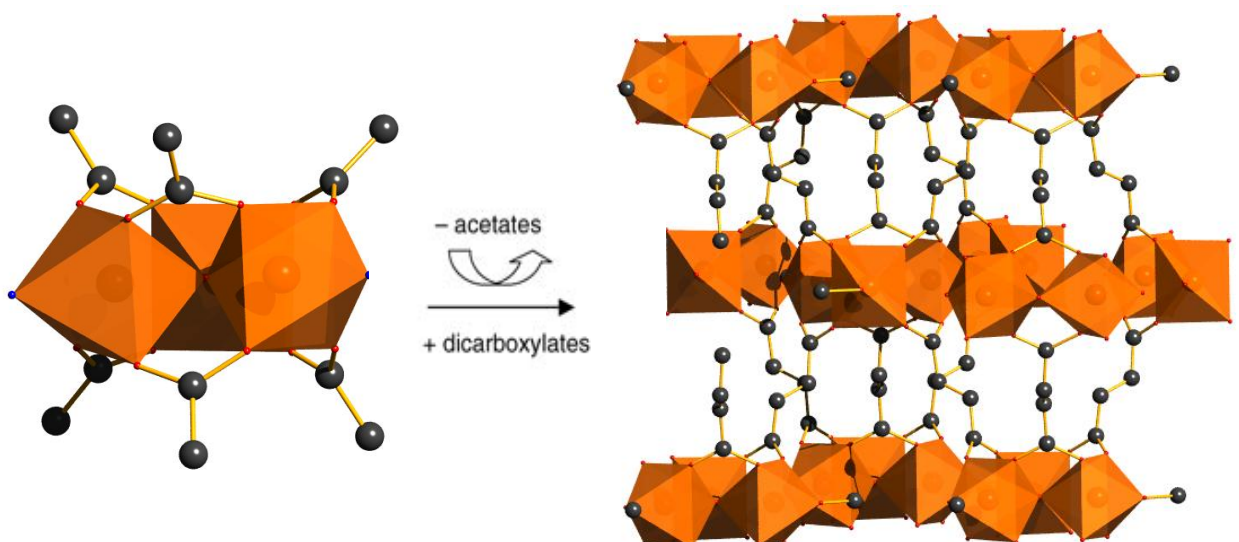


Abbildung 2.1.3-1: vereinfachte Reaktionsgleichung zum CSA bei der MIL-88-Synthese
 Kugel-Stab-Modell: C (schwarz), O (rot), Fe (braun), Ligand-Haftatom (blau), FeO₆ bzw. FeO₅L-Oktaeder wurden ausgezeichnet (orange)
links: Struktur des basischen Eisenacetats
rechts: Struktur von MIL-88, Sicht parallel zur (001)-Ebene

42 [30]

43 [31]

44 [24–28]

45 [32]

Den Grundtyp der SBU bilden die basische Salze trivalenter Metallionen mit der allgemeinen Summenformel: $[M^{(III)}_3(\mu_3-O)(\mu_2-OOC-R)_6L_3]X$, welche erstmals im Jahre 1908 von Weinland⁴⁶ am Beispiel von basischen Chrom- und Eisenacetaten postuliert wurde. Dabei steht $M^{(III)}$ für ein dreiwertiges Metallion, $R-CCO$ für ein μ_2 -verbrückendes Carboxylat, L für einen monodentaten neutralen Hilfsliganden (Bsp. Wasser, Pyridin, etc ...) und X für ein einfach negativ geladenes Anion, welches nicht direkt an den Metalloxocluster koordiniert ist. Somit ist der dreikernige Cluster stets einfach positiv geladen. Auffälligstes Merkmal ist das zentrale μ_3 -Oxidion, welches alle drei Metall-Koordinationsoktaeder über eine gemeinsame Ecke verknüpft. Nicht nur für Eisen(III) und Chrom(III) kommen Komplexe dieser Art häufig vor, sondern auch für die Nebengruppenelemente⁴⁷ Vanadium, Mangan, Ruthenium, Cobalt⁴⁸, Rhodium⁴⁹, Iridium und sogar für Hauptgruppenmetalle wie Gallium⁵⁰. Das von Férey zur Synthese verwendete Perchlorat wurde auch von Weinland bereits 1926⁵¹ beschrieben. Sie setzten diesen Komplex in Lösung ein und erreichten durch die Reaktion mit einem olefinischem Dicarboxylat (MIL-88: Fumerat; MIL-89: *trans, trans*-Muconat) den Aufbau einer dreidimensionalen Struktur. Dabei sind ihre raumgreifenden dreidimensionalen Gerüste nicht ladungsneutral, ein klarer Widerspruch zur Yaghi'schen MOF-Definition. So sind immer noch zusätzliche Anionen, z. B. Acetat in den "Käfigen" bei MIL-88(Fe) eingelagert. Darüber hinaus sind die Gerüste nicht starr, sondern verformen sich reversibel bei der Adsorption bzw. Desorption von Solvensmolekülen⁵². Diese besondere Eigenschaft, welche Férey als *breathing* (Atmung) bezeichnet, ist eine der wichtigsten Stoffeigenschaften für Kitagawas PCP der dritten Generation⁵³. Im Falle von MIL-88 besteht das Gerüst aus Schichten von dreikernigen Metalloxoclustern parallel zur (001)-Ebene. Sie spannen darüber hinaus Kanäle in Richtung der kristallographischen c -Achse auf. Férey und seine Mitarbeiter stellten in Ihren weitergehenden Untersuchungen fest, dass der gleiche Strukturtyp auch mit anderen Linkern bzw. mit der Verwendung von Chrom(III) als Metallkomponente realisiert werden kann. Dabei ist jedoch zu erwähnen, dass bei Chrom kein SBU-Precursor in Form eines trinuklearen Komplexes zum Einsatz kam, sondern auf die klassische solvothermale Umsetzung von mononuklearen Chrom(III)-Salzen zurückgegriffen wurde. (Abb. 2.1.3-2) gibt eine Übersicht über die durchgeführten Experimente. Es entstanden so drei neue MIL-88-Homologe, wobei der erste, welcher mit Fe^{III} und Fumerat ($-C_2H_2-$) synthetisiert wurde, die Bezeichnung MIL-88A erhielt.

46 [33]

47 [34]

48 [35]

49 [36]

50 [37]

51 [38]

52 [39]

53 [13], S. 2398

Die der weiteren Homologen lauten: Mil-88B mit Cr^{III} und Terephthalat, BDC ($-\text{C}_6\text{H}_4-$); MIL-88C mit Fe^{III} und 2,6-Nphthalen, 2,6NDC ($-\text{C}_{10}\text{H}_6-$); MIL-88D mit Cr^{III} und 4,4'-Biphenyl, PBDC ($-\text{C}_{12}\text{H}_8-$).

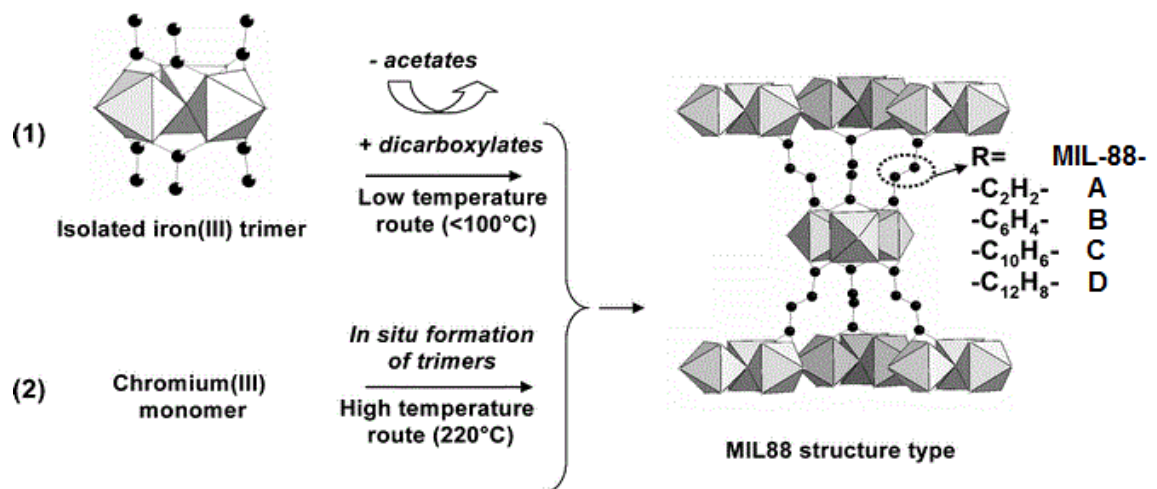


Abbildung 2.1.3-2⁵⁴: Schema zur Synthese der verschiedenen MIL-88-Homologen CrO_6 - bzw. FeO_6 -Oktaeder ausgezeichnet, vereinfachtes Kugel-Stab-Modell: nur C (schwarz)

Bei der Tieftemperaturmethode ist jedoch noch anzumerken, dass das Produkt zunächst als Gel anfällt. Der fertige MIL-88A bzw. C entsteht erst dann, wenn das Rohprodukt drei Tage lang bei 100°C im Teflon-Autoklaven gealtert wird. Aufgrund dessen sind auch Féreys Vorbehalte⁵⁵ zu verstehen. Er schließt nicht aus, dass sich die SBU während der Gelsynthese zersetzt und erst wieder mit dem Alterungsprozess neu formiert. So widerlegte dieser, trotz der Zweifel, revolutionäre Ansatz seines CSA noch nicht die unter Festkörperchemikern verbreitete Annahme, dass es stets einer langen Reaktionszeit zur Formung eines porösen kristallinen Stoffes bedarf.⁵⁶ Dieses Argument der langen Reaktionszeiten und nötigen Nachbehandlungsschritte widerlegte erst Hausdorf⁵⁷ durch seine Arbeiten zur Synthese metallsubstituierter MOF-5-Homologer. Bis dato waren noch keinerlei Derivate der klassischen Yaghi-MOFs bekannt, wo die SBU ein anderes Metall als Zink enthält. Er schaffte es inspiriert durch Féreys Ansatz, der "vorgeformten SBU", nicht nur den klassischen MOF-5(Zn) auf nicht solvothermalen Weg herzustellen, sondern konnte auch erstmals die metallsubstituierten Homologe MOF-5(Co) und MOF-5(Be) synthetisieren. Letzterer stellt mit Beryllium einen der ersten MOFs mit Hauptgruppenelementen in der SBU dar. MOF-5(Co) und MOF-5(Be) waren zwar schon seit längerem ein Thema in der theoretischen Chemie, siehe Han⁵⁸ und Fuentes-Cabrera⁵⁹, konnten auf solvo-

54 [40]

55 [32]

56 [39]

57 [41]

58 [42]

59 [43]

thermalem Weg nie realisiert werden. (Abb. 2.1.2-3-3) gibt eine Übersicht über die von Hausdorf durchgeführten Synthesen.

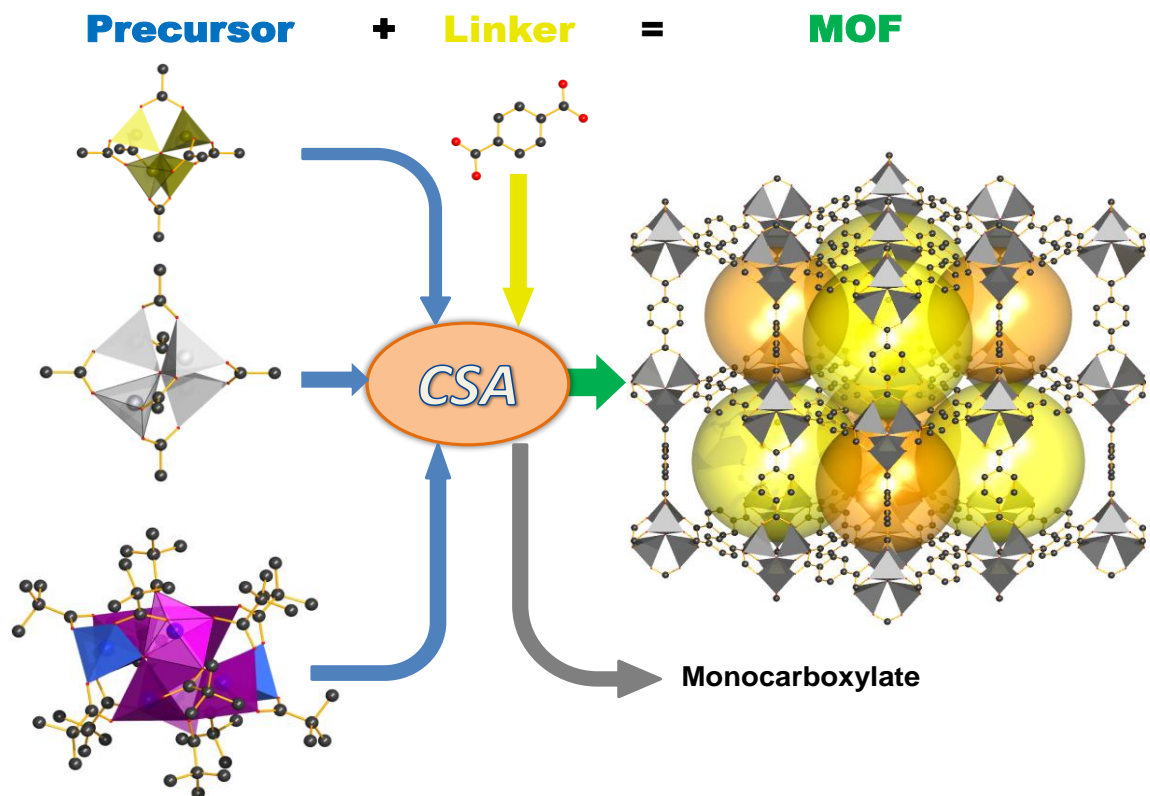


Abbildung 2.1.3-3: Schema der MOF-5-Synthese via Controlled SBU Approach
 Kugel-Stab-Modelle: C (schwarz), O (rot), Be (gelbgrün), Zn (grau), Co (blau), kleine Pore (orange), große Pore (gelb), Metall-Koordinationspolyeder wurden ausgezeichnet, H-Atome entfernt
links: Precursor (*von oben:*) Berylliumoxoacetat Be_4OAc_6 , Zinkoxoacetat Zn_4OAc_6 , Cobaltoxopivalat $\text{Co}_8(\text{O})_2\text{Piv}_{12}$
nicht dargestellt: Zinkoxobenzoat Zn_4OBz_6
Mitte: Linker Terephthalsäure BDC
rechts: EZ von MOF-5 mit Porendarstellung

Als Precursor wurden basische organische Salze des Typs $\text{M}_4\text{O}(\text{OOC-R})_6$ verwendet, deren Struktur sich von der des basischen Berylliumacetates⁶⁰ ableiten. M steht dabei für ein zweiwertiges Metallion, wobei je vier einen M_4O^{6+} -Cluster bilden, und R-COO für ein Monocarboxylat. Der eigentliche CSA geschieht in Form einer Anionenaustauschreaktion in polaren Lösungsmitteln, wie DMF und DEF. Diese kamen bereits bei den Solvothermalsynthesen zum Einsatz. Stark verschieden sind jedoch die Reaktionsbedingungen, da im normalen Rührreaktor ($\vartheta_{\text{R}} = 90 - 100^\circ\text{C}$) und nicht im Autoklaven ($\vartheta_{\text{R}} > 100^\circ\text{C}$)⁶¹ gearbeitet wird. Der Reaktionsverlauf ähnelt eher einer Fällungsreaktion. Der Precursor wird im Rührreaktor in DEF vorgelegt und anschließend der Linker als Lösung sukzessive zugegeben. Sofort beginnt sich ein Feststoff abzuscheiden. Nach dessen Filtration ist lediglich eine Desolvation in Form einer Extraktion mit Methylenchlorid nötig, um etwa überschüssigen Precursor oder Linker, sowie das hochsiedende Solvens zu entfernen. Nach einer entsprechenden

60 [44–48]

61 [9]

Aktivierung im HV (200 °C) werden permanent poröse Feststoffe erhalten. Der entscheidende Unterschied ist die extrem verkürzte Reaktionszeit von teils wenigen Minuten. Außerdem ist keine der Zeolith-Chemie ähnliche Nachbehandlung wie eine Gelalterung nötig. Diese war noch bei Féreys MIL-Synthesen unumgänglich. Zwar wurde MOF-5(Be) erst nach mehrstündiger Reaktion im siedenden DEF ($\vartheta_R = \vartheta_S(\text{DEF}) = 189,6 \text{ °C}$) erhalten, dies ist jedoch auf den kovalenteren Charakter von Berylliumverbindungen zurückzuführen. Genaueres dazu wird im *Abbschnitt 2.2* erörtert.

Das für MOF-5(Co) eingesetzte Cobaltoxopivalat liegt im Festkörper als achtkerniger Dimer vor. Der Theorie zerfällt es erst beim Lösen in DEF in seine vierkernigen Monomere s. *experimentellen Teil*. Hausdorf entkräftete mit seinen Ergebnissen nicht nur einige Vorurteile von Festkörperchemikern und insbesondere jene der klassischen "Yaghi'schen MOF-Chemie", sondern eröffnete ganz neue Möglichkeiten. Nicht nur, dass mit diesen fällungsartigen Reaktionen Batch-Ansätze in ihrer Größe theoretisch unbegrenzt sind. Der CSA nach Hausdorf stößt auch eine Tür weit auf: *Die Ausdehnung der IRMOF-Chemie auf große Teile des PSE*.

Das charakteristische Merkmal der IRMOF-SBU, der M_4O -Cluster, ist bei zahlreichen Komplexen zu finden. Daher wird sich der kommende Abschnitt mit deren Klassifikation und Eigenschaften auseinandersetzen.

2.2. Precursor mit M_4O -Metallclustern

2.2.1 Einteilung

Metallkomplexe mit M_4O -Clustern weisen alle ein tetraedrisch koordiniertes O^{2-} -Ion auf. Die sp^3 -Hybridisierung des Oxidions, welche sich, wie für andere Elemente des 2p-Blocks als außerordentlich stabil erweist (s. Beispiel: B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , etc...), sorgt für eine Vielzahl an Vertretern. Eine der umfassendsten Übersichtsartikel über Formvielfalt und Systematik der bis 1998 erfassten Verbindungen mit diesem Strukturmerkmal, wurde vom AK Krivovichev⁶² verfasst. Aus insgesamt 317 Referenzen klassifizierten sie ähnlich Férey die Strukturen hinsichtlich ihrer Dimension. So bilden M_4O -Komplexe wie das basische Berylliumacetat nur die Untergruppe mit sog. "isolierten" oder "*finite*" Tetraedern (*0D*). Daneben existieren oligomere und polymere Komplexe aus ecken- oder kantenverknüpften M_4O -Tetraedern. Diese können die Form von Ketten (*1D*), Schichten (*2D*) oder sogar raumgreifenden Netzwerken (*3D*) annehmen. Ein Verweis auf die MOF-Chemie oder gar auf Féreys SBU-Beschreibung wird aber nicht getroffen. Komplexe der ersten (*0D*) Kategorie wurden bereits von F. A. Cotton wie folgt eingeteilt, vgl. (Abb. 2.2.1-1).

62 [49]

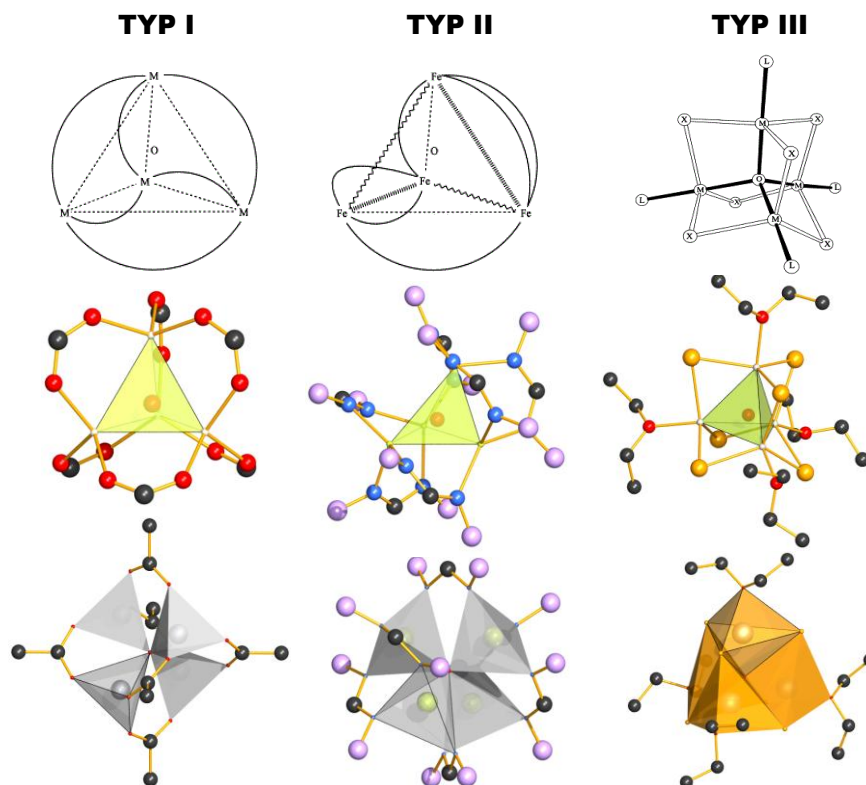


Abbildung 2.2.1-1: Einteilung $OD-M_4O$ -Komplexe
oben: Koordination der Metallpolyeder nach Cotton⁶³
 Kugel-Stabmodelle (*v. links*) Zn_4OAc_6 ; $Fe_4O(DPhF)_6$; $Mg_4OBr_6 \cdot 4Et_2O$
 Zn, Mg (grau), Fe^{II} (hellgrün), C (schwarz), O (rot), Br (orange), N (blau);
 Ph (lila), H-Atome wurden entfernt
Mitte: M_4O -Cluster ausgezeichnet
unten: Koordinationspolyeder der Metallionen ausgezeichnet, Geometrie hervorgehoben

Der **Typ I** bildet den einfachsten Fall aller M_4O -Komplexe und besitzt die allgemeine Summenformel M_4OX_6 . Dabei entspricht M einem zweiwertigen Metallion und X einem μ_2 -verbrückenden bidentaten Liganden. Damit enthält diese Gruppe alle drei bekannten $M^{II}-\mu_4$ -Oxocarboxylate (Be, Zn, Co) sowie zahlreiche Verbindungen bidentater Liganden mit von O verschiedenen Haftatomen. Es sind auch Verbindungen bekannt, bei den als bidentate Liganden ganze Übergangsmetallkomplexe dienen, (Tab. T1), s. *Anhang*. Als Musterbeispiel für Verbindungen des Typ I dient basisches Zinkacetat⁶⁴, Zn_4OAc_6 . Die Metallionen spannen um das zentrale Oxidion einen idealen M_4O^{6+} -Tetraeder auf (z.B. Zn_4OAc_6 $\angle ZnOZn = \angle_{ideal} = 109.47^\circ$). In Folge dessen ergeben sich gleiche Bindungslängen zwischen den M^{II} -Ionen untereinander und mit dem zentralen Oxidion. Des Weiteren sind die Kanten des zentralen M_4O -Tetraeders von je einem der μ_2 -verbrückenden bidentaten Liganden überkappt, sodass jedes Metallion ideal tetraedrisch vom zentralen Oxidion und drei Haftatomen der Liganden koordiniert ist. Dies führt dazu, dass die jeweiligen Extensionspunkte der Liganden (z.B. Zn_4OAc_6 : Carboxylat-C-Atome) wiederum einen idealen Oktaeder aufspannen, vgl. (Abb. 2.1.1-1) Letzteres bildet die geometrische Grundvoraussetzung für das

63 [50]

64 [51–54]

Entstehen beispielsweise kubischer Kristallstrukturen durch Ligandenaustausch mit linearen Linkern während des CSA.

Komplexe des **Typs II** bilden einen Sonderfall des Typ I und treten vor allem bei Eisen auf. Zwei von Cotton veröffentlichte Komplexe beinhalten den Liganden dpa (*2,2'-Dipyridylamin*) bzw. DPhF (*Diphenylformamidinat*). Letzterer ist als Beispiel in (Abb. 2.2.1-1) dargestellt. Dabei besteht der Kern auch aus einem M_4O^{6+} -Cluster, dieser ist jedoch stark verzerrt. Zwei der Fe-Fe-Abstände betragen 2,85 Å, zwei 3,17 Å. Ursache hierfür ist, dass die sechs Kanten des Tetraeders von den bidentaten DPhF-Liganden unterschiedlich überkappt werden. So werden zwei der sechs Kanten dreifach, zwei einfach und zwei überhaupt nicht überkappt. Dadurch sind auch die Koordinationstetraeder der Eisen(II)-Ionen, bestehend aus dem zentralen Oxidion und drei Stickstoffatomen, nicht ideal sondern unregelmäßig zueinander angeordnet. Somit ergeben sich nahe und weite Abstände zwischen den Tetraederkanten, s. (Abb. 2.2.1-1) Mitte- unten). Letztendlich führt dies dazu, dass die Extensionspunkte, in diesem Fall die C-Atome zwischen den N-Atomen, zwar in sechs unterschiedliche Raumrichtungen zeigen, aber keinesfalls einen Oktaeder aufspannen. Daher ist es sehr fraglich, ob dieser Typ als Precursor für IRMOF-analoga Strukturen geeignet ist. Denn der Komplex erfüllt nicht mehr die geometrische Grundvoraussetzung, nämlich die gleiche Form aufzuweisen wie die spätere SBU. Ob sich der Komplex mit den linearen Linkern entsprechend Typ I umlagern kann, ist mangels CSA-Experimente noch nicht untersucht.

Komplexe des **Typs III** besitzen die allgemeine Summenformel $M_4OX_6 \cdot 4L$. M steht wieder für ein zweiwertiges Metallion aber X bzw. X^- nun nicht mehr für einen bidentaten, sondern für einen monodentaten und einfach negativ geladenen Halogenidliganden. Der entscheidende Unterschied zu den ersten beiden Typen ist jedoch das Vorhandensein von vier zusätzlichen neutralen monodentaten Liganden L. Häufig sind dies σ -Donoren, wie Amine, Phosphane oder Ether. Letzterer dient in Form von Diethylether als Ligand bei Magnesiumoxobromid, $Mg_4OBr_6 \cdot 4Et_2O$ ⁶⁵, welches als Beispiel für den Typ III in (Abb. 2.2.1-1) dargestellt ist. Im Zentrum steht wieder ein sp^3 -hybridisiertes Oxidion, welches tetraedrisch von vier Mg^{II} -Ionen koordiniert ist. Der Mg-O-Mg-Winkel weicht nur geringfügig vom Idealwinkel ab, sodass ein fast perfekter Mg_4O -Tetraeder entsteht, vgl. $\angle MgOMg = 109,010 - 110,39^\circ \approx \angle_{ideal} = 109,47^\circ$. Jede der sechs Tetraederkanten wird von je einem μ_2 -verbrückenden Bromidion überkappt. Drei Bromidionen bilden zusammen mit dem zentralen Oxidion des Mg_4O -Tetraeders und dem O-Atom des Et_2O -Liganden die Koordinationssphäre des Mg^{II} -Ions. Diese hat die Form einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide (tbp), d.h. das Mg^{II} -Ion sitzt nicht im Zentrum der äquatorialen Br_3 -Ebene, vgl. $\angle OBr_3 = 175,84^\circ \neq \angle_{ideal} = 180^\circ$.

65 [55–58]

Des Weiteren ist das Mg^{II} -Ion leicht aus der Br_3 -Äquatroialebene in Richtung des Etherliganden herausgehoben. Dieser $\text{MgBr}_3\text{O}_2\text{O}_L$ -Polyeder [Z = zentral aus M_4O -Tetraeder; L = Ligand (Haftatom)] stellt damit den gravierendsten Unterschied in der Koordinationsgeometrie zu den Typen I bzw. II dar, wo die Metallionen ausschließlich tetraedrisch koordiniert sind. Daher muss sich die Koordinationsgeometrie während des CSA ändern, sollten Komplexe des Typs III als Precursor eingesetzt werden. Komplexe dieser Art sind besonders häufig für Cu mit Halogenidionen. Umfassende Übersichtsartikel über die Vielzahl an Komplexen dieses Typs wurden u.a. von Melnik 1999⁶⁶ und 2011⁶⁷ verfasst. Darüber hinaus finden sich auch Beispiele für die Übergangsmetalle Chrom⁶⁸ und Mangan⁶⁹. Keinesfalls darf man die Calcium(II)-komplexe $[\text{Ca}(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-Ph})_2(\mu_2\text{-I})_2]\cdot 5\text{THF}$ und $[\text{Ca}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-2,6-dimethoxyphenyl})_6]$ zum Typ III rechnen. Letzterer besitzt den tridentaten 2,6-Dimethoxyphenylliganden. Dieser verbrückt zwar analog einem Halogenidion über das C-Atom zwei Ca^{II} -Ionen, aber zusätzlich wird noch jedes Ca^{II} -Ion über das O-Atom in der Methoxygruppe koordiniert. Damit ergibt sich für jedes Ca-Zentrum die CN = 7, was den Bindungsverhältnissen in rein anorganischen Oxosalzen wie Ca_4OCl_6 ⁷⁰ entspricht, welche in dreidimensionalen Strukturen des Antityps von K_4HgS_4 kristallisieren. Neben diesen drei beschriebenen Typen mit ihren Ausnahmen existieren auch noch weitere **Sonderformen**. Ein Beispiel ist der Komplex $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-S}_2)_4(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_4]$ ⁷¹, vgl. (Abb. 2.2.1-2)

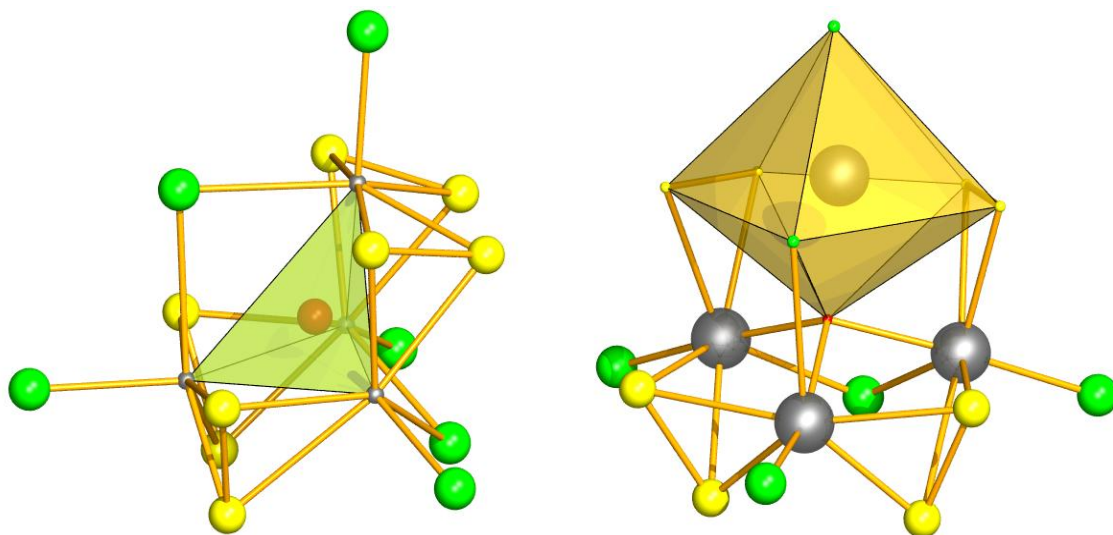


Abbildung 2.2.1-2: Struktur von $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-S}_2)_4(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_4]$
 Kugel-Stabmodell: Ti (grau), O (rot), S (gelb), Cl (grün)
 links: Ti_4O -Tetraeder ausgezeichnet
 rechts: Koordination von Ti^{IV} , verzerrt pentagonale Bipyramide TiOS_4Cl_2

66 [59]

67 [60]

68 [61]

69 [62,63]

70 [64]

71 [65]

Zentrales Bauelement dieses Ti^{IV} -Komplexes ist ein $\text{Ti}_4\text{O}^{14+}$ -Tetraeder, wo vier der Kanten von bidentaten $\mu_2\text{-S}_2^{2-}$ -Liganden und zwei von monodentaten $\mu_2\text{-Cl}^-$ -Liganden überkappt sind. Dadurch bildet sich ein unregelmäßiger Tetraeder. Zusätzlich ist jedes Titan(IV)-ion noch von einem nicht verbrückendem Chloridion koordiniert. Somit ergibt sich für Titan(IV) mit $\text{CN} = 7$ insgesamt eine Koordinationssphäre in Form einer verzerrten pentagonalen Bipyramide.

Zwei der Disulfidionen und eines der μ_2 -Chloridionen bilden die Äquatorialebene mit C_{2v} -Symmetrie. Die Ti^{IV} -Ionen liegen nicht in dieser Ebene sondern in dem Halbraum, der von der pentagonalen S_4Cl_2 -Pyramide aufgespannt wird. Des Weiteren stellt sich die Frage nach den Extensionspunkten, welche für den Aufbau eines 3D-Netzwerkes eine Rolle spielen. Der Polyeder, der von ihnen aufgespannt wird, ist in (Abb. 2.2.1-3)

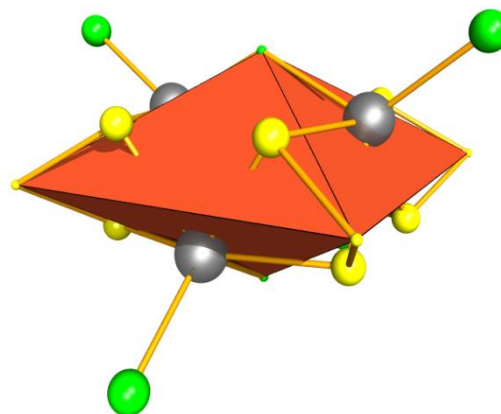


Abbildung 2.2.1-3: Extensionspolyeder von $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$

dargestellt. Dabei wurden die Disulfidionen durch Trisulfidionen ersetzt, da sich der Extensionspunkt der Disulfidionen genau in der Mitte der S-S-Bindung befindet.

Der Ti^{IV} -Komplex bildet somit den Precursor einer SBU, welche die Form eines stark gestauchten Oktaeders hat. Vier zweifach negativ geladene und bidentate Liganden bilden die Äquatorialebene, während zwei monodentate einfach negativ geladene Liganden die Axialpositionen besetzen. Dieser Komplex besitzt zwar formal die Summenformel des Typ III, $\text{M}_4\text{OX}_6 \cdot 4\text{L}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, $\text{L} = \text{S}_2^{2-}$, aber einen völlig unterschiedlichen Aufbau und andere Metallkoordinationspolyeder.

Weitere Sonderformen sind die dimeren Dialkylcarbamatkomplexe mit M_4O^{6+} -Tetraedern, die zwei M^{II} -Ionen enthalten wie $[\text{Zn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CN}(\text{iPr})_2)_{12}]^{72}$ und $[\text{Zn}_{4-x}\text{Mg}_x(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CN}(\text{iPr})_2)_{12}]^{73}$. Aufgrund ihrer Summenformel $[\text{M}_4\text{OX}_6]_2$ sind sie mit den Komplexen des Typ I eng verwandt. Sollte es gelingen, diese gemischten Cluster auch im IRMOF-Gitter zu realisieren, ergäben sich vielversprechende Möglichkeiten bezüglich Halbleitertechnik und magnetischen Eigenschaften. Einige theoretische Studien zu den System $[\text{Zn}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}]$ wurden bereits von Choi⁷⁴ getätigt. Gemischte Zn-Co-Komplexe mit M_4O -Kern wurden bereits von Okamoto⁷⁵ in den neunziger Jahren synthetisiert.

72 [66]

73 [67]

74 [68]

75 [69]

Bemerkenswerterweise sind sogar Thioanaloga für den klassischen Zn_4O^{6+} -Tetraeder synthetisiert worden. Die Komplexe $[Zn_4(\mu_4-S)(\mu_2-S_2P(OEt)_2)_6]^{76}$ sowie $[Zn_4(\mu_4-S)(\mu_2-S_2As(Me)_2)_6]^{77}$ besitzen je einen Zn_4S^{6+} -Tetraeder, welche zudem noch fast perfekte Symmetrie aufweist. Jede der Kanten ist von einem bidentaten μ_2 -Dithio-Liganden überkappt, wodurch sich für jedes der Zn^{II} -Ionen eine fast ideal tetraedrische Koordinationssphäre aus vier Schwefeldonoratomen ergibt, ZnS_4 . Von dem arsenhaltigen Komplex ist sogar der Cobalt-Isomorph bekannt. Dies entspricht genau dem Molekülaufbau des basischen Berylliumacetats und verdeutlicht die enge Verwandtschaft dieser Komplexe zur Gruppe des Typ I, sodass man diese als **Typ I(S)** bezeichnen kann. Darüber hinaus wirft es die Frage auf, ob man beim Umsatz eines dieser Komplexe mit dem Thioanalogon von BDC, der Tetrathioterephthalsäure, eine MOF-5-analoge Struktur erhält, wo alle O-Atome durch S-Atome ersetzt sind.

In der (Tab. T1) s. *Anhang* wird ein repräsentativer Querschnitt an Metallkomplexen der Summenformel $M_4OX_6 \cdot 4L$ gegeben. Es soll sie dem Leser vor Augen führen, welche Vielfalt an potentiellen metallsubstituierten IRMOF und MOF-177-Homologen denkbar ist. Ob sich diese auch tatsächlich realisieren lassen sei dahingestellt, denn einzig allein der experimentelle Nachweis für die Zn, Co und Be-MOF-5-Homologen⁷⁸ wurde bis dato erbracht. Des Weiteren wurde hier besonderes Augenmerk auf die Einteilung der Metallkomplexe hinsichtlich ihrer Geometrie und Koordination gelegt. Es wird dadurch verständlich, dass je mehr die Eigenschaften der Komplexe denen der klassischen IRMOF-SBU (basisches Zinkacetat) gleichen, desto wahrscheinlicher ist ein erfolgreicher CSA zu den metallsubstituierten Homologen. Es wäre also sehr kurzsichtig, schon das Vorhandensein eines isolierten M_4O -Clusters als alleinige notwendige Bedingung aufzufassen, um eine Komplexverbindung als potentiellen IRMOF-Precursor einzustufen. Untermauern lässt sich diese Auffassung einerseits durch das Beispiel des oben besprochenen Ti^{IV} -Komplexes und andererseits auch durch Verbindungen wie $[Pd_4(\mu_4-O)(\mu_2-dmp)_4(\mu_2-Cl)_2]^{79}$ oder $[Au_4O((o-Tol)_3P)_3](BF_4)_2$. Der Palladiumkomplex besitzt zwar den gewünschten M_4O^{6+} -Tetraeder, aber zwei unterschiedliche Gegenionen, dpm^- und Cl^- . Diese Tatsache und die quadratisch-planare Koordination der Pd^{II} -Ionen verursachen einen unregelmäßigen Pd_4O -Tetraeder und verschieben die Extensionspunkte der Liganden derart, dass keinesfalls der gewünschte regelmäßige Oktaeder wie bei Zn_4OAc_6 entsteht, vgl. (Abb. 2.2.1-3). Damit ist die geometrische Grundvoraussetzung einer IRMOF-SBU nicht erfüllt und der Einsatz als Precursor mehr als fragwürdig. Noch drastischer sind die Unterschiede beim Goldkomplex. Hier ist mit dem Cluster Au_4O^{2+} nicht einmal das IRMOF-typische M_4O^{6+} -Bauelement vorhanden. Zusätzlich spannen nur vier statt

76 [70]

77 [71]

78 [41]

79 [72]

sechs Liganden einen Tetraeder auf. Daher kommt dieser Komplex auf gar keinen Fall als IRMOF-Precursor in Frage. All dies bringt uns zurück zu Féreys Ansätzen aus der *Scale Chemistry*, der Klassifikation von MOF-Strukturen hinsichtlich des Aufbaus und der Geometrie ihrer SBUs. Für seine Idee, den CSA, haben wir mit Hilfe der Vorschläge von Cotton eine Erweiterung vorgenommen: *Die Klassifikation von Metallkomplexen hinsichtlich ihres Aufbaus und Geometrie*. Damit ist es nun möglich, die Eignung als potentielle Precursor für bekannte Typen von MOF-SBUs einzuschätzen.

2.2.2 bekannte Precursor für Zink, Beryllium und Cobalt basierte IRMOF- und MOF-177-Homologe

Mit den Arbeiten von Hausdorf⁸⁰ ist die Synthese des klassischen MOF-5(Zn), IRMOF-1, die Synthesen der metallsubstituierten Homologen MOF-5(Be) und MOF-5(Co) über das CSA-Verfahren, erstmals publiziert worden. Daher empfiehlt es sich, die drei Precursor, welche dafür zum Einsatz kamen, noch einmal näher zu betrachten. In der (Tab. 2.2.2-1) sind einige Eigenschaften der Komplexe gegenübergestellt.

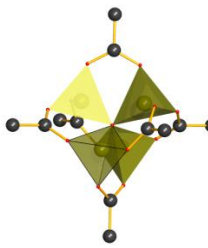
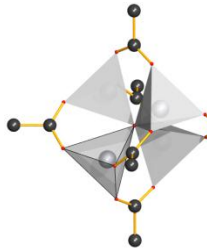
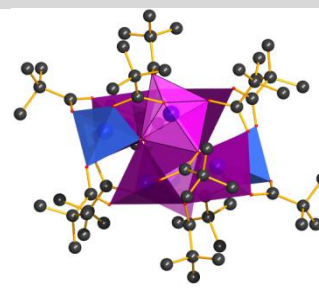
Merkmal		Be ₄ O(Ac) ₆	Zn ₄ O(Ac) ₆	Co ₈ (O) ₂ (Piv) ₁₂
Summenformel		C ₁₂ H ₁₈ O ₁₃ Be ₄	C ₁₂ H ₁₈ O ₁₃ Zn ₄	C ₆₀ H ₁₀₈ O ₂₆ Co ₈
Polyederdarstellung				
Molmasse [g/mol]		406.31	631.9	1716,9
Raumgruppe (#)		<i>Fd</i> $\bar{3}$ (203)	<i>Fd</i> $\bar{3}m$ (225)	<i>Pa</i> $\bar{3}$ (205)
Abstände [Å]	O _Z -M	1.65 ⁸¹	1.96 ⁸²	1.966-1.984 ⁸³
	O _L -M	1.61	1.98	1.974-2.212
	M-M	2.76	3.2	3.057-3.3379
	∠OCO [°]	126	125	122.21-124.3

Tabelle 2.2.2-1: Eigenschaften CSA-erprobter IRMOF-Precursor

80 [41]

81 [53]

82 [53]

83 [73]

Merkmal	Be ₄ O(Ac) ₆	Zn ₄ O(Ac) ₆	Co ₈ (O) ₂ (Piv) ₁₂	
Stabilität	ΔE _{MOM} ; E _{OCCO} [°]	12,7	0	12.952
	Θ _{Subl.} [°C]*	330 (p= 1 atm)	260 (HV)	220-230 ⁸⁴
	Θ _F [°C]	286.7 ⁸⁵	252-253 ⁸⁶	therm. Zersetzung
	HCl/HAc	stabil ⁸⁷	saure Hydrolyse	
	Aceton	stabil		
	EtOH	stabil	Zersetzung	
	In Decalin	stabil bis Θ _S (Decalin)		
	In DEF	stabil bis Θ _S (DEF)	stabil bei Θ < 90 °C	

Tabelle 2.2.2-1: Eigenschaften CSA-erprobter IRMOF-Precursor (Fortsetzung)

Berylliumoxoacetat, welches bereits von Lacombe⁸⁸ 1901 beschrieben wurde, bildet die stabilsten basischen Salze und ist der Archetyp von Precursor des *Typ I*. Seine kubische Kristallstruktur und außergewöhnliche Molekülgeometrie wurde bereits von Bragg 1923⁸⁹ aufgeklärt. Der Abstand zwischen dem zentralen Oxidion, O_Z, und den Be-Ionen beträgt 1.65 Å, was genau dem in BeO entspricht.

Die Abstände zu den Ligandsauerstoffatomen, O_L mit 1.61 Å sind wenig geringer. Somit bildet sich um jedes Be-Atom eine fast perfekt tetraedrische O₄-Koordinationssphäre aus, welche diese Molekülgeometrie für Beryllium besonders stabilisiert. Da Be^{II} stets die CN = 4 anstrebt,

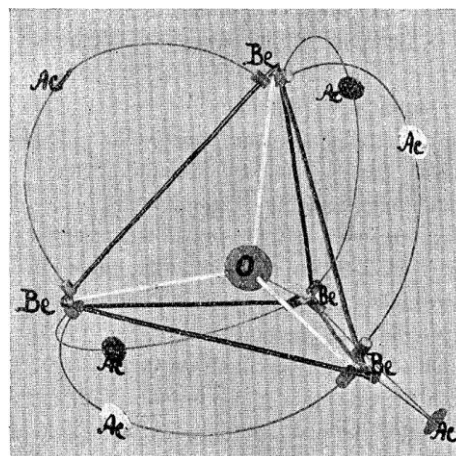


Abbildung 2.2.2-1: Molekülgeometrie von Be₄OAc₆ nach Bragg

erklärt dies auch die außergewöhnliche thermische und chemische Beständigkeit. Zum einen können die basischen Carboxylate direkt ausgehend von den Carbonaten aus salzsauren organischen Säuren kristallisiert werden⁹⁰, zum anderen war es lange Zeit schwierig die neutralen Be-Carboxylate zu synthetisieren. So ist auch neutrales BeAc₂ eine nicht kongruent schmelzende Verbindung, da es sich bereits durch langsames Erhitzen ab 60°C in das basische Be₄OAc₆ umwandelt⁹¹. Schnelles Erhitzen bewirkt hingegen die Pyrolyse zu BeO und Essigsäureanhydrid. Des Weiteren hat die Be-O-Bindung einen außerordentlich kovalenten Charakter. Sie ist isoelektronisch zur C-C-

84 [74]

85 [75]

86 [76]

87 [77]

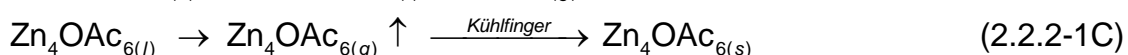
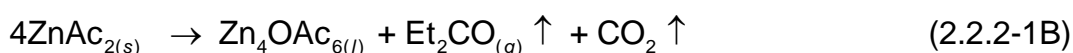
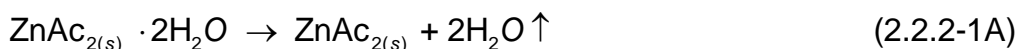
88 [78]

89 [44,45]

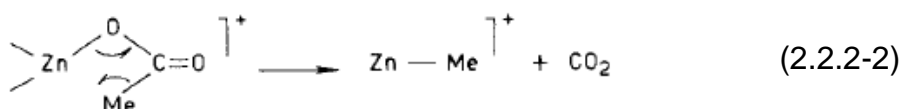
90 [77]

91 [79]

Bindung und zudem analog der B-N-Bindung⁹². Das Streben nach der perfekten Tetraederform führt bei den Be-Carboxylaten zu einer Verdrehung der Carboxylatebenen, E_{OCO} , mit der Ebene, die je zwei Be^{II} -Ionen mit dem zentralen Oxidion aufspannen, E_{BeOBe} . Dieser Winkel beträgt 12.7° . Dabei sind alle Carboxylate in eine Richtung verdreht, sodass zwei enantiomere Molekülformen mit $T\bar{2}3$ -Symmetrie möglich werden. Die thermische Umwandlungsbarriere liegt bei nur 40°C . Dadurch ist keine Enantiomerentrennung möglich, sodass im Kristallgitter immer beide Enantiomere benachbart sind. Es handelt sich also um ein kristallines Racemat. Anders sind die Verhältnisse bei **Zinkoxoacetat**. Zwar besitzt das Molekül den gleichen Aufbau des Typ I, aber der Verdrehungswinkel zwischen den Carboxylaten und der ZnOZn -Ebene ist hier gleich 0° . Das führt dazu, dass das Molekül mit $Td - \bar{4}3m$ eine höhere Symmetrie besitzt und keinerlei Chiralität auftritt. Des Weiteren besitzt Zn^{II} eine reichhaltigere CN-Vielfalt als Be, welches ausschließlich $\text{CN}=4$ bevorzugt. Zn^{II} bildet auch oktaedrische Komplexe mit $\text{CN}=6$, entweder bei erhöhter Ligandenkonzentration, Bsp. Zn^{2+} in wässriger Lösung: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ oder auch in Verbindung mit raumgreifenden Anionen⁹³. Zudem hat die Zn-O-Bindung einen viel höheren ionischen Anteil. Beides bewirkt die starke Hydrolyseempfindlichkeit und die Labilität gegenüber Alkoholen. Zudem ergibt sich ein starker Unterschied bei der Synthese, die sich deutlich schwieriger gestaltet als beim Be-Homolog. Zwar wurden immer wieder Verfahren zur Synthese aus basischen Mischungen von Zinkoxid mit organischen Säuren publiziert⁹⁴, dennoch erwies sich praktisch nur die thermische Zersetzung von $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als zielführend, vgl (Gl. 2.2.2-1A-C)



Der entscheidende Schritt obiger Reaktionskette, die pyrolytische Decarboxylierung, vgl. (Gl. 2.2.2-2)⁹⁵



Die dabei intermediär auftretende Methylzink-Spezies ist ein Ergebnis der Stabilität von Alkylzink-Verbindungen. Viele Verbindungen des Typs R_2Zn oder RZnX werden in der Organometallchemie eingesetzt⁹⁶. Ebenso fällt auf, dass dieses Verfahren nur für das Acetat zu befriedigenden Ausbeuten führt, nicht aber für die höheren Carbonsäuren.

⁹² [80], S. 379

⁹³ [81], S. 1489

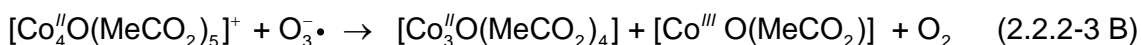
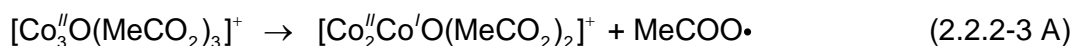
⁹⁴ [52,82]

⁹⁵ [83], S. 57

⁹⁶ [84], S. 72-76

Denn bei Acetat spielt neben dem dortigen Vorhandensein von α -H-Atomen auch die entschieden größere Stabilität von Methyl-Carbanionen gegenüber seinen Homologen eine Rolle, vgl. Stabilitätsreihe aliphatischer Carbanionen: Methyl > Ethyl > Propyl > Isopropyl⁹⁷.

Für den *Cobaltprecursor* kann leider nicht auf eine analoge Verbindung, wie etwa Co_4OAc_6 zurückgegriffen werden. Denn bei Co^{II} kommen neben einigen tetraedrischen Komplexen CN = 4 vor allem oktaedrische CN = 6 und sogar trigonal-bipyramidale bzw. quadratisch-pyramidale CN = 5 koordinierte Spezies vor⁹⁸. Zudem kann Co^{II} unter geeigneten Bedingungen leicht zu Co^{III} oxidiert werden. Insbesondere starke Liganden fördern die Oxidationsreaktionen, wenn sich dabei oktaedrische Co^{III} -Komplexe ergeben. Denn diese sind isoelektronisch zu energetisch günstigen Fe^{II} -Lowspin-Komplexen. Das zeigt sich auch, dass Cobalt analog zu Eisen auch dreikernige basische Carboxylate der Form $\text{M}^{\text{III}}_3\text{OAc}_6\text{L}_3$, s. *Abschn. 2.1.3*, bildet. Der AK Charalambus berichtet in seiner massenspektrometrischen Untersuchung der thermischen Zersetzungen von zweiwertigen Metallcarboxylaten⁹⁹, dass durch die Redoxaktivität des Cobalts noch zusätzliche Nebenreaktionen auftreten, vgl. (Gl. 2.2.2-3 A-B)



Bei der Reduktion (Gl. 2.2.2-3 A) kommt es durch Abspaltung eines Acylradikals zur Bildung einer dreikernigen Co-Spezies, die auch einwertiges Cobalt enthält. Daneben können aber auch durch Reaktion mit dem im Massenspektrometern existenten (*Funkenionisation*) radikalischen Ozonidionen, dreiwertige Co-Spezies entstehen. Dies macht verständlich, warum man bei der Übertragung des Herstellungsverfahrens von Zinkoxoacetat keinesfalls kubisch-kristallines Co_4OAc_6 sublimieren kann. Man erhält vielmehr ein nichtflüchtiges, teilpolymerisiertes Konglomerat aus verschiedenen oxidierten Co-Spezies, welche auch nicht in organischen Lösungsmitteln vollständig löslich sind.

Das Problem der Koordinationsgeometrie kann nur mit raumgreifenden Alkylresten an der Säuregruppe lösen. So berichtete Blake 1966¹⁰⁰ über das Auftreten einer flüchtigen (sublimierbaren) Spezies, dem **Cobaltoxopivalat**. Aber erst Sidorov¹⁰¹ fand heraus, dass es sich dabei um ein Dimer der Summenformel $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$ handelt. Dabei sind nur die zwei äußeren Co^{II} -Ionen tetraedrisch von vier O-Atomen koordiniert. Die

⁹⁷ [85], S. 11

⁹⁸ [81], S. 169ff.

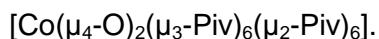
⁹⁹ [83]

¹⁰⁰ [74]

¹⁰¹ [73]

anderen sind von je fünf O-Atomen umgeben und bilden sechs eckenverknüpfte trigonale Bipyramiden, vgl. (Abb. 2.2.2-2).

Es sind dadurch neben den μ_2 - auch μ_3 -verbrückende Carboxylatgruppen vorhanden, sodass die vollständige Formel lautet:



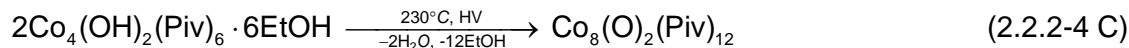
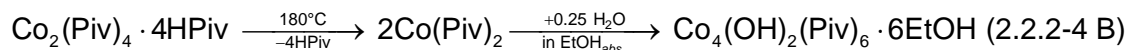
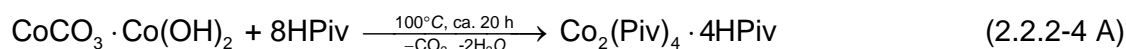
Es ist somit strukturell verwandt mit den achtkernigen Carbamatkomplexen mit der Summenformel



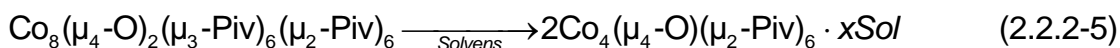
M=Fe; Cu; $[\text{Zn}_2\text{Ni}_6]$. Ein weiterer

Unterschied zur Zinkoxoverbindung, ist die Synthese. Zwar wurde auch von Blake eine Art von Pyrolyseverfahren

beschrieben, nur erwies sich dies in der Praxis aufgrund mangelhafter Ausbeute und Reproduzierbarkeit als ungünstig. Deutlich bessere Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute wurden durch die Methode von Hausdorf¹⁰² als eine Verbesserung der Sidorov-Variante¹⁰³ erzielt, vgl. (Gl. 2.2.2-4 A-C)



Es wird zunächst das wasserfreie binäre Cobaltpivalat synthetisiert, welches dann in absolutem Ethanol, bei der Zugabe einer genau stöchiometrischen Menge Wasser, einen vierkernigen Hydroxokomplex bildet. Dieser enthält bereits μ_3 -verbrückende Hydroxidionen. Die thermische Zersetzung führt dann zum achtkernigen Cobaltloxopivalat, welches sich dann unter HV-Bedingungen mit befriedigenden Ausbeuten sublimieren lässt. Man geht davon aus, dass diese dimere Form des Oxopivalats nur im Festkörper vorliegt und erst beim Lösen in die monomere vierkernige Form übergeht, vgl. (Gl. 2.2.2-5)



Diese Form entspräche dann, der für den CSA nötigen Precursorform des Typ I.

Vergleicht man die Eigenschaften des Co-Precursors mit denen der anderen beiden, so sticht die extreme Labilität des Cobaltloxopivalats hervor. Schon der dimere Feststoff wird von der Luftfeuchtigkeit langsam zu binärem Cobaltpivalathydrat hydrolysiert. Noch empfindlicher sind die Lösungen, bei denen der Komplex durch die

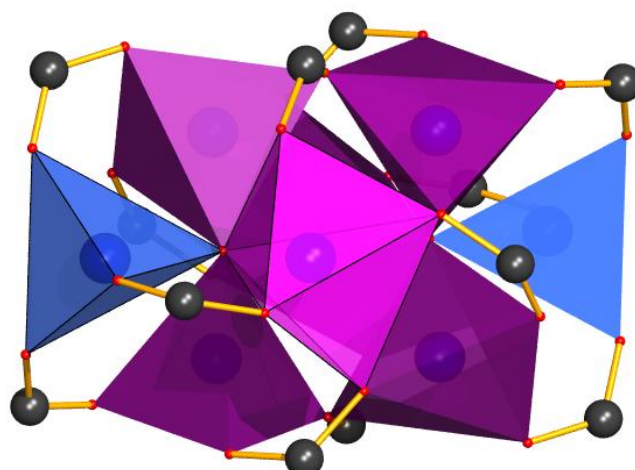


Abbildung 2.2.2-2: Cobaltloxopivalat
Kugel-Stab-Modell: Co (blau), O (rot)
C (schwarz), t-Bu-Gruppen und H-Atome entfernt; Polyeder

¹⁰² [41], Supporting Info S2
¹⁰³ [73]

Monomerisierung für das Erreichen höherer CN oder Oxidation aktiviert wird. So genügen bei unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol schon Spuren von Wasser zur Hydrolyse (Verfärbung von Blau zu Rosa) oder gelöster Luftsauerstoff zur Oxidation (Schwarz-Braunfärbung). Noch ausgeprägter sind die Effekte bei dem zur MOF-Synthese verwendeten polaren DEF. Nur absolut reines, trockenes und sauerstofffreies DEF vermag den Precursor als blaues Monomer stabil zu lösen. Etwaige Zersetzungsprodukte von DEF wie Ameisensäure bzw. Diethylamin führen zur sofortigen sauren Hydrolyse bzw. generieren, durch Koordination an die Co-Zentren, Co-Pivalat-Amin-Komplexe unbekannter Zusammensetzung. Durch letzteren Effekt erhält man während des CSA nur amorphe Produkte, deren Zusammensetzungen binären organischen Cobaltsalzen entsprechen.

2.3 MOF-5 und MOF-177

Alle IRMOFs und MOF-177 haben die gleiche SBU mit der Struktur des basischen Zinkcarboxylats. Daher soll in diesem Abschnitt noch einmal auf die Eigenschaften von MOF-177 und den einfachsten IRMOF, MOF-5, eingegangen werden. In (Tab. 2.3-1) sind einige Daten gegenübergestellt.

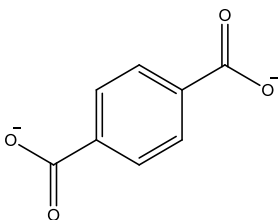
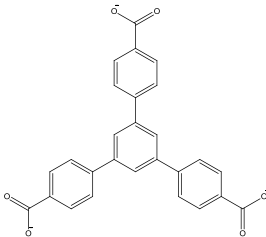
Merkmal		MOF-5	MOF-177
Kristallographie	Summenformel	$Zn_4O(BDC)_3$	$Zn_4O(BTB)_2$
	Linker		
	Raumgruppe (#)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$P\bar{3}1c$ (163)
	Kristallsystem	kubisch-flächenzentriert	trigonal
	Zellvolumen [\AA^3]	16913.2	35745.86
	Z	30^{104}	8^{105}
	GOF	1.107	1.397
Topologie	Dichte [g/cm^{-3}] ¹⁴³	0.59	0.427
	Netztyp (m,n)	cab	qom
	Abgel. von	Calciumborid	Pyrit
	Transitivität	1 2 2 2	5 5 5 4

Tabelle 2.3-1: Eigenschaften von MOF-5 und MOF-177

¹⁰⁴ [8] Supporting Info
¹⁰⁵ [86]

Merkmal		MOF-5	MOF-177
Oberflächen- eigenschaften	S_L [m^2/g] ¹⁰⁶	4171	5640
	S_{BET} [m^2/g] ¹⁰⁷	3534	4746
	spez. V_{Por} [cm^3/g]	1.04	1.59
	d_{Por}^{108} [Å]	12.15	11.17
	Volumenanteil[%]	61	81
	CO ₂ -Aufnahme (RT, 35 bar) [mmol/g] ¹⁰⁹	21.7	33.5

Tabelle 2.3-1: Eigenschaften von MOF-5 und MOF-177 (Fortsetzung)

MOF-5 wird laut der Netztheorie aus der *Reticular Chemistry* mit dem **cab**-Netz beschrieben, welches sich aus der Struktur von Calciumborid, CaB₆ ableitet. Da diese Vereinfachung der Struktur insofern, dass die SBUs als ideale Oktaeder und die Linker als lineare quasi 1D-Objekte betrachtet werden, für MOF-5 nicht vollständig ist, soll die (Abb. 2.3-1) verdeutlichen.

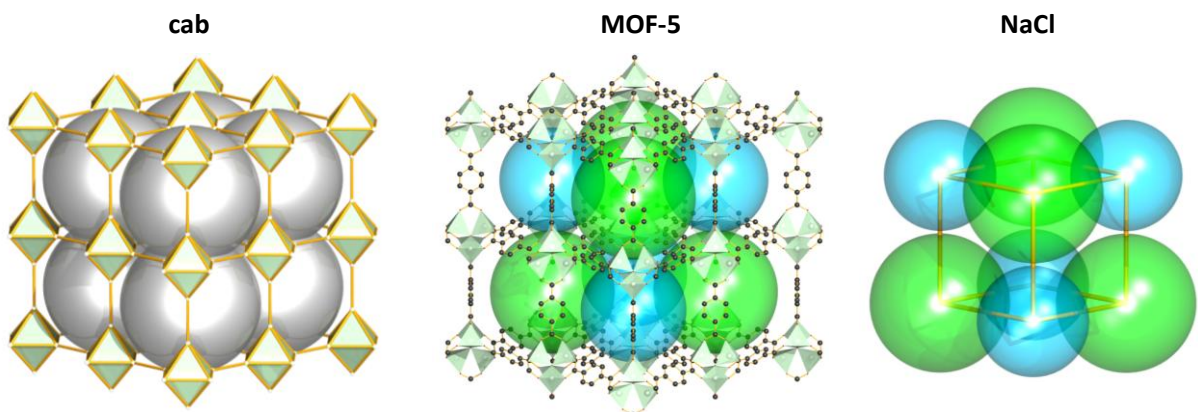


Abbildung 2.3-1: Strukturdarstellungen von CaB₆, MOF-5 und NaCl
Kugel-Stab-Modelle: C (schwarz), Zn (silbern), O (rot), Na, kl. Pore (hellblau), Cl, gr. Pore (grün), B (türkis), Ca (grau), H-Atome wurden entfernt
Polyeder ausgezeichnet, Zellachsen bei NaCl eingezeichnet, Ca-Atome vergrößert dargestellt, Strukturen nicht maßstabsgerecht

Bei CaB₆ liegt ein primitiv-kubisches Bravaisgitter der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ vor. Je sechs Boratome bilden ideale Oktaeder, welche sich über ihre Ecken dreidimensional verknüpfen und einen Käfig aufspannen. Im Zentrum dieses Käfigs sitzen die Calciumatome. Übertragen auf MOF-5 bedeutet dies, dass das Gitter, welches von den Boratomen aufgespannt wird, das eigentliche MOF-5-Gitter beschreibt, d.h. B₆-Oktaeder symbolisieren die SBUs und die linearen 1D-Verknüpfungen zwischen den Oktaedern gelten als Linker. Die Calciumatome repräsentieren die Poren von

¹⁰⁶ [87], Supporting Info S2

¹⁰⁷ [87], Supporting Info S2

¹⁰⁸ [88], S. 17998

¹⁰⁹ [88], Supporting Info

MOF-5 und sind deshalb in (Abb. 2.3-1) vergrößert dargestellt. Dies entspricht aber nicht der realen Struktur von MOF-5. Zunächst sind die SBUs, welche den Zn_4O -Tetraeder enthalten, nicht punktsymmetrisch wie die idealen B_6 -Oktaeder. Des Weiteren sind sie in zwei alternierenden Orientierungen vorhanden, da zwei sich gegenüberliegende Carboxylatgruppen immer um 90° gegeneinander verdreht sind. Auch darf der Linker, BDC, keinesfalls als 1D-Objekt angesehen werden, da der darin enthaltene Benzolring eine Ebene darstellt. Dies würde höchstens zutreffen, wenn man Alkinlinker wie 2-Butindisäure¹¹⁰ einsetzen würde. Durch die π -Konjugation mit den Carboxylatgruppen, können sich die Ringe nicht frei drehen, was dazu führt, dass sie sich coplanar zu den Carboxylatgruppen ausrichten. Damit sind auch die benachbarten Linker immer um 90° zueinander verdreht. Das hat zur Folge, dass nun zwei Arten von Poren aufgespannt werden. Die größeren, bei der die Linker wie Tangentialebenen auf den Porenwänden sitzen und die kleineren, wo die Benzolringe senkrecht auf der Porenwand stehen. Betrachtet man nur die Poren, so fällt auf, dass diese genau wie die Ionen im NaCl-Gitter angeordnet sind, vgl. (Abb. 2.3-1 rechts). Daher ist es viel günstiger die Struktur mit der kubisch-flächenzentrierten Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zu beschreiben, wobei die Poren die Wyckoff-Positionen 4a und 4b besetzen und somit die niedrigste Multiplizität besitzen. Das eigentliche MOF-Gitter aus den SBUs und Linkern beschreibt quasi nur die Zwischenräume im NaCl-Gitter. Diese, für komplexe Substanzen äußerst seltenen Strukturverhältnisse führen dazu, dass man die gesamte Kristallstruktur mit gerade einmal 7 Bruchkoordinaten beschreiben kann. In der asymmetrischen Einheit besetzt das zentrale Oxidion aus den Zn_4O -Tetraedern mit der Position 8c die nächst höher multiple Wyckoff-Position und ist demnach achtmal in der asymmetrischen Einheit enthalten. Durch den regelmäßig tetraedrischen Aufbau können jetzt auch alle Zinkatome mit einer einzigen Bruchkoordinate beschrieben werden und besetzen die Position mit der dritthöchsten Multiplizität, 32f. Die asymmetrische Einheit ist also eine Masche des MOF-5-Gitters und die EZ besteht aus acht Maschen mit je vier großen (4a) und kleinen Poren (4b) und insgesamt dreißig Formeleinheiten an $Zn_4O(BDC)_3$. *Weitere Details s. Hausdorf¹¹¹.*

Bei **Mof-177** sind die strukturellen Verhältnisse wesentlich komplizierter. Es handelt sich hierbei um die Kombination aus der hexakonnektiven oktaedrischen $Zn_4O(O_2C)_6$ -SBU mit einem trikonnektiven Linker, BTB, somit um ein (6,3)-Netz. Einige topologische Besonderheiten werden zusätzlich in *Abschnitt E1 s. Anhang* besprochen. Besonders hervorzuheben ist die strukturelle Verwandtschaft zu MOF-150, welcher mit TCA ebenfalls einen trikonnektiven Linker besitzt. Da sich dieser aber aufgrund seines Amin-Grundkörpers aber deutlich stärker verformen kann, kristallisiert MOF-150

¹¹⁰ [89,90]

¹¹¹ [14], S.62ff.

ausschließlich interpenetriert in der kubisch-innenzentrierten Raumgruppe $I a \bar{3}$ (206). Diese Struktur ähnelt dem Pyritgitter FeS_2 , wobei die S-S-Bindungen wegfallen¹¹². Daher wurde diesem Netztyp das Kürzel **pyr** zugeordnet. Die sechsfach koordinierten SBUs sind dabei als Zentren kubisch dicht gepackt und dies in einer kubisch-flächenzentrierten Schicht¹¹³. Bei MOF-177 hingegen begrenzt die π -Konjugation den Torsionswinkel der Carboxylatgruppen zur Molekülebene auf 17° , sodass keine kubische Struktur möglich ist. Stattdessen arrangieren sich die SBU-Oktaeder in einer hexagonal-dichtesten Packung, sodass die gesamte Struktur zur Raumgruppe $P \bar{3} 1 c$ (163) gehört. Chae benannte dieses Netz mit dem Kürzel **qom**. In der (Abb. 2.3-2) sind zur Veranschaulichung verschiedene Darstellungen der MOF-177-Struktur zusammengetragen.

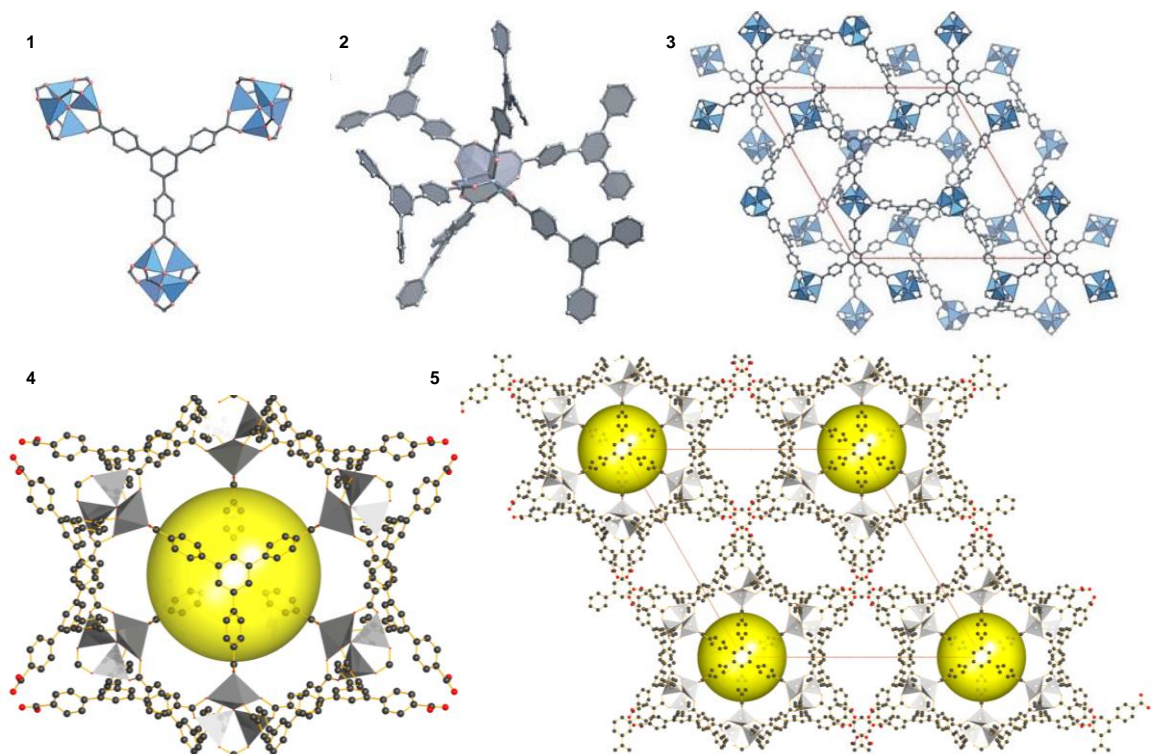


Abbildung 2.3-2: Struktur von MOF-177: 1-3 Modelle nach Chae¹¹⁴ Kugel-Stab-Modelle: C (schwarz), O (rot), Zn (blau), ZnO_4 -Tetraeder ausgezeichnet (blau) H-Atome wurden entfernt
1 BTB-Linker verbunden mit drei SBUs
2 Darstellung der von einer Zn_4 -SBU abgehenden Linker (Ringe als graue Sechsecke)
3 Strukturausschnitt in Blickrichtung der *c*-Achse (Zellachsen rot hervorgehoben)
4 Eine Pore von MOF-177 (11,8 Å) **5** Strukturausschnitt in Blickrichtung der *c*-Achse mit Porendarstellung (Zellachsen rot hervorgehoben)
 Kugel-Stab-Modelle für Porendarstellung: C (schwarz), O (rot), Poren (gelb) ZnO_4 -Tetraeder ausgezeichnet (grau), H-Atome wurden entfernt

¹¹² [91]

¹¹³ [86], S. 525

¹¹⁴ [86], S. 525

Jeder der BTB-Linker bindet zu drei Zn_4O -SBUs (s. Abb. 2.3-1-1) und jede Zn_4O -SBU ist wiederum über je sechs BTB-Linker mit 12 weiteren SBUs verbunden. In (Abb. 2.3-1-2) wurden zur besseren Visualisierung die Atome zu Sechsringen gruppiert. Man kann die gesamte MOF-177-Struktur als Verknüpfung von Sechsringen der Zusammensetzung C_6H_4 , C_6H_3 bzw. $OZnCO_2$ konstruieren. Dadurch ergeben sich pro $Zn_4O(BTB)_6$ -Einheit entlang der Linker insgesamt 84 einzelne Kanten (60 C-C; 12 C-O, 12 Zn-O) und im Zn_4O -Tetraeder vier Kanten, welche $OZnCO_2$ -Sechsringe verknüpfen. Zur vollständigen kristallographischen Beschreibung sind mit 67 Bruchkoordinaten ungleich mehr als bei MOF-5 notwendig. Dabei wurden die H-Atome hier gar nicht berücksichtigt. (Abb. A1, s. *Anhang*) zeigt MOF-177 in ORTEP-Darstellung. Es existieren zwei unabhängige Zn_4O -Tetraeder, deren Positionen durch die zentralen Oxidionen O1c auf Wck. 6h und O2c auf Wck. 2d festgelegt sind. Sie sind zusätzlich noch mehrfach fehlgeordnet. Um die d-Position benötigt man zur Lagebeschreibung der Zinkionen zwei Koordinaten: Zn1 mit 1/2- und Zn2 mit 1/6-Besetzung. Bei den Tetraedern auf 4h-Position sind die Zn-Ionen sogar zweifach fehlgeordnet. So mussten vier Bruchkoordinaten Zn1-Zn2 bzw. Zn3-Zn4 mit 0.705 bzw. 0.295-facher Besetzung definiert werden. Aufgrund dessen, dass der Torsionswinkel der Benzolringe im Linker nur auf 17° beschränkt ist, sind auch in einem BTB-Molekül die C-Atome C31 und C32 fehlgeordnet.

Zur Beschreibung von Poren in der Struktur betrachtet man die speziellen Lagen (0,0,0) und (0,0,1/2), die zum nächsten C-Atom einen Abstand von 7.6 Å und die sechs Positionen auf (1/2,0,0), welche einen von 7.1 Å aufweisen. Bei einem Van-der-Waals-Radius von 1.7 Å der C-Atome ergeben sich theoretische Porendurchmesser von 11.8 Å bzw. 10.8 Å. Die größere Pore ist in (Abb. 2.3-2-4) dargestellt und auch in dem Strukturausschnitt (Abb. 2.3-1-5) hervorgehoben, beides in Blickrichtung der c-Achse. Sie sind untereinander nicht verbunden. Dazwischen liegen die kleineren Poren. Sie bilden untereinander ein System aus geschwungenen Kanälen den Richtungen (1/2, 1/2,z), (0, 1/2,z) und (1/2,1/2,z), nicht dargestellt. Dieses Kanalsystem führt dazu, dass MOF-177 sich ausgezeichnet zur Aufnahme großer organischer Moleküle wie Fulleren oder Farbstoffen wie Astrazon Orange R eignet. Erste Versuche wurden unmittelbar nach der Struktursynthese von Chae¹¹⁵ getätigt. Besonders bei C_{60} zeigt die Verschiebung der RAMAN-Banden eine starke Wechselwirkung mit dem Netzwerk an. Hamel¹¹⁶ und Mitarbeiter stellten dazu bereits theoretische Kalkulationen über $C_{60}@MOF-5$ und $C_{60}@Zn_4O(2\text{-Butindisäure})$ auf. Besonders letzterem werden supraleitende Eigenschaften prognostiziert. Bis dato fehlt jedoch der experimentelle Beweis. Experimentell belegt sind jedoch die herausragenden Adsorptionseigenschaften von MOF-177. Dadurch, dass der Organikanteil durch

¹¹⁵ [86], S. 526
¹¹⁶ [89]

verlängerten trikonnektiven Linker höher ist als bei MOF-5, wird mit 81% zu 51% ein deutlich größerer Volumenanteil der Poren erreicht. Dies führt auch zu einer größeren CO₂- und CH₄-Kapazität¹¹⁷ bei R.T. sowie einer deutlich gesteigerten H₂-Kapazität in der Kryoadsorption, vgl. (Abb. 2.3-3)¹¹⁸.

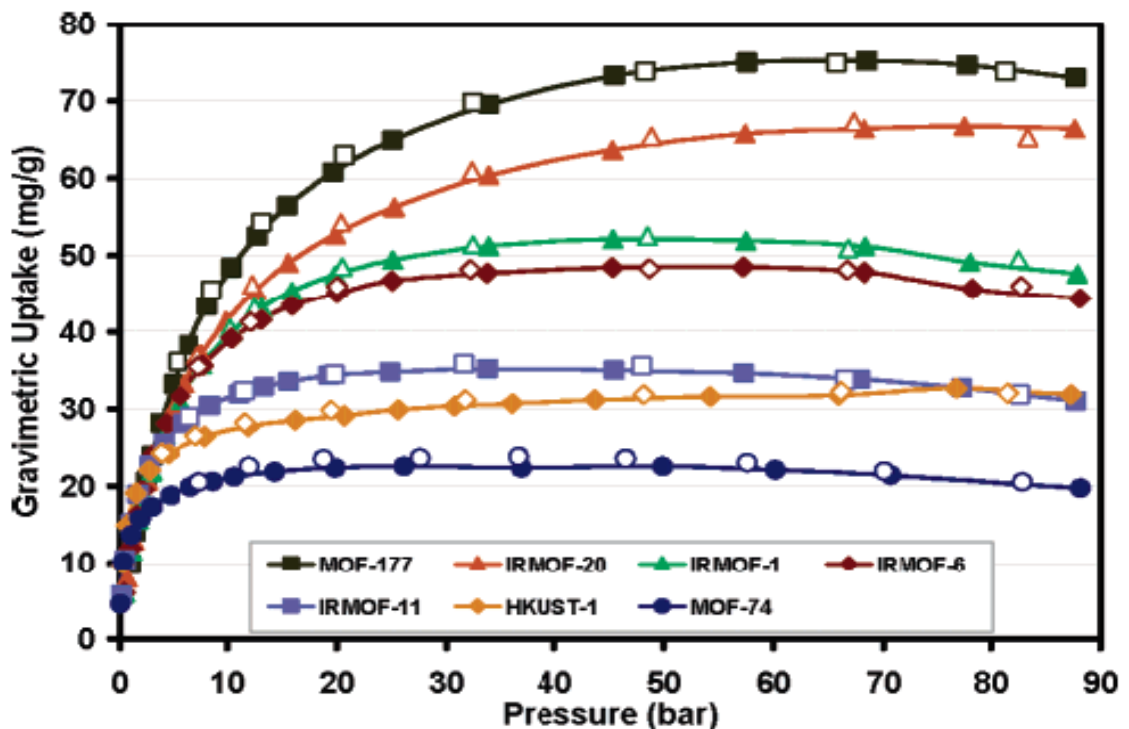


Abbildung 2.3-3: Vergleich der gravimetrischen H₂-Aufnahme verschiedener MOFs bei 77K

2.4. EPR-Spektroskopie

Die Methode der *Paramagnetischen-Elektronen-Resonanz-Spektroskopie*, engl. *electron paramagnetic resonance* (EPR) oder auch *electron spin resonance* (ESR) bezeichnet eine physikalische Methode zur Beobachtung der Aufspaltung von Grundzuständen paramagnetischer Elektronen. Voraussetzung ist die Existenz ungepaarter Elektronen. Klassisch lassen sich freie Radikale oder Übergangsmetallkomplexe untersuchen, es sind aber jüngst auch zahlreiche Anwendungen im Bereich von Festkörpern mit Punktdefekten oder Halbleiter mit ungepaarten Elektronen im Leitungsband bekannt. Da diese Methode bei der Untersuchung des Co-Precursors, Cobaltoxopivalts, in Lösung eine zentrale Rolle spielt, werden die physikalischen Grundlagen und die apparative Umsetzung ausführlich im *Abschn. E3 s. Anhang* behandelt. An dieser Stelle werden die für diese Arbeit wichtigen Besonderheiten in Bezug auf Co^{II}-HS-Systeme erläutert.

¹¹⁷ [92]

¹¹⁸ [87], S. 3494

2.4.3 Besonderheiten von Co^{II} -High-Spin-Systemen

Das Ion Co^{II} ist ein d^7 -System und kommt in einer Lowspin- $^2\text{Co}^{\text{II}}$ (Dublett), $S=1/2$ oder einer Highspin-Konfiguration $^4\text{Co}^{\text{II}}$ (Quartett), $S=3/2$ vor. Welcher Spinzustand vorliegt, hängt von der chemischen Umgebung der Ionen ab. So tritt im starken Ligandenfeld mit harten Liganden die Lowspin-Konfiguration bevorzugt auf, währenddessen mit weichen und sterisch anspruchsvollen Liganden die Highspin-Konfiguration bevorzugt wird. Die EPR bietet zur Unterscheidung gute Möglichkeiten, da sich die beobachtbaren Übergänge aufgrund der verschiedenen elektronischen Zustände (Terme) stark unterscheiden. Dabei sollte die EPR, wenn möglich von UV/VIS-spektroskopischen Messungen unterstützt werden, um einen zweifelsfreien Nachweis der Befunde mit zwei sich ergänzenden aber physikalisch unabhängigen Methoden zu erhalten. So sind insbesondere durch Kombination der Methoden auch Aussagen über die Koordinationsgeometrie (Ligandenfeld), Verzerrungen sowie Nähe zu benachbarten Gruppen möglich. Ein repräsentatives Beispiel gaben jüngst Pietrzyk und Mitarbeiter¹¹⁹. Sie untersuchten die Molekülgeometrie des Cobalt(II)-acetylacetonats, $\text{Co}(\text{acac})_2$, und seine Lösungsmitteladdukte der Form $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{EtOH}_2]$ mit Ethanol in Toluol. Sie kombinierten dabei DFT-Methoden zur Geometrieoptimierung und unterstützen diese theoretischen Ergebnisse mit EPR- und UV/VIS-Spektroskopie. Sie bestätigten mit DFT-Methoden, wie schon von Cotton¹²⁰ behauptet die tetraedrische Geometrie von $\text{Co}[\text{acac}]_2$ in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln und nehmen an, dass bei der Addition von zwei Ethanolliganden ein verzerrt oktaedrischer Komplex entsteht. So stellten sie die Aufspaltung des ^4F -Terms für den Grundzustand von Cobalt folgendermaßen dar, vgl. (Abb. 2.4.3-1).

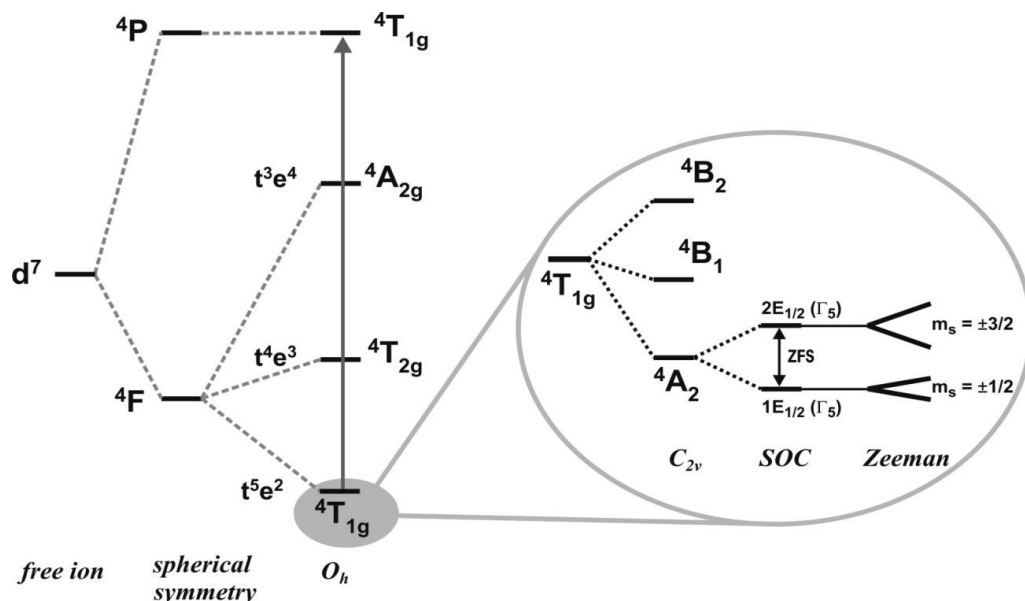


Abbildung 2.4.3-1¹²¹: Aufspaltung des $^4\text{Co}^{\text{II}}$ -Grundzustandes im oktaedrischen Ligandenfeld, der Pfeil indiziert die intensivste UV/VIS-Bande

119 [93]

120 [94]

121 [93], S. 2319

Das freie d^7 -Ion, befindet es sich im sphärischen Feld besitzt den 4F -Grundzustand und den 4P als angeregten Zustand. Durch die zwei bidentaten Acetylacetonat-Liganden und die monodentaten Ethanoliganden kommt es zu einer Koordinationssphäre von sechs Sauerstoffatomen. Dadurch splittet der 4F -Grundzustand in drei Zustände auf, $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$ und $^4A_{2g}$, wobei ersterer der mit der niedrigsten Energie ist. Aufgrund der unterschiedlichen Liganden weicht die Komplexgeometrie von der idealen O_h -Symmetrie ab und es wirkt ein Zusatzfeld mit C_{2v} -Symmetrie. Dies führt zu einer Aufspaltung des $^4T_{1g}$ -Termes in 4B_2 , 4B_1 und 4A_2 . Letzterer enthält vier entartete Spinzustände, welche nun durch die Spin-Bahn-Kopplung (*Spin Orbit Coupling*) in zwei zweifach spinentartete Zustände, $^2E_{1/2}$ ($m_s = \pm 3/2$) und $^1E_{1/2}$ ($m_s = \pm 1/2$), aufgespalten werden. Dieser Effekt wird auch Nullfeldaufspaltung (*Zero Field Splitting*) genannt. Werden diese zwei Zustände nun einem \vec{B}_0 -Feld ausgesetzt, bewirkt der Zeeman-Effekt die Aufspaltung in je zwei Niveaus gemäß dem Wert ihrer magnetischen Spinquantenzahlen m_s . Es entstehen zwei Dubletts, welche auch Kramer-Dubletts genannt werden. Für das ZFS gilt der Parameter Δ , $|\Delta| = 2\sqrt{(D^2 + 3E^2)}$, wobei D und E die axialen bzw. äquatorialen ZFS-Parameter darstellen. Wenn Δ positiv ist und $|\Delta|$ größer ist als die Zeeman-Aufspaltung $h \cdot \nu$, dann sind die beiden Dubletts für $m_s = \pm 1/2$ bzw. $m_s = \pm 3/2$ gut voneinander getrennt und das Co^{II} -Ion kann mit dem effektiven Spin $S_{eff} = 1/2$ beschrieben werden¹²². Die Aufspaltung für $m_s = \pm 3/2$ unterliegt sehr schneller Relaxation, sodass die Übergänge nur bei Temperaturen von flüssigem Helium beobachtet werden können. Dies gilt nicht für Co^{II} im LS-Zustand, dessen Übergänge aufgrund der längeren Relaxationszeiten auch schon bei Flüssig-Stickstoff-Temperaturen beobachtbar sind. Aufgrund dieses Phänomens lässt sich der HS vom LS-Zustand leicht unterscheiden.

Für $Co(acac)_2$ in EtOH/Toluol brachte der Vergleich des UV/VIS-Spektrum mit dem von $Co(NO_3)_2$ in H_2O den Schluss, dass eine verzerrt-oktaedrische Koordination vorliegt. Die zentrale Bande von 515 nm, zeigt den $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ -Übergang und legt die HS-Konfiguration nahe. Daher wurde das EPR-Spektrum von $[Co(acac)_2EtOH_2]$ bei 5.8 K aufgenommen, vgl. (Abb. 2.4.3-2). Das Spektrum wird von zwei breiten Signalen dominiert. Daraus lassen sich die anisotropen g-Werte bei senkrechter bzw. paralleler Orientierung der Oktaederhauptachse des Komplexes bezüglich des \vec{B}_0 -Feldes bestimmen zu $g_{\perp} \approx 5.8-5.4$ und $g_{\parallel} \approx 2.0$, was laut Literatur¹²³ passend ist für Co -Komplexe mit O-Donorliganden. Im Gegensatz zur vielen Spektren von Co^{II} -LS, zeigt hier das Co^{II} -HS keinerlei HFS mit ^{59}Co ($I=7/2$). Des Weiteren wurden auch keine Signale über 40 K gemessen, was die HS-Konfiguration beweist.

¹²² [95], S. 598ff.
¹²³ [95]

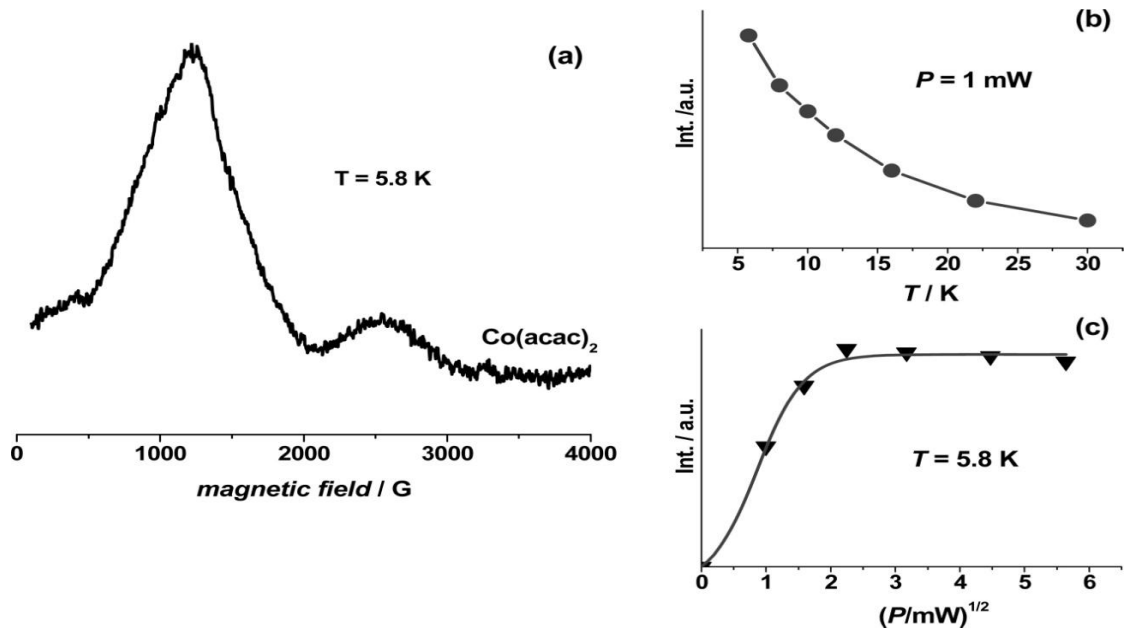


Abbildung 2.4.3-2¹²⁴: a) EPR-Spektrum von $\text{Co}(\text{acac})_2$ in Tol/EtOH bei 5.8 K
 b) Temperaturabhängigkeit der EPR-Signalintensität bei einer eingestrahlten Mikrowellenfeldleistung von 1 mW
 c) EPR-Signalintensität als Funktion der eingestrahlten Mikrowellenfeldleistung P [mW]

Daher kann der Spin-Hamiltonian (Gl. 2.4.3-1) für diesen Komplex folgendermaßen formuliert werden:

$$H = \mu_B \cdot \vec{B}_0 \cdot g\vec{S} + D[\vec{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)]; S=3/2 \quad (2.4.1-1)$$

Leider ermöglicht die starke Signalverbreiterung bei 350 mT keine exakte Berechnung der Parameter, insbesondere durch die schlechte Auflösung im X-Band.

Die beiden Kurven b) und c) in (Abb. 2.4.3-2) zeigen die Intensität der beobachteten EPR-Signale als Funktion der Messtemperatur sowie der eingestrahlten Mikrowellenfeldleistung. Sie zeigen einerseits, dass der Übergang bei einer Leistung von 3 mW gesättigt ist und andererseits, dass nur bei Temperaturen von 5.8 K die maximale Intensität auftritt. Dies ist typisch für den HS-Zustand $S=3/2$. Da dies aber extrem kurze Relaxationszeiten selbst im flüssigen Helium bedeutet, werden nur stark verbreitete Signale beobachtet.

Somit kann zwar mit EPR gut der HS- vom LS-Zustand unterschieden werden, eine genaue Bestimmung der geometrieabhängigen Parameter des Spin-Hamiltonians, um daraus auf die tatsächliche Geometrie des Co-Spezies schließen zu können erweist sich wegen der extremen Signalverbreiterung als äußerst schwierig.

¹²⁴ [93], S. 2320

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

3.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Alle Präparationen und Destillationen, soweit nicht anders gekennzeichnet, wurden ausschließlich unter Argon-Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte, Kanülen und Doppelkanülen aus rostfreiem Edelstahl wurden vor dem Gebrauch im Trockenschrank bei min. 180 °C ausgeheizt. Alle verwendeten Einwegspritzen, Spatel und sonstige Kunststoffgeräte wurden vor dem Gebrauch bei 60 °C im Trockenschrank gelagert.

Alle verwendeten Lösungsmittel und Feinchemikalien sind in (Tab. 3.1.1-1) zusammengetragen.

	Bezeichnung	bezogen von	Qualität
Lösungsmittel	Diethylether	Roth	technisch
	DEF	Pormat UG	rein
	DMF	Roth	zur Peptidsynthese
	Ethanol	VWR	absolut
	Isobutanol	VEB Apolda	reinst
	Methylenchlorid	Roth	technisch
	Toluol	Roth	technisch
Feinchemikalien	Ammoniumhexafluorophosphat	ABCR	rein 99.8%
	BDC	(A. Münch) TU-Freiberg	sublimiert
	H ₂ bdpd	TU-Freiberg	reinst
	Berylliumoxoacetat	Pormat UG	reinst
	Brombenzol	VEB Apolda	reinst
	BTB	TIB Chemicals	rein 99%
	Cobaltacetattetrahydrat	VEB Apolda	reinst
	Cobaltoxopivalat	T.Müller (Tu-Freiberg)	sublimiert
		Pormat UG	reinst
	Diphenylessigsäure	ABCR	rein 99%
	Isobuttersäure	Reakhim (UdSSR)	reinst
	Magnesium (Späne nach Grignard)	ABCR	zu Synthese
	Magnesiumoxid	VEB Apolda	reinst
	Mangan	VEB Apolda	reinst
	Mangan(II)-carbonat	VEB Apolda	reinst
	Mangan(II)-chlorid	VEB Apolda	reinst
	n-Butyllithium(in Hexan)	Arcos	n. Titration
	Pivalinsäure	Roth	p.a.
	Zinkoxoacetat	Pormat UG	reinst
	Zinkoxopivalat(Acetonkomplex)	Pormat UG	reinst

Tabelle 3.1.1-1: Lösungsmittel und Feinchemikalien

Die Lösungsmittel Toluol und Diethylether wurden über KOH vorgetrocknet, anschließend über Na/Benzophenon destilliert und danach unter Ar-Schutzgasatmosphäre gelagert. Methylenchlorid wurde über CaH₂ destilliert und ebenfalls unter Ar-Schutzgasatmosphäre gelagert. Isobutanol wurde über ausgeheiztem Molsieb 4A gelagert. DEF wurde von der Firma *Pormat UG* zur Verfügung gestellt. Um Wasser und die Hydrolyseprodukte (Ameisensäure und Diethylamin) zu entfernen, wurde es zweimal über eine Vigreux-Kolonnen destilliert und rektifiziert. Die erste Destillation erfolgte über CaH₂, die zweite über P₄O₁₀. Danach wurde es wie DMF in der Glovebox in einer UV-undurchlässigen Glasflasche gelagert. Isobuttersäure wurde über P₄O₁₀ mehrere Stunden unter Rückfluß und anschließend destilliert und unter Ar-Schutzgasatmosphäre gelagert. n-Butyllithium wurde vor der Verwendung titriert, s. *Literatur*¹²⁵.

Brombenzol, wurde über CaH₂ durch eine Vigreux-Kolonnen destilliert und rektifiziert. Alle Syntheseprodukte wurden, wenn nicht anders vermerkt, in der Glovebox gelagert.

3.1.2. Analytik

a) Pulverdiffraktometrie (PXRD)

Alle Pulverdiffraktogramme wurden mit Kupfer-K_α-Strahlung (40 eV, 30mA) und Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie mit konstanter Blende vorgenommen. Die verwendeten Fabrikate sind: Siemens D 5000 (Institut für Physikalische Chemie), Seifert-FPM RD7 (Institut für Werkstoffwissenschaften), PANalytical X'Pert Pro MPD mit PIXcel-Detektor (Institut für Baustofftechnik). Luftempfindliche Proben wurden in der Glovebox präpariert und mit handelsüblicher PE-Folie versiegelt.

b) Elementaranalyse

Die Bestimmung der Elemente C und H erfolgte am Institut für Anorganische Chemie mit dem CHN-Analysator der Firma Elementar Typ vario MICRO CUBE. Die Bestimmung der Elemente Mg und Br erfolgte am gleichen Institut unter Verwendung einer HPIC des Typs Dionex ICS-2000, Vorsäule und Trennsäule: IonPac AG11-HC für Br⁻ bzw. Dionex ICS-1000, Vorsäule: IonPac CG12A, Trennsäule: IonPac CS12A für Mg²⁺. Die Elemente Be und zum Teil auch Mg wurden am Institut für Analytische Chemie mit ICP-OES bestimmt. Als Standard wurden Maßlösungen der Firma Merck verwendet. Die Probenpräparation erfolgte unter Atmosphärenbedingungen. Dabei wurden Ausgangskonzentrationen von ca. 10mg/l an dem zu quantifizierenden Element eingewogen. Das Element Co wurde von der Firma Pormat UG durch komplexometrische Titration mit EDTA¹²⁶ bestimmt.

¹²⁵ [96], S. 55
¹²⁶ [97]

c) Physisorption

Bei der Betrachtung von porösen Festkörpern gehören die Adsorptionseigenschaften zu den wichtigsten Vergleichskriterien. Daher wurden von allen Substanzen, welche sich aus den CSA-Ansätzen ergaben Kryoadsorptions-Messungen mit Stickstoff als Sondengas gemacht. Zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen steht am Institut für Physikalische Chemie ein Sieverts-Apparat zur Verfügung. Dieser ist eine institutseigene Konstruktion, welche in Zusammenarbeit mit der Firma Swagelok und als Bestandteil der Diplomarbeit von Rico Prescher¹²⁷ angefertigt wurde. Ihr besonderer Vorzug liegt in der Fähigkeit mit sehr kleinen Probenmengen (ca. 20 - 30 mg) zu arbeiten, sodass eine Messung nicht zum völligen Verbrauch der Produkte aus den kleinen Testansätzen führt. Daneben fanden auch Messungen im Institut für Technische Chemie statt unter Verwendung einer kommerziellen Apparatur der Firma micromeritics® Modell ASAB 2020 MP. Die Probenkammer wurde während der Adsorptionsmessung in einem Bad aus flüssigem Stickstoff gehalten, sodass der Kondensationspunkt von N₂ immer bei $p/p_0 = 1$ erreicht wurde. In Vorbereitung auf die Messung wurden die Proben bei min 200 °C bis zu 12 h lang ausgeheizt und es erfolgte stets eine Kalibrierung mit Helium 5.0. Durch letztere wurde immer das Volumen der Messkammer abzüglich des Probenvolumens neu bestimmt.

Die Isothermen werden volumetrisch in der Form

$$V_{ad}^{STP} = f\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (3.1.2-1)$$

dargestellt. Dabei drückt V_{ad}^{STP} die Menge des adsorbierten Stickstoffs als Volumen* aus, den die Aufgenommene Stoffmenge unter Standardbedingungen, *standard pressure and temperature*, d. h. $\vartheta = 0^\circ\text{C}$, $p = 1.01325$ bar, ausfüllen würde.

Die Bestimmung des spezifischen Porenvolumens erfolgt unter Ausnutzung der *Kapillarkondensation* mit der von de Boer und Lippens¹²⁸ entwickelten *t-Plot-Methode*. Diese Theorie geht von einer linearen Abhängigkeit der Adsorptionsschichtdicke t von der physisorbierten N₂-Menge aus. t berechnet sich nach der Näherung von Harkins und Jura zu:

$$t [\text{Å}] = \sqrt{\frac{13.99}{0.034 - \lg\left(\frac{p}{p_0}\right)}} \quad (3.1.2-2)$$

Die Auftragung des t-Plots lautet:

$$V_{ad} = f(t) \quad (3.1.2-3)$$

¹²⁷ [98]

¹²⁸ [99]

*Dieses ist bezogen auf die Einwaage und hat die Einheit cm³/g. Nachfolgend wird der Zusatz "STP" im Formelzeichen V_{ad} weggelassen.

Es ergibt sich eine Kurve mit linearem Teil. Wird dieser auf $t = 0$ extrapoliert, so bekommt man als Absolutglied $V_{ad}(t=0)$. Rechnet man dieses N_2 -Volumen mit dem STP-molarem Volumen (22.4 l/mol) in die Stoffmenge um, so lässt sich darüber sein Flüssigvolumen bei $\vartheta = -195.8$ °C ausrechnen. Dieses ist gleich dem Porenvolumen, welches von ihm ausgefüllt wird.

Zur Bestimmung der Oberfläche wird klassisch die BET-Methode nach **Brunauer Emmett und Teller**¹²⁹ verwendet. Diese geht von einer Multilagenbedeckung in Anschluss an die Monolagenbedeckung nach Langmuir aus. Da diese sich aber für mikroporöse Materialien als ungeeignet erweist, wird die modifizierte Auswertung nach Hausdorf¹³⁰ angewandt. Er berücksichtigt unter Einbeziehung der Ansätze von Snurr¹³¹, dass sich gar keine Multilagen ausbilden können, da vorher Kapillarkondensation in den Poren einsetzt und diese volllaufen. Demnach verändert sich der klassische BET-Auswertbereich von $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.35$ zu $0.005 \leq p/p_0 \leq 0.035$. Die Gleichungen zur Auswertung Isothermen und zu deren Auswertung lauten

$$V = \frac{C \cdot V_m \cdot x}{(1-x) \cdot [1+(C-1) \cdot x]}; \quad x = \frac{p}{p_0} \quad (3.1.2-4)$$

mit V = adsorbiertes Gasvolumen; V_m = Volumen aller Gasmoleküle der Monolage

$$\text{BET-Parameter } C = C_{\text{BET}} = e^{\frac{\Delta_{ad}H - \Delta_vH}{RT}}$$

Δ_vH = molare Verdampfungsenthalpie; $\Delta_{ad}H$ = molare Adsorptionenthalpie

Zur Auswertung dient die linearisierte Form:

$$\frac{x}{V \cdot (1-x)} = \frac{1}{V_m \cdot C} - \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot x \quad (3.1.2-5)$$

vgl.: $Y = b - a \cdot x$

Die Bestimmung von V_m erfolgt durch:

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (3.1.2-6)$$

Aus V_m lässt sich mit dem Platzbedarfs eines N_2 -Moleküls bei $\vartheta = -195.8$ °C $\sigma_0(N_2) = 0.162 \cdot 10^{-19}$ m², der Avogadrokonstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ und der der N_2 -Gasdichte unter Standardbedingungen $\rho_{N_2}^{STP} = 1.25$ kg/m³ lässt sich die spezifische BET-Oberfläche Bestimmen als:

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma_0(N_2) \cdot \rho_{N_2}^{STP} \cdot V_m \cdot N_A}{M_{N_2}} \quad (3.1.2-7)$$

Setzt man die molare Masse M_{N_2} in g/mol ein, so ergibt sich für S_{BET} die Einheit m²/g.

129 [100]

130 [14] S. 176ff.

131 [101,102]

d) UV/VIS-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte am Institut für Anorganische Chemie unter Verwendung eines Spektrometers des Typs V 650 der Firma Jasco. Es wurden sowohl Absorptions/Transmissionsmessungen von Lösungen in Quarzküvetten als auch diffuse Reflexionsmessungen (DRUV) von Feststoffen vorgenommen.

e) IR-Spektroskopie

Alle Messungen von IR-Spektren der Feststoffe wurden mit Hilfe der KBr-Pressling-Technik am Institut für Anorganische Chemie durchgeführt. Das verwendete FT-IR-Spektrometer war ein Fabrikat der Firma Thermo Electron Cooperation Modell Nicolet 380 FT-IR.

3.2 Synthese der Precursor

Eines der Ziele dieser Arbeit ist die Synthese metallsubstituierter MOF-5-Homologer. Dazu wurde in dem *Abschn. 2.2* eine Vielzahl an potentiellen Precursor angeführt und nach ihrer Struktur klassifiziert. Es wurden daher die Metalle Mg, als typisches HG-Element und Mangan als Vertreter der Übergangsmetalle gewählt.

3.2.1 Precursor für MOF-5(Mg)

MOF-5(Mg) ist aus vielerlei Gründen der attraktivste Homolog, sichtbar durch den niedrigen Preis von Magnesium, seine biologische Verträglichkeit und die prognostizierten exzellenten Kapazitätseigenschaften z.B. für Wasserstoff¹³².

Dies wird deutlich beim Vergleich der theoretischen gewichtsbezogenen Wasserstoffkapazitäten bei Kryoadsorption in flüssigem N₂ (T = 77 K):

$$C_{\text{H}_2}^{\text{MOF-5(Mg)}} = 6.42 \text{ m\%} > C_{\text{H}_2}^{\text{MOF-5(Zn)}} = 4.17 \text{ m\%}^{133}.$$

Als Ausgangsstoff für den CSA kommt das literaturbekannte Magnesiumoxibromid, Mg₄OBr₆·4Et₂O in Frage. Zusätzlich wurde nach einem Mg₄O-Komplex mit Carboxylatliganden gesucht.

132 [43]

133 [103]

a) Magnesiumoxobromid

$\text{Mg}_4\text{OBr}_6 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ ist ein Precursor des Typ III und seine Struktur wurde bereits in *Abschn. 2.2.1* behandelt, vgl. (Abb. 2.2.1-1 und Abb. 3.2.1.-1) Der Komplex wurde erstmals 1964 von Stucky und Rundle¹³⁴ (RG: $P\bar{4}2_1c(114)$) beschrieben und 2011 von Vitze¹³⁵ (RG: $I\bar{4}(82)$) um eine weitere Kristallmodifikation ergänzt. Beide kristallisieren jedoch im tetragonalem Kristallsystem, wobei die Strukturlösung von Vitze bei $T = 173 \text{ K}$ ermittelt wurde und somit die Tieftemperaturmodifikation darstellt. Grundprinzip der Synthese ist die partielle Oxidation von Phenylmagnesiumbromid, wobei Vitze Pentafluorphenylmagnesiumbromid verwendet. Bemerkenswerterweise wurde der Komplex wenige Jahre nach der Entdeckung der Organomagnesiumchemie von Victor Grignard¹³⁶ durch Holyrod im Jahre 1904 synthetisiert¹³⁷. Holyrod verwendete Acetylen als Oxidationsmittel, nahm aber eine andere Summenformel an, $\text{Mg}_2\text{Br}_3\text{OH} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$. Die gleiche Summenformel wurde von Nesmeyanow¹³⁸ vorgeschlagen. Er erhielt den identischen Komplex bei der Oxidation mit Luftsauerstoff.

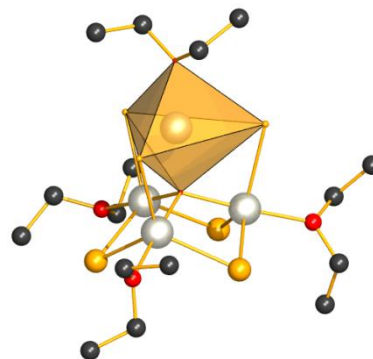


Abbildung 3.2.1-1: $\text{Mg}_4\text{OBr}_6 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$
Kugel-Stab-Modell
(Farben s. Abb.2.2.1-1)

Synthese:

Seine Methode wurde in abgewandelter Form mit folgender Versuchsanordnung umgesetzt, vgl. (Abb. 3.2.1-2)

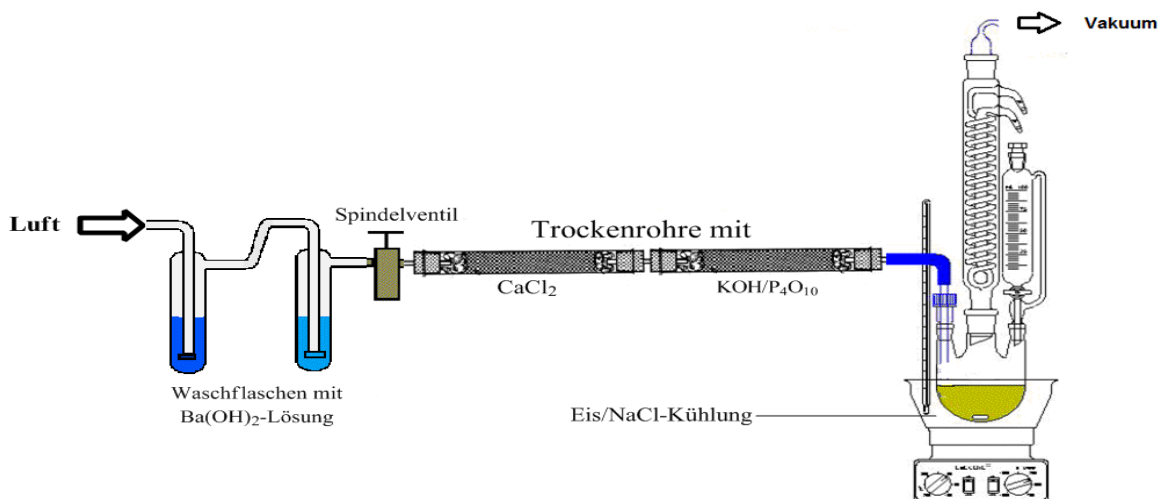


Abbildung 3.2.1-2¹³⁹: Apparatur zur Synthese von $\text{Mg}_4\text{OBr}_6 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$

¹³⁴ [57]

¹³⁵ [58]

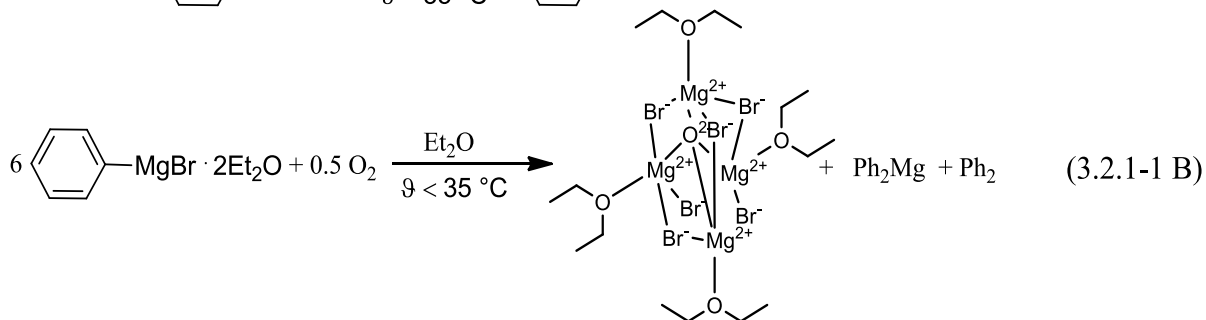
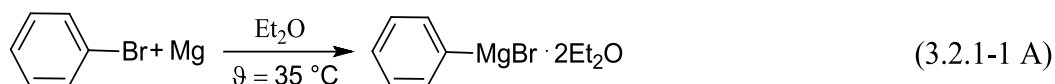
¹³⁶ [104]

¹³⁷ [55]

¹³⁸ [56]

¹³⁹ [105], S. 1

Für das Verfahren können folgende Reaktionsgleichungen formuliert werden:



Bei einem typischen Ansatz wurden in einem 250 ml Dreihalskolben, versehen mit Ar-Anschluss, Tropftrichter und Rückflusskühler, 6 g Magnesiumspäne in 120 ml absolutem Et₂O suspendiert. Dazu tropfte man langsam unter gutem Rühren 26 ml Brombenzol bis die Grignardreaktion startete (Trübung) und der Ether zu sieden begann. Der Reaktor wurde ggf. mit NaCl/Eiswasser gekühlt. Als die Zugabe beendet war, wurde noch 30 min lang refluxiert. Die Phenylmagnesiumbromidlösung wurde über eine D4-Schlenk-Fritte filtriert und wieder in den Reaktor überführt. Der Reaktor wurde dann mit einem Einleitungsröhrchen versehen, welches aber keinesfalls in die Lösung ragen durfte, s. (Abb. 3.2.1-2). Die Luft für die Überleitung wurde durch das Einleiten in zwei Waschflaschen mit Barytwasser vom CO₂ befreit. Die Trocknung erfolgte durch Strömen durch eine Schüttung aus CaCl₂-Granulat und anschließend durch KOH/P₄O₁₀. Für die Überleitung über die Grignard-Lösung wurde der Reaktor leicht unter Vakuum gesetzt und der Luftstrom mit dem Spindelventil so eingestellt, dass die Temperatur nicht über 35 °C stieg. Nach einigen Stunden begann die Kristallisation von Mg₄OBr₆·4Et₂O. Durch mehrmaliges kurzes Rühren wurde die Lösungsoberfläche erneuert. Nach 36 h Überleiten wurden die farblosen Kristalle über eine D4-Schlenk-Fritte filtriert und so lange mit absolutem Et₂O gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr nach Biphenyl roch (ca. 8 - 10 mal). Anschließend wurde im Ar-Strom getrocknet. Erhalten wurden 6.9 g (18.9 % Ausbeute bez. auf ursprünglich eingesetztes Mg) eines kristallinen weißen Pulvers.

Charakterisierung:

Die Substanz ist luftempfindlich und reagiert heftig mit Wasser unter Gasentwicklung, durch den freiwerdenden Et₂O. Die IC-Ergebnisse der für die Elemente Mg und Br (Doppelbestimmung) sind in (Tab. 3.2.1-1) zusammengetragen.

Probe	c _{Mg} [mmol/l]	c _{Br} [mmol/l]	c _{Br} /c _{Mg}
A	0.518	0.71	1.37
B	0.569	0.78	1.37

Tabelle 3.2.1-1: Elementaranalyse von Magnesiumoxobromid

Laut Summenformel müsste das Verhältnis Br zu Mg $c_{Br}/c_{Mg}=1.5$ betragen. Dieser Wert wird mit 1.37 fast erreicht. Der etwas zu hohe Wert für Magnesium kann dadurch entstehen, dass nicht umgesetztes Magnesium nach der Grignard-Reaktion in kolloidaler Form die D4-Fritte passierte ist und sich in die Kristalle von $Mg_4OBr_6 \cdot 4Et_2O$ eingelagert hat. Das Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Produktes aus Versuch *TMI/054* ist zusammen mit dem der aus den Kristallstrukturen simulierten Diffraktogrammen gemeinsam in (Abb. 3.2.1-3) dargestellt.

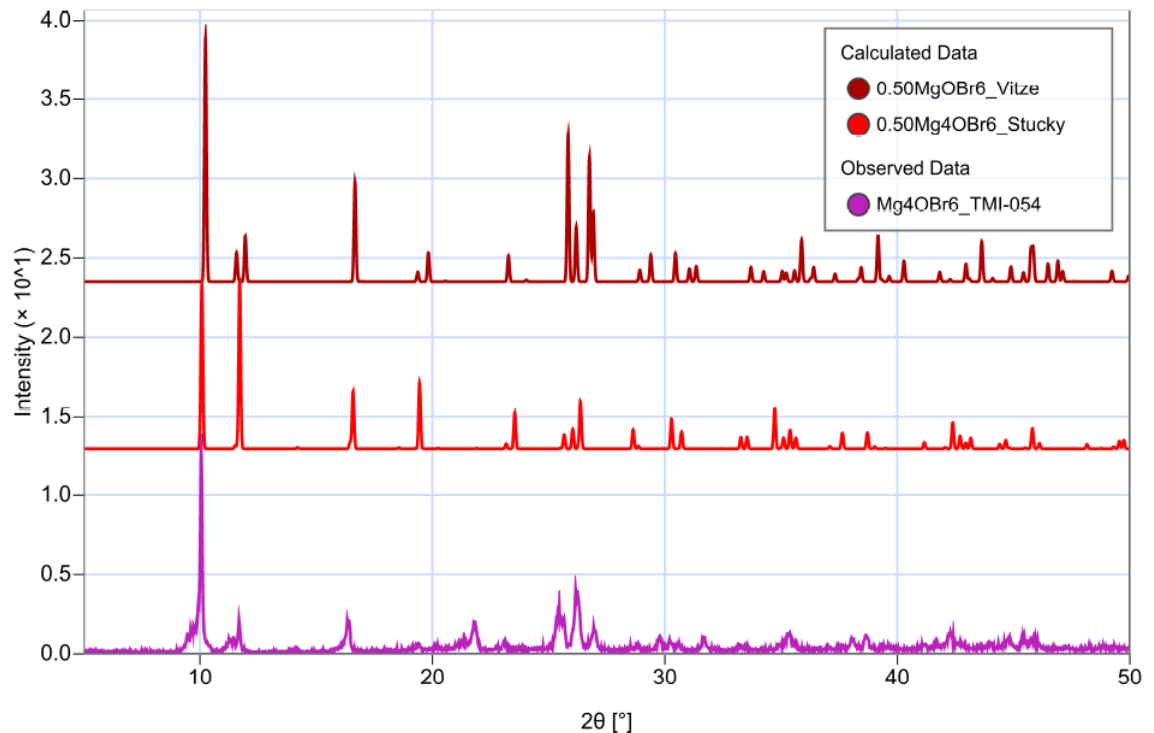


Abbildung 3.2.1-3: Simulierte und gemessene PXRDS von $Mg_4OBr_6 \cdot 4Et_2O$

Aus dem Vergleich der Diffraktogramme lässt sich schließen, dass beide Modifikationen nebeneinander vorliegen. Die Vitze-Modifikation erkennt man deutlich daran, dass mit den Reflexen bei 11.6° bzw. 11.95° zwei Reflexe auftreten, währenddessen bei der Stucky-Modifikation nur einer auftritt, welcher eine viel höhere Intensität aufweist. Des Weiteren sind die drei Reflexe bei 25.4° , 26.3° und 27° eher der Vitze-Modifikation zuzuordnen, wobei diese aber zu kleineren 2θ -Werten verschoben sind. Dies ist jedoch ein Effekt der thermischen Ausdehnung der Elementarzelle ($\Delta T = 125K$), da das Diffraktogramm bei R.T. ($298K$, $25^\circ C$) aufgenommen wurde. So haben die vermessenen Kristalle eine größere Zellkonstante. Die Reflexe im höheren 2θ -Bereich wie die drei bei 29.8° , 30.3° 30.8° , die zwei bei 33.2° , 33.5° und der breite Reflex bei 42.3° können eher der Stucky-Modifikation zugeordnet werden. Der Reflex bei 21.9° stammt von der zur Abdeckung der Probe verwendeten PE-Folie. Leider hat diese den Nebeneffekt, dass im gesamten Winkelbereich Intensität verloren geht, was das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert. Dies wird besonders an den Reflexen bei 19.3° und 24.15° , welche im experimentellem PXRD fast nicht zu sehen sind. Zusätzlich ist der Luftabschluss

keinesfalls absolut, sodass im mit zunehmender Messdauer bereits eine signifikante Zersetzung eingesetzt hat. Daher werden die Intensitäten der Reflexe im höheren Winkelbereich immer schlechter.

Trotz dieser Abstriche bestätigen die beiden Analysemethoden, dass der gesuchte Komplex in ausreichender Reinheit synthetisiert wurde. Untermauert wird dies auch durch den Vergleich mit den literaturbekannten Eigenschaften¹⁴⁰. Des Weiteren lässt die vollständige Löslichkeit in DEF darauf schließen, dass auch keine röntgenamorphe MgO-Phase als Verunreinigung vorhanden ist. Interessanterweise trat dieses Phänomen bei einem früheren Ansatz auf. Es wurde dabei eine abgewandelte Variante des Verfahrens von Stucky und Rundle durchgeführt, wobei reiner kommerzieller Sauerstoff aus einer Druckgasflasche direkt in die ungefilterte Grignardlösung eingeleitet wurde. Es entstand ein gräulicher Feststoff, welcher sich nicht rückstandsfrei in DEF löste. offensichtlich enthielt er neben feinen metallischen Mg-Partikeln auch Oxidationsprodukte des Grignards durch Sauerstoffüberschuss wie Phenol und MgO. Daher sollte immer die "schonendere" Methode von Nesmeyanov gewählt werden.

b) Magnesiumoxoisobutyrat

Bei der Suche nach einem geeigneten MOF-5(MG)-Precursor ist der am nächsten liegende Gedanke, ein Komplex mit Mg₄O-Kern und Carboxylatliganden. Dieser entspräche genau dem Analogon zum Zinkoxoacetat, welches bei Beryllium ebenfalls als Oxoacetat und bei Cobalt als Oxopivalat verwirklicht wurde, s. *Absch. 2.2.2*.

Ein Komplex, der potentiell diese Bedingungen erfüllt ist *Magnesiumoxoisobutyrat*, Mg₄O(i-But)₆. Dieses wurde als Feststoff 1957 erstmalig von Léone Welter-Lévy beschrieben. Eine Veröffentlichung aus dem Jahr 1955 von Plisov¹⁴¹, welche Mg₄O(i-But)₆ ebenfalls erwähnte, war trotz intensivster Bemühungen nicht zugänglich. Von Lynov¹⁴² wurden Spezies, welche auf den Komplex hindeuten nur im HV mittels **Massenspektrometrie (MS)** nachgewiesen.

Synthese:

Zur Synthese wurden drei Verfahren verfolgt. Die Apparaturen sind in (Abb. 3.2.1-4) skizziert.

¹⁴⁰ [57] S. 4821

¹⁴¹ [106]

¹⁴² [107]

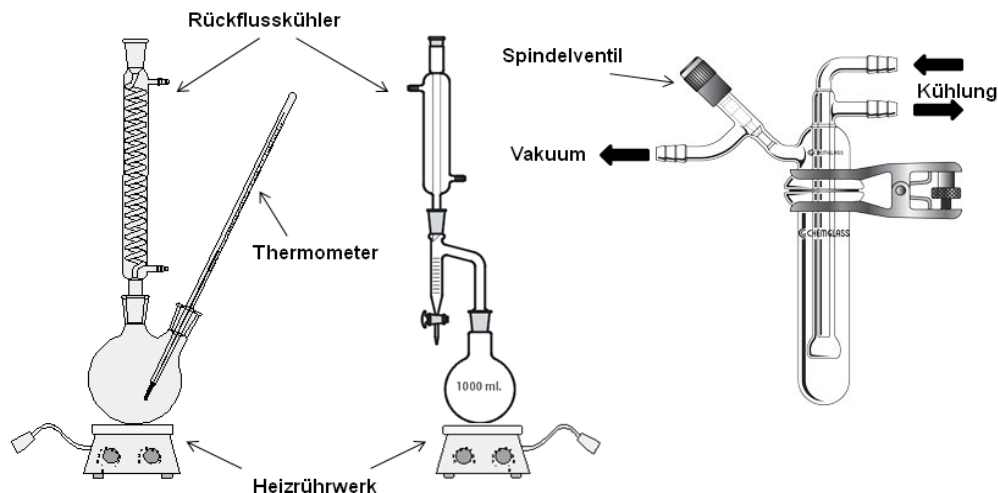


Abbildung 3.2.1-4¹⁴³: Apparaturen zur Synthese von $\text{Mg}_4\text{O}(\text{i-But})_6$
 von links: Rührreaktor mit Rückflusskühler, Rührreaktor mit Schwerwasserabscheider, Sublimator

- 1) Reaktion einer **Suspension** von MgO in Isobutanol mit einem Überschuss an Isobuttersäure, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$: Dazu wurde in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler zu 300 ml trockenem Isobutanol ein Mischungsverhältnis von 4g MgO auf 20 g Isobuttersäure (2.46eq) gegeben. Die entstandene Suspension wurde danach unter starkem Rühren so lange refluxiert, *ohne Schutzgas*, bis eine farbliche Veränderung auftrat. Danach wurde die Suspension filtriert, mit Isobutanol gewaschen und bei 50°C im Trockenschrank getrocknet
- 2) Mit einem **Schwerwasserabscheider** werden nach der Methode von Gordon und Silver¹⁴⁴ basische Zinkcarboxylate gewonnen. Übertragen auf Mg -Carboxylate wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Schwerwasserabscheider 250 ml Toluol und 55.7 ml (0.6 mol) Isobuttersäure vorgelegt. Dazu gab man 16.13 g (0.4 mol) ausgeheiztes Magnesiumoxid, $n_{\text{i-ButH}}/n_{\text{MgO}} = 1.5$, stöchiometrisches Verhältnis. Man erhitzte die Suspension zum Sieden und refluxierte so lange (ca. 16h), bis sich kein Wasser mehr im Abscheider sammelte. Dabei wurde zum Rühren ein KPG-Rührer verwendet werden, um Verkrustungen zu vermeiden.
- 3) **Sublimation** von teilpyrolysiertem $\text{Mg}(\text{i-But})_2$: Wasserfreies Isobutytrat wurde hergestellt, indem man in einem 100 ml Schlenkkolben 2,73 g Mg -Pulver vorlegte. Mit Hilfe einer Spritze gab man nun 37,1 ml Isobuttersäure (4eq, doppelter Überschuss) zu dem Pulver und rührte unter Erwärmen die Suspension. Dabei löste sich alles Mg -Pulver auf. Nach 24 h Rühren ließ man die Lösung auf R.T. abkühlen, wobei das binäre Isobutytrat ausfiel. Im Anschluss wurde die überschüssige Isobuttersäure über eine Destillierbrücke

143 [108]

144 [82]

mit Kühlfalle bei 80°C im HV abgezogen. Die Destillation war beendet, als auch bei Temperaturerhöhung keine Flüssigkeit mehr verdampfte und der Druck sank. Erhalten wurde ein weißes, völlig röntgenamorphes Pulver. Zur Sublimation wurde der Sublimator in der Glovebox mit ca. 600 mg Mg(i-But)₂ befüllt und unter Ar langsam auf 280°C erhitzt (Metallbad). Als der Feststoff zu schmelzen begann, wurde vorsichtig HV angelegt und das Sublimat mit Inbetriebnahme des Kühlkreislaufes abgeschieden.

Das Struktur des Komplexes sollte vom Typ I sein. Sie ist zusammen mit den drei durchgeführten Syntheserouten in (Abb. 3.2.1-5) dargestellt.

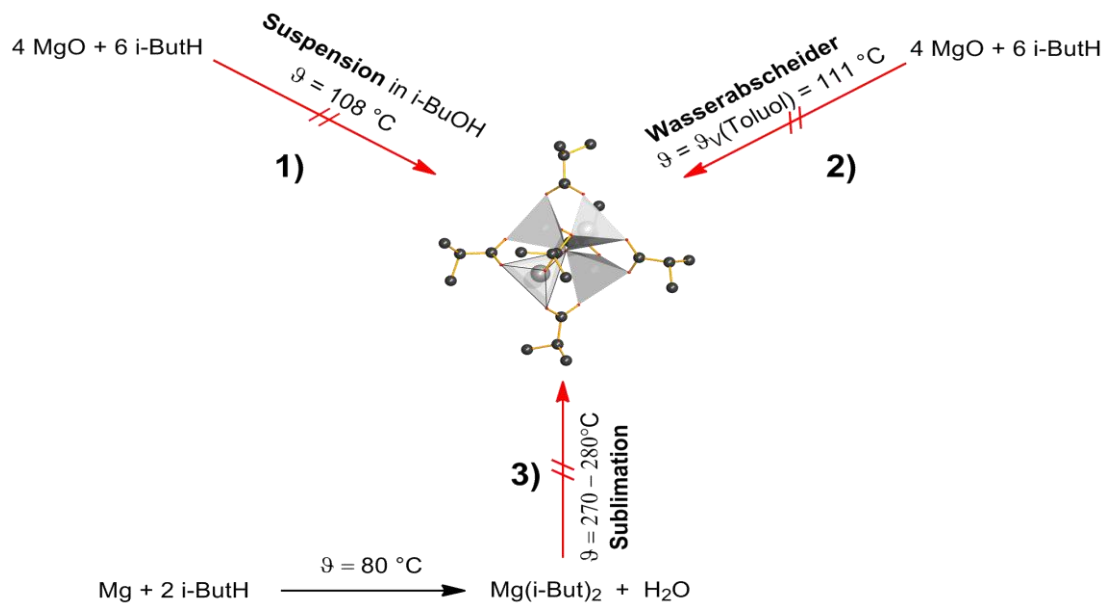


Abbildung 3.2.1-5: Schema über Versuche zur Synthese $Mg_4O(i-But)_6$

Mitte: Kugel-Stab-Modell C(schwarz), O (rot), Mg (grau), H-Atome entfernt
 MgO_4 -Tetraeder ausgezeichnet

Charakterisierung:

Wie durch die roten durchgestrichenen Pfeile andeuten, führte keiner der drei Verfahren zur gewünschten Struktur. Dieser Schluss soll im folgenden anhand einiger Analysedaten belegt werden.

- 1) Es wurden mehrere Ansätze gefahren und neben Isobutanol auch Ethanol als Reaktionsmedium eingesetzt. Alle Daten zur Elementaranalyse sind in (Tab. T2) s. *Anhang* zusammengefasst. Die Messdaten zeigen, dass das Organik-Metall-Verhältnis der Produkte nicht mit dem theoretischen Wert von 1.5 übereinstimmt. Es ist mit $\left(\frac{n_{i-But}}{n_{Mg}}\right)_{ex} = 1.16 \dots 1.26 < 1.5$ stets kleiner als der erwartete Wert und der Magnesiumgehalt deutlich zu hoch. In (Abb. 3.2.1-6) ist das PXRD von Ansatz *TMI/041(i-BuOH)* dargestellt.

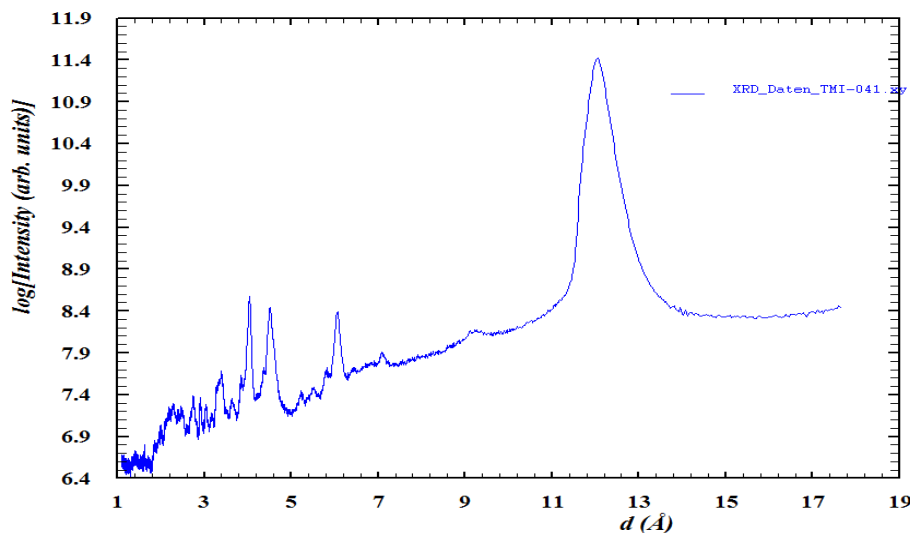


Abbildung 3.2.1-6: PXRD von Ansatz *TMI/041(i-BuOH)*
 Intensität logarithmisch dargestellt über Netzebenenabstand d [Å]

Diese gemessenen Netzebenenabstände gleichen den Werten aus Walter-Lévys Publikation¹⁴⁵, s. (Tab. T3), obwohl einige Reflexe fehlen. Betrachtet man den Intensitätsverlauf, so bemerkt man einen extremen Textureffekt¹⁴⁶. Selbst in logarithmischer Auftragung werden alle Reflexe von dem Breiten bei 12.05 Å überragt. Dieser ist charakteristisch für Carboxylate und steht für den Mg-O-Abstand. Das deutet darauf hin, dass die Kristalle eine plättchenartige Form aufweisen und sich so in einer bevorzugten Richtung parallel einer Netzebene ausrichten. Walter-Lévy benutzte zur Pulverdiffraktometrie das Debye-Scherrer-Verfahren¹⁴⁷ und gab deshalb als Intensitätswerte nur die Filmschwärzung an. Daher kann man aus seinen Daten keinerlei Schlüsse über Textureffekte oder Phasenverhältnisse ziehen. Aus dem Auftreten des Textureffektes lässt sich ableiten, dass die synthetisierte Phase höchstwahrscheinlich nicht kubisch ist. Dies steht aber im Widerspruch zu den analogen Metalloxocarboxylaten, welche alle in kubischen Raumgruppen kristallisieren. Ein weiteres Indiz ist die mangelnde Löslichkeit in DEF. Während alle sich alle drei bekannten Precursor und selbst Magnesiumoxobromid vollständig lösen, verbleibt beim Lösen der Probe immer ein unlöslicher weißer Rückstand. Dabei kann es sich nur um Magnesiumoxid handeln, was auch den überhöhten Mg-Anteil in der Elementaranalyse erklärt. Dabei tritt die MgO-Verunreinigung als röntgenamorphe Phase auf. Analoge Verunreinigungen trat auch bei der Synthese von Zinkoxoacetat auf¹⁴⁸.

Die Isobutyratephase hat mitunter mehr Ähnlichkeit mit einem sechskernigen Magnesiumisobutyrate-Komplex, welcher von Coker¹⁴⁹ beschrieben wurde und in der

¹⁴⁵ [109], S. 616

¹⁴⁶ [110], S. 73ff.

¹⁴⁷ [110]

¹⁴⁸ [111]

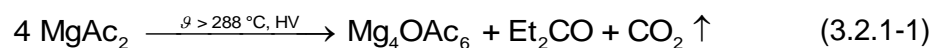
¹⁴⁹ [112]

rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert. Trotzdem konnte mangels einer eindeutigen Strukturaufklärung mittels Einkristallröntgendiffraktometrie ein Anteil der Zielphase im Gemisch nicht widerlegt werden. Daher wird das Produkt *TMI/041(i-BuOH)* als Precursor bei den Syntheseversuchen zu MOF-5(Mg) eingesetzt.

- 2) Als Ergebnis der Synthesen mit Hilfe des Schwerwasserabscheiders wurden Phasen erhalten, deren Reflexe im PXRD überhaupt nicht mit denen der Referenzquelle übereinstimmten und deshalb verworfen. Es wurde wurden zwei Trocknungsverfahren angewandt. Eine Atmosphärentrocknung bei 180°C im Trockenschrank und eine HV-Trocknung bei 100°C. Die PXRDs sind winkeldispersiv zusammen in Anhang (Abb. P1) dargestellt.
- 3) Bei den Sublimationsversuchen schied sich am Kühlfinger eine völlig röntgenamorphe Phase ab. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um das wasserfreie binäre Carboxylat handelt. Dies bestätigt die Beobachtungen von Kor'eva¹⁵⁰ bei der Untersuchung der thermischen Stabilität und Flüchtigkeit von Magnesiumcarboxylaten. Es stellte sich heraus, dass das Isobutyrat im HV sich partiell zersetzt und gleichzeitig als binäres Salz sublimiert. Die gemessenen Diffraktogramme sind im *Anhang* in (Abb. P1) dargestellt.

Hinweis zu Magnesiumoxoacetat

Das zum Zinkprecursor analoge **Magnesiumoxoacetat** ist nur als gasförmige Zwischenstufe bekannt. Schäfer und Mitarbeiter¹⁵¹ beobachteten bei **Thermogravimetrie-Massenspektrometrie-Analyse** (TG-MS) im UHV von $\text{MgAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dass ab einer Temperatur von 310°C neben Bruchstücken von Essigsäure auch Ionen der Form $\text{Mg}_3\text{OAc}_3^+$ sowie $\text{Mg}_4\text{OAc}_5^+$ auftraten. Orlova¹⁵² fand mittels **Differenzthermoanalyse-TG** (DTA-TG) heraus, dass sich in einem System aus MgAc_2 und Harnstoff ab 240 °C Magnesiumoxoacetat unter Zersetzung des Harnstoffes bildet. Dieses zersetzt sich ab einer bei einer Temperatur von 400 °C zu Magnesiumoxid. Beiden ist es aber nicht gelungen das Oxoacetat zu isolieren und bei Raumtemperatur zu charakterisieren. Eine Erklärung dafür lieferten erst die Arbeiten von Grigor'ev¹⁵³. Er untersuchte ebenfalls mittels DTA-TG die thermische Zersetzung von Magnesiumacetattetrahydrat. Er bestätigte durch Auswertung der TG-Kurve und mittels MS, dass sich im Temperaturbereich von 288 - 300°C Magnesiumoxoacetat bildet, vgl. Gl. 3.2.1-2.



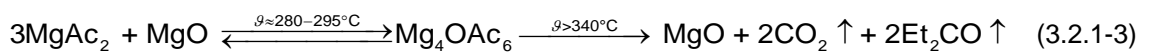
¹⁵⁰ [113], S. 554

¹⁵¹ [114]

¹⁵² [115]

¹⁵³ [116]

Dies wurde auch von McAdie und Jervis¹⁵⁴ aus ihren Untersuchungen zur Mg(OAc)₂-Pyrolyse geschlossen, wobei die Formung von Oxoacetaten bereits von Manabe¹⁵⁵ prognostiziert wurde. Es ist sehr schlüssig, dass bei der Pyrolyse ähnliche Reaktionen wie beim Zn-Mechanismus ablaufen, vgl. (Gl. 2.2.2-2), denn die Stabilität von Organomagnesium-Bindungen ist allein schon durch die Grignardchemie ausreichend belegt. Der entscheidende Unterschied ist jedoch die Feststellung, welche Grigor'ev machte als er die Oxoacetat-Zwischenstufe während des Abkühlens von 310 - 280°C mittels DTA untersuchte. Dort wurden bei ca. 290 °C endotherme Effekte gefunden. Eine Phasenanalyse des Probe bei Raumtemperatur mittel PXRD bestätigte den Verdacht des endothermen Zerfalls des Magnesiumoxoacetates unterhalb von 290 °C zu binärem Magnesiumacetat und Magnesiumoxid, vgl. (Gl. 3.2.1-3).



So ist Magnesiumoxoacetat nur im Temperaturintervall von ca. 295 - 340°C stabil, insbesondere in der Gasphase. Über 340°C zersetzt es sich vollständig zu Magnesiumoxid. Als eine mögliche Ursache für dieses Verhalten führte er den höheren ionischen Charakter der Mg-O-Bindungen im Vergleich zu den M^{II}-O-Bindungen anderer Oxoacetate an¹⁵⁶. Als Indikator dienten ihm die asymmetrischen CH-Schwingungen, ν_{as} , an den β -C-Atomen (Methylgruppen). Für die Oxoacetate Be₄OAc₆ und Zn₄OAc₆ sowie die binären Acetate MgAc₂ und β -CdAc₂ lauten die ν_{as} [cm⁻¹] in gleichbleibender Reihenfolge wie folgt: 3034, 3031, 3012, 3000. Alle Substanzen haben μ_2 -verbrückende Acetatgruppen. Die um 19 cm⁻¹ geringere ν_{as} bei Mg gegenüber Zn zeigt den starken Zuwachs an ionischem Charakter. Deshalb bildet sich das sublimierbare Mg₄OAc₆ nur intermediär. Das noch ionischer CdOAc₆ zersetzt sich schon zum Teil bei seiner Bildung ($\vartheta = 260^\circ\text{C}$) und verbleibt wie Co₄OAc₆ als unlöslicher, nicht sublimierbarer Polymer.

Demnach existiert ein *Grenzwert der Bindungspolarität*, ab welchem die Stabilität der Oxocarboxylatcluster derart abnimmt, dass diese unter Standardbedingungen nicht mehr stabil sind. Unterstützt wird dieser Ansatz dadurch, das bis dato noch keine Strukturlösung mit Hilfe von Einkristallröntgendiffraktometrie eines Magnesiumoxocarboxylates, Mg₄O(O₂C-R)₆, publiziert wurde.

154 [117]

155 [118]

156 [80]

3.2.2 Precursor für MOF-5(Mn)

Für MOF-5(Mn) wurde analog zum Cobaltloxopivalat als Precursor das **Mangan(II,III)-oxopivalat** gewählt. Dieses wurde 1986 als erstes von Baikie¹⁵⁷ und 1987 von Gerbeleu kristallographisch beschrieben.

Die Struktur des Komplexes ist in (Abb. 3.2.2-1) dargestellt. Es handelt sich um einen sechskernigen Komplex, wobei Mangan in den Oxidationsstufen II und III auftritt. Erstere ist viermal enthalten und wird von je acht O-Atomen verzerrt oktaedrisch koordiniert, die Zweite tritt zweimal in oktaedrischer Koordination auf. Der Komplexkern besteht somit aus vier einfach und zwei zweifach kantenverknüpften MnO₈-Oktaedern, wobei sich die Mn^{III}-Ionen in der Mitte befinden.

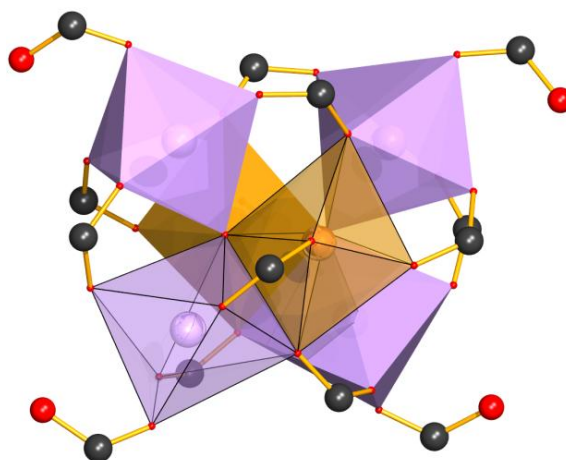
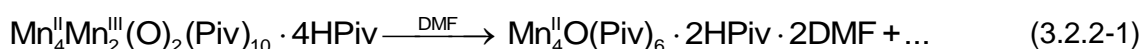


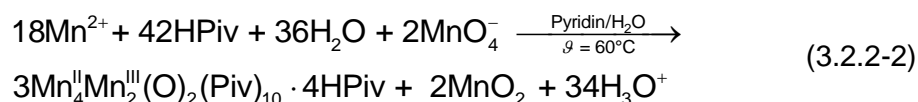
Abbildung 3.2.2-1: Mn₆(O)₂(Piv)₁₀·4HPiv
Kugel-Stab-Modell: C (schwarz), O (rot), Mn^{II} (violett), Mn^{III} (orange)
H-Atome und t-Bu-Gruppen wurden entfernt, Polyeder ausgezeichnet

Laut Baikie soll sich beim Lösen in DMF ein vierkerniger Mn^{II}-Komplex bilden, welcher einer solvatisierten Typ I-Form entspricht, vgl (Gl. 3.2.2-1).



Synthese:

Es wurde ein modifizierte Variante des Verfahrens von Poyraz¹⁵⁸ genutzt und eine offene Rührapparatur, vgl. (Abb.3.2.1-4) verwendet. Dabei wird Mangan(II)-chloridtetrahydrat im Pyridin/Wasser-Gemisch mit Kaliumpermanganat partiell oxidiert. (Gl. 3.2.2-2) gibt die Reaktionsgleichung wieder.



Bei einem typischen Ansatz wurden in einem 500 ml Dreihalskolben 17.6 g MnCl₂·4H₂O (88 mmol) 1,64 g KMnO₄ (10.4 mmol) und 109.2 g feste Pivalinsäure (1.07 mol) zusammen vorgelegt. Dazu gab man eine Mischung aus 80 ml Pyridin und 40 ml H₂O und schlämmte die Feststoffe auf. Anschließend wurde die Suspension 4 h lang bei 60°C gerührt. Es separierten sich eine wässrige und eine schwarz-braune organische Phase. Im Scheidetrichter wurde die wässrige Phase entfernt und die organische Phase in einen offenen Rundkolben überführt, welcher permanent auf 40°C geheizt wurde. Nach 7 Tagen schieden sich große rehbraune Kristalle neben einem

¹⁵⁷ [119]

¹⁵⁸ [120]

schwarz-braunen Pulver ab. Die Kristalle wurden gesammelt, mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend im evakuierten Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet. Es wurden 19.07 g grobkristallines Produkt erhalten.

Charakterisierung:

Von dem Versuch *TMI/048* sind die Daten der Elementaranalyse der organischen Bestandteile in (Tab. 3.2.2-1) zusammengefasst. Der Vergleich zwischen gemessenen und dem aus der Strukturlösung von Poyraz simulierten PXRD ist in (Abb. 3.2.2-2) dargestellt.

Probe	Masseanteil der Elemente β [%]		
	C	H	N
TMI/048-A	47.53	7.56	0.0
TMI/048-B	48.95	7.5	0.87
theoretisch	47.2	7.36	0

Tabelle 3.2.2-1: Elementaranalyse von Mangan(II,III)-oxopivalat

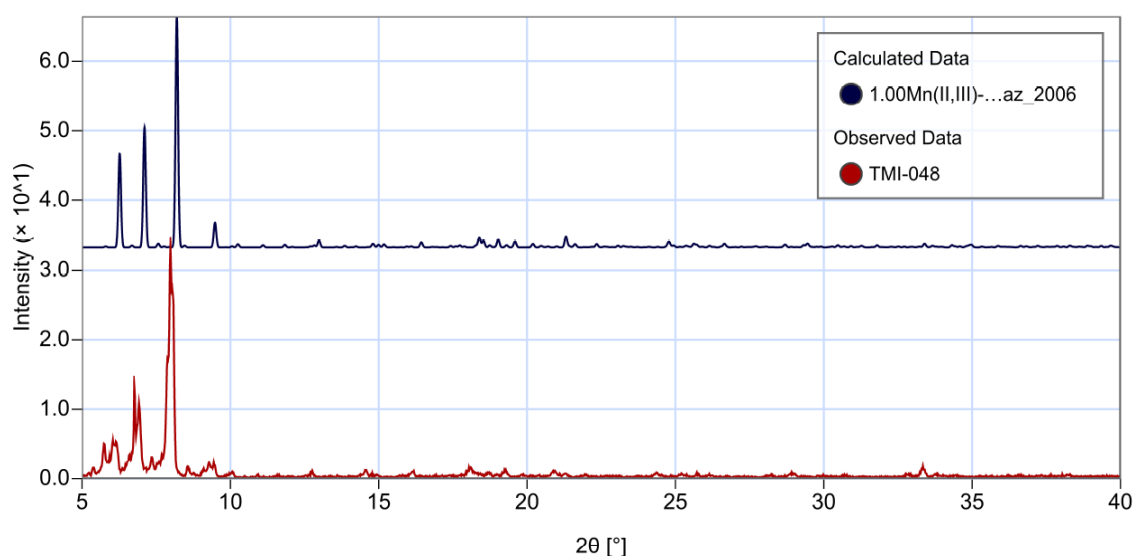


Abbildung 3.2.2-2: PXRD von Mangan(II,III)-oxopivalat
oben: simuliertes PXRD aus Strukturlösung von Poyraz¹⁵⁹ bei 100 k
unten: gemessenen PXRD von Ansatz *TMI/048*

Die sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass der Komplex in guter Reinheit auskristallisierte. Ebenso beweist das Nichtvorhandensein von Stickstoff, dass nicht der analoge Pyridinkomplex $[Mn_6(O)_2(Piv)_{10}]\cdot 4Py$ ¹⁶⁰ entstanden ist. Die Abweichungen in der B-Probe sind auf verbliebene Spuren von Pyridin zurückzuführen. Vergleicht man die PXRDs, so fällt auf, dass die gemessenen Reflexe zu kleineren 2θ -Werten verschoben sind. Dies liegt an der thermischen Ausdehnung, da die Struktur von Poyraz bei 100 K gemessen wurde. Das hat auch zur Folge, dass einige Reflexe aufgespalten sind, so z.B. der

¹⁵⁹ [120]

¹⁶⁰ [121]

Reflex von (022) bei 5.8° u. 6.2° oder der Reflex von (102) bei 6.79° und 6.95°. Eine Ursache dafür ist die starke thermische Anisotropie und die damit verbundene Symmetrierniedrigung, welche beim Erwärmen von 100K auf R.T. auftritt. So erreichten Baiklie¹⁶¹ (R = 0.14) und Gerbeleu¹⁶² (R=0.13) bei Ihren Strukturlösungen nur deutlich höhere R-Werte als Poyraz (R=0.062). Letzteren war es auch erstmals möglich die genaue Lage der unterschiedlich oxidierten Mangan-Ionen zu bestimmen. Aus der Auswertung der analytischen Daten kann geschlussfolgert werden, das Mangan(II,III)-oxopivalat in ausreichender Qualität synthetisiert wurde.

3.3 Synthese metallsubstituierter MOF-5-Homologer

3.3.1 MOF-5(Mg)

Synthese:

Mit den zwei zur Verfügung stehenden Precursor wurden insgesamt vier Syntheserouten erprobt. Bei allen Versuchen wurde DEF als Reaktionssolvens verwendet. In der (Abb. 3.3.1-1) sind alle getätigten Versuche schematisch zusammengefasst und die Extraktionsapparatur zur Entfernung des von DEF dargestellt. Die Reaktionsparameter sind in (Tab. 3.3.1-1) aufgelistet.

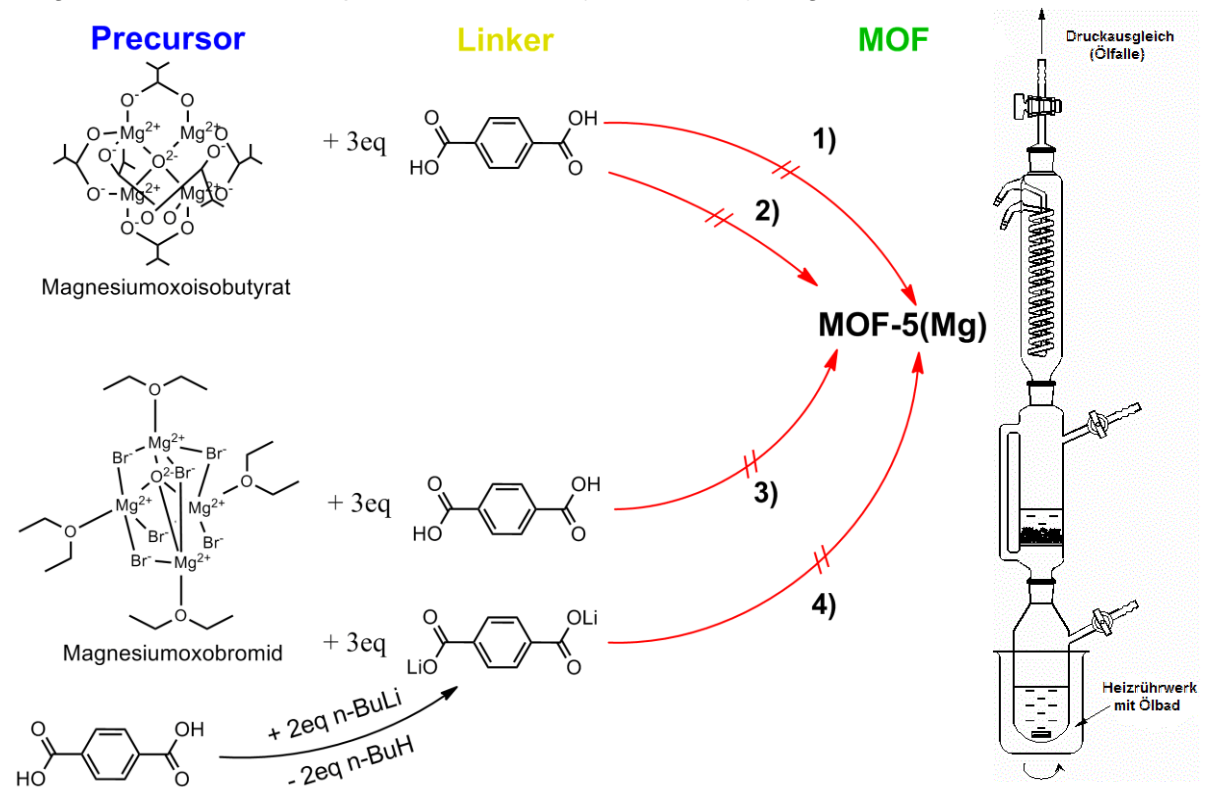


Abbildung 3.3.1-1: links: Übersicht über Verfahren zur Synthese von MOF-5(Mg)
rechts¹⁶³: Extraktionsapparatur zum Entfernen des Reaktionssolvens DEF

161 [119]

162 [122], S. 880

163 [123]

V-#	Precursor	Linker	$\vartheta_{\text{Reak}} [^{\circ}\text{C}]$
1	Magnesiumoxoisobutyrat	BDC	85
2			189.6
3	Magnesiumoxobromid	BDC	189.6
4		BDCLi ₂ *	85

Tabelle 3.3.1-1: Parameter zu Syntheseversuchen von MOF-5(Mg)

allgemeine Vorgehensweise:

A) CSA-Reaktion:

Es wurden für einen Ansatz in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Ar-Anschluss und Septum 1.5 mmol Precursor in der Glovebox eingewogen und mit 50 ml DEF versetzt. In einem 100 ml Schlenkkolben wurden in der Glovebox 1.5 mmol Linker eingewogen und mit 50 ml DEF versetzt. Die Precursorlösung wurde vorsichtig unter gutem Rühren auf Reaktionstemperatur gebracht, währenddessen der Linker durch Rühren und vorsichtiges Anwärmen mit der Heatgun gelöst wurde. Als die Reaktionstemperatur erreicht und der Linker gelöst war, wurde die Linkerlösung unter geringem Ar-Druck mittels einer Doppelkanüle in die Precursorlösung überführt, mit einer Tropfgeschwindigkeit, dass die Temperatur der Lösung nicht merklich sank (Dauer ca. 15 min). Die Reaktion machte sich durch sofortige Trübung bemerkbar. Anschließend wurde die Suspension noch 2 h lang bei dieser Temperatur gerührt, um dann ohne Rühren auf R.T. abzukühlen.

B) Aufarbeitung:

Der ausgefallene Feststoff wurde mittels eines Krümmers unter Ar in eine D4-Umlauffritte überführt, abgesaugt und 3-4 mal mit DMF gewaschen. Im Anschluss wurde diese zu der in (Abb. 3.3.1-1) dargestellten Extraktionsapparatur ergänzt. Die Extraktion erfolgte mit ca. 50 ml Methylenchlorid über 12 h. Danach wurde der Feststoff im Ar-Strom vorgetrocknet, in einen 50 ml Schlenkkolben überführt und bei 200 °C 6 h lang ausgeheizt.

*Hinweis zur Herstellung von Lithiumterephthalat

Bei der CSA-Reaktion, welche einer Transacidifizierung* entspricht, wird davon ausgegangen, dass bei dem Einsatz des Oxobromids Bromwasserstoff frei wird. Um die Gefahr zu verringern, dass dieser durch Protonierung des zentralen Oxidions den Mg₄O-Cluster zerstört, wurde Lithiumterephthalat statt BDC eingesetzt.

Zu einer Lösung aus 1.5 mmol BDC in DEF, s.o., wurde bei R.T. 3 mmol frisch titrierte n-BuLi-Lösung in Hexan zugetropft. Das Gemisch wurde langsam mit der Heatgun auf ca. 80°C erwärmt und noch ca. 20 min vor der Verwendung im CSA gerührt.

*Der Begriff "Transacidifizierung" bezeichnet den Austausch organischer Säurerestionen an Metallsalzen. Er wird u.a. von Gordon und Silver verwendet, s. *Lit.* [82].

Charakterisierung:

Bei allen Verfahren wurde die Lösung nach Zugabe des Linkers augenblicklich trüb und es wurden stets feine weiße Pulver erhalten. Alle Produkte wurden mittels Pulverdiffraktometrie vermessen und die Diffraktogramme sind in (Abb. P2) s. *Anhang* dargestellt. Zur qualitativen Analyse befinden sich im oberen Bereich, die aus den Kristallstrukturen berechneten PXRDS der Zielphase MOF-5 sowie einiger Vergleichsphasen.

Verfahren 1) und 2):

Bei der Synthese fiel auf, dass sich der Precursor (*TMI/041*) nicht vollständig löste. Dennoch kam es nach der Linkerzugabe zu einer stärkeren Trübung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass ein Teil in Lösung ging. Die PXRDS beider Proben zeigen Reflexe eines Phasengemisches unbekannter Zusammensetzung. Es ist sicher, dass beide signifikante Anteile an kristallinem Magnesiumoxid (38° , 44°) enthalten, was die in *Abschn. 3.1.1* getätigten Vermutungen über Verunreinigungen bestätigt. Offensichtlich führte das Ausheizen der Probe bei 200°C zu einer Kristallisation des röntgenamorphen Magnesiumoxids. Probe **1)** ist bis auf die Verunreinigung völlig röntgenamorph. Der amorphe Berg bei 9.64 splittet beim Hochtemperaturverfahren **2)** in drei Reflexe auf (9.3° , 9.9° und 10.6°), was verdeutlicht, dass die höhere Temperatur die Kristallinität der unbekannteren Terephthalatphase erhöht. Denkbar ist, dass es sich dabei um eine binäre Terephthalatphase handelt, in welcher die Mg-Ionen oktaedrisch koordiniert sind. Dazu sei auf die PXRDS des binären Terephthalatdihydrats, $\text{Mg}(\text{BDC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und des über ein solvothermales Verfahren erhaltenen kettenförmig-polymeren Magnesiumterephthalat-DMF-Komplex, $[\text{Mg}(\text{DMF})(\mu\text{-BDC})]_\infty$ ¹⁶⁴ verwiesen. Besonders die Reflexe von **2)** um 20° haben Ähnlichkeit mit denen des Koordinationspolymers.

Verfahren 3 und 4):

Der Precursor Magnesiumoxobromid löste sich rückstandsfrei in DEF und die Lösung blieb selbst in siedendem DEF klar. Das deutet darauf hin, dass der Komplex stabil bleibt und sich nicht zu MgO und MgBr_2 zersetzt. Die PXRDS der erhaltenen Feststoffe enthielten keine Verunreinigungen von kristallinem MgO . Die Reflexe können aber keiner Vergleichsphase eindeutig zugeordnet werden. Bei der Zugabe von $n\text{-BuLi}$ zur BDC-Lösung, fiel sofort BDCLi_2 aus, sodass dieses als Suspension zugegeben wurde. Auffallend ist, wie sehr sich die PXRDS von **3)** und **4)** denen von **2)** gleichen, jedoch ohne die MgO -Reflexe. Das deutet darauf hin, dass sich bei verschiedenen Precursor und unabhängig von MgO -Verunreinigungen fast gleiche Terephthalatphasen bilden.

Die Temperatur und der Basenzusatz haben beeinflussen dabei offenbar nur die Kristallinität. Um das Vorhandensein eines MOF-5-Anteils ausschließen zu können, wurde die Probe **3**) einer N₂-Physisorptionsmessung unterzogen. Die Auswertung nach dem BET-Modell ergab einen Wert $S_{\text{BET}} < 2 \text{ m}^2/\text{g}$. Somit ist keinerlei Porosität festzustellen, was kristallinen MOF-5 ausschließt. Da keine der Proben Ähnlichkeit mit der gesuchten MOF-5(Mg)-Phase hatte, wurde auf das Anfertigen von Elementaranalysen verzichtet.

Zu klären ist, warum keiner der vier Verfahren dazu geeignet war MOF-5(Mg) zu synthetisieren. Grund dafür sind die Eigenschaften des Mg²⁺-Ions. Beim Vergleich mit Zn²⁺, stellt sich heraus, dass sie zwar einen nahezu identischen Ionenradius besitzen [$r(\text{Mg}^{2+}) = 0.72 \text{ \AA}$, $r(\text{Zn}^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$] und auch eine ähnliche Reaktivitäten aufweisen (vgl. Organozink- und Organomagnesiumchemie), nur besitzen sie stark unterschiedliche Strukturen der Elektronenhüllen. Die vollbesetzte 3d-Schale bei Zn²⁺ schirmt die positive Ladung deutlich besser ab, als die vollbesetzte 2p-Schale des Mg²⁺. Daher wird verständlich, warum Mg²⁺ das härteste s-Block-Metallion ist. Es kommt fast ausschließlich mit der CN=6¹⁶⁵ vor und nimmt fast nur bei Grignardverbindungen die CN=4 an¹⁶⁶. So enthalten die Meisten bekannten Magnesium-Koordinationspolymere Cluster mit Magnesium in oktaedrischer Koordination¹⁶⁷. Nur mit sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen Liganden könne bei R.T. stabile Magnesiumkomplexe mit CN=4 erhalten werden. Deutlich wurde dies auch am Beispiel Magnesiumoxoacetat, s. *Abschn. 3.2.1*. Für Mg-Carboxylate finden sich nur in der Arbeit von Vorotyntsev¹⁶⁸ Hinweise darauf, dass Magnesium dort CN kleiner 6 annehmen kann. Mit einem Modell zur sterischen Wechselwirkung der Liganden nach Tolman¹⁶⁹, hat Magnesium nur im Salz der Tripropylelessigsäure ((H₇C₃)₃CCOOH) die CN = 4. Dies ist experimentell (Strukturlösung) nicht belegt. Mit dem elektronenreichen raumgreifenden Liganden tz ist mit Mg₄O(tz)₆¹⁷⁰ der einzig publizierte Typ I-Komplexe für Mg bekannt. Daher ist es fraglich, ob es möglich ist Magnesium-substituierte IRMOF-Homologe realisieren zu können. Viel aussichtsreicher erscheinen da die engverwandten MFU-1-Strukturen¹⁷¹ mit dem linearen Benzendipyrazolatlinker H₂bdpb¹⁷². Für diese wäre Mg₄O(tz)₆ der ideale Precursor.

¹⁶⁵ [125] S. 122

¹⁶⁶ [126]

¹⁶⁷ [124,127]

¹⁶⁸ [128]

¹⁶⁹ [129]

¹⁷⁰ [130]

¹⁷¹ [131]

¹⁷² [132]

3.3.2 MOF-5(Mn)

Synthese:

Da Baikie in seiner Veröffentlichung zum Mangan(II,III)-oxopivalat, die in situ Formung des für den CSA benötigten vierkernigen Komplexes $Mn_4^II O(Piv)_6 \cdot 2HPiv \cdot 2DMF$, beschreibt, wurde sowohl DMF als auch DEF verwendet. Bis auf die Präparation der Precursorlösungen wurde in gleicher Weise verfahren wie in *Abschn. 3.3.1*. Es kamen dieselben Apparaturen zum Einsatz. Die Precursorlösungen wurden auf zweierlei Varianten hergestellt. (Abb. 3.3.2-1) fasst die Versuche zusammen.

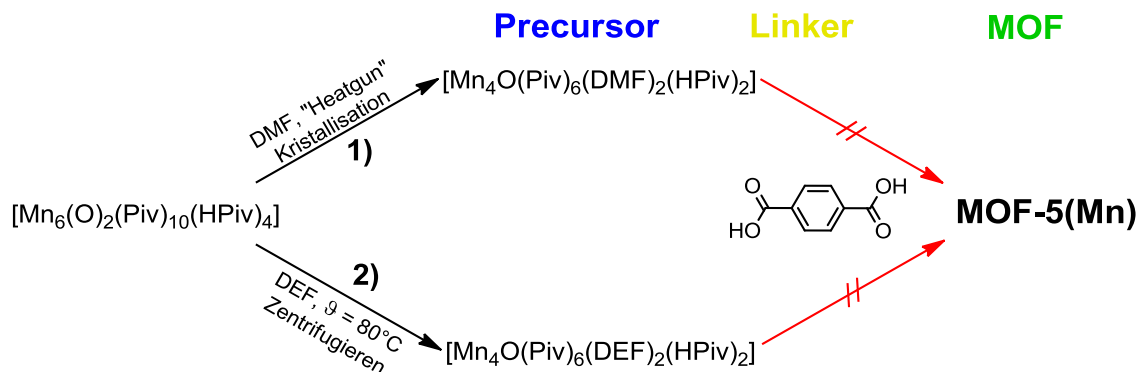


Abbildung 3.3.2-1: Übersicht über Verfahren zur Synthese von MOF-5(Mn)

1) DMF:

In einem 100 ml Schlenkkolben wurde 1g $Mn_6(O)_2(Piv)_{10} \cdot 4HPiv$ (0.56 mmol) in 50 ml DMF vorgelegt. Danach wurde so lange gerührt und vorsichtig mit der Heatgun erhitzt, bis eine klare braune Lösung entstanden war. Über Nacht kristallisierte ein brauner Feststoff aus. Die überstehende blass orangefarbene Lösung wurde über eine Kanüle abgenommen, der Masseverlust an Precursor ermittelt (324.9 mg $\hat{=}$ 0.1824 mmol in Lösung) und der CSA-Reaktion zugeführt. Für den CSA wurde ein Stoffmengenverhältnis von $n_{M_4O}/n_{BDC} = 1.2/3$ gewählt.

2)DEF:

In einem 100 ml Schlenk-Zentrifugenglas wurden 1.47 g $Mn_6(O)_2(Piv)_{10} \cdot 4HPiv$ (0.825 mmol) eingewogen und mit 75 ml DEF versetzt. Die Lösung wurde auf 90 °C erhitzt, 30 min gerührt und 2 h lang abkühlen gelassen. Danach wurde 5 min 4000 RPM zentrifugiert und das Zentrifugat der CSA-Reaktion zugeführt.

Charakterisierung:

1) DMF:

Bei der Zugabe der Linkerlösung kam es zu einer schwachen Trübung der Precursorlösung. Die nach der Aufarbeitung erhaltene Menge an Feststoff war so gering, dass lediglich nur Substanz für eine PXRD-Messung zur Verfügung stand. Das PXRD ist zusammen mit Vergleichsphasen in der (Abb. P3) s. *Anhang* dargestellt.

Vergleicht man die gemessenen PXRDs mit denen simulierten von MOF-5 und kristallinen Mangan(II)-terephthalatdihydrat, wird deutlich, dass keines der beiden Verfahren erfolgreich war. Das PXRD von **1)** ähnelt mehr einer binären Terephthalatphase. Dabei ist unklar, welcher Wassergehalt genau vorliegt, da sich in der Literatur keine passenden Vergleichsdiffraktogramme fanden. Die Reflexe um 20° stammen größten Teils von der PE-Folie, welche zum Schutz vor Oxidation und Feuchtigkeit angebracht wurde. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Versiegelung im Laufe der Messung undicht wurde. Aufgrund des eindeutigen Hinweises aus dem PXRD, dass es sich nicht um die gesuchte MOF-5-Struktur handelt wurde auf weitere Analysen verzichtet und der Ansatz verworfen.

2) DEF:

Nach dem Zentrifugieren war die Lösung immer noch tiefbraun. Als der Liner zugegeben wurde fiel ein brauner Feststoff aus, welcher auch nach der Extraktion seine Farbe beibehielt. Das PXRD ist mit denen von Vergleichsphasen in (Abb. P3), s. *Anhang* dargestellt. Es handelt sich um ein völlig röntgenamorphes Material. Der breite Reflex bei 22° stammt von der PE-Schutzfolie. Es ist unklar welche Terephthalatphase sich genau bildete, denn für Mangancarboxylate mit gemischten Oxidationsstufen existieren zahlreiche Varianten¹⁷³, Es sind drei-, vier-, sechs- oder achtkernige Manganoxokomplexe bekannt.¹⁷⁴ Wahrscheinlich waren die DEF-Moleküle als Liganden in die auskristallisierten Phasen eingebaut und die Struktur kollabierte, als diese während der Desolvatation entfernt wurden. Daher konnte eine MOF-5-ähnliche Struktur ausgeschlossen werden und es wurden keine weiteren Charakterisierungen mehr vorgenommen.

Wie die Ergebnisse der beiden Versuche zeigen, ist es mit den klassischen CSA-Verfahren für IRMOF-Synthesen nicht möglich mit diesen Precursor Mangan-IRMOF-Homologe zu erhalten. Zudem wurden Mangananaloga zum basischen Zinkacetat nur in der Gasphase mittels MS nachgewiesen¹⁷⁵. Gleiches gilt für das Pivalat¹⁷⁶. Zwar beschrieben mehrere Patente von Lionelle¹⁷⁷ Syntheseverfahren für Mn_4OAc_6 , nur lieferten diese keinen analytischen Beweis für deren Existenz. Angesichts dieser Hinweise scheint die Realisierbarkeit mangansubstituierter IRMOFs mehr als fraglich. Stattdessen stellen die Mangan Typ I-Komplexe mit Stickstoffliganden¹⁷⁸ ebenfalls potentielle Precursor für MFU-1 dar. Kar¹⁷⁹ publizierte jüngst einen manganhaltigen Koordinationspolymer, welcher den $[Mn_4^II Mn_2^III(O)_2]^{10+}$ -Kern als SBU enthält und die Topologie des Diamantnetzes besitzt.

¹⁷³ [125] S. 762ff.

¹⁷⁴ [133]

¹⁷⁵ [114]

¹⁷⁶ [134]

¹⁷⁷ [135]

¹⁷⁸ [50,136]

¹⁷⁹ [137]

3.4 Synthese von neuen MOF-177-Homologen

3.4.1 MOF-177(Co)

Synthese:

Bei der Erprobung des literaturbekannten MOF-5(Co)-Precursors Cobaltoxopivalat an dem nicht IRMOF-System MOF-177, wurden die grundlegenden Arbeitsschritte aus *Abschn. 3.3.1* sowie die dort beschriebenen Reaktionsapparaturen übernommen. Gemäß den Empfehlungen von Hausdorf¹⁸⁰ für die Synthese von MOF-5(Co) wurde bei einer Temperatur unter 90°C und mit einem zehnpromzentigen Überschuss an Co-Precursor gearbeitet. (Abb. 3.4.1-1) gibt die Reaktionsgleichung mit den Parametern wieder.

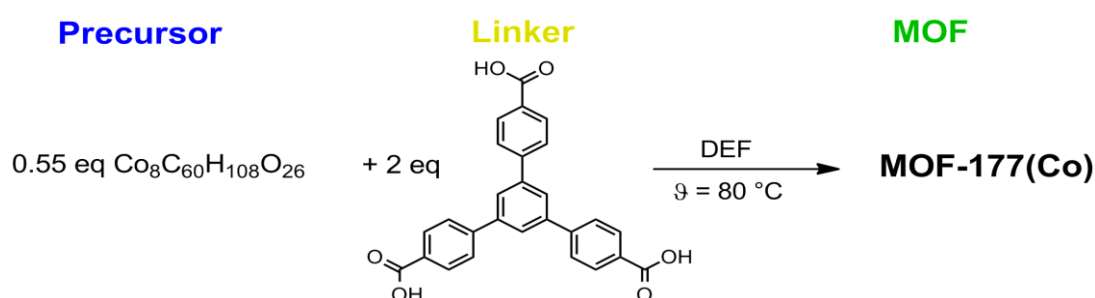


Abbildung 3.4.1-1: Reaktionsgleichung zur Synthese von MOF-177(Co)

Charakterisierung:

Bei der Zugabe der BTB-Lösung verfärbte sich die Oxopivalatlösung von einem intensiven Kornblumenblau zu einem leuchtenden violetten Farbton und es fiel augenblicklich ein blauvioletter Feststoff aus. Nach Beendigung der Zugabe wurde dieser sofort filtriert und es blieb ein lilafarbenes klares Filtrat zurück. Der mit DMF gewaschene Feststoff änderte seine Farbe während der Desolvatation mit CH_2Cl_2 von intensiv violett zu kornblumenblau. Dies ist als klares Zeichen dafür, dass sich durch das Entfernen des DEFs bzw. DMF die Koordinationssphäre der Co^{II} -Ionen auf vier reduziert. Bei dem Ansatz *TMI/053* für theoretisch 297 mg MOF-177(Co) wurden 255mg Feststoff erhalten. Dies entspricht einer *Ausbeute* von $\eta = 85,9\%$.

Die Daten zur *Elementaranalyse* sind in (Tab. T4), s. *Anhang* zusammengefasst. Sie sind stimmig mit den theoretischen Werten, obwohl ein um ca. 5% erhöhter Co-Gehalt festgestellt wurde. Der C-Gehalt liegt 5% unter dem theoretisch zu erwartenden Wert. Dies deutet darauf hin, dass noch teilweise nicht umgesetzter Precursor in der Festkörperstruktur enthalten sein muss.

Zur eindeutigen Identifizierung der gewünschten MOF-177-Phase wurde eine röntgendiffraktometrische Messung durchgeführt. Das gemessene PXRD des Ansatzes

¹⁸⁰ [41], Supporting Info S8

TMI/053 und das simulierte aus der von Chae¹⁸¹ veröffentlichten Strukturlösung für MOF-177(Zn) sind in (Abb. P4) s. *Anhang* dargestellt. Erst 2011 veröffentlichte der AK Kaskel¹⁸² nach solvothermalen Screening-Experimenten mit Co^{II}-Salzen und BTB die Struktur von MOF-69(Co) und DUT-28. Dessen PXRDs sind ebenfalls zum Vergleich dargestellt. Bei der qualitativen Phasenanalyse kann ausgeschlossen werden, dass es sich um MOF-69(Co) oder DUT-28(RT) handelt, vielmehr gleichen die Reflexe in Anzahl und Position schon sehr denen von MOF-177(Zn). Die Reflexe bei 21.5° und jenseits der 30° sind auf die verwendete PE-Schutzfolie zurückzuführen. Angesichts dieser Hinweise wurde mit Hilfe des Programms *Powdercell 2.3* eine Anpassung der Strukturdaten von MOF-177(Zn) auf das gemessene PXRD vorgenommen. Dazu wurden die Zn^{II}-Ionen durch Co^{II}-Ionen ersetzt und die Gitterkonstanten manuell angepasst. Im Anschluss erfolgte eine vereinfachte automatisierte Anpassung. Das gemessene PXRD ist zusammen mit dem per Software angepassten PXRD in (Abb. 3.4.1-2) dargestellt.

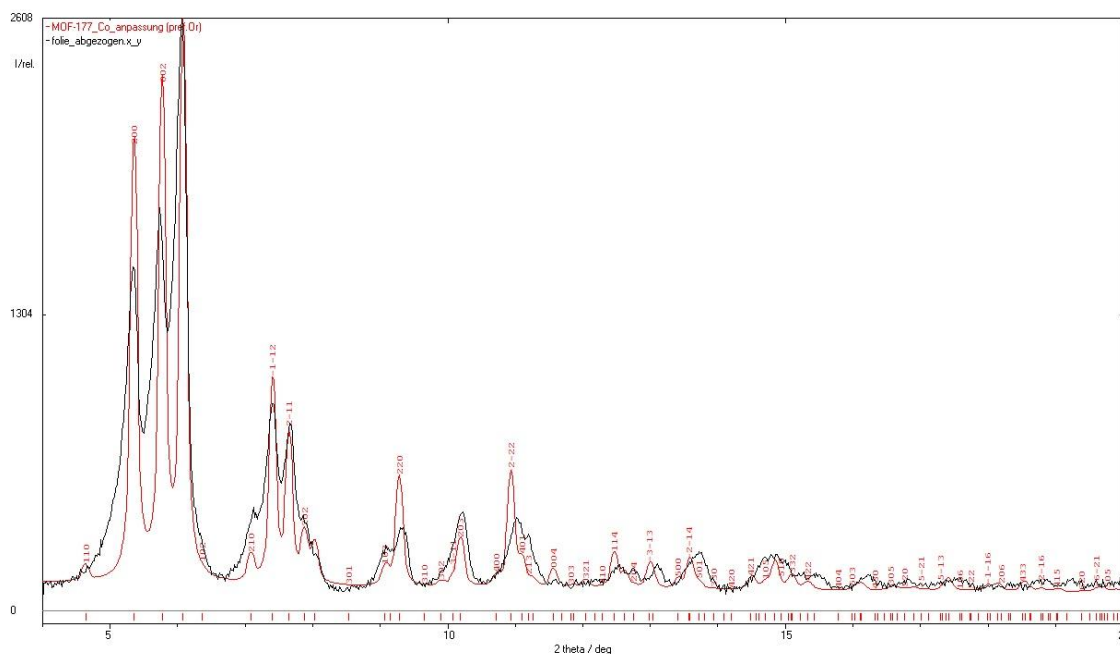


Abbildung 3.4.1-2: Anpassung der Struktur von MOF-177 an PXRD von *TMI/053* gemessen (schwarz), simuliert (rot), Netzebenen indiziert

Es war so möglich fast alle Reflexe, welche sich aus der Modellstruktur ergeben im experimentellen PXRD zu identifizieren und dieses entsprechend zu indizieren. Alle Parameter zur Anpassung sind im (Rep. R1) s. *Anhang* zusammengefasst. Die Gitterkonstanten sind mit $a = 38.1 \text{ \AA}$ und $c = 30.6 \text{ \AA}$ leicht größer als jene von MOF-177(Zn) mit $a = 37.072 \text{ \AA}$ bzw. $c = 30.0333 \text{ \AA}$. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen beim Vergleich der beiden MOF-5-Homologen und ist dem größeren Ionenradius von Co²⁺ geschuldet. Natürlich kann diese erste Anpassung noch keine befriedigende Strukturverfeinerung bieten.

181 [86]

182 [138]

Aufgrund der erheblichen Komplexität der MOF-177-Struktur dauert die Verfeinerung mittels der Softwaresuite *FullProf* durch Prof. Rafaja am Institut für Werkstoffwissenschaften noch an.

Zur *Oberflächenanalyse* wurden die N₂-Adsorptionsisotherme, der BET-Plot und der t-Plot in den (Abb. M1 - M3) s. *Anhang* zusammengestellt. Die Adsorptionsisotherme spiegelt mit ihrem Typ I-Verlauf das typische Adsorptionsverhalten eines mikroporösen Materials wieder, wenn auch der flachere Anstieg bei kleinen relativen Drücken auf größere Poren als bspw. bei MOF-5 hinweist. Daher wurde zur Oberflächenbestimmung nach BET, eine Auswertung des BET-Plots nach den Empfehlungen von Snurr¹⁸³ vorgenommen. Es ergab sich ein Wert $S_{\text{BET}} = 3742,01 \text{ m}^2/\text{g}$ und aus der Auftragung des t-Plots ein spezifisches Mikroporenvolumen von spz. $V_{\text{Por}} = 0.9034 \text{ cm}^3/\text{g}$. Damit ist die BET-Oberfläche um $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ kleiner als die von Wong-Foy gemessene an MOF-177(Zn). Dies kann mehrere Ursachen haben. Einerseits ergab die Elementaranalyse, dass noch Co-Spezies, wahrscheinlich Precursor, in den Poren eingelagert sein muss. Andererseits weist auch der geringe Messwert von Stickstoff auf DEF bzw. DMF als Verunreinigung hin. Die äußerst geringe Intensität der charakteristischen IR-Schwingungen $\nu(\text{C-H}) = 2977, 2941 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=O}) = 1648 \text{ cm}^{-1}$ von DEF deuten jedoch darauf hin, dass dieses nur in Spuren enthalten ist. Eine Optimierung der Synthese hinsichtlich Oberflächenmaximierung wurde aus Zeitgründen nicht vorgenommen. Dennoch legen die Arbeiten von Hausdorf nahe, dass bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur bis kurz vor dem Grenzwert der Precursorzersetzung ($\vartheta = 90^\circ\text{C}$) die Porosität maximiert werden kann.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität, wurde eine *TG-DSC*-Messung durchgeführt und die TG-Kurve in (Abb. M4), s. *Anhang* dargestellt. Die erste Masseabnahme im Bereich von $50\text{--}100^\circ\text{C}$ entspricht der erwarteten Desorption von Gastmolekülen, da die Probe nicht unter Schutzatmosphäre präpariert wurde. Ab ca. 280°C beginnt die thermische Zersetzung. Der Punkt liegt damit unter dem Wert von MOF-177(Zn) mit $\vartheta = 320^\circ\text{C}$ ¹⁸⁴, und die Kurve hat einen anderen Verlauf, was darauf hindeutet, dass hier nicht die einfache Umsetzung zum Metalloxid wie bei Zink erfolgt. Vermutlich laufen aufgrund der Redoxaktivität der Co^{II}-Zentren kompliziertere Pyrolysereaktionen ab, vgl. Thermolyse von Co-Carboxylaten¹⁸⁵, welche durch ihre vielen denkbaren Zwischenstufen einen flachen unregelmäßigen Verlauf des Masseverlustes erklären.

So bleibt zusammenfassend zu bemerken, dass trotz der noch nicht fertiggestellten Strukturverfeinerung zweifelsfrei erwiesen ist, dass MOF-177(Co) existiert. Es ist hinzuzufügen, dass dies bis dato nur durch den CSA möglich war und der dadurch

183 [102]

184 [86] Supporting Info

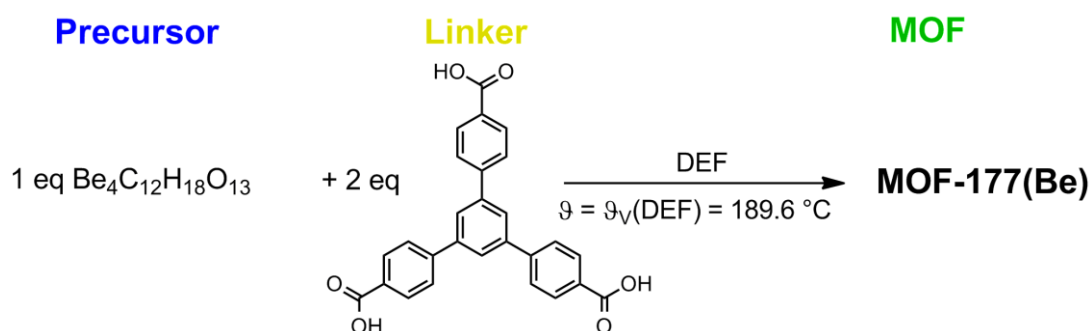
185 [139]

synthetisierte MOF-177(Co) mit $S_{\text{BET}}=3742.1 \text{ m}^2/\text{g}$ einen mehr als achtmal so hohen Wert aufweist wie das Ergebnis der solvothermalen Syntheseversuche, DUT-28(RT), des AK Kaskel, $S_{\text{BET}}=450 \text{ m}^2/\text{g}$. Es ist nochmals darauf hinzuweisen, dass dieser Syntheseerfolg keineswegs mit dem erfolgreichen Design eines neuen MOF-177-Homologen gleichzusetzen ist. Den MOF-177(Co) hat es schon immer gegeben, da er ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche darstellt. Vielmehr wurde gezeigt, wie der CSA dazu geeignet ist den Parameterraum einzuschränken oder zumindest einen besseren Startsatz an Parametern vorzugeben, um das gewünschte Ziel, die MOF-177-Struktur zu erreichen.

3.4.2 MOF-177(Be)

Synthese:

Analog zu den Syntheseversuchen der IRMOF-Homologen und MOF-177(Co) wurden dieselben Arbeitsschritte für den CSA und die Desolvation durchgeführt, vgl. *Abschn. 3.3.1*. Unter Berücksichtigung der Besonderheiten, welche bei Synthese von MOF-5(Be) auftraten,¹⁸⁶ wurde der CSA in siedendem DEF ($\vartheta = 189.6 \text{ }^\circ\text{C}$) ausgeführt und die Reaktionsdauer auf 8 h erhöht. (Abb. 3.4.2-1) gibt die Reaktionsgleichung und die verwendeten Parameter wieder.



Charakterisierung:

Beim Ansetzen der Precursorlösung (*TMI/053*: 0.75 mmol in 75 ml DEF) fiel auf, dass sich Be_4OAc_6 erst allmählich in siedendem DEF löste. Nach der Zugabe des Linkers trat zeitverzögert eine Trübung ein, was den Start der CSA-Reaktion anzeigte. Nach dem achtstündigen Refluxieren der Suspension in DEF, war diese dunkelbraun bis schwarz gefärbt. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine thermisch induzierte partielle Polymerisation des DEFs. Nach Desolvation und Ausheizen bei 200°C wurden 525 mg (Ausbeute $\eta = 76\%$) eines leicht beigen Pulvers erhalten.

¹⁸⁶ [41], Supporting Info S6

Zur Identifizierung wurden zunächst PXRDs aufgenommen und mit Konkurrenzphasen verglichen. Diese sind in (Abb. P5) s. *Anhang* dargestellt. Wie man erkennt, ist die Probe TMI/063 fast gänzlich röntgenamorph und es stehen lediglich "breite Berge" zur Verfügung. Vergleicht man diese jedoch mit den simulierten PXRDs von MOF-177(Zn), so lässt sich der Intensitätsverlauf, besonders der ersten drei großen Reflexe, in dem gemessenen PXRD wiederfinden. Sumida¹⁸⁷ erhielten auf solvothermalen Weg einen Beryllium-MOF mit BTB als Linker, welcher die Summenformel $\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{BTB})_4$ besitzt. Dieser ist topologisch gesehen mit **ttt** ein (12,3)-Netz und das simulierte PXRD unterscheidet sich sehr stark von den MOF-177-Strukturen, welche mit **qom** ein (6,3)-Netz besitzen. Der Intensitätsverlauf von TMI/063 zeigt aber insbesondere im kleinen Winkelbereich so gut wie keine Übereinstimmung. Mittels *PowderCell* wurden die Zn^{2+} -Ionen durch Be^{2+} -Ionen in der Strukturdatei substituiert und das untere Vergleichs-PXRD (grün) simuliert. Man erkennt deutlich, wie sich jetzt die ersten und zugleich intensivsten MOF-177(Be)-Reflexe mit dem intensivsten amorphen Berg von TMI/053 in Deckung bringen lassen.

Zur Überprüfung, ob es sich aber wirklich um eine MOF-Phase handelt, wurde ein N_2 -Kryoadsorptionsmessung durchgeführt. Die Isotherme sowie deren Auswertung zur Oberflächenbestimmung (BET-Plot) bzw. zur Berechnung des spez. Porenvolumens (t-Plot) sind in den (Abb. M5 - M7) s. *Anhang* zu finden. Die Adsorptionsisotherme zeigt einen Typ I-Verlauf und es konnte nach den Snurr-Parametern eine Oberfläche von $S_{\text{BET}} = 374 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt werden. Der t-Plot lieferte ein spez. $V_{\text{Por}} = 0.153 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dieser Wert liegt deutlich unter den erwarteten für MOF-177, dennoch zeigen sie Mikroporosität an. Die Berichte über die Synthese von MOF-5(Be) und der Umstand, dass eine signifikante Lösungsmittelpolymerisation während der Synthese stattfand, führten zu der Idee, dass der Feststoff noch thermisch behandelt werden sollte, um die Kristallinität zu erhöhen und Polymereinlagerungen aus den Poren zu entfernen. Deshalb wurde ein Teil des Feststoffs in einem Schlenkrohr einer 12 h Temperung bei 450°C im HV unterzogen. Das Abscheiden eines dunkelbraunen Öls an den kälteren Stellen des Schlenkrohres deutet darauf hin, dass sich polymere organische Einschlüsse aus dem Feststoff verflüchtigten. Es wurde eine neue N_2 -Kryoadsorptionsmessung vorgenommen. Die Isotherme und Auswertungen sind in den (Abb. M8-M10) s. *Anhang* dargestellt. Es ergibt sich wieder ein Verlauf nach Typ I, nur erfolgt hier das "Abknicken" der Adsorptionsisotherme erst bei ca. $V_{\text{Ad}} = 380 \text{ cm}^3/\text{g}$ und damit bei einem Wert, der mehr als fünfmal so hoch ist, wie der des ungetemperten Feststoffes, vgl. ca. $V_{\text{Ad}}=70 \text{ cm}^3/\text{g}$. Der Wert der bestimmten BET-Oberfläche ist mit $S_{\text{BET}}=1816.4 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem spez. $V_{\text{Por}}=0.703 \text{ cm}^3/\text{g}$ jetzt in einem Bereich, den man für MOF-artige Strukturen erwartet. Nach dem thermischen Entfernen der Verunreinigungen wurde die Zusammensetzung ermittelt. Die Daten zu

187 [140]

Elementaranalyse sind in (Tab. T5) s. *Anhang* zusammengetragen. Sie stimmen zufriedenstellend mit den erwarteten Werten für MOF-177(Be) überein und weichen erheblich von denen der Sumida-Konkurrenzphase ab. Zusätzlich wurden auch die PXRDs der getemperten und ungetemperten Feststoffe verglichen, s. (Abb. P6). Wie klar zu sehen ist, werden die "amorphen Berge" schärfer und die Intensitäten nehmen zu. Somit lässt dies Rückschlüsse auf eine Steigerung der Fernordnung in der Phase zu. Es wurde mit dem Programm *PowderCell 2.3* versucht eine Anpassung der Modellstruktur von MOF-177 an das PXRD der ausgeheizten Phase vorzunehmen. Das Ergebnis ist in (Abb. 3.4.2-2) dargestellt.

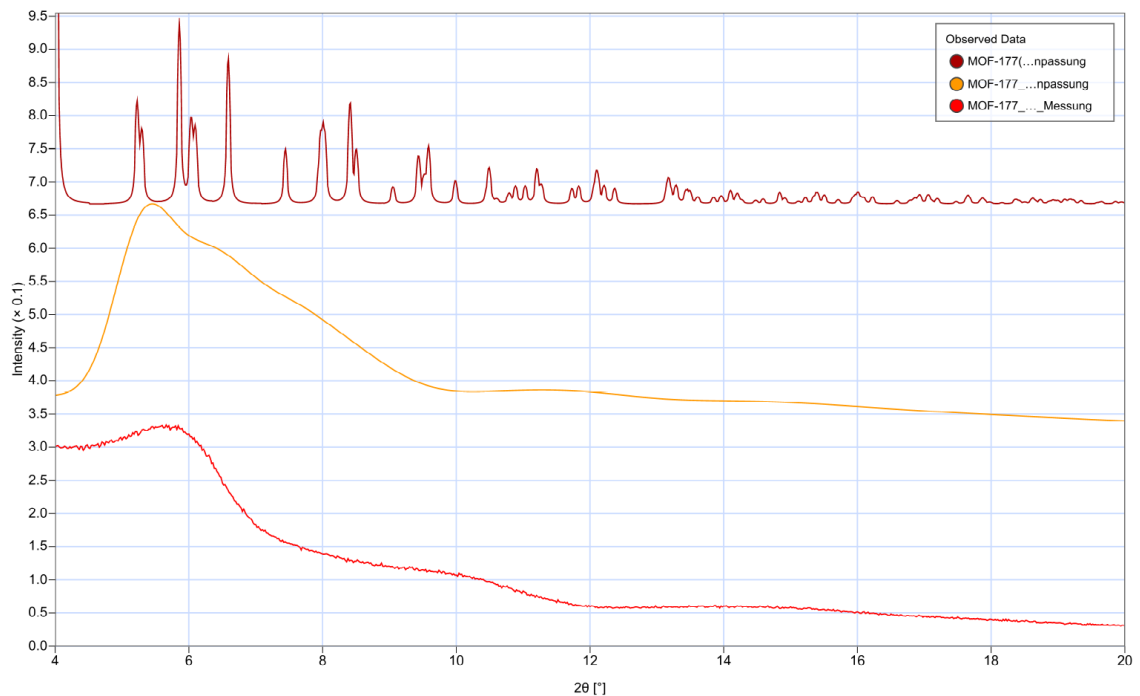


Abbildung 3.4.2-2: Anpassung der der MOF-177-Strukturlösung mittels PowderCell
 PXRD der angepassten Modellstruktur (braun), simuliertes PXRD mit
 Textureffekten und Reflexverbreiterung (gelb), gemessenes PXRD von
 TMI/063-450 (rot)

Zunächst wurden die Gitterkonstanten per Hand angepasst. Sie lauten $a = 33.813 \text{ \AA}$ und $c = 33.33 \text{ \AA}$. Beim Vergleich mit denen von MOF-177(Zn) mit $a = 37.072 \text{ \AA}$ bzw. $c = 30.0333 \text{ \AA}$, zeigt sich eine deutliche Verzerrung der EZ. Um die Intensitäten anzugleichen wurde ein Textureffekt, eine bevorzugte Kristallorientierung entlang der (011)-Ebene, in das Modell mit aufgenommen. Zusätzlich wurden die Form der Reflexe mit Gauss-Funktionen simuliert. Alle Parameter sind im (Rep. R2) s. *Anhang* zusammengetragen. Mit diesem einfachen Modell konnte das gemessene PXRD schon mit einer ausreichenden Qualität reproduziert werden, dennoch ist an eine Strukturlösung mittels Verfeinerung noch nicht zu denken. Es ist sehr fraglich, ob es gelingen wird MOF-177(Be) mit einer höheren Kristallinität zu erzeugen, denn das amorphe Auftreten ist eine Konsequenz aus der Geometrie der $\text{Be}_4\text{O-SBU}$. Wie bereits in *Abschn. 2.2.2* besprochen sind die Carboxylatgruppen um einen Winkel von 12.7° gegen die BeOBe-Ebene verdreht. Da aber der maximale Torsionswinkel der

Carboxylatgruppen innerhalb des BTB-Linkers maximal 12° beträgt, wird es verständlich welche Spannungen dadurch erzeugt werden. Mehr noch, es treten zwei enantiomorphe Formen des Be-Carboxylatclusters auf und verteilen sich statistisch. Somit addieren sich diese Verzerrungen innerhalb eines Kristalliten von SBU zu SBU, bis diese zu groß werden und ein neuer Kristallit beginnen muss. Dies ist Hauptursache für die Röntgenamorphie. Offensichtlich tritt bei dem komplizierteren hexagonalen MOF-177-Gitter dieser Effekt wesentlich stärker auf als bei dem einfachen kubisch-flächenzentrierten MOF-5-Gitter. Dennoch beweisen sowohl die Elementaranalyse als auch die Porositätseigenschaften, dass MOF-177(Be) hergestellt wurde. Zusätzlich tragen die kovalenteren Bindungseigenschaften des Be maßgeblich zu den strukturellen Besonderheiten des MOF-177-Homologs bei. Sie versinnbildlichen die Bedeutung von MOF-177(Be) als Übergangsglied zwischen der Klasse der MOFs und jener der COFs. Es ist auch ein weiterer Beweis für das Potential der Methode des CSA, da es abermals gelungen ist eine Phase zu erhalten, welche auf dem klassisch solvothermalen Weg nicht zugänglich ist.

3.5 EPR-spektroskopische Untersuchungen zink- und cobalthaltiger Metallcluster in Lösung

Die Ergebnisse dieses Abschnittes entstanden in Kooperation mit dem Arbeitskreis Prof. Dr. A. Pöppel am Institut für Festkörperphysik der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig. Dort geschah die Aufnahme der EPR-Spektren sowie die Aufbereitung der Messdaten.

Vorbemerkungen

Der dimere achtkernige Cobaltprecursor $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$ liegt in Lösung als vierkerniges Monomer vor. Dies steht im Einklang damit¹⁸⁸, dass die einzelnen Elektronenspins der jeweiligen Co^{II} -Ionen über das zentrale Oxidion antiferromagnetisch koppeln, der gesamte Komplex diamagnetisch und damit EPR-inaktiv wird¹⁸⁹. Demnach müssten einkernige Co^{II} -HS-Zerfallsprodukte detektierbar sein, welche dann oktaedrische Koordination aufweisen¹⁹⁰. Aus diesem Grund wurde für deren Quantifizierung nach einer Empfehlung von Schmidt¹⁹¹ $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ ¹⁹² als externer Standard gewählt. Neben den reinen Precursorlösungen wird auch das Verhalten beim Mischen mit Zinkprecursorlösungen untersucht. Zusätzlich werden mit dem Einbringen von Zinkoxoacetat noch die Einflüsse unterschiedlicher Anionen beleuchtet.

188 [141]

189 [95], S. 190ff.

190 [142]

191 [143]

192 [144]

Experimentelles:

Es wurden Maßlösungen an dem Co-Precursor $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$ in doppelter Synthesestärke (2 mmol/l) in 20 ml DEF hergestellt. Da die Löslichkeit des Precursors in Toluol geringer ist, wurden heißgesättigte Lösungen (1.3 mmol/l) in 30 ml Toluol angesetzt. Wegen der kurzen Relaxationszeiten von Co^{II} -HS wurden alle Spektren in mit einem He-Kryostat bei $T = 7 \text{ K}$ aufgenommen. Das eingestrahlte Mikrowellenfeld mit einer Leistung $P = 0.6 \text{ mW}$ lag im X-Band-Bereich bei einer Frequenz $\nu_{\text{mw}} = 9.47 \text{ GHz}$. (*weitere Hinweise zum verwendeten CW-X-Band-Spektrometer s. Anhang*).

Für die späteren Mischversuche wurden äquimolare Maßlösungen an Zn_4OAc_6 bzw. $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Piv})_6$ in DEF und Toluol bereitet. Die reinen Precursorlösungen wurden unter Ar-Atmosphäre bei $\vartheta = 80^\circ\text{C}$ präpariert. Die Mischungen der Precursorlösungen wurden in unter Ar-Atmosphäre befindlichen 20 ml Schlenkrohren hergestellt. Alle Mischungen wurden vor dem Abfüllen in die EPR-Ampullen ca. 30 min bei $\vartheta = 80^\circ\text{C}$ gerührt. Für die quantitative Bestimmung wurden drei Standardlösungen mit $\beta = 0.4 \%$, 0.1% bzw. 0.05% präpariert. Mittels Schlenkkanülen aus Edelstahl und Spritzen aus PE, wurden die Proben in die EPR-Ampullen überführt. Dabei wurde bei allen EPR-Ampullen eine Füllhöhe von 7 mm eingestellt und danach unter HV abgeschmolzen. Von allen Co-haltigen Lösungen wurden zugleich UV/VIS-Spektren gemessen. Das Befüllen der Quarzküvetten erfolgte ebenfalls unter Ar-Schutzatmosphäre. Zusätzlich wurden zum Vergleich die DRUV-Spektren des festen Co-Precursors $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$ und der CSA-Produkte MOF-5(Co) sowie MOF-177(Co) aufgenommen.

Hinweise zur Auswertung

Die experimentellen EPR-Spektren sind zusammen mit den simulierten in *Abschn. 5.7 s. Anhang* zusammengetragen. Alle Auswertungen hinsichtlich Bestimmung von g-Tensoren und Kopplungskonstanten erfolgten durch den AK Pöpl und sind als Daten zur qualitativen Auswertung hinsichtlich vorhandener Co^{II} -HS-Spezies in (Tab. T6) *s. Anhang* erfasst worden.

Zur Bestimmung der in den Proben enthaltenen Massen an einkernigen vermutlich oktaedrischen Spezies, wurden die Intensitäten ihrer EPR-Spektren mit den Intensitäten der EPR-Spektren der Standardproben verglichen. Dabei wurden alle Intensitäten der Co^{II} -HS-EPR-Signale aus der Simulation der Spektren und anschließender doppelten Integration der simulierten Spektren ermittelt. Es konnte aus nur drei Standardkonzentrationen eine Kalibriergerade mit einem guten R-Wert von 0.9989 erstellt werden, vgl. (Abb. M10) *s. Anhang*. Alle Ergebnisse der quantitativen EPR-Auswertung sind in (Tab. T7) *s. Anhang* vorhanden.

a) Eigenschaften der reinen Co-Precursorlösungen

Betrachtet man die gesättigte Lösung des Co-Precursors in Toluol (Lösung 2), so ist nur ein extrem schwaches EPR-Signal einer einkernigen Spezies zu erkennen. Die Auswertung der Intensität ergab, dass nur 0.8 % des insgesamt durch den Precursor eingebrachten Cobalts als oktaedrisches Zersetzungsprodukt detektiert wurden. Bedauerlicherweise kristallisierte ein Teil des Precursors beim Abkühlen der Probe wieder aus, sodass der Wert entsprechend fehlerbehaftet ist. Dennoch sollte die Größenordnung aufgrund der Geringe des Niederschlags erhalten bleiben. Um eine Aussage über die Koordinationsverhältnisse des gelösten Komplexes zu treffen, wurden das Absorptionsspektrum (Lösung 2) mit den DRUV-Spektren der Co-MOFs verglichen vgl. (Abb. U1) s. *Anhang*. Bei beiden wurde kristallographisch nachgewiesen, dass Co^{II} ausschließlich in tetraedrischer Koordination vorliegt. Beide Feststoffe geben ein fast identisches Spektrum mit der Charakteristischen Bande des ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Übergangs tetraedrischer Co^{II} -HS-Spezies im Bereich von 550 - 650 nm.¹⁹³ Die Schulter um 550 nm ist einerseits auf die Verzerrung der CoO_4 -Tetraeder sowie auf zusätzliche spinverbotene Quartett-Dublett-Übergänge zurückzuführen, welche ihre Intensität durch Wechselwirkung mit dem spinerlaubten Übergang erlangen.¹⁹⁴ Die UV/VIS-Absorptionsbanden des gelösten Co-Komplexes in Toluol stimmen exakt mit den Banden der Co-MOFs überein. Im Gegensatz dazu erstrecken sich die DRUV-Banden des kristallinen Cobaltloxopivalats noch in bis den Bereich von 470 nm, hervorgerufen durch die dort auftretenden verzerrt trigonal-bipyramidalen CoO_5 -Polyeder. Da bei der Lösung 2 dies nicht zu beobachten ist, sind dort derartige Koordinationsgeometrien auszuschließen. Daher verweisen die EPR- und UV/VIS-Ergebnisse darauf, dass der Cobaltprecursor in Toluol ausschließlich in unsolvatisierter Form, vorliegt und nur vernachlässigbar in einkernige Co-Spezies zerfällt.

Bei der Lösung in DEF (Lösung 1) ist hingegen im EPR-Spektrum ein breiteres und intensiveres Co^{II} -HS-Signal zu beobachten. Es wurde bestimmt, dass mit 6.55 % ein deutlich höherer Anteil an einkernigen Zerfallsprodukten vorhanden ist. Dies spricht dafür, dass mit dem koordinierenden DEF eine deutlich stärkere Wechselwirkung des Komplexes besteht als mit dem unpolaren Toluol. DEF kann über seinen Carbonylsauerstoff an die Co-Zentren der vierkernigen Komplexe koordinieren. Wenn auch nur unwahrscheinlich, steht mit dem Amidstickstoff ein weiteres Haftatom zur Verfügung. In Analogie zu den Precursor des Typ II ist folgende Summenformel für den Solvatkomplex schlüssig: $[\text{Co}_4\text{O}(\text{Piv})_6] \cdot 4\text{DEF}$. Je nachdem, ob nun nur über den Sauerstoff oder zusätzlich noch über den Amidstickstoff koordiniert wird, sind verzerrt

¹⁹³ [125], S. 821ff

¹⁹⁴ [145], S. 498

trigonal-bipyramidale oder sogar verzerrt oktaedrische Geometrien möglich. (Abb. 3.5-1) zeigt diese zusammen mit denen weiterer polynuklearer Co-Spezies.

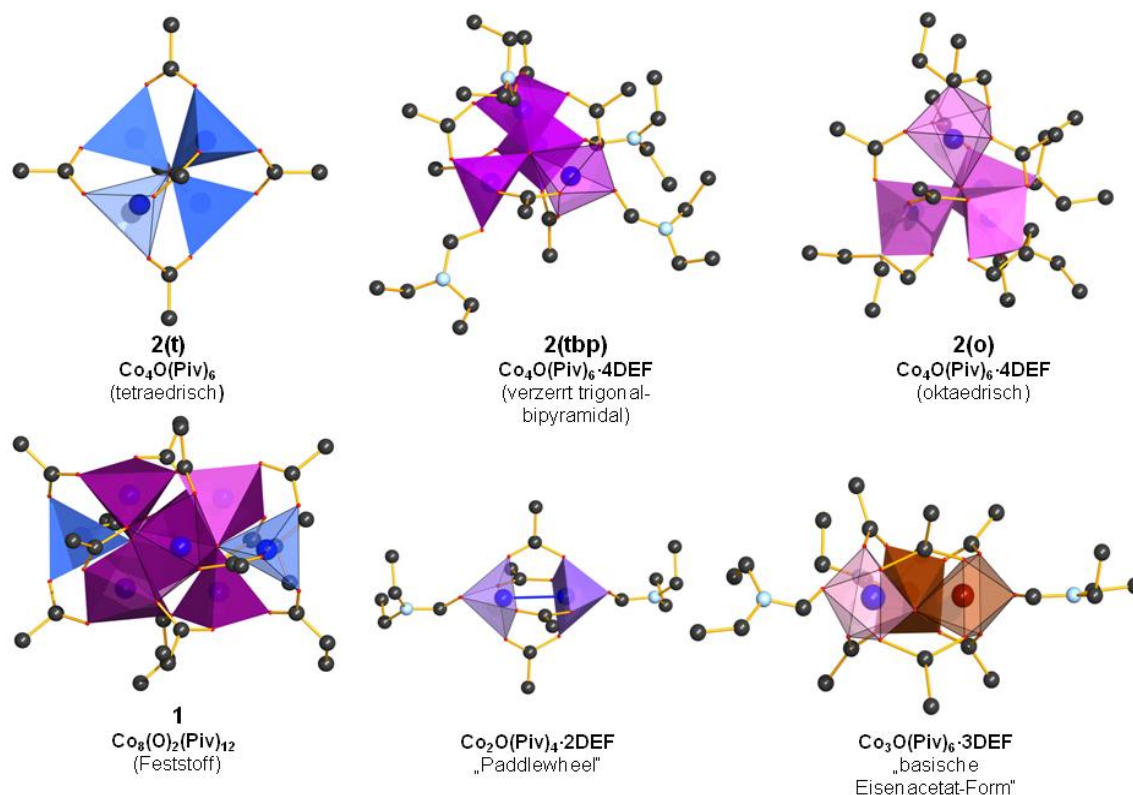


Abbildung 3.5-1: Strukturen der Solvatkomplexe und Vergleich mit bekannten Geometrien mehrkerniger Co-Komplexe

obere Reihe: **2(t)** unsolvatisierter monomerer Precursor; **2(tbp)** Solvatkomplex mit viermal DEF, koordiniert über den Carbonylsauerstoff, verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination; **2(o)** Solvatkomplex mit viermal DEF, koordiniert über O und Amidstickstoff, verzerrt oktaedrische Koordination

untere Reihe: **1** molekulare Struktur des kristallinen dimeren Precursors; Zersetzungsprodukte: zweikerniges $\text{Co}_2(\text{Piv})_4 \cdot 2\text{DMF}$ -Paddlewheel und das Oxidationsprodukt $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}$ -Oxopivalat-DEF-Komplex mit der Struktur des basischen Eisenacetats

Kugel-Stab-Modelle: C (schwarz), O (rot), N (hellblau), Co^{II} (dunkelblau), Co^{III} (braun), H-Atome und Methylgruppen entfernt, Koordinationspolyeder ausgezeichnet

Die UV/VIS-Absorptionsbanden von Lösung. 1 sind deutlich besser aufgelöst und es wird ein scharfes Maximum bei 580 nm mit zwei Seitenmaxima (Schultern) bei 545 nm und 635 nm erkennbar. Damit wird eine leichte Blauverschiebung ($v_{\text{max}}(\text{Lsg.1})=592 \text{ nm}$) deutlich, welche auf ein Anwachsen der CN zurückzuführen ist. Die genaue Bestimmung der beteiligten Termübergänge ist aber wegen dieses verzerrten Polyeders (Mischung aus trigonaler Bipyramide mit quadratischer Pyramide) nicht eindeutig möglich, s. Cotton¹⁹⁵ und wird daher nicht weiter verfolgt. Aufgrund der nicht beobachtbaren oktaedrischen Banden, ist aber die Form **2(tbp)** für die Struktur des Precursors in DEF anzunehmen.

Von größerer Bedeutung ist jedoch nachfolgende Ursache für die höhere Konzentration der Zersetzungsprodukte in den DEF-Lösungen. Im Gegensatz zu Toluol, kann DEF auch Bestandteil niedernuklearer Co-Komplexe sein. Denkbar sind die zweikernigen Paddlewheel-Komplexe oder gemischtwertige Oxidationsprodukte in der Struktur des basischen Eisenacetates. Der chemische Zusammenhang dieser Spezies ist in der Übersicht in (Abb. 3.5.1-2) zusammengefasst.

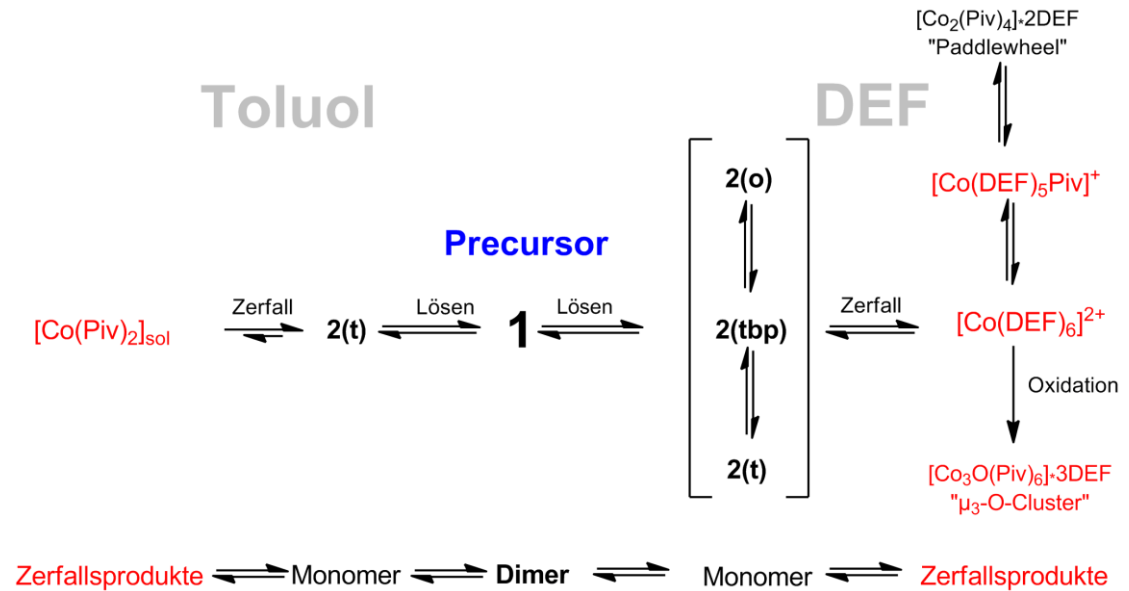


Abbildung 3.5-2 Schema über auftretende Gleichgewichte und Reaktionen beim Lösen von $Co_8(O)_2(Piv)_{12}$ in DEF und Toluol
EPR-aktive Spezies sind rot hervorgehoben

So wird deutlich, warum der Precursor in DEF zu einem größeren Anteil zerfällt. Drei unterschiedlich solvatisierte vierkernige Formen stehen im Zerfallsgleichgewicht mit den einkernigen Zersetzungsprodukten $[Co(DEF)_6](Piv)_2$. Diese können abermals zu neuen dimeren Spezies reagieren oder durch gelösten Sauerstoff oxidiert werden. Dies ist im Übrigen auch eine plausible Erklärung, dass sich DEF-Lösungen mit Cobaltloxopivalat kurz nach der Exposition mit Luftsauerstoff schwarzbraun färben. Dennoch macht der Vergleich der absoluten Menge an Zersetzungsprodukten deutlich, dass noch über 90% des eingebrachten Cobalts als EPR-inaktive Spezies vorhanden sind und damit in Form des vierkernigen Oxocarboxylatclusters. Der Einwurf, dass sich das Cobalt auch in dem ebenfalls EPR-inaktiven Paddlewheel-Komplex befinden könnte, wird dadurch entkräftet, dass die Erfahrungen, bei der Anwendung analoger Lösungen im CSA gemacht wurden, zeigen, dass 90% des Precursors intakt bleiben müssen, um die bereits publizierten Ausbeuten gewährleisten zu können. Erstaunlicherweise stimmen die quantitativen Ergebnisse von rund 90% intaktem Precursor mit den empirisch gefundenen 10%igem Überschuss an Co-Precursor überein, welchen Hausdorf¹⁹⁶ als optimalen Reaktionsparameter angab.

¹⁹⁶ [14], S. 205

b) Eigenschaften der Mischungen mit Zn-Precursorlösungen

Zur Untersuchung möglicher Austauschreaktionen in Toluol, wurden Cobaltoxopivalat in Lösung 8 mit Zinkoxopivalat und in Lösung 10 mit Zinkoxoacetat gemischt. Die EPR-Untersuchung von Lsg. 8 konnte leider nicht durchgeführt werden, da diese während der Präparation mit radikalischen Verunreinigungen kontaminiert wurde. Probe 10 hingegen lieferte, wie die reine Precursorlösung (Lsg. 2) ein schwaches EPR-Signal einer einkernigen Co-Spezies, vgl (Abb. S2). Der über die Kalibriergerade bestimmte prozentuale Anteil des sich in diesem Zustand befindlichen Co^{II} am gesamten durch den Precursor eingebrachten Cobalts, liegt mit $\beta_{\text{Co-Gesamt}}/\beta_{\text{Co-oktaedrisch}} = 0.5\%$ noch

unter dem Wert der reinen Precursorlösung (Lsg. 2: 0.8%). Vergleicht man das Absorptionsspektrum der Lösungen 8 und 10 mit dem von Lösung 2 und den der Cobalt-MOFs, dann fällt auf, dass sich Form und Lage der Banden stark ähneln. Es ist daher anzunehmen, dass sich der Cobaltkomplex genau wie in Lsg. 2 ausschließlich in der Form **2(t)** befindet. Dadurch, dass die Bandenmaxima der acetathaltigen Lösungen nicht von denen der nur pivalathaltigen Lösungen abweichen, ist keine Veränderung des Co-Ligandenfeldes, etwa durch Anionenaustausch, nachweisbar. Des Weiteren deutet das Fehlen jeglicher weiterer paramagnetischer Co-Spezies darauf hin, dass der vierkernige Komplex unverändert intakt bleibt und keinerlei Metallaustausch stattfindet. (Abb. 3.5-3) schematisiert die Verhältnisse in den Toluolmischungen.

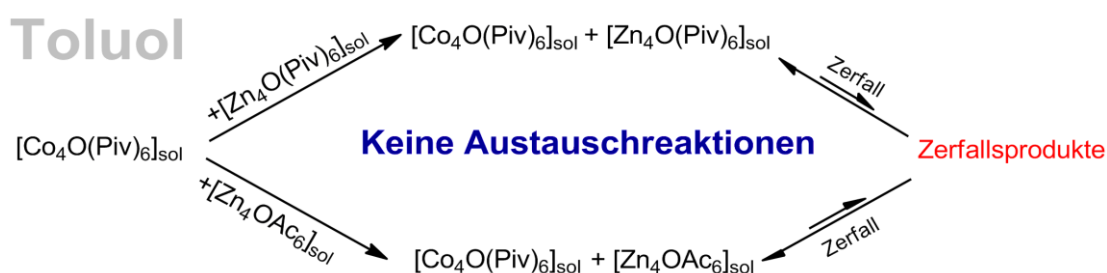


Abbildung 3.5-3: Schema der ablaufenden Vorgänge in den Lösungen 8 und 10
oben: Mischung mit Zinkoxopivalat (Lösung 8)
unten: Mischung mit Zinkoxoacetat (Lösung 10)
 EPR-aktive Spezies sind rot hervorgehoben

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es unter den verschiedenen Precursor in Toluol zu keinerlei Wechselwirkung kommt. Sie liegen nebeneinander in Abhängigkeit ihrer Komplexzerfallsgleichgewichte vor. Es bestehen keinerlei Hinweise auf Anionenaustausch, wobei diese auf lange Sicht natürlich nicht ausgeschlossen werden können, da sowohl der Zink- als auch der Cobaltprecursor zu einem sehr kleinen Prozentsatz reversibel dissoziieren können. Dieser Effekt ist aber unter den experimentellen Bedingungen, insbesondere bei der gewählten Mischzeit von nur 30 min, nicht erkennbar.

Wertet man die EPR-Spektren der Co-Precursormischungen mit Zinkoxopivalat (Lösung 7) und mit Zinkoxoacetat (Lösung 9) in DEF aus, so ergeben sich völlig andere Signale als bei der reinen DEF-Lösung (Lsg. 1). Es wird zwar wieder eine der Lsg 1 ähnliche einkernige Co^{II} -HS-Spezies detektiert, zusätzlich taucht aber eine weitere auf. Deren Signal besitzt eine aufgelöste ^{59}Co -HFS im tiefen Feld. Das erste Signal ohne aufgelöste HFS repräsentiert wieder die einkernigen Zerfallsprodukte, was die nahezu identischen g-Faktoren beim Vergleich mit denen der reinen Co-Lösung (Lsg 1) ausdrücken. Die zweite Spezies besitzt deutlich verschiedene g-Werte und die aufgelöste HFS schließt eine tetraedrische Koordinationsgeometrie nahezu aus. Daher kann diese Spezies nur von einer verzerrt oktaedrischen oder verzerrt trigonal-bipyramidalen Form herrühren. Das entspricht genau den in *Teil a)* erläuterten Gegebenheiten in den vierkernigen Solvatkomplexen **2(o)** bzw. **2(tbp)**. Bezieht man zusätzlich die Absorptionsspektren mit ein, vgl. (Abb. U2) s. *Anhang*, so ergeben sich bei den Lösungen 7 und 9 die sehr ähnliche Banden wie bei der reinen DEF-Lösung (Lsg. 1). Es ist somit schlüssig, dass dort identische, also primär verzerrt trigonal-bipyramidale Geometrien vorliegen müssen. Untermauert wird dies mit der Tatsache, dass ein Beweis für oktaedrische Koordination mangels der Detektion entsprechender Banden nicht erbracht werden konnte. Ebenso kann die EPR-Auswertung an diesem System keine eindeutige Unterscheidung zwischen trigonal-bipyramidaler und oktaedrischer Koordination treffen. Daher deutet alles darauf hin, dass die vierkernige Struktur des Komplexes erhalten bleibt und somit die Paramagnetisierung mit der damit verbundenen EPR-Aktivierung nur von einem *Metallaustausch* verursacht werden kann. (Abb. 3.5-4) verdeutlicht dies schematisch. Es sind neben den reinen Zink- bzw. Cobaltclustern auch drei Mischcluster möglich, wobei nur jene mit ungradzahliger Co-Anzahl EPR-aktiv sind. Die EPR-Ergebnisse unter den angegebenen Messbedingungen gaben aber keine Hinweise auf evtl. vorhandene Co_3Zn -Spezies. Somit ist keine Aussage darüber möglich, in welchen Verhältnis die Mischcluster zueinander vorliegen. Zusätzlich wurde durch den Intensitätsvergleich der beiden Spezies nachgewiesen, dass die einkernigen Zersetzungsprodukte in der Minderheit sind und mit ihren Anteilen am gesamten Co, Lsg. 7: 5.3 % bzw. Lsg. 9: 3.3 %, in der Größenordnung der reinen Co-Lösung in DEF liegen (vgl. Lsg 1: 6.5%).

Demnach ist keine Verschiebung des Komplexstabilitätsgleichgewichtes auf die Seite der Zerfallsprodukte gegeben und über 90% des gesamten Co^{II} ist in Form von vierkernigen Mischcarboxylatclustern vorhanden.

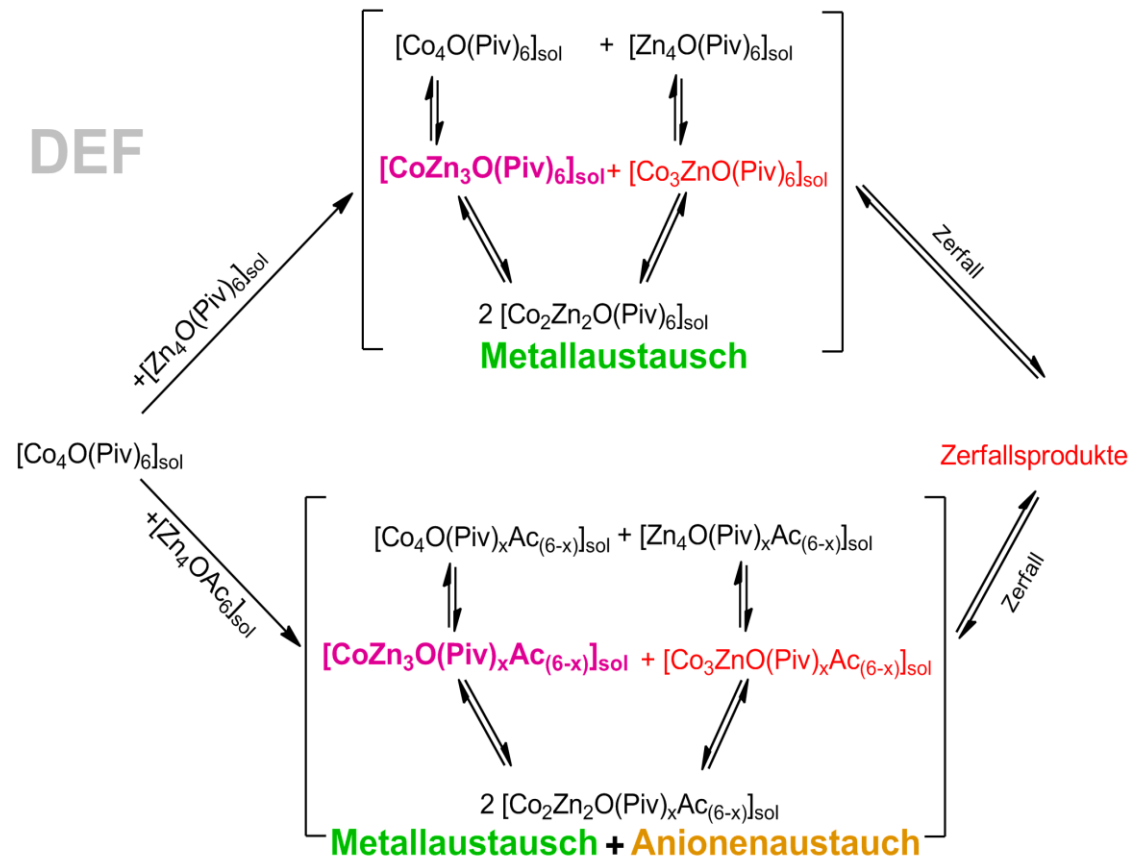


Abbildung 3.5-3: Schema der ablaufenden Vorgänge in den Lösungen 7 und 9
oben: Mischung mit Zinkoxopivalat (Lösung 7)
unten: Mischung mit Zinkoxoacetat (Lösung 9)
 EPR-aktive Spezies sind rot hervorgehoben, Spezies mit aufgelöster ^{59}Co -HFS sind pink hervorgehen

Eine weitere wichtige Beobachtung wird bei dem Vergleich der Absorptionsspektren der acetathaltigen Lösungen mit den exklusiv pivalathaltigen gemacht. Zwar wiesen alle drei die bereits diskutierte Form des mittigen Bandenmaximums mit den beiden Seitenmaxima (Schultern) auf, nur sind jene der acetathaltigen Lösung (Lsg. 9) unterschiedlich. Die Verschiebung des Hauptmaximums: $\nu_{\text{H-Lsg7}} = 579 \text{ nm} \rightarrow \nu_{\text{H-Lsg9}} = 575 \text{ nm}$ und die der Nebenmaxima: $\nu_{\text{NI-Lsg7}} = 539 \text{ nm} \rightarrow \nu_{\text{NI-Lsg9}} = 537 \text{ nm}$ bzw. $\nu_{\text{Nr-Lsg7}} = 635 \text{ nm} \rightarrow \nu_{\text{Nr-Lsg9}} = 631 \text{ nm}$ sind klar eine Blauverschiebung. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf eine Veränderung des Ligandenfeldes. Der gleiche Effekt wird auch in der EPR-Auswertung beobachtet, nämlich mit der synchronen Verschiebung der g-Faktoren der Spezies 2 zu höheren Werten. Ursache der Blauverschiebung bei dem Austausch der Pivalationen durch Acetationen, ist zum einen der geringere sterische Anspruch der Acetationen durch das Fehlen der raumgreifenden Methylgruppen und zum anderen der damit deutlich geringere +I-Effekt des organischen Restes an der Carboxylatgruppe.

Zusammenfassend ist festzuhalten, Cobaltoxopivalat unterliegt in Lösung einem solvensabhängigen Komplexstabilitätsgleichgewicht. Im DEF ist dieses, aufgrund der polaren und koordinierenden Eigenschaften dieses Lösungsmittels, etwas mehr auf die Seite der Zerfallsprodukte verschoben. Nur in DEF konnten Metallaustausch und Anionenaustauschreaktionen beobachtet werden. Damit geht die Bedeutung von DEF weit über das Maß hinaus, welches ihm ursprünglich nur als Fähigkeit zur Lösung von BDC zugeordnet wurde. Der nachgewiesene Anionenaustausch ist die Grundvoraussetzung für jegliche CSA-Reaktion, welche nichts anderes als eine Transacidifizierungsreaktion darstellt. Es macht Sinn, dass die bereits von Hausdorf studierten protischen Eigenschaften, s. pH^{DEF} , das entscheidende Kriterium darstellen. Nur in protolyseaktiven Lösungsmitteln wie DEF können Protonen zwischen den Carboxylatgruppen übertragen werden. Das vollends aprotische Toluol vermag dies unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht, wie alle in diesem Solvens fehlgeschlagenen Syntheseveruche von MOF-5(Co) oder MOF-177(Co) nahelegen. Interessanterweise wurde bereits in den achtziger Jahren dieser Sachverhalt bei Zinkoxocarboxylaten beobachtet. Gordon und Silver¹⁹⁷ berichteten, dass alle Transacidifizierungsversuche (Säureionenaustausch) an basischen Zink-carboxylatclustern fehlschlagen und stattdessen nur die binären Carboxylate und freien Säuren erhalten wurden.

So konnten einige der Fragen, welche sich bei der Betrachtung des CSA-Modells stellen, durch das Bündeln experimental-chemischer und physikalisch-spektroskopischer Methoden, in weiten Teilen beantwortet werden. Es wurde so möglich, erstmals eine systematische Zusammenstellung der möglichen Spezies zu erhalten und eine schlüssige Theorie über deren chemische Verknüpfung aufzustellen. Natürlich erhebt diese Theorie mangels der strukturellen Aufklärung einzelner Spezies noch nicht den Anspruch absoluter Gültigkeit, vielmehr gibt sie aber dem zukünftigen CSA-Anwender wertvolle Hinweise, warum empirisch gefundene Reaktionsparameter sinnvoll sind. Inspiriert durch diese Ergebnisse soll es Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, neue Details über die postulierten Gleichgewichte in Erfahrung zu bringen.

4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

4.1. Zusammenfassung

Die potentiellen Precursor Magnesiumoxobromid bzw. Mangan(II,III)-oxopivalat für die noch unbekannt metallsubstituierten IRMOF-Homologen MOF-5(Mg) bzw. MOF-5(Mn) konnten erfolgreich synthetisiert und Charakterisiert werden.

Deren experimenteller Einsatz zur Synthese der IRMOF-Homologen schlug jedoch fehl. Es konnte gezeigt werden, dass unter den klassischen CSA-Reaktionsbedingungen sowie unter modifizierten Parametern keine Synthese der IRMOF-Homologen möglich ist. Diese Feststellung wurde mit der Diskussion um die Eigenschaften der Komplexe, der Metallionen sowie mit einer Aufarbeitung der dazu zugänglichen Literatur begründet.

Es ist mit der Synthese der neuen MOF-177-Homologen MOF-177(Co) und MOF-177(Be) gelungen, die bereits bei MOF-5-Homologen eingesetzten Precursor und Parameter auf ein System anzuwenden, das nicht zu den Yaghi'schen IRMOFs gehört. Die Festkörper weisen mit ihren Oberflächenwerten $S_{\text{BET}}(\text{MOF-177}(\text{Co})) = 3742 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $S_{\text{BET}}(\text{MOF-177}(\text{Be})) = 1816.4 \text{ m}^2/\text{g}$ klar mikroporöses Adsorptionsverhalten auf. Eine erste vereinfachte Anpassung der Kristallstrukturen an die experimentellen PXRDs konnte für beide MOFs vorgenommen werden. MOF-177(Co) zeigt wie auch MOF-5(Co) eine leicht vergrößerte Gitterkonstante. MOF-177(Be) konnte aufgrund der Verdrehung der Carboxylatgruppen am Berylliumoxocluster ausschließlich in röntgenamorpher Form hergestellt werden.

Die Untersuchung der auftretenden Co-Spezies in reinen und mit Zinkprecursor gemischten Lösungen an Cobaltoxopivalat in den Lösungsmitteln Toluol brachte folgende Erkenntnisse:

- Der im Feststoff dimere achtkernige Cobaltprecursor zerfällt während des Lösens in die vierkernige monomere Form und ist strukturanalog dem basischen Zinkcarboxylaten (Typ I).
- Der Komplex unterliegt einem solvensabhängigem Komplexstabilitäts-gleichgewicht. Dieses ist aufgrund der koordinierenden Eigenschaften des DEF, in den DEF-Lösungen weiter in Richtung der Zersetzungsprodukte verschoben. In beiden Lösungen ist der Komplex zu über 90% undissoziiert.
- Nur in DEF treten bei dem Zumischen verschiedener Zinkprecursor Metallaustauschreaktionen auf. Es ist somit die Existenz von vierkernigen Zn-Co-Mischclustern der allg. Form $[\text{Co}_y\text{Zn}_{(4-y)}\text{O}]$ bewiesen worden.

- Es wurde nachgewiesen, dass beim Vorhandensein von Acetat und Pivalat Anionenaustauschreaktionen stattfinden und Komplexe der Form $[\text{Co}_y\text{Zn}_{(4-y)}\text{O}(\text{Piv})_x\text{Ac}_{(6-x)}]$ auftreten. Die Bedeutung für das Stattfinden des CSAs unter Berücksichtigung der empirischen Erkenntnisse aus der Literatur wurde erörtert.

4.2. Ausblick

Angesichts der in dieser Arbeit erlangten positiven Ergebnisse aber auch der zusätzlichen Erkenntnisse fehlgeschlagener Versuche, können für weiterführende Arbeiten folgende Themenstellungen definiert werden.

- 1) Da offensichtlich Oxocarboxylatcluster des Typ I für Metalle wie Mangan und Magnesium unter Standardbedingungen nicht existent sind, sollten stattdessen stickstoffhaltige Systeme im CSA erprobt werden. Komplexe wie $[\text{Mn}_4\text{O}(\text{DPhF})_6]$ oder $[\text{Mg}_4\text{O}(\text{tz})_6]$ stellen ideale Precursor für die dem IRMOFs sehr ähnlichen MFU-1-MOFs dar.
- 2) Die Anwendbarkeit der beiden Precursor Be_4OAc_6 bzw. $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$ auf das System MOF-177 beweist abermals das Synthesepotential des CSA. Es sollten daher noch weitere IRMOF-Homologe mit diesen Metallen synthetisiert und charakterisiert werden.
- 3) Die Untersuchungen der Co-Spezies in den CSA-Precursorlösungen geben erste Anhaltspunkte für die entscheidenden Schritte im Reaktionsverlauf. Es sollten daher detailliertere Untersuchungen, insbesondere der Komplexgleichgewichte unter dem Einfluss der Reaktionsparameter Temperatur und Konzentration erfolgen. Auf deren Grundlage ließen sich die bereits erprobten CSA-Verfahren hinsichtlich Ausbeute und optimaler Materialeigenschaften, z.B. Porosität, optimieren
- 4) Der Nachweis auftretender Metallmischcluster eröffnet ganz neue Möglichkeiten zur experimentellen Erprobung theoretischer Studien über metallisch leitende MOF-Materialien, s. Choi¹⁹⁸. Dabei stehen neben den Zn-Co-Mischclustern auch Precursor für Mg-Zn- Ni-Zn oder Co-Ni-Mischcluster zur Verfügung

Abschließend soll nochmals der Blick auf die anfängliche Frage nach dem Begriff *Design* gelenkt werden. Es bleibt zu hoffen, dass der Leser den dieser Arbeit zentralen Denkanstoß nachvollziehen wird: *Das Ablösen der Yaghi'schen Designvorstellung durch die rationale Suche nach geeigneten Syntheseverfahren*. Der Grundgedanke, welcher aus der Kritik von Jansen, Schön sowie Férey an der Rolle des Chemikers als "Designer" getätigt wurde, ist nicht neu. Bereits vor über 130 Jahren setzte sich J. M. Ordway¹⁹⁹ in seinem Aufsatz "Chemistry as an art, and chemistry as a science" über die Arbeitshaltung des Chemikers auseinander. Die Quintessenz ist, das exakte rationales Arbeiten sowie das kritische Auseinandersetzen mit Ergebnissen über das bloße Sammeln empirischer Erkenntnisse und der aus ihnen vorschnell konstruierten Theorien triumphiert. Angewendet auf den Vergleich zwischen CSA und Solvothermalsynthese bedeutet es, dass sich die rationalere Herangehensweise in der Zukunft durchsetzen wird. Somit werden laut Ordway, die Férey-Hausdorfschen Prinzipien des CSA die Yaghi'sche MOF-Chemie der Reticular Chemistry ablösen. Ob er mit seiner Prophezeiung Recht behält, werden zukünftige Publikationen zeigen.

199 [146]

5 Anhang

5.1 Ergänzungen zum Teil Grundlagen

E1 Netztheorie und Retikulare Chemie

Die *Netztheorie*²⁰⁰ betrachtet einfache anorganische Salze als geometrische Figuren (Netze), welche aus Knoten und Maschen bestehen und die jeweiligen Atome oder Ionen unterschiedlicher CN repräsentieren. In (Abb. E1-1) sind einige Beispiele zusammengetragen. Dabei ist folgende Nomenklatur anzuwenden. Ein Netz besitzt eine Knotenart der Konnektivität n und heißt somit n -konnektiv. Des Weiteren besitzt es Maschenart der Ringgröße m . Maschen bestehen also aus m Knoten, über welche sie mit anderen Knoten verbunden ist. Die Bezeichnung lautet: (m,n) -Netz. Die Knoten müssen mindestens die Konnektivität 3 aufweisen und es werden stets die Maschen mit der geringsten Menge an Knoten betrachtet. Zum Beispiel besteht Graphit aus einem zweidimensionalen Netz mit trigonalem sp^2 -hybridisierten C-Atomen (CN=3). Je sechs von Ihnen spannen einen Ring auf. Somit sind die C-Atome die Knoten der Konnektivität 3 und die Sechsringe die Maschen, der Ringgröße 6 und die Bezeichnung lautet: $(6,3)$ -Netz.

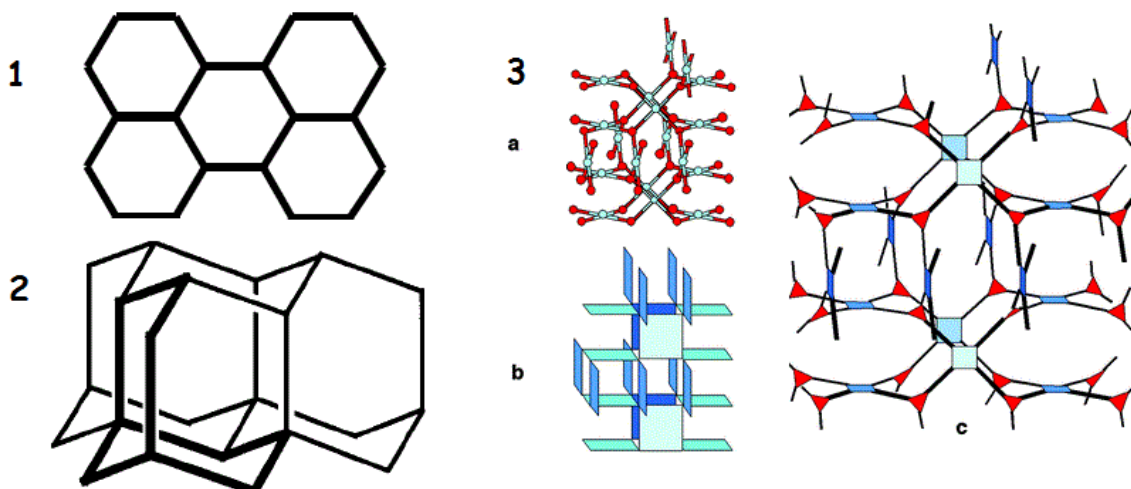


Abbildung E1-1: 1)²⁰¹ $(6,3)$ -Netz Bsp.: Graphitstruktur
2)²⁰² $(6,4)$ -Netz Bsp.: Diamantgitter
3)²⁰³ $(4,3)$ -Netz Bsp.: Pt_3O_4 -Gitter
a: Kugel-Stab-Modell - Pt (blau); O (rot)
b: vereinfachte Darstellung als eckenverknüpfte Quadrate
c: aufgeweitetes (augmented) Netz aus planar-quadratischen und trigonalen Bausteinen

Analog lässt sich das Diamantgitter beschreiben. Die tetraedrischen sp^3 -hybridisierten C-Atome bilden dabei Knoten der Konnektivität 4 und spannen durch ihre dreidimensionalen Verknüpfung ebenfalls ausschließlich Sechsringe als Maschen auf. Es ergibt sich der Name: $(6,4)$ -Netz.

200 [147]

201 [14] , S. 26

202 [147] , S. 4

203 [20] , S. 195

Das nächste Beispiel verdeutlicht die oben bereits erwähnte strukturelle Verwandtschaft von MOFs mit einfachen anorganischen Salzen. Betrachtet man das Pt_3O_4 -Gitter als Netz, siehe (Abb. E1-1), so bilden die Oxidionen ($\text{CN} = 3$) die trigonalen Knoten der Konnektivität $n = 3$. Die Palladiumionen sind stets quadratisch-planar von je vier Oxidionen koordiniert. Somit lässt sich dieser Koordinationspolyeder auch als Ring der Größe $m = 4$ auffassen. Also handelt es sich um ein (4,3)-Netz. Die gleichen Bindungsverhältnisse finden sich beim MOF HKUST-1²⁰⁴, $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$. Ein Strukturausschnitt ist in (Abb. E1-2) dargestellt. Zerlegt man die Struktur in ihre Bausteine, so erhält man als SBU den Kupfercarboxylatcluster $\text{Cu}_2(\text{COO})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Dessen Geometrie wird auch als *Paddlewheel*²⁰⁵ bezeichnet und tritt bei vielen verschiedenen Cu(II)-Carboxylaten auf²⁰⁶. Der Linker BTC ist trigonal-planar, weist also C_3 -Symmetrie auf. Wenn man jetzt nur die Carboxylat-C-Atome betrachtet, die für die Netzbindungen verantwortlich sind, lassen sich beide als entsprechende Polyeder (Quadrat bzw. als Dreieck) beschreiben. (Abb. E1-3) verdeutlicht dies.

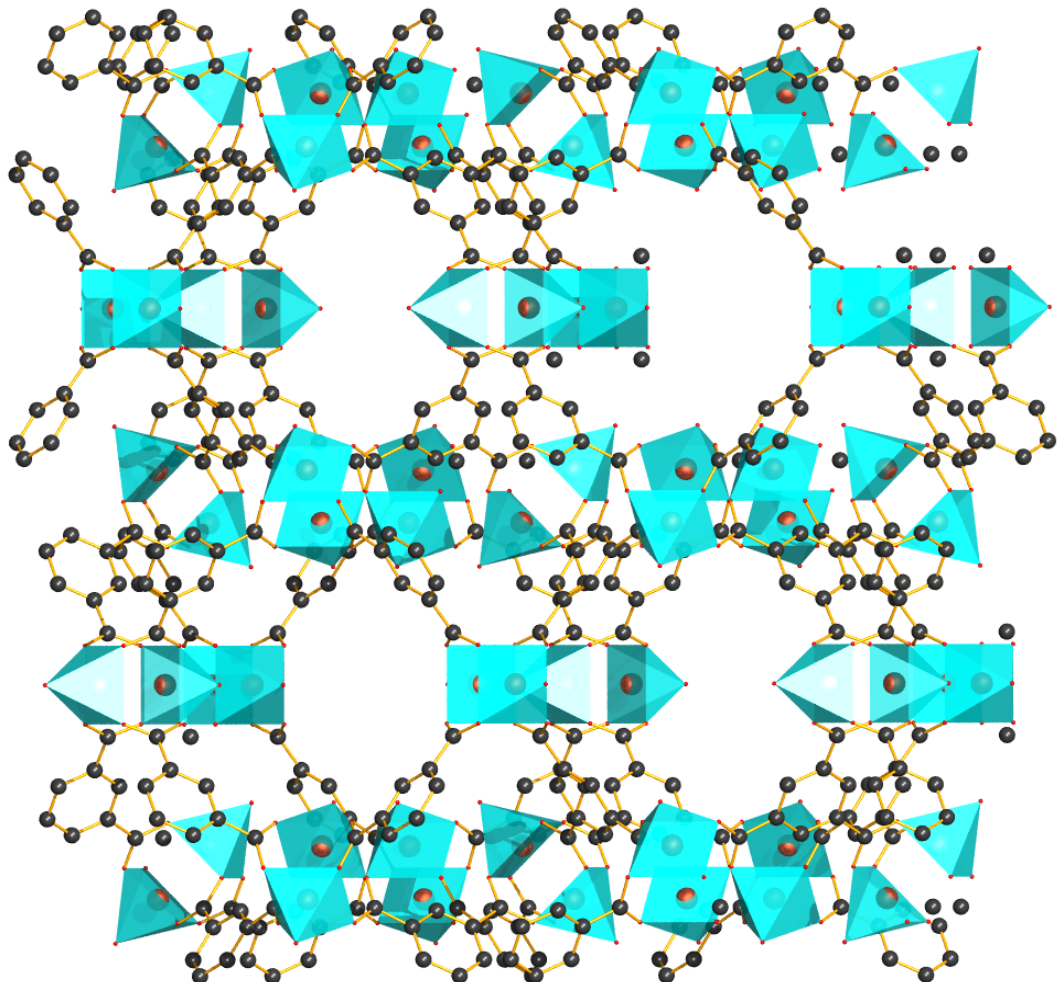


Abbildung E1-2: Struktur von HKUST-1 - Kugel-Stab-Model
Cu (kupfern); C (schwarz); O (rot); H-Atome wurden entfernt;

204 [148]

205 [149]

206 [150]

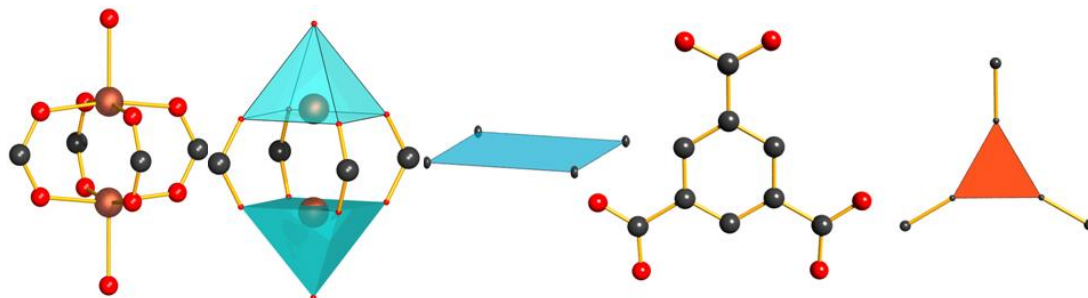


Abbildung E1-3: Verschiedene Darstellungsweisen der SBU bzw. des Linkers von HKUST-1
 Kugel-Stab-Modell: Cu (kupfern); C (schwarz); O (rot); H-Atome entfernt
 von links nach rechts: reines Kugel-Stab-Modell; CuO₅-quadratische
 Pyramiden; SBU als Polyeder (Quadrat); reines Kugel-Stab-Modell von
 Linker BTC, Linker als Polyeder (Dreieck)

So ist leicht ersichtlich, wie gut sich der auf den ersten Blick kompliziert wirkende Strukturausschnitt von HKUST-1 (Abb. E1-2), durch die Abstrahierung seiner Bausteine als einfache Polyeder vereinfachen lässt. Es genügt jetzt schon die Darstellung des aufgeweiteten, d.h. *augmented*, Netzes von Pt₃O₄, vgl. (Abb. E1-1-3c), um sich das MOF-Gitter von HKUST-1 vorstellen zu können.

Um die universelle Anwendbarkeit dieser Idee der Abstrahierung komplizierter SBUs zu einfachen Polyedern zu verdeutlichen, stellten der AK Yaghi in einem ausführlichem Übersichtsartikel aus dem Jahr 2009²⁰⁷ einen Großteil der bisher bekannten SBUs vor. (Abb. E1-4) gibt einen Auszug an SBUs mit den dazugehörigen Polyedern, welche sie repräsentieren.

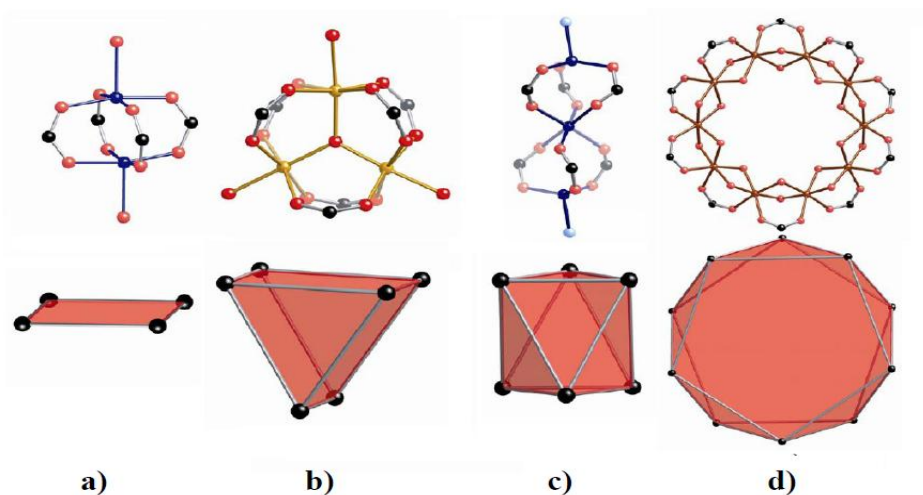


Abbildung E1-4:²⁰⁸ oben: Kugel-Stab-Modelle verschieden konnektiver SBUs
 unten: vereinfachte Darstellungen als Polyeder (Konnektivität)
 a) Quadrat (4) : Bsp. Paddlewheel (s.o.) mit Konnektivität 4; b) trigonales
 Prisma (6): Bsp. basisches Eisenacetat, SBU für MIL-88 (s.u.) c) trigonales
 Antiprisma (6) Kombination oktaedrischen Metallzentrum in der Mitte mit
 zwei tetraedrischen u.a. in Komplex [Co₂(Piv)₆(NEt₃)₂]; d) pentagonales
 Antiprisma (10): 10 Metallionen (oktaedrisch koordiniert),
 10 μ₂-Carboxylate und 20 μ₂-MeOH bilden einen Ring aus
 kantenverknüpften Oktaedern

²⁰⁷ [12]

²⁰⁸ [14], S. 24

O'Keefe und Yaghi benannten ihren Ansatz der Synthese neuer hochporöser Materialien durch Erzeugung topologisch vorhersehbarer Strukturen mit dem Begriff *Reticular Synthesis*. So konnten sie mit dieser *Reticular Chemistry* schon einige bemerkenswerte Erfolge erzielen, wie das in *Abschnitt 1.1* dargestellte Beispiel der *Isorecticular Metal-organic-Frameworks* (IRMOFs) beweist.

Ein Schwachpunkt von Wells Netzbeschreibung mit Knoten und Ringen(Maschen) ist, dass keinerlei Aussagen über die Geometrie getroffen werden. (Abb. E1-5)²⁰⁹

verdeutlicht dies anhand zweier (6,3)-Netze. Beide sind topologisch identisch weisen aber völlig unterschiedliche geometrische Eigenschaften auf. Während das linke Netz Maschen in Form eines regelmäßigen Sechsecks besitzt, haben die Maschen des rechten Netzes die Form von Rechtecken.

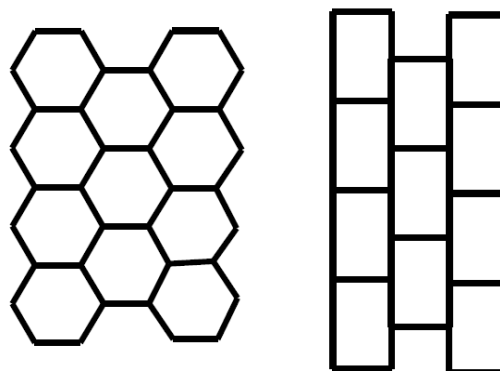


Abbildung E1-5: geometrisch versch. (6,3)-Netze

So ist es verständlich, dass für die Reticular Chemistry das System von Wells erweitert werden musste. Um dies zu bewerkstelligen kam es zu einer Kooperation des Chemikers O'Keefe mit dem Mathematiker Delgado-Friedrichs²¹⁰. Die Kristallstrukturen werden wieder als Netze mit Polyeder-Knoten und Maschen beschrieben. Es kommt jetzt aber hinzu, dass die Maschen als Maschen-Räume (3D-Hohlraum zwischen den Knoten und Maschen-Wänden) zu betrachten sind und somit ebenfalls Polyeder darstellen. Es lassen sich die Netze daher restlos mit Polyedern auslegen, was einer 3D-Variante der in der Mathematik wohl bekannten Parkettierung²¹¹ (Tessellation, tiling) von Flächen mit Kacheln (tiles) entspricht. Die Berührungsfächen sind die "3D-Kacheln" bilden Polygone, welche auch nicht planar sein können. Die Ränder dieser Berührungspolygone bilden die *essentiellen Ringe* der Struktur. Des Weiteren stellten O'Keefe und Delgado-Friedrichs die Forderung auf, dass jedes dieser Netze jeweils nur eine Art von Knoten, Kanten, Kacheln (3D-Kacheln, Polygone) und essentiellen Ringen enthalten darf. Diese Bedingung wird aber nur von fünf Netzen erfüllt. Man nennt sie *reguläre Netze*. Das einzige, welches drei der Bedingungen erfüllt aber zwei Arten von Kacheln beinhaltet, wird *quasireguläres Netz* genannt. Mit diesen sechs regulären bzw. quasiregulären Netzen lassen sich bereits zahlreiche Festkörper (alle Metalle, viele Salze) beschreiben. (Abb. E1-6) trägt sie nach Lit.²¹² in unterschiedlichen Darstellungsweisen zusammen.

Die Nomenklatur erfolgt mit dreigliedrigen Buchstabenkürzeln, welche sich wiederum von den einfachen anorganischen Strukturen mit diesen Netzen ableiten,

²⁰⁹ [151], S. 94

²¹⁰ [152–154]

²¹¹ [155]

²¹² [152–154]

z.B. **nbo** für Niobiummonoxid-Netz. Des Weiteren wurde in Anlehnung an die Schläfli-Symbolik²¹³ die sogenannte *Transitivität* als Code mit vier Ziffern $p\ q\ r\ s$ zur Beschreibung der Netze eingeführt. p steht für die Anzahl der Typen von *Knoten*, q für die von *Kanten*, r für die von *Flächen* und s für die von *essentiellen Ringe*. Diese essentiellen Ringe stellen gleichzeitig die Poreneingänge dar. So versteht sich, dass deren Form und Durchmesser die Adsorptionseigenschaften des porösen Festkörpers (Größenausschluss von Molekülen) wesentlich mitprägen. Somit besitzen reguläre Netze die Transitivität 1 1 1 1 und das quasireguläre Netz fcu die Transitivität 1 1 1 2. Das Netz mit der *inversen Transitivität* eines beliebigen Originalnetzes heißt *duales Netz* und hat die Transitivität $p_d = s_o$; $q_d = r_o$; $r_d = q_o$; $s_d = p_o$ (Indizes: d = dual, o = original).

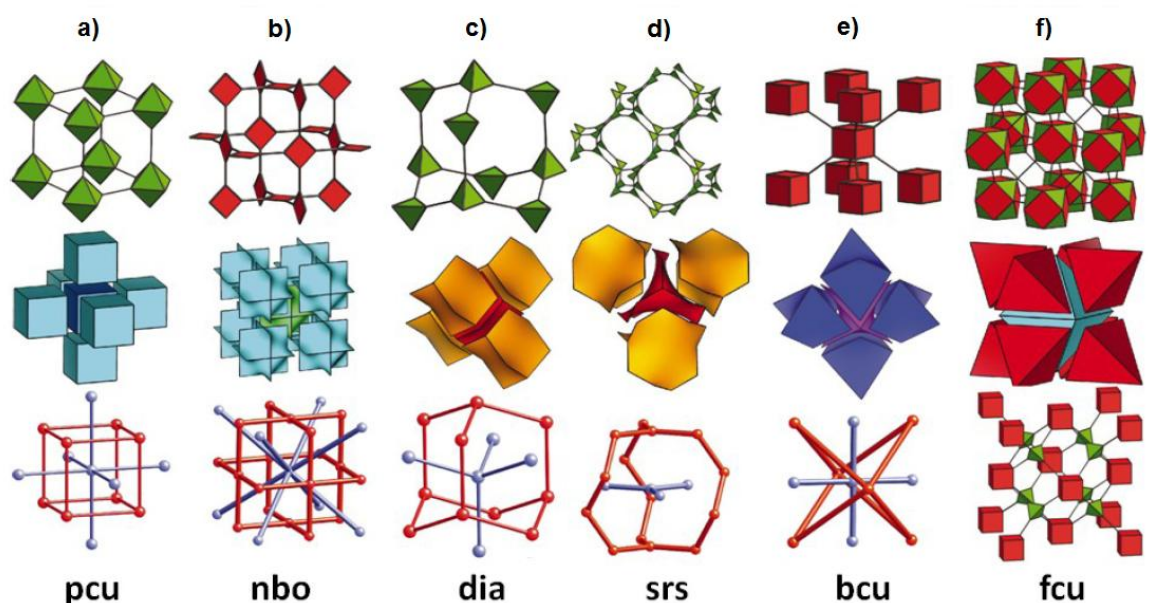


Abbildung E1-6²¹⁴: Darstellung der regulären (a-e) und des quasiregulären (f) Netzes

oben: Struktur als Polyedernetz

Mitte: Parkettierung, Geometrie der "3D-Kacheln"

unten: Netzskelett (rot) gemeinsam mit Teil des Skeletts vom dualen Netz (blau)

a) kubisch-primitives Netz (*primitive cubic*, **pcu**)

b) Niobiumoxid-Netz (*Niobium monoxide*, **nbo**)

c) Diamant-Netz (*diamond*, **dia**)

d) Strontiumsilizid-Netz (*strontium silicide*, **srs**)

e) kubisch-innenzentriertes Netz (*body-centered cubic*, **bcu**)

f) kubisch-flächenzentriertes Netz (*face-centered cubic*, **fcu**) das duale Netz von fcu ist das Fluoritnetz und deswegen als verknüpfte Polyeder dargestellt.

Die dualen Netze von pcu, dia und srs sind das Gleiche wie die Originalnetze, man nennt sie daher *selbstdual*. Um das Parkettierungs-System auch bei komplexeren Strukturen anwenden zu können wurden die Regeln Blatov²¹⁵ erweitert und zwar im Sinne von "natürlichen Parkettierungen". Dazu sollte die Parkettierung die Netzsymmetrie des realen Festkörpers aufweisen. Sollte diese nicht möglich sein,

213 [156]

214 [14] S. 30

215 [157]

treten Kollisionen auf und die angenommene Festkörperstruktur ist kristallographisch ausgeschlossen. Weitere Details siehe Ref. [51].

Eine für die Porositätseigenschaften sehr wichtige Konsequenz aus den gemachten Anmerkungen ist das Phänomen der *Interpenetration*. Netze können stets von ihren dualen Netzen durchdrungen werden. Daher ist es leicht verständlich, was besonders bei den IRMOFs auftritt, deren Netze vom Typ pcu sind, vgl. (Abb. E1-7).

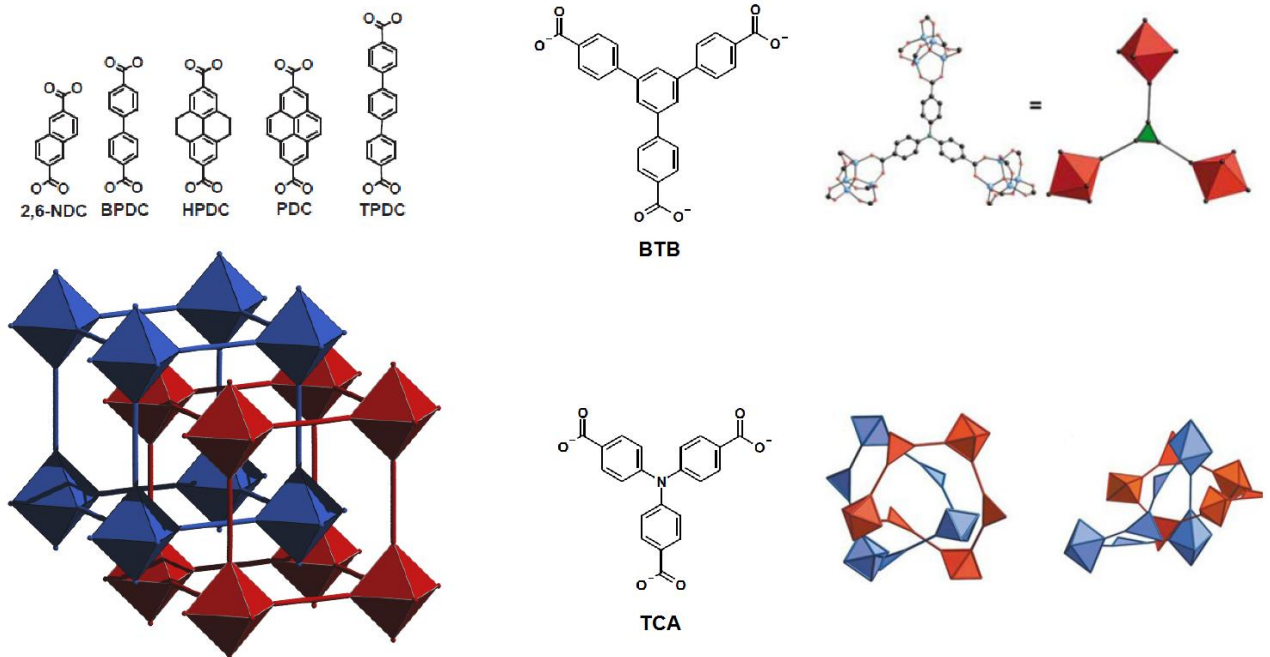


Abbildung E1-7: Die Interpenetration bei verschiedenen MOF-Strukturen (v. links n. rechts)
oben: IRMOF-Linker²¹⁶; MOF-177-Linker; Darstellung der Verknüpfung Linker-SBU bei MOF-150 und MOF-177²¹⁷
unten: vereinfachtes IRMOF-Netz (rot) durchdrungen von einem zweiten (blau)²¹⁸; MOF-150-Linker; Darstellung der Netze von MOF-150 und MOF-177 (rot) des sie durchdringenden dualen Netzes (blau)²¹⁹

Durch die lineare Verlängerung der Linker wird das pcu-Netz stark aufgeweitet, sodass mit zunehmender Expansion die sterischen Hindernisse zur Durchdringung abnehmen. Zwar wurden auch bei MOF-5 interpenetrierte Formen gefunden²²⁰ nur haben diese bei weiten nicht den Anteil wie bei den höheren IRMOFs, vgl. Ref. [9]. Dort erhalten die doppelt interpenetrierten Formen der Homologen sogar eigene Nummern, vgl. IRMOF-9, -11, -13, -15.

Noch deutlicher wird dieses Phänomen beim Vergleich von MOF-150²²¹ mit MOF-177²²². Aufgrund der auf den ersten Blick sehr ähnlichen Linker TCA und BTB, s. (Abb. E1-7), könnten man annehmen, dass sie im selben Gitter kristallisieren. Aber

²¹⁶ [9], S. 470
²¹⁷ [9¹], S. 4037
²¹⁸ [14], S. 31
²¹⁹ [86], S. 526
²²⁰ [158]
²²¹ [91]
²²² [86]

die Molekülgeometrie der Linker unterscheidet sich stark. TCA ist nichts anderes als ein tertiäres Amin, mit pyramidal geformten Molekülen. Des Weiteren erlauben die N-C- σ -Bindungen eine 360°-Rotation der Ringe. MOF-150 besitzt das Netz **pyr-a**, welches sich vom Pyritgitter ableitet. Seine Transitivität ist 2 1 1 2, was anzeigt, dass es sich um ein selbstduales Gitter handelt. Die Folge ist, dass von MOF-150 ausschließlich die interpenetrierte Form mit niedriger Porosität bekannt ist, vgl. (Abb. E1-7 unten rechts).

Ganz anders ist die Sachlage bei MOF-177. Der zentrale Benzolring zwingt das gesamte Molekül in eine planare Geometrie und das Vorhandensein eines molekülweiten konjugierten π -Systems²²³ erlaubt gerade einmal einen Torsionswinkel zwischen den Carboxylatgruppen und der Molekülfläche von 17°²²⁴. Aufgrund dieser Besonderheit kristallisiert MOF-177 in einer anderen Raumgruppe mit niedrigerer Symmetrie. Dieser wird das **gom**-Netz zugeordnet, welches die Transitivität 5 5 5 4 besitzt. Es ist damit nicht selbstdual und mehr noch, das duale Netz von MOF-177 ist kristallographisch verboten. Wie (Abb. E1-7 unten rechts) veranschaulicht, treten dort direkte Verknüpfungen zwischen den SBU-Oktaedern und zwischen den BTB-Linkern auf. Dies lässt sich chemisch nicht realisieren. Deswegen kommt MOF-177 ausschließlich nicht interpenetriert vor und erhält so seine außerordentlich hohe Porosität mit einer spezifischen Oberfläche nach Langmuir von bis zu $S_L = 5640 \text{ m}^2/\text{g}$ ²²⁵.

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die IRMOFs mit Ihren aufgeweiteten pcu-Netzen ein neues Netz geringerer Symmetrie und anderer Transitivität als das reguläre pcu-Netz mit 1 1 1 1 besitzen. Am einfachsten Beispiel MOF-5 wird dies deutlich. Vereinfacht man die SBU zu dem Polyeder, welcher von den Extensionspunkten, also den Carboxylat-C-Atomen aufgespannt wird, so erhält man einen C_6 -Oktaeder, vgl. Abb. 2.1.1-1). Der Linker, BDC, wird einfach als lineares 1D-Verbindungsstück betrachtet. Dadurch ergibt sich das **pcu-a**-Netz, wobei a für augmented steht. Da aber diese Struktur genau so beim Calciumborid vorkommt, wird dieses Netz häufig auch als **cab**-Netz bezeichnet. In (Abb. E1-8) sind eine Masche aus dem MOF-5-Gitter und die EZ von CaB_6 gegenübergestellt. Im **cab**-Netz gibt es nur eine Knotenart, die Boratome mit der Konnektivität 5. Je sechs von Ihnen bilden einen B_6 -Oktaeder, von welchem sich je acht durch Eckenverknüpfung einen Würfel aufspannen, in dessen Zentrum die Ca^{2+} -Ionen sitzen. Es existieren zwei Arten von Kanten: die Verbindungslinien zwischen den B_6 -Oktaedern und die B_6 -Oktaederkanten (B_6 -interne B-B-Bindungen).

223 [159]

224 [14], S. 36

225 [87]

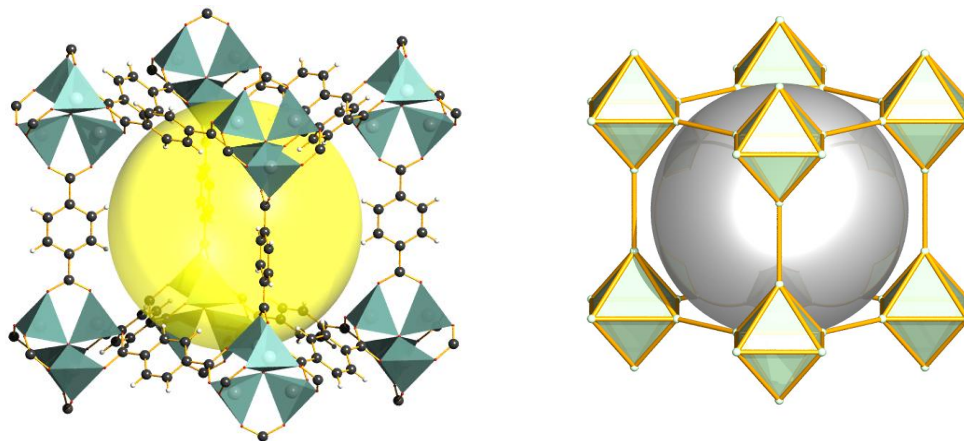


Abbildung 2.1.1-9: Ausschnitte aus den Gittern von MOF-5 und CaB_6
 Kugel-Stab-Modell: C (schwarz); O (rot); Zink (grau) H (weiß); B (türkis)
 Ca (silbern) und vergrößert; ZnO_4 -Tetraeder und B_6 -Oktaeder
 ausgezeichnet; Pore angedeutet durch aufgeblähte Dummyatom (gelb)

Daher werden zwei Kacheltypen benötigt, eine, welche den oktaederförmigen Hohlraum der B_6 -Einheiten ausfüllt und die andere, die den von den acht B_6 -Oktaedern aufgespannten Käfig ausfüllt. Letztendlich bedeutet es, dass nun auch zwei Arten von Flächen (essentiellen Ringen) vorkommen. Eine dreieckige, die Flächen der B_6 -Oktaeder und die Fläche, welche die Seite des $(\text{B}_6)_8$ -Käfigs darstellt. Letztere hat die Form eines Quadrates mit abgeschnittenen Ecken. Das **cab**-Netz besitzt also die Transitivität 1 2 2 2.

Um den Umgang mit der Fülle an Netzen zu erleichtern, fasste der AK Yaghi diese in der Datenbank **Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR)** zusammen. Diese ist unter dem Link: <http://rcsr.anu.edu.au/home> frei zugänglich. Sie bietet dem Anwender neben generellen Informationen zu den Verschiedenen Netzklassen u.a. folgende Funktionen:

- (1) Recherche der Eigenschaften eines bekannten Netzes (Bsp. Transitivität, Topologie, ist das Netz selbstdual, ...)
- (2) Vorschläge für Netze (Strukturvorschläge) bei Eingabe der Geometrien der zur Verfügung stehenden Bausteine (SBU, Linker)
- (3) Hilfe bei der Phasenanalyse unbekannter kristalliner Substanzen, welche nur in Pulverform verfügbar sind. Die Ausgabe des Vermuteten Netzes in Form von Atomkoordinaten ermöglicht die Simulation von Kristallstrukturen und PXRDs

Die Suche nach Strukturen mit der RCSR und die solvothermale Syntheseverfahren, **Reticular Synthesis**, mit der Fülle an empirischen Parametern gehen bei der Yaghi'schen MOF-Chemie Hand in Hand. Die Nutzung beider wird in vielen Veröffentlichungen als "*use of established reticular chemistry reactions*"²²⁶ bezeichnet.

E2 Scale Chemistry

Der wesentliche Unterschied zur Yaghi'schen Reticular Chemistry ist, dass bei Férey nicht die Verknüpfungen von Polyedern zu Netzen und deren Topologie im Vordergrund steht, sondern vielmehr die Gestalt der SBUs an sich. Allein ihre Eigenschaften (Geometrie, Bindigkeit, ...) bestimmen die Gitterstruktur des resultierenden Festkörpers. Verdeutlicht wird diese Betrachtungsweise am Beispiel von kubisch-flächenzentrierten Festkörpern, vgl. (Abb. E2-1).

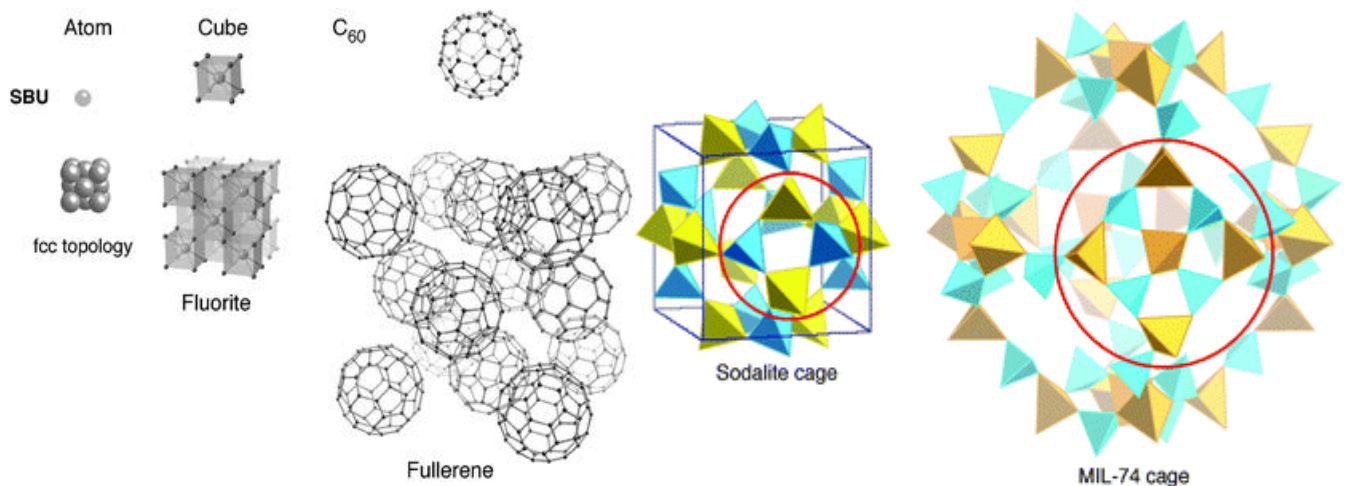


Abbildung E2-1²²⁷: Prinzip der *Scale Chemistry* bei verschiedenen Strukturen
links: Vergleich von kubisch-flächenzentrierten Kristallen
rechts: Vergleich der Strukturen von Sodalit und MIL-74 - Tetraeder
 ausgezeichnet: SiO₄ bzw. PO₄ (blau), AlO₄ bzw. ZnO₄ (gelb)

Bestehen die SBUs einer Struktur aus Metallatomen, so bildet sich ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Haben die SBUs die Form eines kubischen Komplexes, so packen sie sich als Fluorit-Gitter, auch fcc. Sind die SBUs kugelförmige ausgedehnte organische Moleküle wie C₆₀, Fulleren, so bilden sie einen Molekülkristall, der ebenfalls eine fcc-Packung aufweist. Er bezeichnet die SBUs auch als Ziegel (*bricks*). Demnach haben Festkörper mit SBUs ähnlicher Eigenschaften ähnliche Topologien. Es ändert sich nur die Ausdehnung der EZ und damit auch die Porosität.

Ein weiteres Beispiel ist MIL-74²²⁸ (*Materials of Institute Lavoisier*), ein poröses Alumophosphat, das über Templatsynthese mit TREN hergestellt wurde. Dieser besitzt die Supersodalit-Struktur. Die SBU von Sodalit, der sog. Sodalith-Käfig, besteht aus sechs Quadraten, die wiederum von je vier eckenverknüpften Tetraedern aufgespannt werden. Bei MIL-74 wurden letzere durch eine ausgedehnte Variante ersetzt. Dessen Quadrate bestehen nun aus neun eckenverknüpften Tetraedern. Damit ist der Käfig von MIL-74 achtmal so groß wie der normale Sodalith-Käfig (Bsp. Zeolith A).

²²⁷ [20] S. 197
²²⁸ [160]

Folglich lautet Féreys einfache Formel: "*the larger the bricks, the larger the pores*"²²⁹. Des Weiteren schließt seine *Scale Chemistry* die Möglichkeit nicht aus, dass auch anorganische Einheiten miteinander verknüpft sein können. Dies ist bei der *Reticular Chemistry* nicht berücksichtigt, da dort ausschließlich Netze aus alternierenden anorganischen SBUs (Cluster) mit organischen Anionen (Linkern) beschrieben werden. So führte Féreys Ansatz zu einer gänzlich neuen Betrachtungsweise von SBUs in Hinsicht ihrer Dimension.

Nun können auch untergeordnete Netzwerke wie Ketten, Schichten und sogar dreidimensionale Gebilde als SBU interpretiert werden. Die (Abb. E2-2) gibt einige Beispiele.

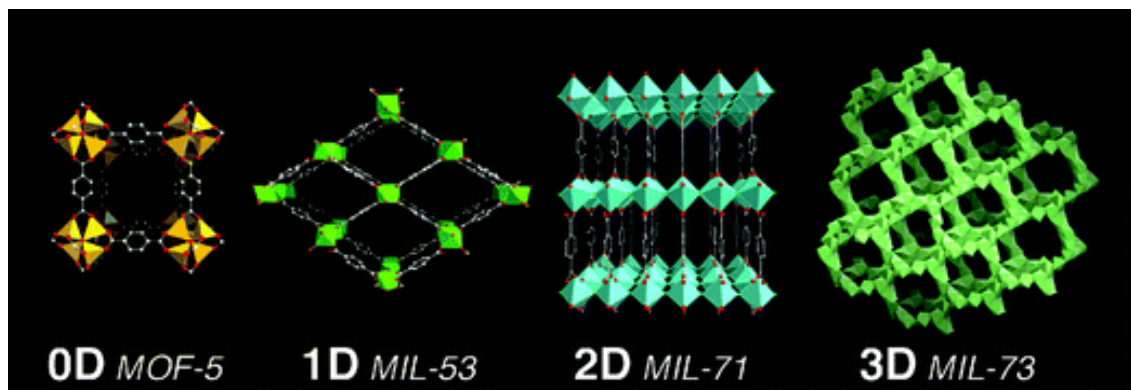


Abbildung E2-2²³⁰: Darstellungen von MOF mit verschiedenen dimensional SBU Polyeder ausgezeichnet: ZnO₄ (gelb), CrO₆ (grün), VO₂(OH)₂F₂ (türkis), NiO₆ (hellgrün)

Klassische Yaghi-MOFs wie die IRMOFs mit Ihrer SBU in Form eines oktaedrischen Zinkcarboxylatclusters besitzen demnach ein nulldimensionales Unternetzwerk, da sich die SBU vereinfacht auch als Punkt betrachten lässt. Bei MIL-53²³¹ bestehen die SBUs aus Ketten von Chrom(III)-oktaedern, welche über Terephthalate miteinander verbunden sind. Damit besitzt MIL-53 ein eindimensionales Unternetzwerk. MIL-71²³² besteht aus Schichten eckenverknüpfter Vanadium(II)-oktaeder, welche wiederum von Terephthalaten zusammen gehalten werden. MIL-71 hat also ein zweidimensionales Untergerüst. Ein Beispiel für einen MOF mit dreidimensionalen Subnetzwerk ist MIL-73²³³. Er besteht aus Helices von kantenverknüpften Nickel(II)-oktaedern. Dabei werden Ringe aus zwanzig Ni^{II}-Oktaedern gebildet, die sich gegenseitig durchdringen und sich kreuzende Tunnel entlang der [111]-Richtung formen.

²²⁹ [20], S. 197

²³⁰ [20], S. 198

²³¹ [39]

²³² [161]

²³³ [162]

E3 EPR-Spektroskopie

Physikalischer Hintergrund

Bereits 1922 erkannten Stern und Gerlach²³⁴, dass ein Silberatomstrahl, welcher senkrecht zu einem inhomogenen Magnetfeld in z-Richtung verläuft, aufgespalten wird. Da Silberatome gemäß ihrer Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$ mit dem entsprechenden Grundterm $^2S_{1/2}$ nur ein Elektron in der äußersten Schale besitzen, kann die unterschiedliche Ablenkung nur durch ein magnetisches Moment hervorgerufen werden, welches zusätzlich zu dem Moment auftritt, das durch die Elektronenbahnbewegung ausgelöst wird. Damit erkannten Stern und Gerlach zwei Effekte: 1) Elektronen besitzen ein eigenes magnetisches Moment 2) dieses Moment hat zwei bevorzugte Richtungen (Richtungsquantelung der Elektronenspins). So entdeckten sie den "Eigendrehimpuls" der Elektronen, den Spin s , mit der magnetischen Spinquantenzahl m_s . Die Zusammenhänge mit dem Magnetismus wurden erst später durch Goudsmit und Uhlenbeck hergestellt und der Spin selbst von Dirac mit der relativistischen Quantentheorie erklärt.

Die Energie eines Teilchens mit dem magnetischen Moment μ in einem äußeren Magnetfeld mit der Flussdichte \vec{B} ist definiert als:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (\text{E3-1})$$

Ist das besagte Teilchen ein Elektron, so setzt sich sein magnetisches Moment aus zwei Teilen zusammen, den Bahnmagnetismus und dem Spinmagnetismus, vgl. (Abb. E3-1).²³⁵ Geht man nun davon aus, ein Elektron mit der Elementarladung e ($e=1.602 \cdot 10^{-19}\text{C}$) und der Ruhemasse m_e ($m_e =9,109 \cdot 10^{-31}\text{kg}$) bewegt sich auf einer Kreisbahn des Radius r mit der Kreisfrequenz ω , so entspricht dies einem Strom \vec{I} mit $\vec{I}=-e\vec{\omega}/2\pi$. Dabei besitzt es einen Bahndrehimpuls \vec{l} mit $\vec{l}=m_e r^2 \cdot \vec{\omega}$. Somit gilt für den Bahnanteil des magnetischen Moments μ_l folgende (Gl. E3-2), welche sich aus der allgemeinen Formel für das magnetische Moment eines Kreisstromes \vec{I} , der die Fläche \mathbf{A} umschließt, $\vec{\mu}_l=\vec{I} \cdot \mathbf{A}$, ableitet.

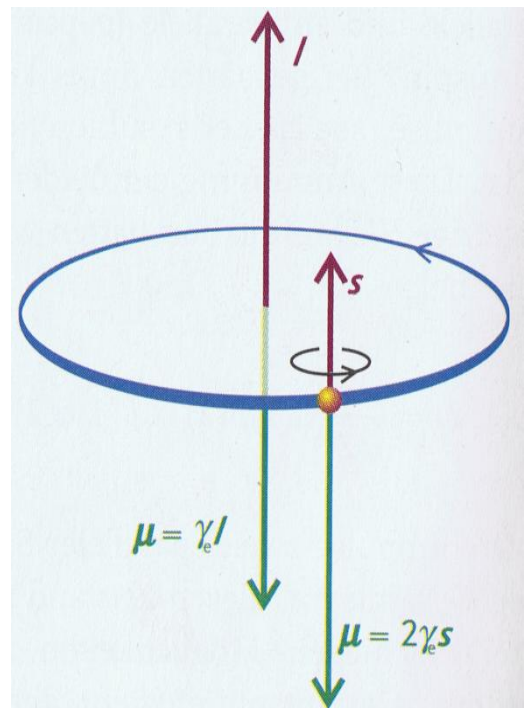


Abbildung E3-1: Spin- und Bahnanteil des magnetischen Elementes von Elektronen n. Atkins (Vektoren ohne Pfeil)

²³⁴ [163]

²³⁵ [164], S. 394

$$\vec{\mu}_l = \vec{l} \cdot \mathbf{A} = \vec{l} \cdot r^2 \cdot \pi = -\frac{1}{2} \cdot e \cdot \vec{\omega} \cdot r^2$$

aus der Definition des Drehimpulses mit $\vec{l} = m_e \cdot r^2 \cdot \vec{\omega}$ folgt $\vec{\mu}_l$ (E3-2)

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{l}$$

Der Elektronenspin, vereinfacht "Eigendrehung des Elektrons"*, verursacht den Spinanteil des magnetischen Moments. Man geht dabei von der Rotation einer mit -e geladenen Kugel mit der Masse m_e aus, wobei die Rotationsachse durch den Schwerpunkt geht. Es ergibt sich für das magnetische Spinmoment $\vec{\mu}_s$:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m_e} \vec{s} \quad (E3-3)$$

Der Vorfaktor $-e/2m_e$ wird auch gyromagnetisches Verhältnis γ_e genannt. Er ist negativ, da die Vektoren der magnetischen Momente, zu dem Vektoren des Bahndrehimpulses und des Spins antiparallel orientiert sind. Durch die Quantelung des Drehimpulses und des Spins ergeben sich mit den Quantenzahlen ℓ und s für die Beträge der Vektoren

$$|\vec{l}| = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} \text{ bzw. } |\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (E3-4)$$

Da das äußere Magnetfeld \vec{B}_0 nur in z-Richtung wirkt, werden nur die z-Komponenten der Vektoren berücksichtigt. Es gilt:

$$\vec{l}_z = \ell_z \cdot \hbar \equiv m_\ell \cdot \hbar \equiv m \cdot \hbar \text{ bzw. } \vec{s}_z = m_s \cdot \hbar \equiv s \cdot \hbar \quad (E3-5)$$

Die Variable ℓ_z entspricht dabei der Projektion des Bahndrehimpulsvektors auf die z-Achse. Sie kann bzgl. des äußeren Magnetfeldes $2\ell+1$ Orientierungen annehmen und wird auch magnetische Quantenzahl m_ℓ oder m genannt. Der Elektronenspinmagnetismus, kann nur zwei Richtungen bezüglich des äußeren Magnetfeldes einnehmen. Beide werden durch die Werte der Spinquantenzahl s bzw. der magnetischen Spinquantenzahl m_s ($= +1/2; -1/2$) zum Ausdruck gebracht.

Setzt man $m=1$, dann ist $\vec{l}_z = \hbar$ und das magnetische Bahnmoment eines Elektrons ergibt sich zu

$$|\vec{\mu}_l| = \mu_B = -\frac{e}{2m_e} \cdot \hbar = 9.274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{Jm}^2}{\text{Vs}} \quad (E3-6)$$

μ_B wird auch Bohr'sches Magneton genannt. Es ist die elementare Einheit des magnetischen Bahnmomentes in einem äußeren Magnetfeld. Es lässt sich damit für beliebige Richtungsquantenzahlen ein g -Faktor einführen:

$$|\vec{\mu}| = g \cdot \mu_B \cdot \sqrt{m(m+1)} \quad (E3-7)$$

* Da das Elektron in der Quantenmechanik als Punktteilchen definiert ist, kann es keinen Eigendrehimpuls haben, weil ihm dazu ein endliches Volumen fehlt. Die exakte Definition des Elektronenspins ist das Residuum des Gesamtdrehimpulses durch $J-L=S$

Bei Vergleich der Gl. (E3-7) mit den Gl. (E3-3 bis -5) fällt auf, dass der g-Wert für den Bahnmagnetismus, g_L , gleich 1 ist. Dies konnte experimentell bestätigt werden. Würde man das gleiche Verfahren für den Spilmagnetismus anwenden, so müsste man zur Berechnung von $\vec{\mu}_s$ für den Betrag des Spinvektors $|\vec{s}| = \hbar/2$ einsetzen.

Damit ergäbe sich ein Wert für $\vec{\mu}_s$, der nur einem halben Bohr'schen Magneton entspricht. Dies widerspricht klar den experimentellen Befunden, welche für $\vec{\mu}_s$ ebenfalls den Wert von einem ganzen μ_B belegen. Dieser Widerspruch zeigt Versagen des klassischen Modells und wird als *magnetomechanische Anomalie des Elektrons* bezeichnet. Erst Diracs relativistisch-quantenmechanische Beschreibung der Elektronen brachte Theorie und experimentelle Befunde in Einklang und definierte den g-Wert für freie Elektronen im Vakuum als $g_e = 2.0023193043718$.

Im Rückblick auf Beispiel vom Anfang, der Aufspaltung eines Ag-Atomstrahl im Magnetfeld (Stern-Gerlach-Versuch), besitzen Silberatome in der 5s-Schale ein einsames Elektron. Da die Bahndrehimpulse der Elektronen verschiedener Ag-Atome im Grundzustand identisch, können sie sich nur in ihrem Spilmagnetismus unterscheiden. Durch die Gleichungen (Gl. E3-1 ; -3 ; -5 ; -7) lässt sich die energetische Aufspaltung der Elektronen durch ein externes Magnetfeld in z-Richtung folgendermaßen beschreiben, vgl. (Abb. E3-2)²³⁶:

$$E(m_s) = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0 = g_e \cdot \mu_B \cdot s \cdot B_0 \quad (E3-8)$$

mit den Werten für $s = \pm 1/2$ ergeben sich eine energetische Aufspaltung der entarteten Zustände zu

$$E_{m_s=1/2} = +\frac{1}{2} \mu_B \cdot B_0 \quad \text{bzw.} \quad E_{m_s=-1/2} = -\frac{1}{2} \mu_B \cdot B_0$$

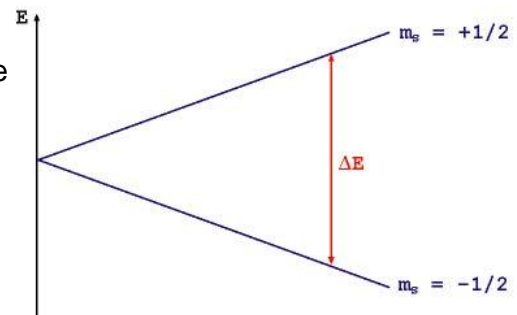


Abbildung E3-2: energetische Aufspaltung als Funktion eines externen Magnetfeldes

Zwischen diesen Zuständen können nun elektronische Übergänge angeregt werden. Bei den in der EPR-Spektroskopie verwendeten

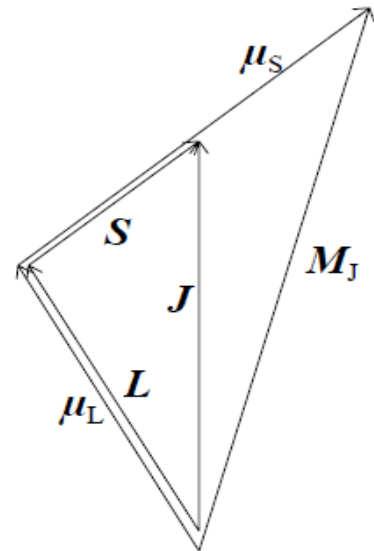
Feldstärken B_0 , liegen die Energien der Übergänge, d.h. die Frequenzen der absorbierten bzw. emittierten Photonen, meist im Mikrowellenbereich. Über die Grundgleichung der EPR-Spektroskopie (*Resonanzbedingung*) ist diese Frequenz ν mit der Aufspaltungsenergie verknüpft:

$$h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0; \quad B_0 = |\vec{B}_0| \equiv |\vec{B}_z| \quad (E3-9)$$

Der g-Wert für Elektronen im Vakuum gilt annähernd (Abweichung < 10%) für viele einfache freie Radikale. Für Übergangsmetallionen können hingegen sogar negative Werte oder positive bis $g=4$ erreicht werden. Ursache hierfür sind die bei den schweren d- und f-Ionen auftretenden Spin-Bahn-Kopplungen. Die Nomenklatur der Grund-

236 [165]

zustände der Ionen erfolgt mit der Termsymbolik²³⁷ unter Verwendung der Quantenzahlen für den Gesamtdrehimpuls L^* , den Gesamtspin S und der gekoppelten Quantenzahl J ($J=S+L$) aus der Russel-Saunders-Kopplung. Es wird dabei in normale und anormale Zeemann-Aufspaltung unterschieden. Normale Zeeman-Aufspaltung tritt nur bei Singulettzuständen, d.h. $S=0$, auf. Damit ist $J=L$ und die Zustände $2L+1$ -fach aufgespalten. Gemäß der Auswahlregel für erlaubte Übergänge, Änderung der Richtungsquantenzahlen $\Delta M=0, \pm 1$, ergeben sich drei Linien im Spektrum, das sog. Zeemann-Triplett. Bei Nicht-Singulettionen oder -Atomen, muss die Russel-Saunders-Kopplung zur Bestimmung von J und dem Gesamtmagnetischen Moment $\vec{\mu}_J$ angewendet werden. Dabei ergibt sich die Situation, die in (Abb. E3-3)²³⁸ skizziert ist.



Das Verhältnis von L zu S unterscheidet sich von dem von $\vec{\mu}_L$ zu $\vec{\mu}_S$. Daher sind die aus der Addition entstandenen Vektoren J und M_J nicht parallel und der Betrag von $\vec{\mu}_J$ ist nicht gleich $|M_J|$. Deswegen führte Alfred Landé zur Berechnung des aus der LS-Kopplung resultierenden effektiven g_J folgende Beziehung ein:

Abbildung E3-3: Vektorielle Darstellung (ohne Pfeile)* zur LS-Kopplung bei der anormalen Zeeman-

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{E3-10})$$

Daraus wird ersichtlich, warum die g -Werte für Übergangsmetallionen derartige Extreme erreichen können.

Ein weiteres wichtiges Phänomen in der EPR ist die **Hyperfeinaufspaltung** von EPR-Signalen (HFS). Dabei gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste ist die isotrope Fermi-Kontakt-Wechselwirkung sphärischer kernnaher Elektronen mit dem Kernspin, z.B. die s -Elektronen von Wasserstoff mit dem Proton ($I=1/2, m_I = 1/2$). Die andere ist die nicht-isotrope Wechselwirkung in Festkörpern in Form dipolarer Aufspaltungen durch WW nicht-sphärischer Elektronen mit den Kernspins. Am Beispiel Wasserstoff erzeugt das Proton mit seinem Kernspin ein zusätzliches Magnetfeld, welches das \vec{B}_0 entweder verstärkt oder abschwächt. Daraus resultiert ein lokales Magnetfeld und das Signal spaltet sich gemäß der modifizierten Resonanzbedingung auf, vgl. (Abb. E3-4):

²³⁷ [164], S. 397ff.

* Die QZ repräsentieren die räumlichen Orientierungen der Spins bzw. Bahndrehimpulse, daher werden sie von vielen Autoren wie in (Abb. 2.4.1-3) ohne Pfeil und ggf. mit "dicker Schrift" gekennzeichnet. Da in dieser Arbeit Pfeile verwendet werden, wird auf so eine Kennzeichnung verzichtet.

²³⁸ [166], S. 5

$$\vec{B}_{\text{Lokal}} = \vec{B}_0 + a \cdot \vec{m}_I ; a = \text{Hyperfeinkopplungskonstante} \quad (\text{E3-11})$$

$$E_{m_s=\pm 1/2, m_I=\pm 1/2} = h \cdot \nu_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g \cdot \mu_B \cdot \left(\vec{B}_0 \pm \frac{1}{2} a \right) \text{ mit } \Delta E = h \cdot \nu_{+} - h \cdot \nu_{-} = a \quad (\text{E3-12})$$

$\Delta E = \text{Abstand der Signallinien}$

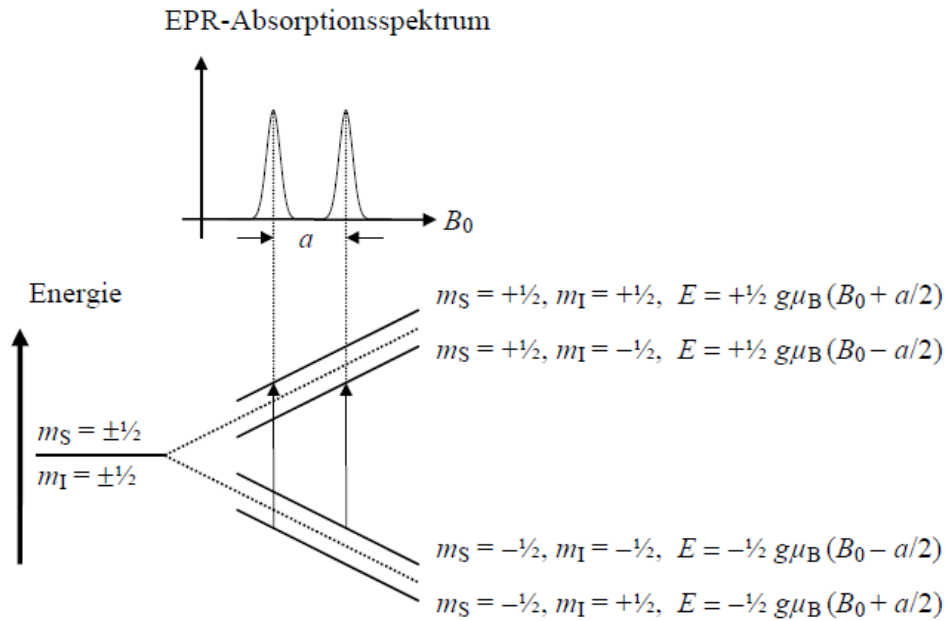


Abbildung E3-4²³⁹: Hyperfeinaufspaltung eines Elektrons mit $m_s = \pm 1/2$ durch Wechselwirkung mit einem Proton ($m_I = \pm 1$)

Die Kopplungskonstante a kann direkt aus dem Spektrum abgelesen werden und wird normalerweise in Tesla oder in Gauss (10^{-4} T) angegeben. Analog zur NMR-Spektroskopie erhält man bei der Kopplung eines Elektrons mit N_p äquivalenten Kernen eine $N_p + 1$ -fache Aufspaltung, wobei sich die Signalintensitäten gemäß dem Pascal'schen Dreieck, (Abb. E3-5)²⁴⁰, verteilen.



Abbildung E3-5: Pascal'sches Dreieck zur Abschätzung der Signalintensitäten

Ein Beispiel dafür ist das Spektrum des Phenylradikal-Anions, $C_6H_6^-$. Dadurch, dass das radikalische Elektron mit dem Kernspin von sechs chemisch äquivalenten Protonen interagieren kann (gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an jedem C-Atom), splittet das EPR-Signal in ein Septett auf. Dieses hat die Intensitätsverteilung 1:6:15:20:15:6:1.

Es können zusätzlich auch Wechselwirkungen mit den Kernspins eines benachbarten Atoms auftreten. In diesem Fall spricht man von *Superhyperfeinaufspaltung*.

Um die elektronischen Verhältnisse von Systemen zu erfassen, die komplexer als freie Radikale sind, insbesondere Übergangsmetallionen, empfiehlt es sich eine quantenmechanische Beschreibung einzuführen. Grundlage dafür ist die zeitunabhängige *Schrödinger-Gleichung*. Sie dient u.a. zur Ermittlung von

²³⁹ [166], S. 8

²⁴⁰ [165], S. 3

Eigenfunktionen ψ des quantenmechanischen Systems (Zustände, Wellenfunktionen) und ihrer dazugehörigen beobachtbaren Eigenwerte E (Energien).

$$H\psi = E\psi \quad (\text{E3-13})$$

Mit (Gl. E3-1) wurde die Energie eines einzelnen Elektrons in einem äußeren Magnetfeld beschrieben werden. Daher lässt sich diese nun mit der Hilfe Schrödinger-Gleichung als Operatorgleichung schreiben²⁴¹.

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{E3-14})$$

\hat{H} ist der Hamilton-Operator (Hamiltonian), für Spinvariablen hat \hat{H} Matrixform. Er enthält alle möglichen Rechenvorschriften (Repräsentanten der im System herrschenden Einflussgrößen) zur Bestimmung sämtlicher Energieniveaus des elektronischen Systems. Je nachdem wie viele Freiheitsgrade und Elektronen dieses aufweist, wird er entsprechend kompliziert. Schon für den Grundzustand von Atomen ergeben sich zahlreiche Einflusskomponenten wie kinetische Energie der Elektronen, Orbitalenergie, Energie der Elektronenspin-Kernspin-WW (HFS), Spin-Bahn-Kopplungen (LS-Kopplung), Ligandenfeldaufspaltung, Spin-Spin-Kopplung bei Triplettzuständen (Nullfeldaufspaltung),... Für das Eigenwertproblem der EPR interessieren nicht alle Komponenten des Hamilton-Operators und würden die Lösung unnötig verkomplizieren. Daher entwickelten Abragam und Pryce²⁴² Anfang der fünfziger Jahre den sogenannten Spin-Hamilton-Operator, welcher nur noch Spinvariablen berücksichtigt. Seine Konstruktion sieht vor, dass seine Eigenwerte mit denen des tiefsten Niveaus des vollständigen Hamilton-Operators übereinstimmen. Für den Fall eines Koordinatensystem mit den Hauptachsen x,y,z lautet der Spin-Hamiltonian für Systeme mit axialer Kristallsymmetrie:

$$H = g_{\parallel} \mu_B \vec{B}_z \vec{S}_z + g_{\perp} \mu_B (\vec{B}_x \vec{S}_x + \vec{B}_y \vec{S}_y) + D [\vec{S}_z^2 - \frac{1}{3} (\vec{S} \cdot (\vec{S} + 1))] + h T_{\parallel} \hat{I}_z S_z + h T_{\perp} (\hat{I}_x \vec{S}_x + \hat{I}_y \vec{S}_y) \quad (\text{E3-15})$$

Dabei ist z die Hauptachsenrichtung für den **g**-, **D** und **T**-Tensor. Die Gl. enthält auf der rechten Seite den skalaren isotropen g_e -Wert (s.o.) und zusätzlich noch die anisotropen richtungsabhängigen g_{\perp} - und g_{\parallel} -Werte, senkrecht bzw. parallel zur z-Achse, die aus der Spin-Bahn-Kopplung herrühren. \hat{S} bzw. \vec{S} ist der effektive Elektronenspinoperator, **D** ist der Feinstrukturterm der Nullfeldaufspaltung und **T** ist der Tensor der Hyperfeinkopplungskonstante. \hat{I} bzw. \vec{I} ist der Kernspinoperator, des im HFS-Term auftretenden koppelnden Kernes. Weitere Terme, welche in Gl. E3-15 nicht aufgeführt sind, beinhalten die Quadrupol-WW und die Kern-Zeeman-Aufspaltung. Wenn man mit dieser Operatorgleichung auf den einfachsten, freies Radikal in Lösung, anwendet, so

²⁴¹ [164] S. 574
²⁴² [167]

verschwinden alle anisotropen Anteile. Die Tensoren \mathbf{g} und \mathbf{T} werden zu Skalaren und die (Gl. E-15) vereinfacht sich zu (Gl. E3-8).

apparative Umsetzung

Man unterscheidet zwei grundsätzliche Gerätetypen, die CW-Spektrometer (*Continuous Wave*) und die FT-Puls-Spektrometer (*Fourier Transform*). Da in dieser Arbeit ein CW-X-Band-Spektrometer der Firma Bruker verwendet wurde, soll dieser Spektrometertyp vorgestellt werden. (Abb. E3-6) beschreibt den Aufbau eines CW-EPR-Spektrometers.

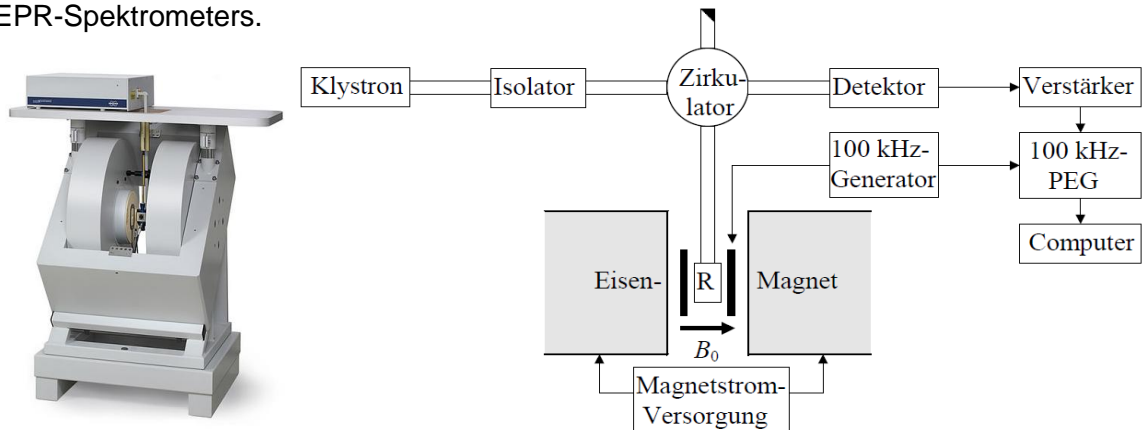


Abbildung E3-6²⁴³²⁴⁴: links: Modell eines EPR-Spektrometers der Firma Bruker
rechts: schematischer Aufbau eines X-Band-CW-EPR-Spektrometers

Die Spektrometer arbeiten mit einem konstanten Mikrowellenfeld, welches von einem Klystron eingestrahlt wird und einem äußeren Magnetfeld, das sich zeitlich ändert. Letzteres wird von den Eisenmagneten erzeugt. Dabei gibt das Kürzel vor dem Band den Frequenzbereich des Mikrowellenfeldes an, s. (Tab 2.4.1-1).

Bandbezeichnung	Frequenzbereich [GHz]
S	1.4 - 4
C	4 - 6
X	6 - 11
K	11 - 36
Q	36 -46
W	55 - 100

Tabelle E3-1: Gebräuchliche Frequenzbereiche für EPR-Spektrometer

Das X-Band-Spektrometer arbeitet meistens mit einer Frequenz von 9.5 GHz, die vom Klystron zur Entkopplung durch einen Isolator an den Zirkulator gesandt wird. Dieser leitet das Feld zur Probe und die reflektierte Signalleistung zum Detektor. Leistung, welche der Detektor reflektiert, wird in einen Absorber abgeleitet (vierter Arm des Zirkulators). Die Probenkammer, der Resonator, befindet sich genau im homogenen Teil des Magnetfeldes, wobei sich dort noch Vorrichtungen zur Kühlung bzw. zur Drehung von Einkristallproben befinden. Die Probenröhrchen selbst bestehen zumeist aus Quarzglas, definierter Geometrie. Für die Tieftemperaturmessungen dieser Arbeit

243 [168]

244 [166], S. 11

wurden Fabrikate der Firma Wilmad (4mm CFQ Non-Precision EPR Tube, $d_A=4$ mm, $d_I=3$ mm, $l=250$ mm) verwendet.

Zur eigentlichen Signalaufnahme bedient man sich dem Prinzip der sequentiellen Abtastung. Dazu wird das \vec{B}_0 -Feld zeitlich linear verändert $\vec{B}_0 = \vec{B}_{\text{Anfang}} + \text{const} \cdot t$. Diesem Magnetfeld wird am Resonator ein zusätzliches magnetisches Wechselfeld \vec{B}_{Mod} überlagert (Bsp. $\nu_{\text{Mod}}=100$ kHz). Modulationsfrequenz und Amplitude dürfen die Frequenz und die Linienbreite des EPR-Signals nicht übersteigen. Das zeitabhängige \vec{B}_0 ergibt sich zu:

$$\vec{B}_0 = \vec{B}_{\text{Anfang}} + \text{const} \cdot t + \vec{B}_{\text{Mod}} \cdot \sin(2\pi\nu_{\text{Mod}} \cdot t) \quad (\text{E3-16})$$

In (Abb. E3-7) sind die Signalverläufe des EPR-Signals (Absorptionskurve), des fluktuierenden \vec{B}_0 -Feldes und des Ein- sowie des Ausgangs-EPR-Signals am phasempfindlichen Gleichrichter (PEG) dargestellt. Die Gausskurve des Adsorptionssignals wird so differentiell abgetastet, dass die Abtastfrequenz immer der doppelten Modulationsfrequenz entspricht. Je stärker die Unterschiede im Gaussignal zwischen zwei Abtastpunkten sind, desto weiter liegen die Signalspitzen auseinander. Am Maximum der Gausskurve werden die Unterschiede gleich 0. Danach wechselt die Phase des Fluktuierenden Signals um 180° . Damit entspricht der Verlauf der Amplituden des Eingangssignals am PEG genau der 1. Ableitung des eigentlich gaussförmigen EPR-Absorptionssignals. Der PEG sorgt dafür, dass an seinem Ausgang nur noch dieses Signals (dick gezeichnet) weitergegeben wird.

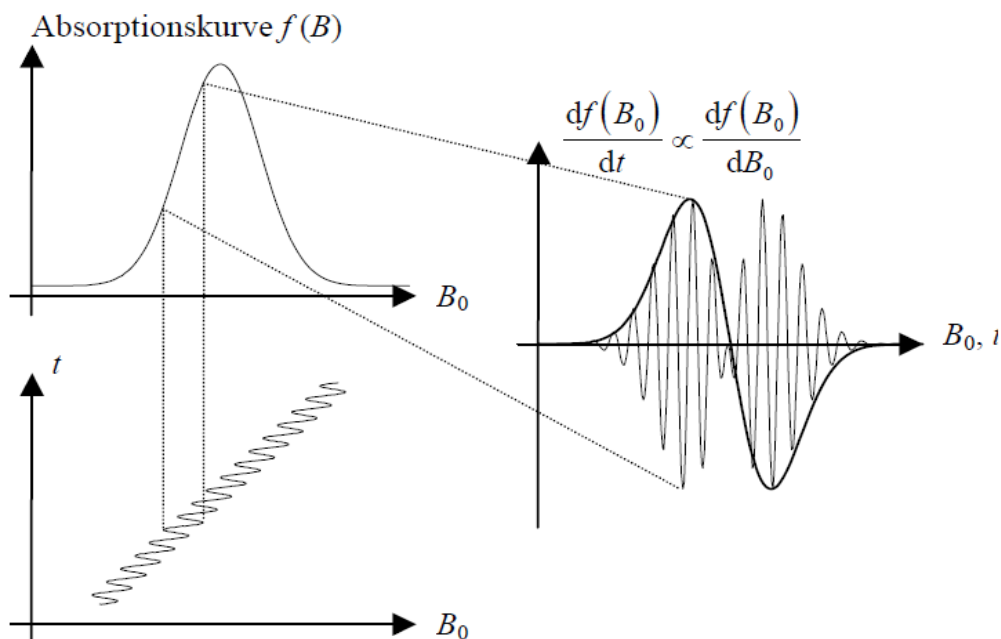


Abbildung E3-7²⁴⁵: Differentielle Abtastung eines EPR-Absorptionssignals mit anschließender phasenselektiver Gleichrichtung
links: Verlauf des EPR-Absorptionssignals (oben), fluktuierendes ansteigendes \vec{B}_0 -Feld (unten)
rechts: PEG-Signal Eingang (dünn) Ausgang (dick), die Abtastpunkte sind gestrichelt eingezeichnet

²⁴⁵ [166], S. 13

Alle CW-EPR-Spektrometer stellen das Resonanzsignal als differentiell abgetastetes Signal und damit als 1. Ableitung des eigentlichen Absorptionssignals dar. Vorteil dabei ist die Verbesserung des Signal-Raus-Verhältnisses. Jedoch gehen die Proportionalität der Signalfäche zur Konzentration verloren.

5.2 Datenausgabe Strukturanpassung

Report R1: Parameter zur Anpassung von MOF-177(Co)

Refinement of TMI/053_folie_abgezogen.x_y 23.05.2012 1

R-values Rp=29.07 Rwp=35.78 Rexp=2.70
3 iterations of 20

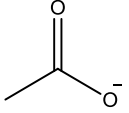
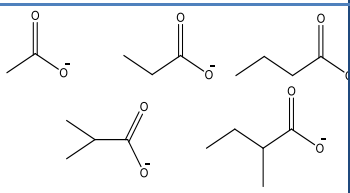
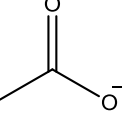
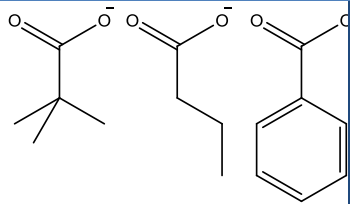
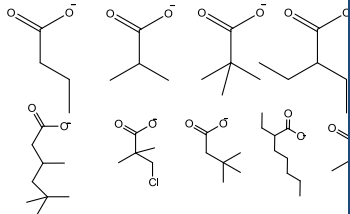
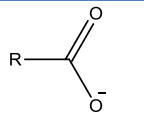
parameter		old	new
<u>MOF-177_Co_anpassung</u>			
scaling	:	1.0000	-
lattice	a :	38.1000	-
	c :	30.6000	-
profile	U :	0.0000	-
PsVoigt2	V :	0.0000	-
	W :	0.0200	0.0200
overall B	:	0.0000	-
pref. orient.	o1 :	0.1000	-
Rietv.-Toraya	o2 :	0.5000	-
(0 1 1)			
<u>global parameters</u>			
zero shift	:	0.0038	-
displacement	:	0.0000	-
backgr. polynom	:	3	-
coeff.	a0 :	160.2620	-
	a1 :	-9.124	-
	a2 :	0.4208	-
	a3 :	-0.007979	-

Report R2: Parameter zur Anpassung von MOF-177(Be)Refinement of TMI-063 (MOF-177 (Be)-450).val 23.0

R-values Rp=31.44 Rwp=39.89 Rexp=10.52
2 iterations of 20

parameter		old	new
<hr/> MOF-177_Co_anpassung <hr/>			
scaling	:	1.0000	-
lattice	a :	37.0000	33.8130
	c :	30.0000	33.3300
profile	U :	9.7640	-
Gauss	V :	-10.0000	-
	W :	-10.0000	-
overall B	:	0.0000	-
pref. orient.	o1 :	0.1000	-
Rietv.-Toraya	o2 :	0.5000	-
(0 1 1)			
<hr/> global parameters <hr/>			
zero shift	:	0.0038	-
displacement	:	0.0000	-
backgr. polynom	:	3	-
coeff.	a0 :	80.0000	-
	a1 :	-9.124	-
	a2 :	0.4208	-
	a3 :	-0.007979	-

5.3 Tabellen

Typ	M	Anion X	Ligand L	CN	Referenz
I	Be ₄ O ⁶⁺		-	4	[44,77,78] Kristallstruktur [45-48]
		NO ₃ ⁻	-	4	[169]
		CO ₃ ²⁻	-		
			-		[170]
I	Zn ₄ O ⁶⁺		-	4	[51] Kristallstruktur [53,54]
			-		[172]
			-		
		 R = Cyclohexyl, Adamantyl, 2-Biphenyl,	-		[173]

Typ	M	Anion X	Ligand L	CN	Referenz
I	Zn ₄ O ⁶⁺		-	4	[174]
	Zn ₄ O ⁶⁺ Co ₄ O ⁶⁺		-	4	[175]
	Zn ₄ O ⁶⁺ Co ₄ O ⁶⁺ Mn ₄ O ⁶⁺		-	4	[136]
	Co ₄ O ⁶⁺		-	4,5	[73,74]
	Co ₄ O ⁶⁺		-	4	[176]
	Mg ₄ O ⁶⁺		-	4	[130]
	Cu ₄ O ⁶⁺ Fe ₄ O ⁶⁺		-	4,5	[177]
II	Fe ₄ O ⁶⁺		-	4	[50,136]
III	Cu ₄ O ⁶⁺	Cl ⁻		5	[178] (Prototyp)

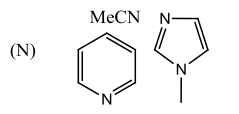
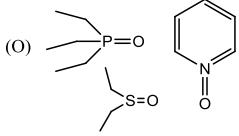
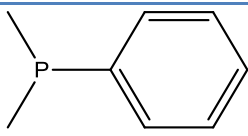
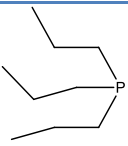
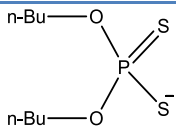
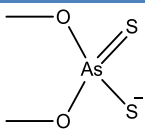
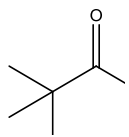
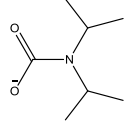
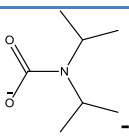
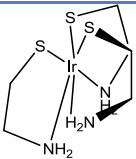
Typ	M	Anion X	Ligand L	CN	Referenz
III		Cl ⁻ ; Br ⁻	Haftatom Beispiel (N)  (O) 	5	[59,60,179]
	Mg ₄ O ⁶⁺	Br ⁻	Et ₂ O	5	[57,58]
	Mn ₄ O ⁶⁺	I ⁻		5	[62]
				5	[63]
	Cr ₄ O ⁶⁺	Cl ⁻	THF	5	[61]
I(S)	Zn ₄ S ⁶⁺		-	4	[180]
	Zn ₄ S ⁶⁺ Co ₄ S ⁶⁺		-	4	[71]
*	Ti ₄ O ¹⁴⁺	Cl ⁻	S ₂ ²⁻	7	[65]
Mischcluster	[Co ₂ Ni ₆ (O) ₂] ¹²⁺		-	4,5	[181]
	[Zn ₂ Ni ₆ (O) ₂] ¹²⁺		-	4	[66]
	[Zn _{4-x} Mg _x] ⁶⁺		-	4	[67]
	[Zn _{2,8} Co _{1,2}] ⁶⁺	Br ⁻		4	[69]

Tabelle T1: Komplexe der Form M₄OX₆ · 4L kategorisiert nach Typen (s.o.)

Probe	Masseanteil der Elemente β			X_{i-But}/X_{Mg}
	[%]			
	C	H	Mg	
TMI/041(i-BuOH)-A	39.1	5.87	17.1	1.16
TMI/041(i-BuOH)-B	39.0	5.89	15.7	1.26
TMI/041(EtOH)-A	39.3	5.96	16.0	1.24
TMI/041(EtOH)-B	39.3	5.98	16.4	1.21
theoretisch	45.4	6.66	15,3	1.50

Tabelle T2: Elementaranalyse von $Mg_4O(i-But)_6$ aus Versuch TMI/041

Netzebenenabstände [Å]		Glanzwinkel 2θ [°]		Intensität (Filmschwärzung)
TMI/041(i-BuOH)	Literatur	TMI/041(i-BuOH)	Literatur	
7.34	7.33	12.05	12.06	SS
12.34	12.28	7.17	7.21	s
-	12.77	-	6.93	sss
14.54	14.45	6.09	6.13	m
-	18.10	-	4.90	ss
-	19.21	-	4.62	m
19.73	19.68	4.50	4.51	ss
-	20.27	-	4.38	s
-	21.15	-	4.20	sss
22.11	21.95	4.02	4.05	SS
23.04	23.04	3.86	3.86	S
-	24.73	-	3.60	s
-	26.21	-	3.40	s
-	26.61	3.38	3.35	sss
27.27	27.19	3.27	3.28	ss
-	28.15	-	3.17	s
30.09	29.78	2.97	3.00	s
32.08	31.96	2.79	2.80	ss
32.74	32.80	2.74	2.73	s
-	33.56	-	2.67	ss
-	34.77	-	2.58	ss
-	35.77	-	2.51	ss
37.80	37.80	2.38	2.38	ss

Tabelle T3: Netzebenenabstände und Glanzwinkel von $Mg_4O(i-But)_6$ nach TMI/041(i-BuOH) sowie Walter-Lévy²⁴⁶ (Schwärzung: S stark, m mittel, s schwach)

Probe	Masseanteil der Elemente β [%]			
	CHN-Analysator			Komplexometrie
	C	H	N	Co
TMI/053- A	52.2	2.84	0.12	25.3
TMI/053-B	52.7	2.72	0.63	
theoretisch	57.8	2.69	0	21.0

Tabelle T4: Elementaranalyse von MOF-177(Co)

Probe	Masseanteil der Elemente β [%]			
	CHN-Analysator			ICP-OES
	C	H	N	Be
TMI/063-450 A	70.0	3.64	0.0	3.4
TMI/063-450 B	70.2	3.62	0.54	3.5
theoretisch	70.3	3.27	0	3.9
Be₁₂(OH)₁₂(BTB)₄	57.14	4.25	0	4.8

Tabelle T5: Elementaranalyse von MOF-177(Be), getempert bei 450°C

L.-Nr.	Bestandteile	Lösungsmittel	1. Spezies					2. Spezies					Int.-Verhältnis Spezie 1/2		
			g'_{xx}	g'_{yy}	g'_{zz}	g'_{iso}	g'_{xx}	g'_{yy}	g'_{zz}	g'_{iso}	g'_{xx}	g'_{yy}		g'_{zz}	g'_{iso}
1	Co-Piv	DEF	2.70	4.20	4.20	3.70									
2		Toluol	2.00	3.70	3.70	3.13									
3	Zn-Piv	DEF													
4		Toluol													
5	Zn-Ac	DEF													
6		Toluol													
7	M. Co/Zn-Piv.	DEF	2.70	4.20	4.20	3.70	1.91	7.80	4.00	0.04					1 : 1.6
8		Toluol	kein Co(II) Signal, aber intensives Radikalsignal												
9	M. Co-Piv/Zn-Ac.	DEF	2.70	4.50	4.50	3.90	1.95	7.60	4.05	0.04					1 : 2.6
10		Toluol	2.70	4.50	4.50	3.90									
11		DEF	2.60	4.80	4.80	4.07									
12	[Co(phen) ₃](PF ₆) ₂	DEF	2.60	4.80	4.80	4.07									
13		DEF	2.60	4.80	4.80	4.07									

Tabelle T6: Auswertung der EPR-Messung, qualitative Analyse auftretender Co-Spezies, [A_{yy} Kopplungskonstante der ⁵⁹Co-HFS]

L.-Nr.	Bestandteile	Lösungsmittel	m_{Co} [mg]	β_{Co} [%]	Receiver Gain	Bemerkungen	Int. nach Sim.	Int. nach Sim. mit Rec. Gain	m_{Co} [mg] nach EPR	β_{Co} [%] nach EPR	β_{Co} (EPR) / β_{Co} (gesamt) [%]
1	Co-Piv	DEF	188.586	1.04	5.02E+03		3.60E+11	3.60E+11	12.4	6.81E-02	6.55
2		Toluol	188.586	0.72	5.02E+03	auskristallisiert	4.80E+10	4.80E+10	1.5	5.75E-03	0.80
3	Zn-Piv	DEF	0	0.00	-						
4		Toluol	0	0.00	-						
5	Zn-Ac	DEF	0	0.00	-						
6		Toluol	#BEZUG!								
7	M. Co/Zn-Piv.	DEF	94.293	0.52	5.02E+03	C-Verunreinigung	3.80E+11	3.80E+11	13	7.14E-02	13.73
8		Toluol	94.293	0.54	5.02E+03	C-Verunreinigung	kein Co(II) Signal				
9	M. Co-Piv/Zn-Ac.	DEF	94.293	0.52	5.02E+03		3.30E+11	3.30E+11	11.3	6.20E-02	11.93
10		Toluol	94.293	0.54	5.02E+03		2.20E+10	2.20E+10	0.7	2.68E-03	0.50
11		DEF	72.8	0.40	5.02E+02		2.10E+11	2.10E+12	72.5		
12	Co(phen) ₃ (PF ₆) ₂	DEF	18.2	0.10	5.02E+02		5.90E+10	5.90E+11	20.4		
13		DEF	9.1	0.05	5.02E+03		2.20E+11	2.20E+11	7.5		

bezogen auf Kalibriergerade
Fehler: 30 %

Tabelle T7: Auswertung der EPR-Messung, Massenbestimmung einkerniger oktaedrischer Co-Spezies

5.4 Ergänzende Abbildungen

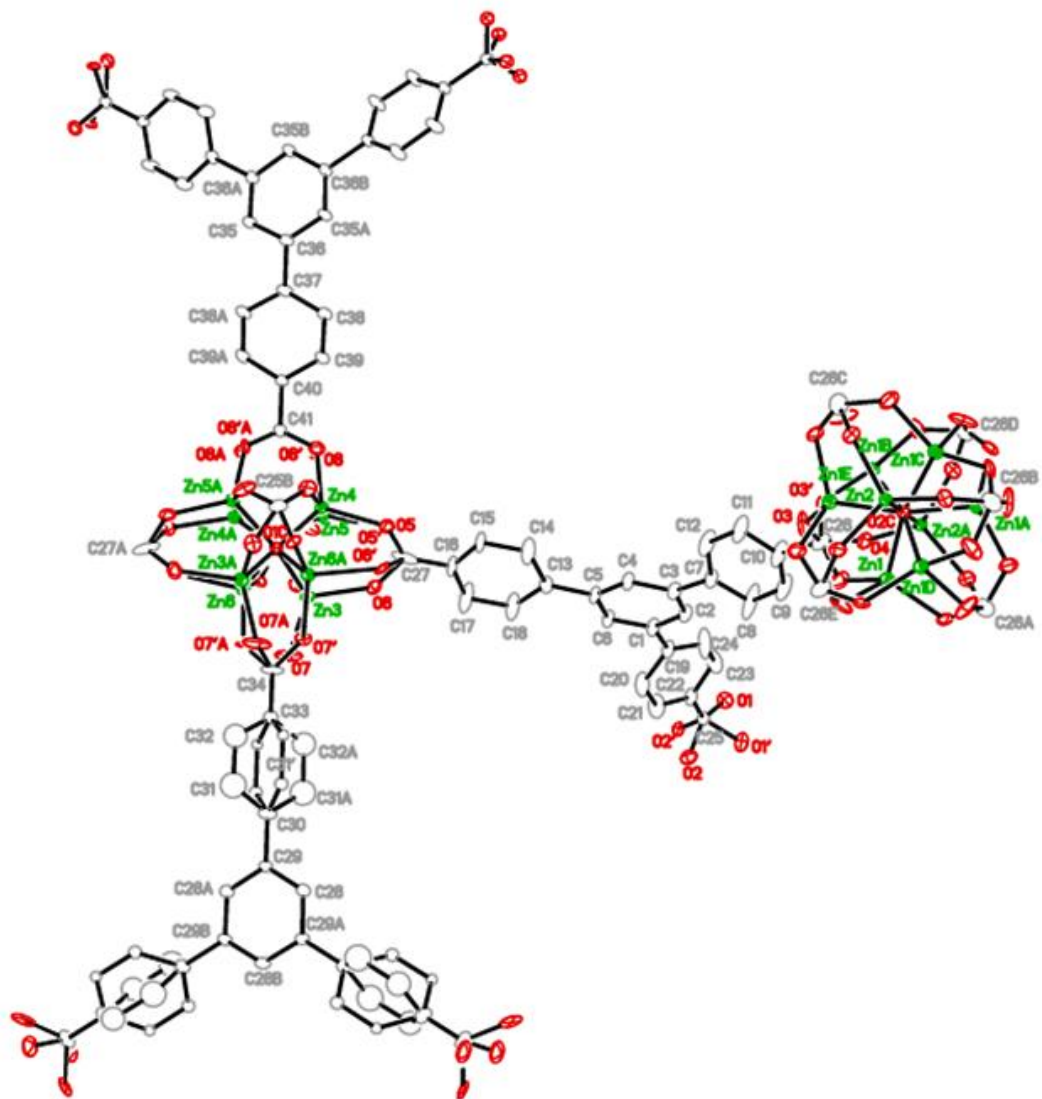


Abbildung A1: ORTEP-Darstellung von MOF-177 nach Chae²⁴⁷

5.5 Pulverdiffraktogramme

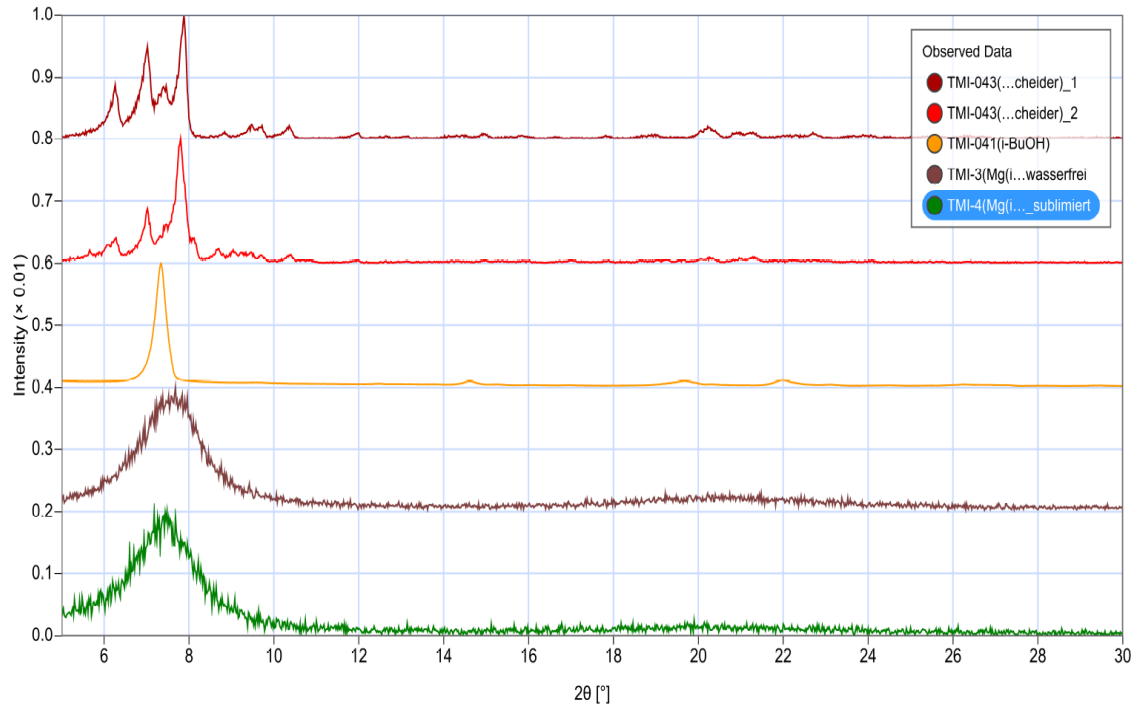


Abbildung P1: PXRDS verschiedener Magnesiumisobutyratphasen, Vergleich der Ergebnisse von den Verfahren **1 - 3**
Wasserabscheider(2): $\vartheta_{Tr.}=180^\circ\text{C}$ an Luft (weinrot); $\vartheta_{Tr.}=180^\circ\text{C}$ im HV (rot)
aus Suspension(1): Ansatz aus Isobutanol (gelb)
Sublimation(3): wasserfreies $\text{Mg}(i\text{-But})_2$ (violett); Sublimat (grün)

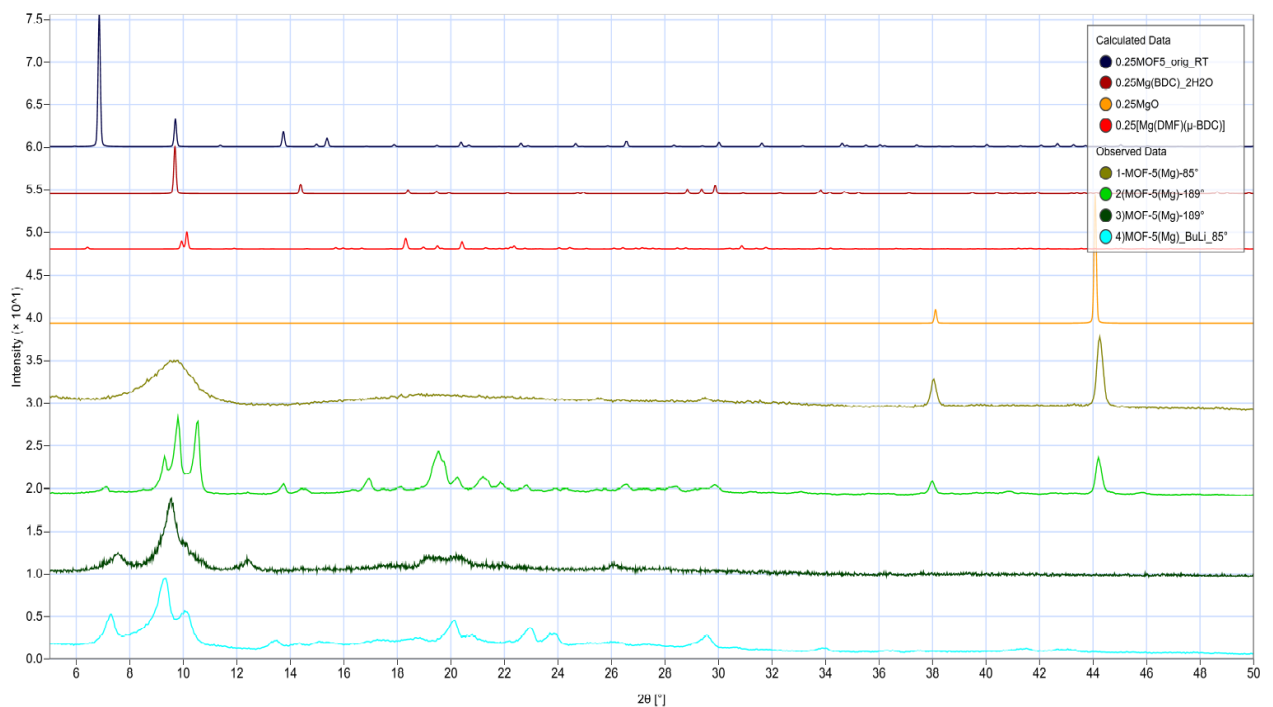


Abbildung P2: PXRDS der Produkte aus den MOF-5(Mg)-Syntheseverfahren und Vergleichsphasen: MOF-5(Zn) (blau), $\text{Mg}(\text{BDC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (braun), $[\text{Mg}(\text{DMF})(\mu\text{-BDC})]_n$ (rot), MgO (orange), V1) (oliv), V2) (grün), V3) (dunkelgrün) V4) (cyan)

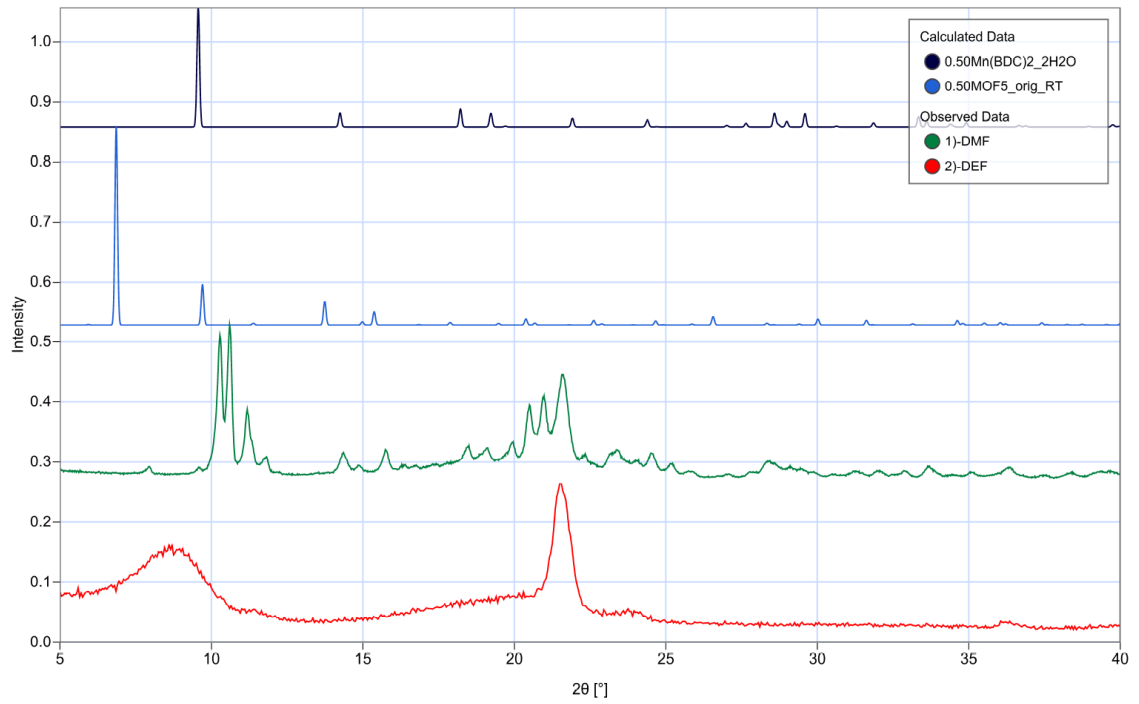


Abbildung P3: PXRDs der Produkte aus den Syntheseversuchen zu MOF-5(Mn) und Vergleichsphasen: $\text{Mn}(\text{BDC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (schwarz), MOF-5(Zn) (blau), **1)** Ansatz in DMF (grün), **2)** Ansatz in DEF (rot)

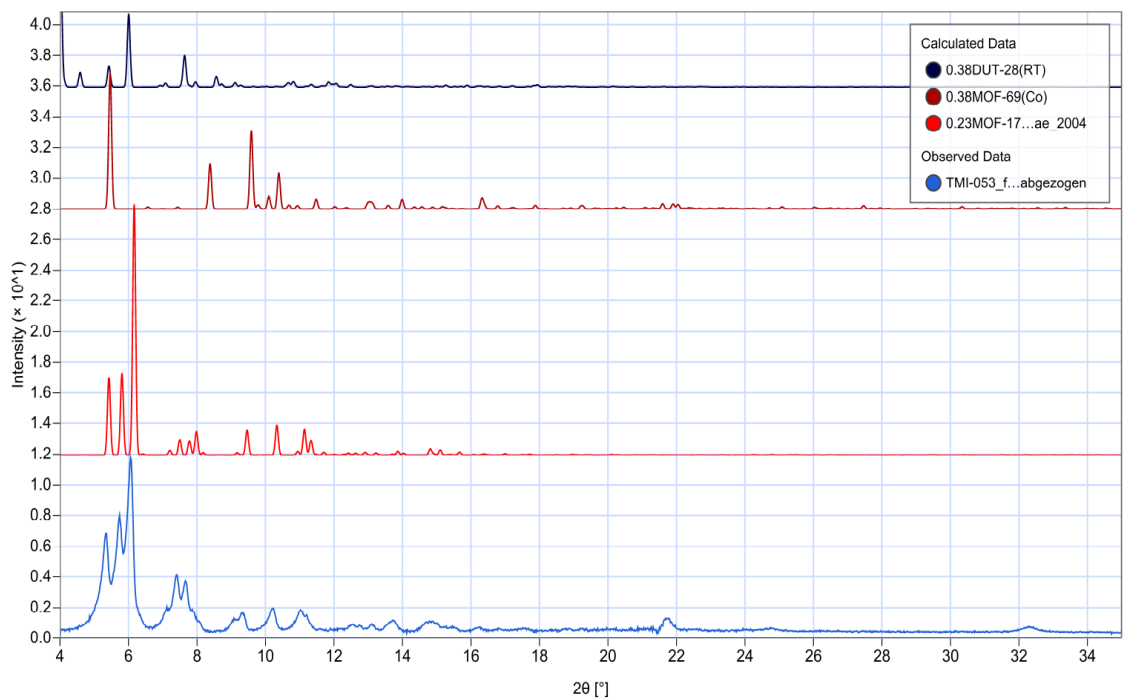


Abbildung P4: PXRDs von MOF-177(Co) TMI/053 (blau) und Vergleichsphasen: DUT-28(RT) (schwarz), MOF-69(Co) (braun), MOF-177(Zn) (rot)

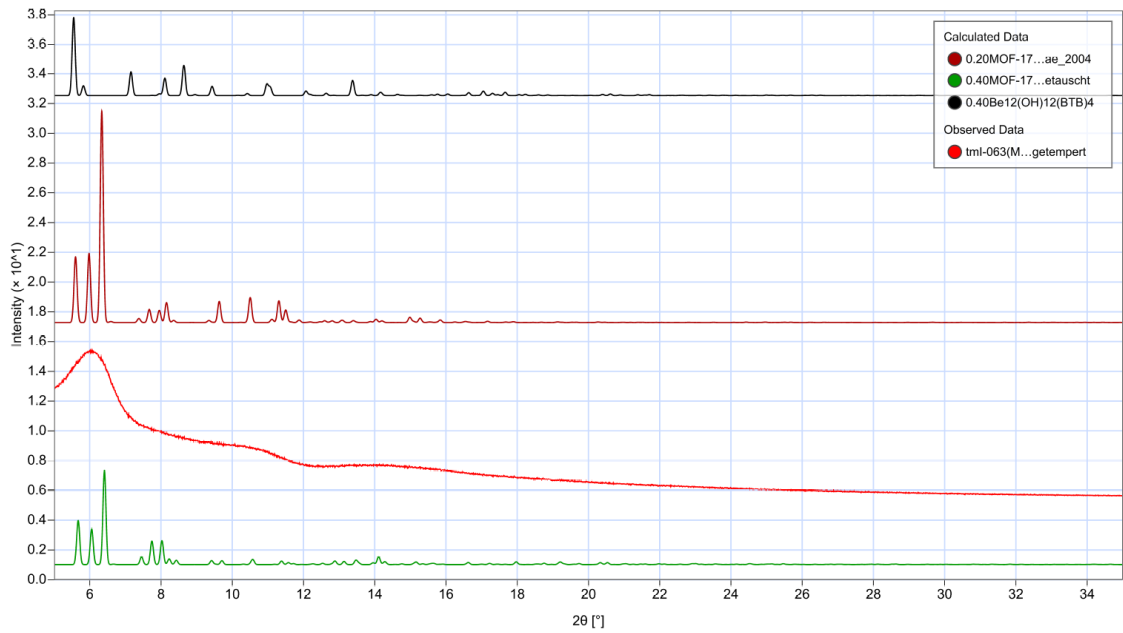


Abbildung P5: PXRDs von MOF-177(Be)-Ansatz TMI/063 mit Vergleichsphasen $\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{BTB})_4$ (schwarz), MOF-177(Zn) (braun), TMI(063) (rot), MOF-177[MOF-177(Zn)-Struktur n. Austausch v. Zn^{2+} gegen Be^{2+}] (grün)

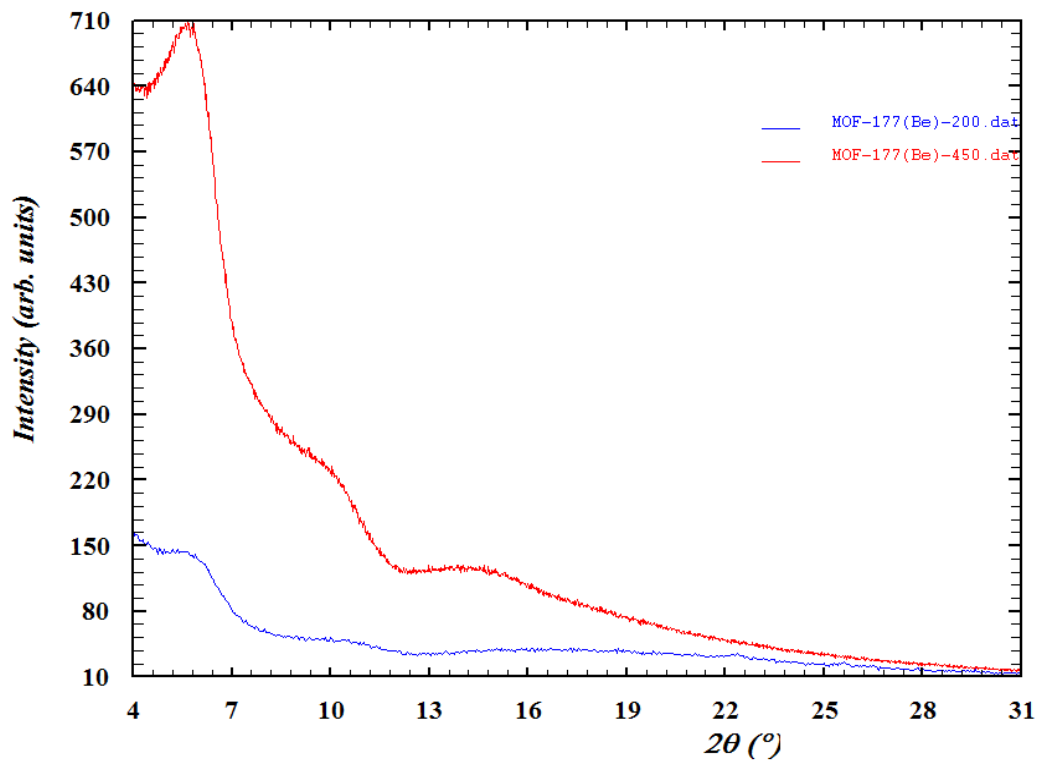


Abbildung P6: Effekt der Temperung auf Kristallinität MOF-177(Be) [nicht getempert] (blau), [getempert] (rot)

5.6 Messkurven

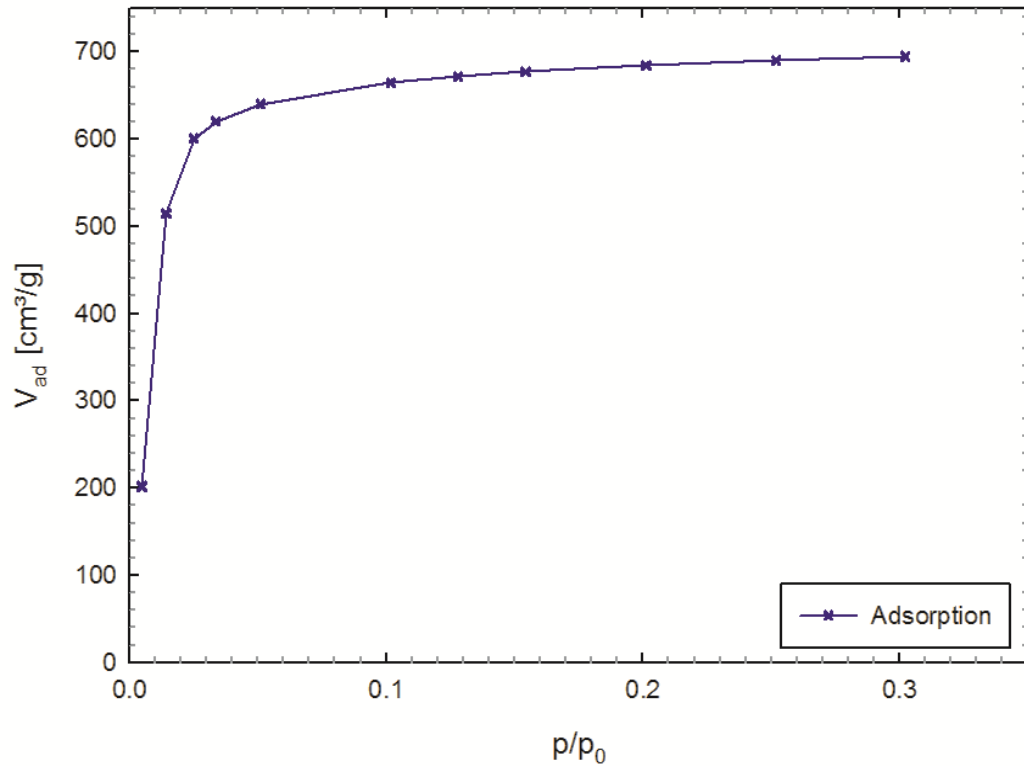


Abbildung M1: Adsorptionsisotherme von MOF-177(Co)

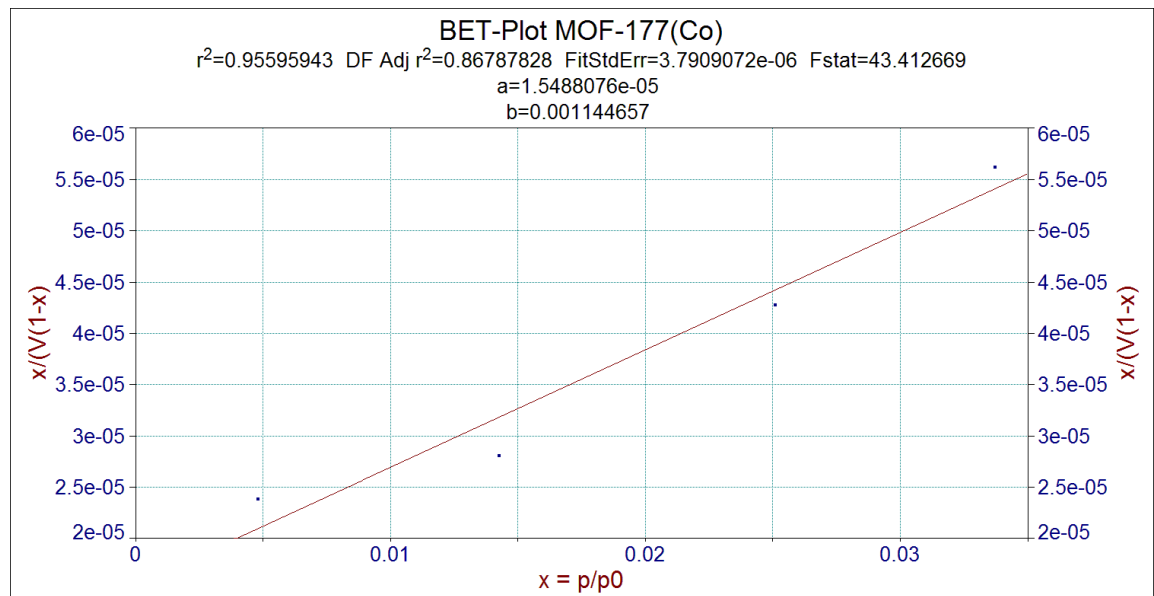


Abbildung M2: BET-Plot von MOF-177(Co), Intervall zur Auswertung: $0.005 \leq p/p_0 \leq 0.035$

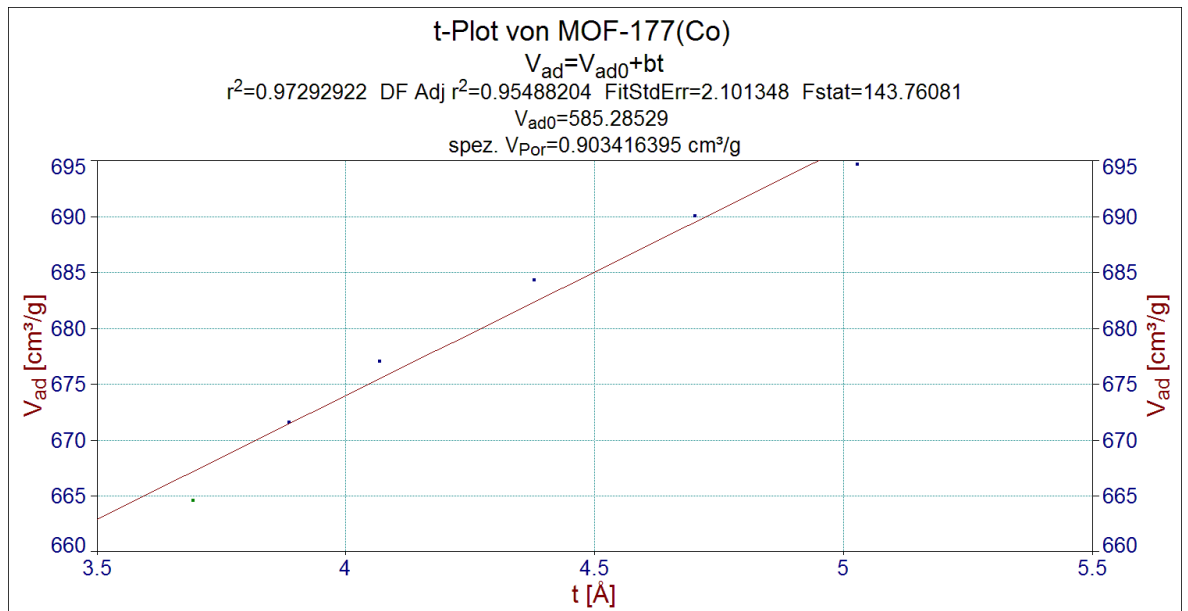


Abbildung M3: t-Plot von MOF-177(Co), linearer Bereich $3.5 \text{ \AA} \leq t \leq 5.1 \text{ \AA}$

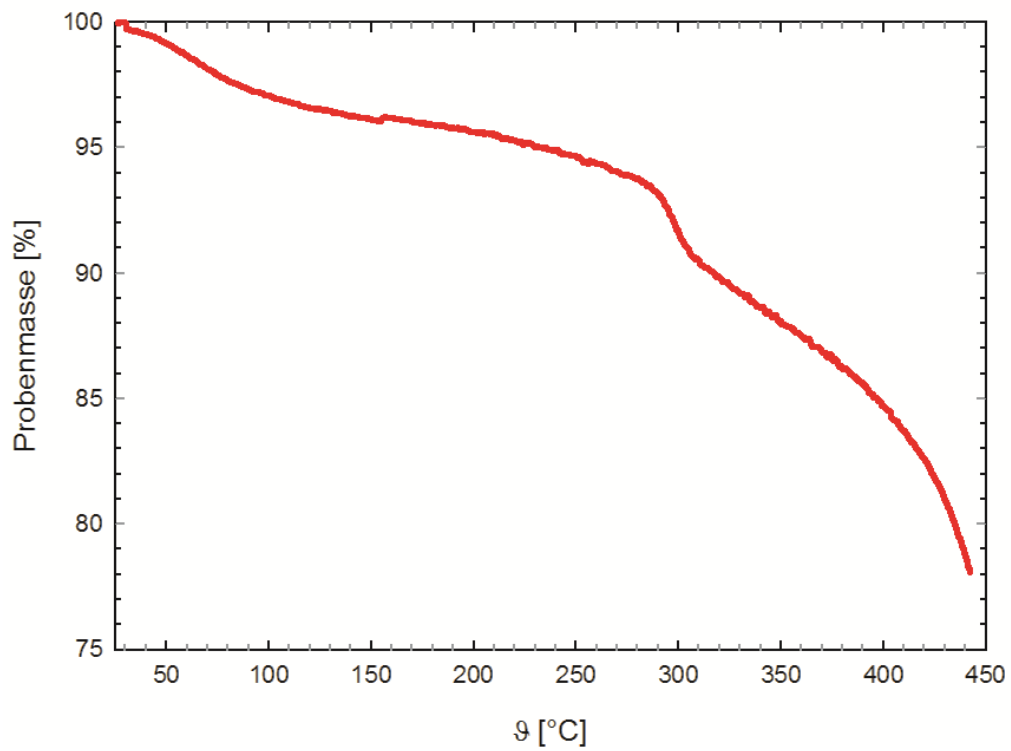


Abbildung M4: TG-Kurve von MOF-177(Co), $\Delta T / \Delta t = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

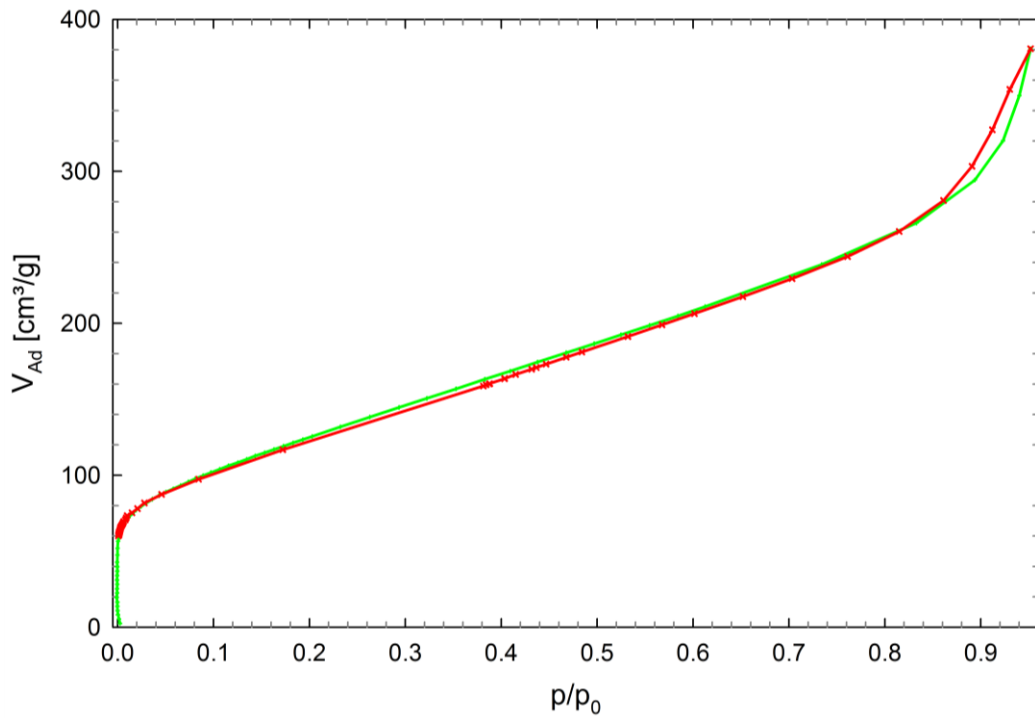


Abbildung M5: Adsorptionsisotherme von MOF-77(Be) [nicht getempert]
Adsorption (grün), Desorption (rot)

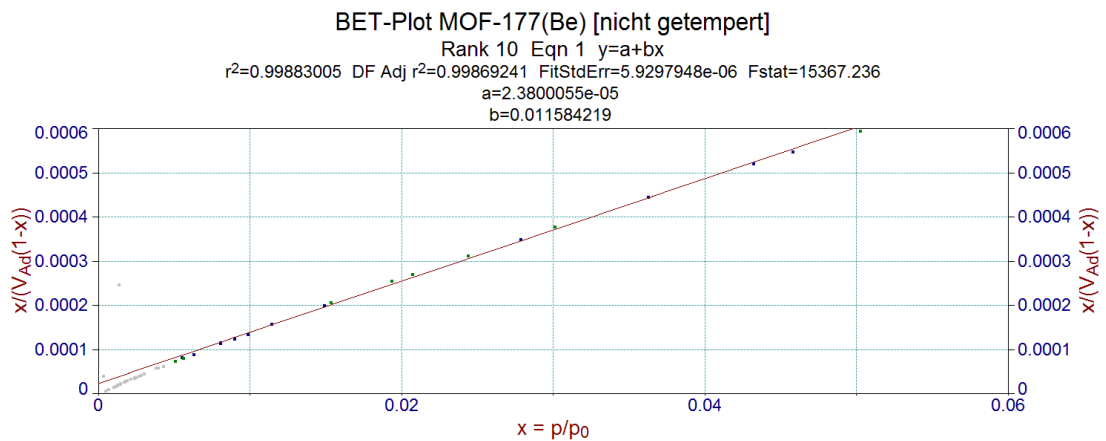


Abbildung M6: BET-Plot von MOF-177(Be) [nicht getempert]
Intervall zur Auswertung $0.005 \leq p/p_0 \leq 0.05$

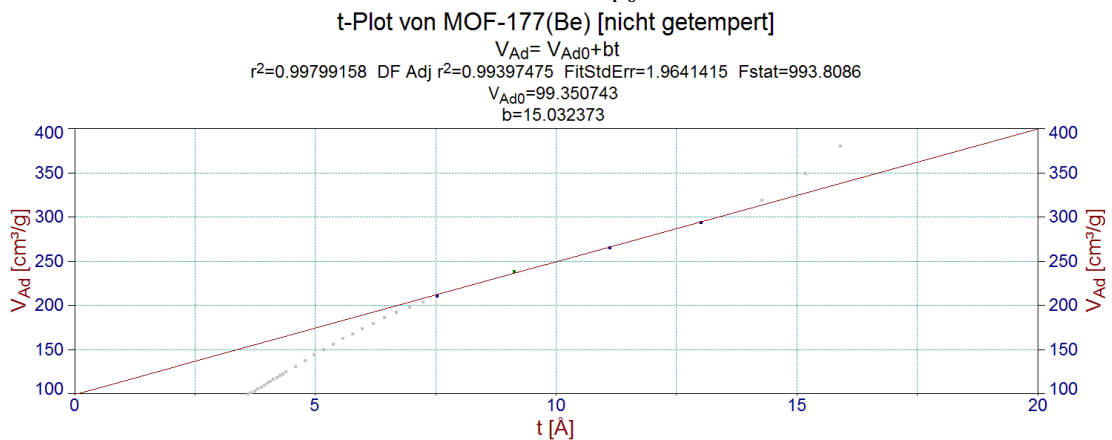


Abbildung M7: t-Plot von MOF-177(Be) [nicht getempert]
Intervall zur Auswertung $7.5 \text{ \AA} \leq t \leq 13 \text{ \AA}$

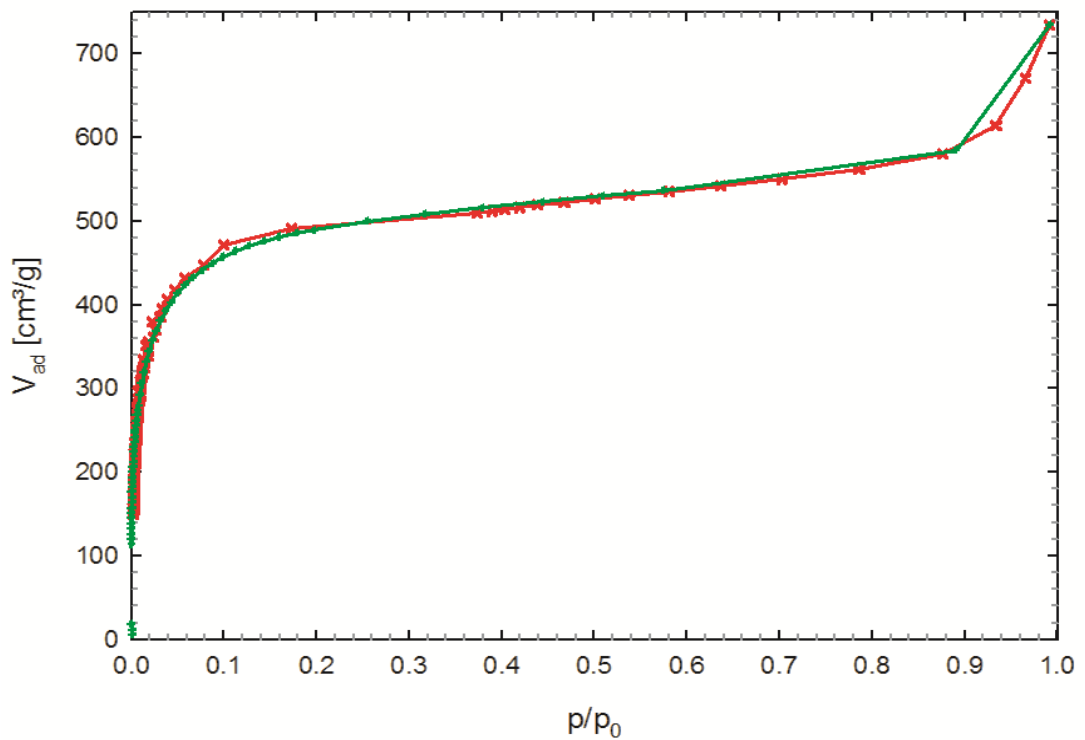


Abbildung M8: Sorptionsisotherme von MOF-177(Be) [getempert bei 450°C]
Adsorption (grün), Desorption (rot)

BET-Plot von MOF-177(Be) [getempert bei 450°C]

Rank 1 Eqn 1 $y=a+bx$
 $r^2=0.99892851$ DF Adj $r^2=0.99876366$ FitStdErr=1.1508895e-06 Fstat=13051.893
 $a=9.7784131e-06$
 $b=0.0023802725$

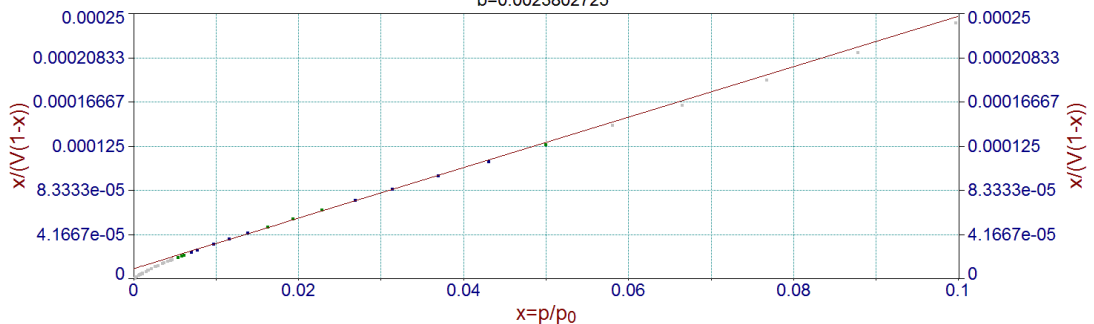


Abbildung M9: BET-Plot von MOF-177(Be) [getempert bei 450°C]
Intervall zur Auswertung $0.005 \leq p/p_0 \leq 0.05$

t-Plot von MOF-177(Be) [getempert bei 450°C]

$V_{Ad}=V_{Ad0} + bt$
 $r^2=0.94987445$ DF Adj $r^2=0.92982423$ FitStdErr=7.0478389 Fstat=113.69943
 $V_{Ad0}=455.44677$
 $b=10.422298$

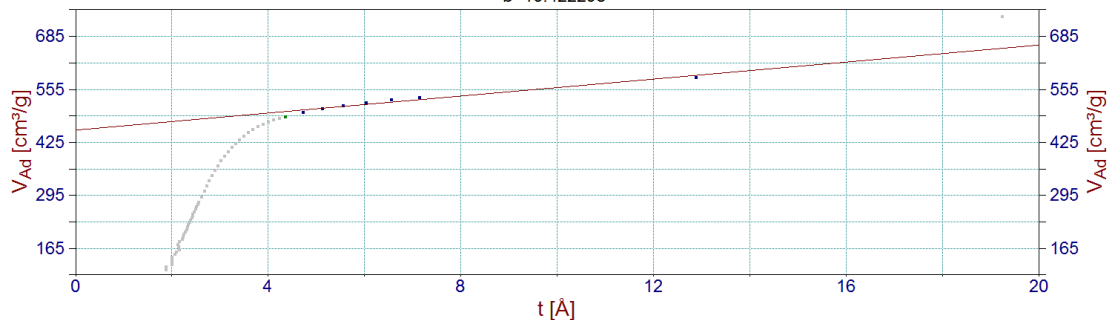


Abbildung M10: t-Plot von MOF-177(Be) [getempert bei 450°C]
Intervall zur Auswertung $4 \text{ \AA} \leq t \leq 13 \text{ \AA}$

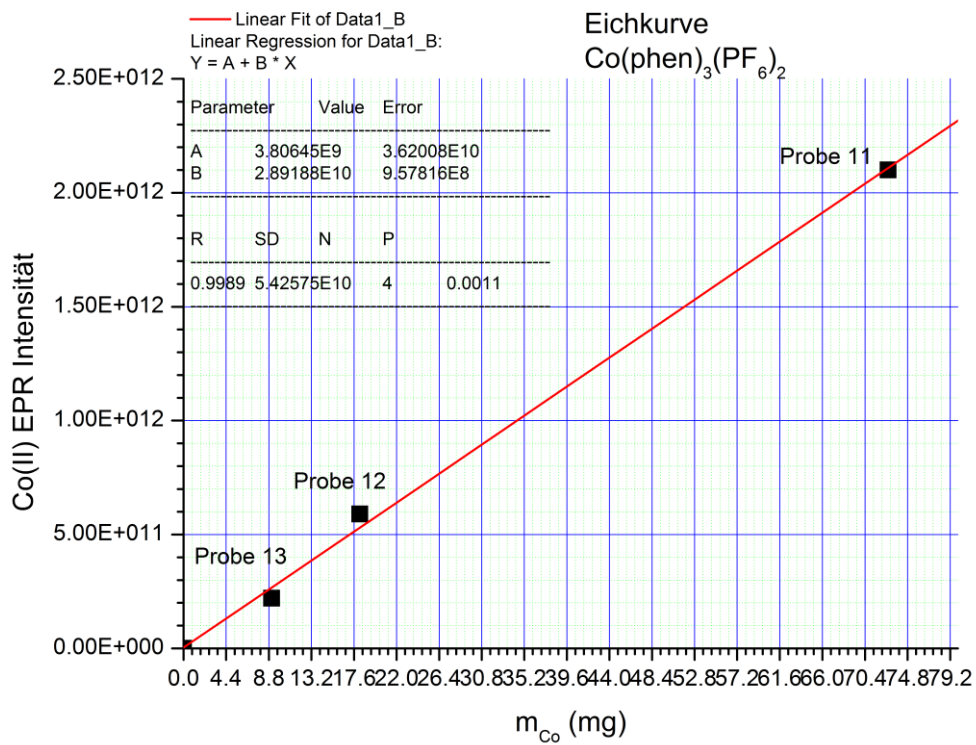


Abbildung M10: Kalibriergerade zur Co-Massenbestimmung mit externen Standard $[\text{Co(phen)}_3](\text{PF}_6)_2$

5.7 EPR-Spektren

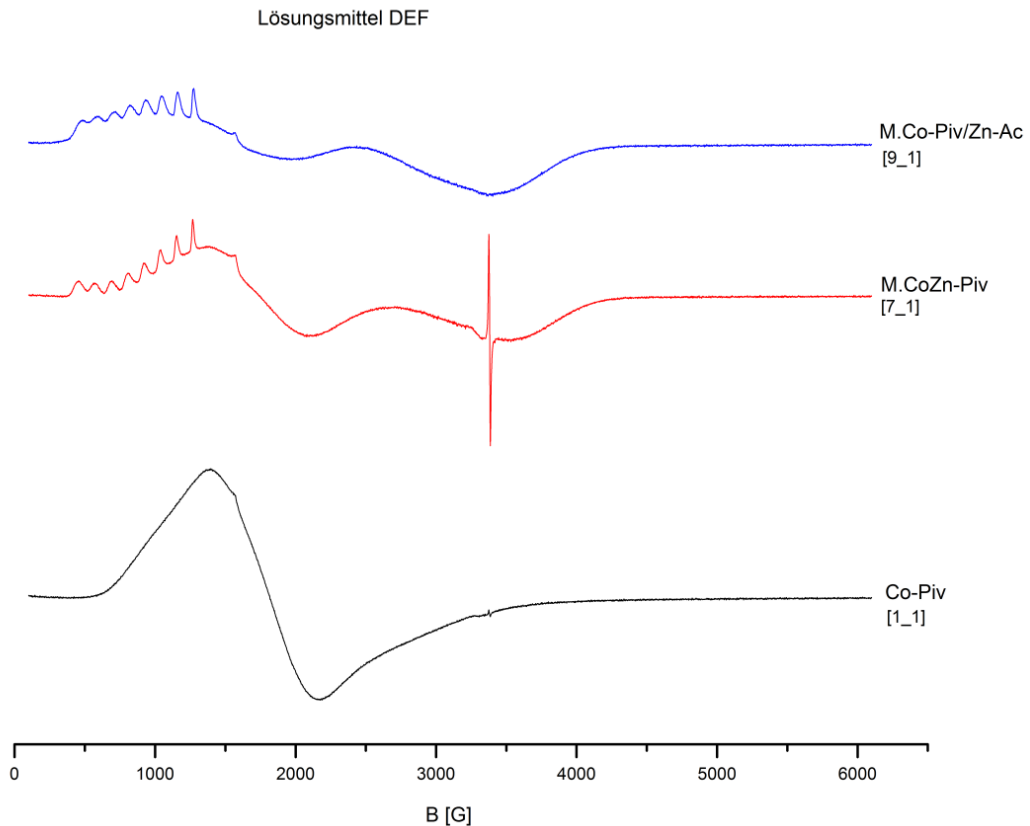


Abbildung S1: EPR-Spektrum der Lösungen in DEF
 $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$ (schwarz), $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12} + \text{Zn}_4\text{OPiv}_6$ (rot),
 $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12} + \text{Zn}_4\text{OAc}_6$ (blau)

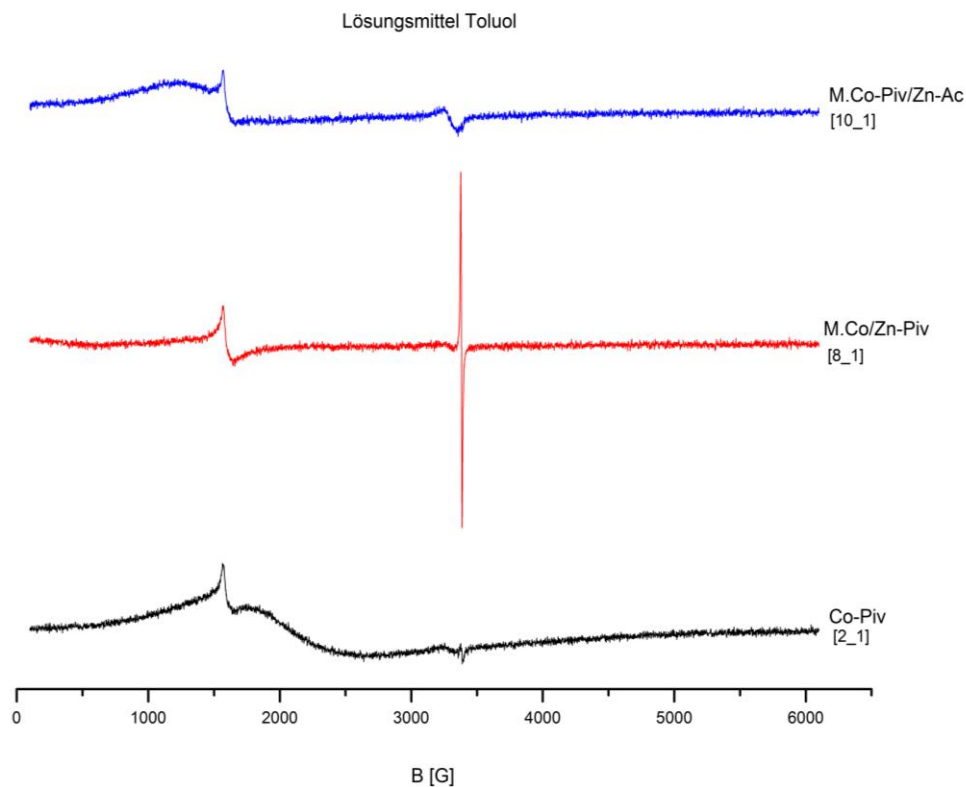


Abbildung S2: EPR-Spektren der Lösungen in Toluol
 $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$ (schwarz), $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}+\text{Zn}_4\text{OPiv}_6$ (rot),
 $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}+\text{Zn}_4\text{OAc}_6$ (blau)
 Standard - $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_{1/2}$
 Lösungsmittel DEF

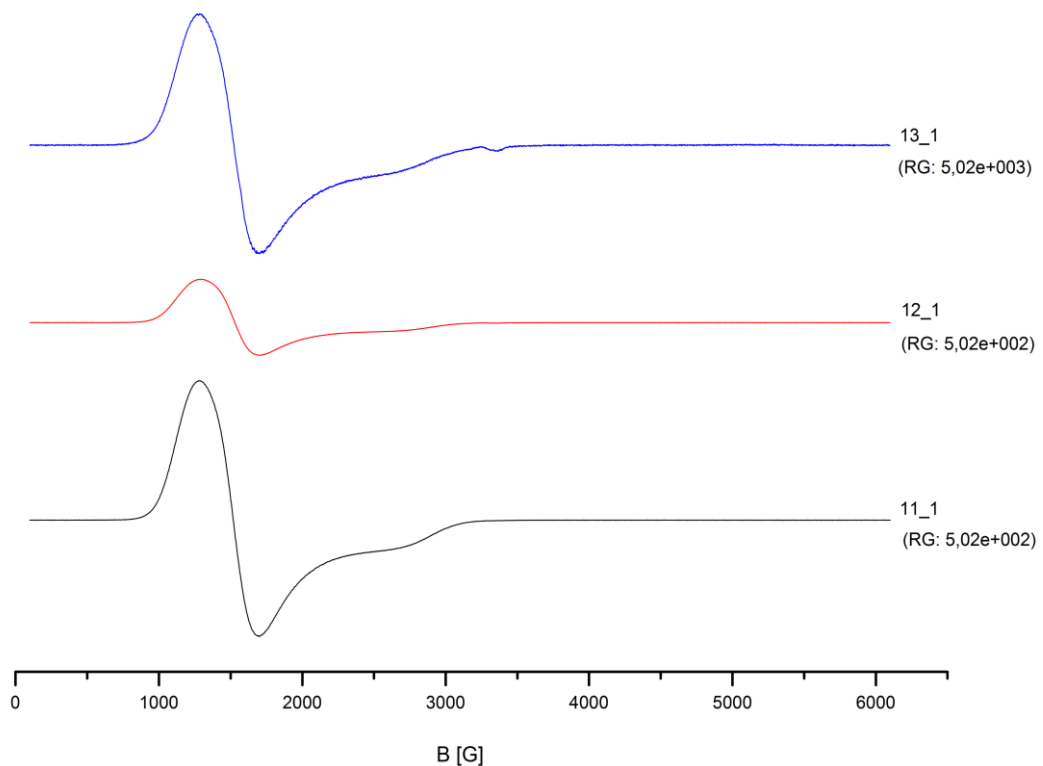


Abbildung S3: EPR-Spektren der Standardlösungen in DEF, $\beta([\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2)$ [%]
 0.4 (schwarz), 0.1 (rot), 0.05(blau)

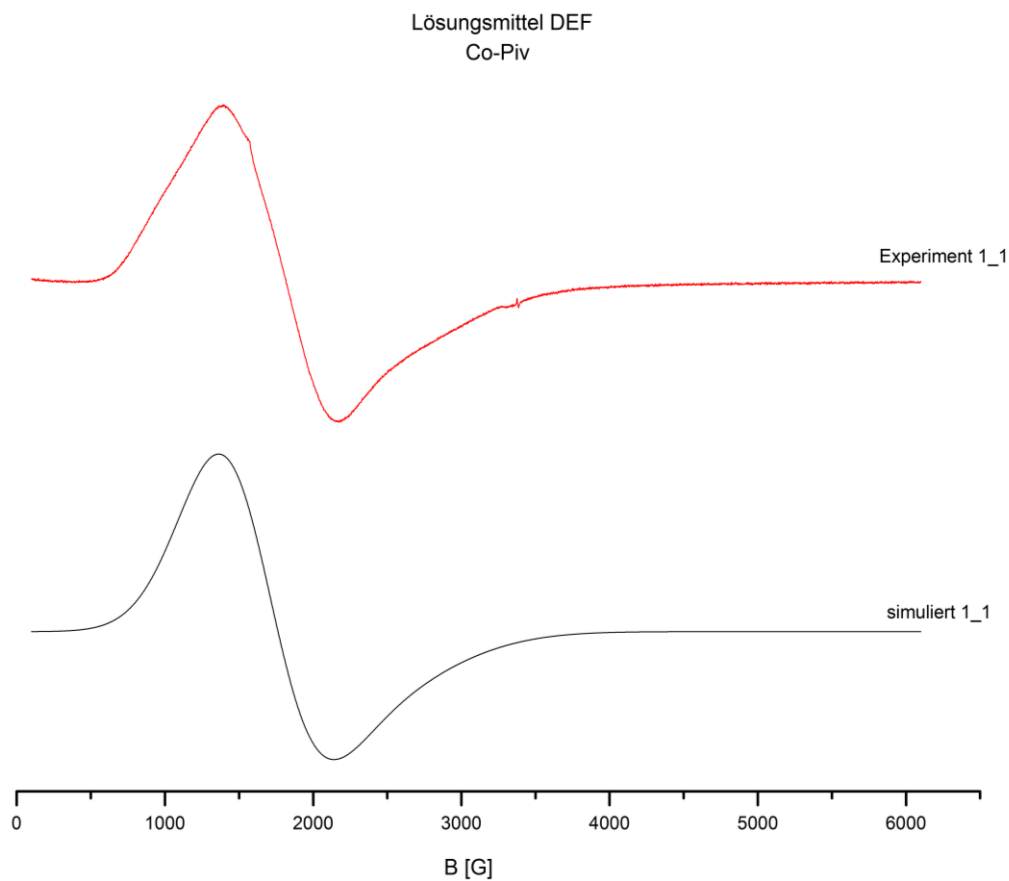


Abbildung S4: Vergleich des experimentellen mit simulierten EPR-Spektrum von $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$ in DEF, experimentell (rot), simuliert (blau)

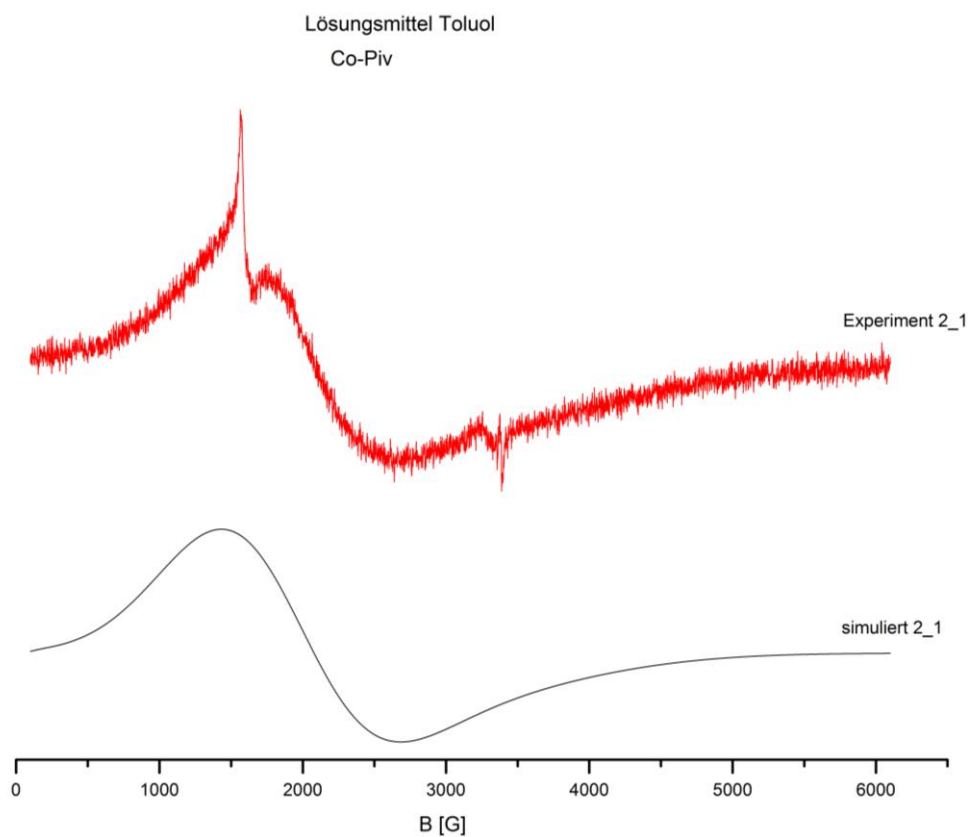


Abbildung S5: Vergleich des experimentellen mit simulierten EPR-Spektrum von $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$ in Toluol, experimentell (rot), simuliert (blau)

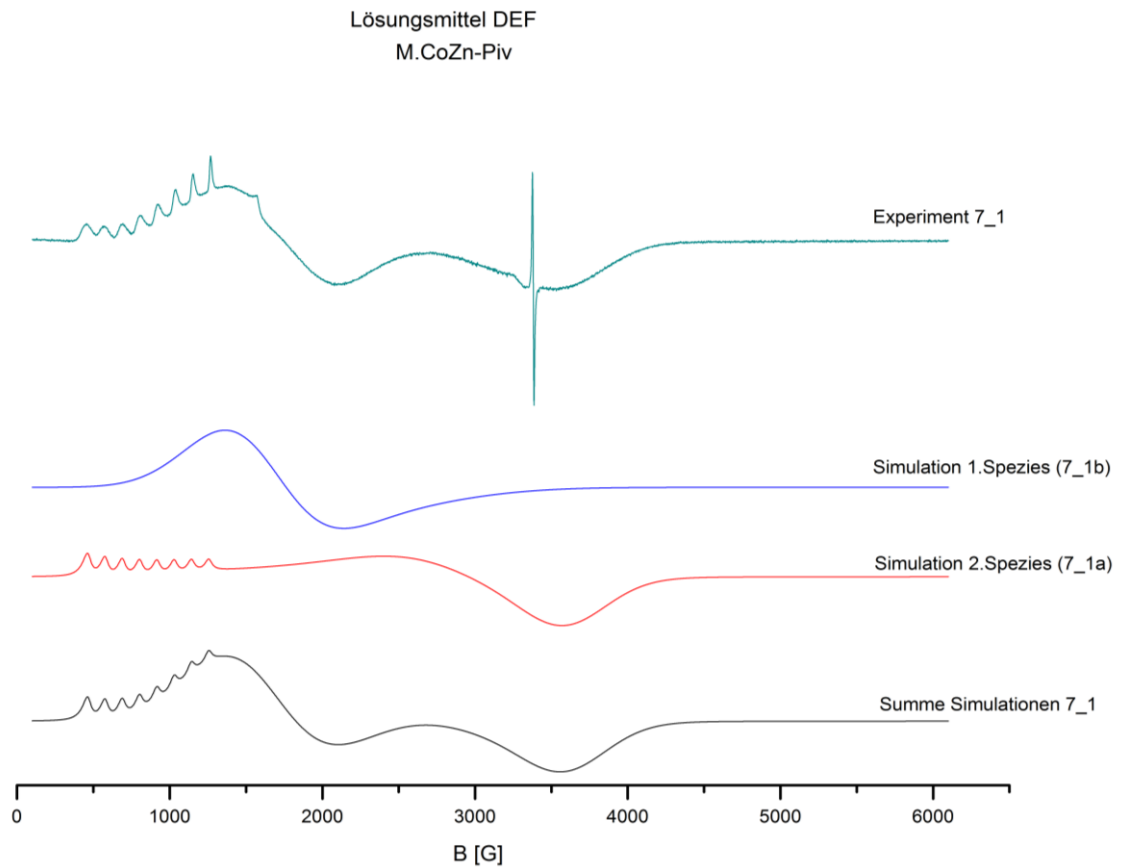


Abbildung S6: Vergleich des experimentellen mit simulierten EPR-Spektren von $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12} + \text{Zn}_4\text{O}(\text{Piv})_6$ in DEF (Lösung 7), experimentell (türkis), simulierte Spezies s. Abb.

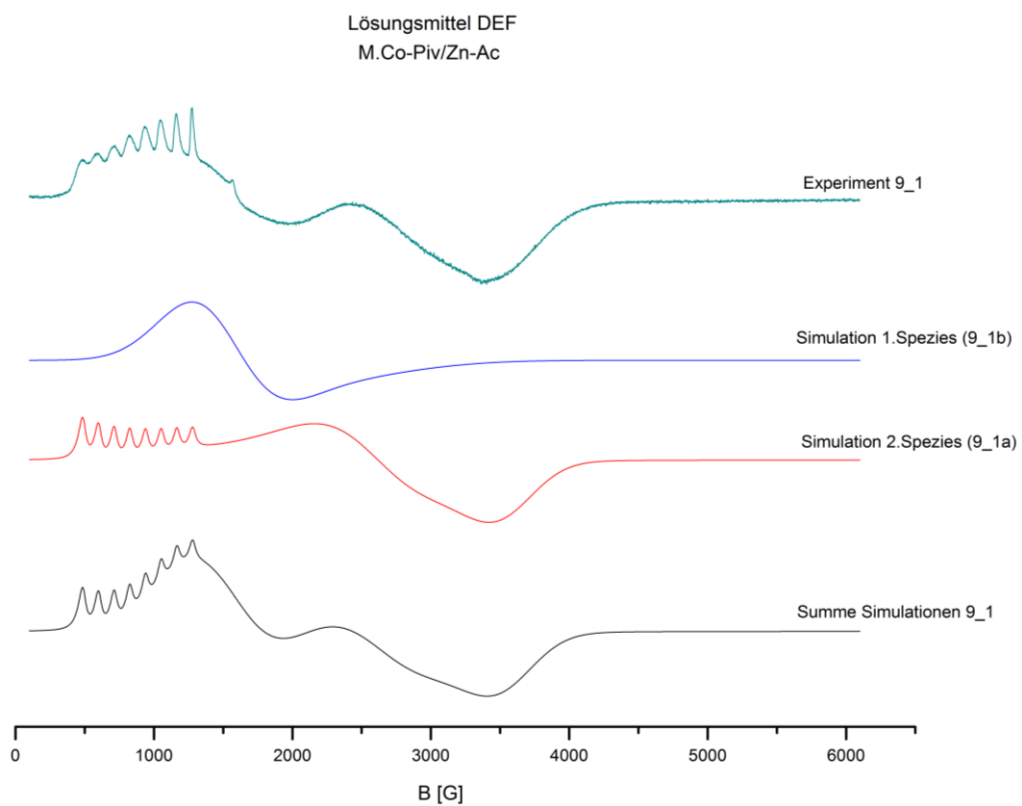


Abbildung S7: Vergleich des experimentellen mit simulierten EPR-Spektren von $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12} + \text{Zn}_4\text{OAc}_6$ in DEF (Lösung 7), experimentell (türkis), simulierte Spezies s. Abb.

Lösungsmittel Toluol
M.Co-Piv/Zn-Ac

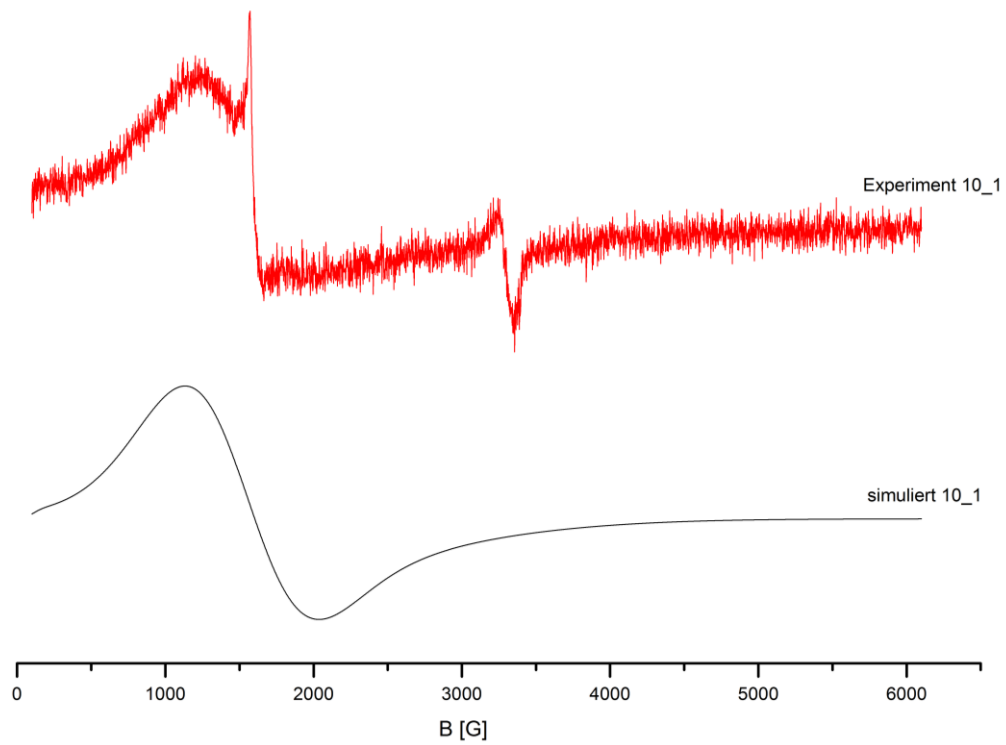


Abbildung S8: Vergleich des experimentellen mit simulierten EPR-Spektren von $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12} + \text{Zn}_4\text{OAc}_6$ in Toluol (Lösung 10), experimentell (türkis), simulierte Spezies s. Abb.

Standard - $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$

Lösungsmittel DEF

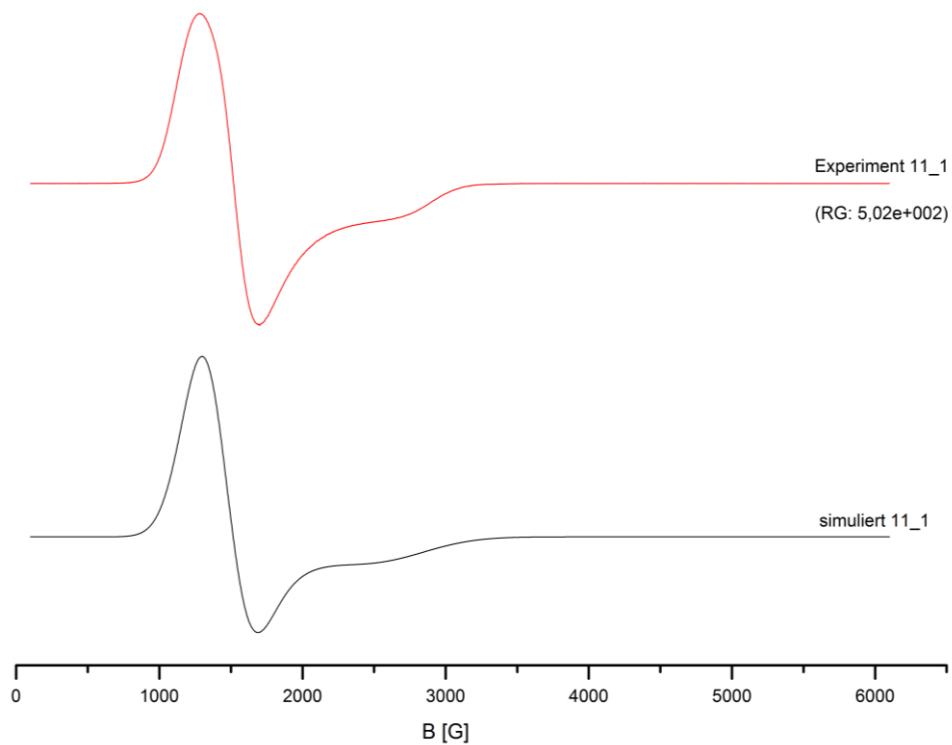


Abbildung S9: Vergleich des experimentellen mit simulierten EPR-Spektren Standardlösung in DEF, $\beta([\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2) = 0.4 \%$, experimentell (rot), simuliert (schwarz)

Standard - $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$

Lösungsmittel DEF

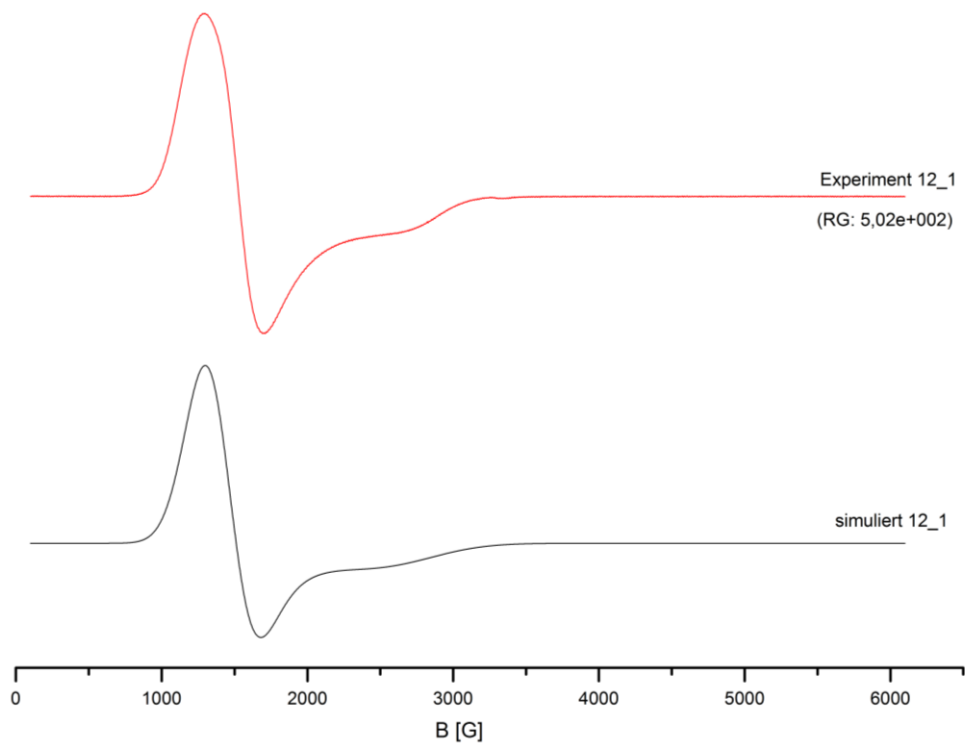


Abbildung S10: Vergleich des experimentellen mit simulierten EPR-Spektren Standardlösung in DEF, $\beta([\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2) = 0.1 \%$, experimentell (rot), simuliert (schwarz)

Lösungsmittel DEF

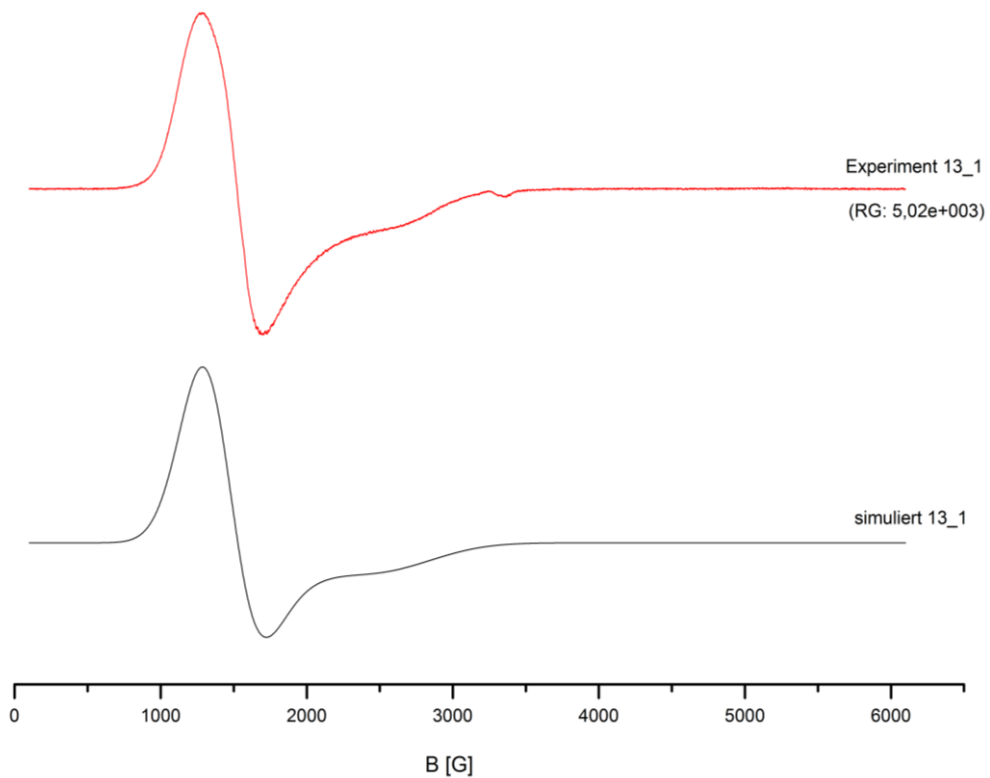


Abbildung S11: Vergleich des experimentellen mit simulierten EPR-Spektren Standardlösung in DEF, $\beta([\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2) = 0.05 \%$, experimentell (rot), simuliert (schwarz)

5.8 UV/VIS-Spektren

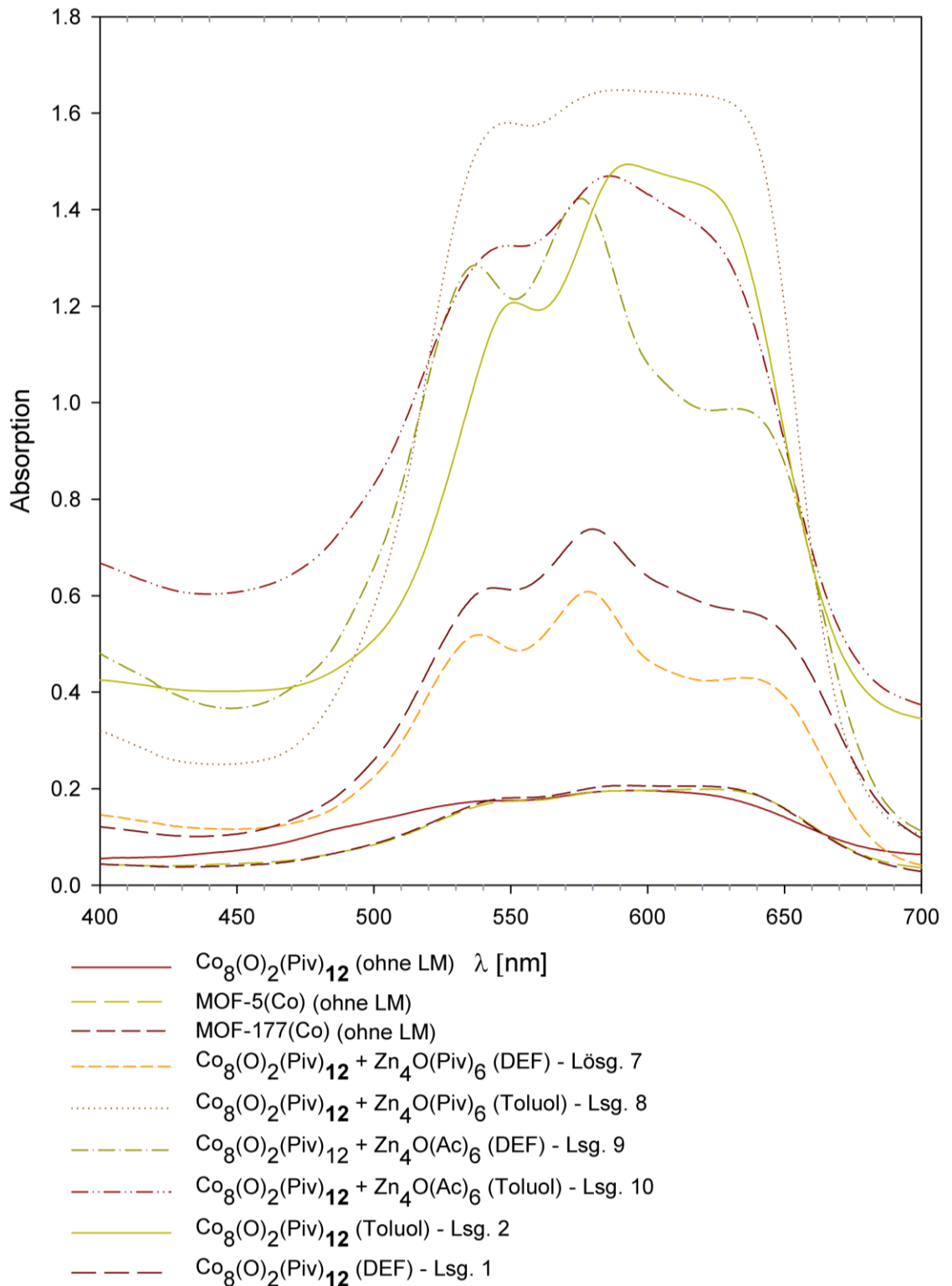


Abbildung U1: UV/VIS-Absorptionsspektren der gemessenen EPR-Proben sowie DRUV-Spektren von $\text{Co}_8(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}$, MOF-5(Co) und MOF-177(Co) Legende s. Abb.

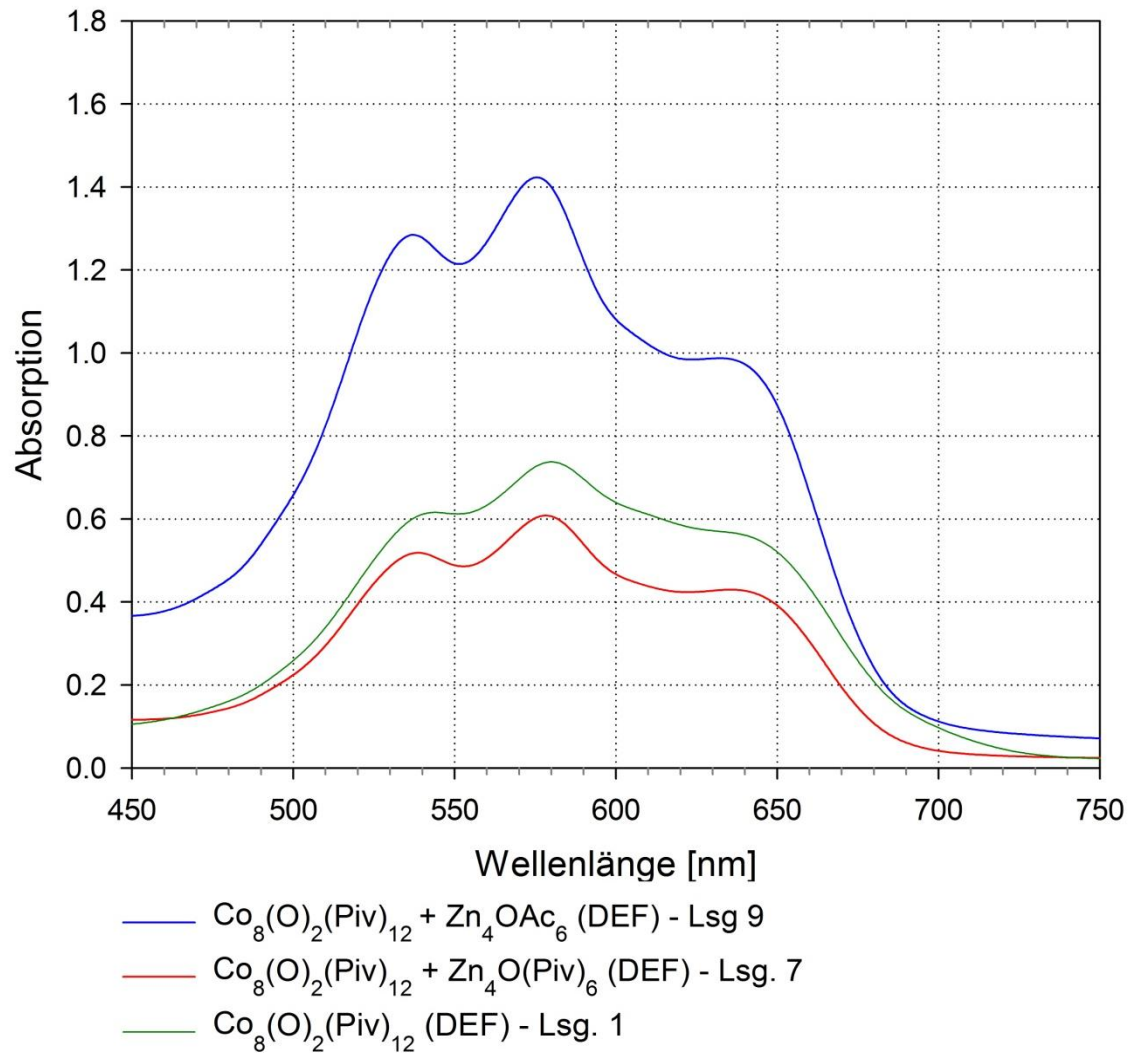


Abbildung U2: UV/VIS-Adsorptionsspektren der Lösungen in DEF
 Legende s. Abb.

5.9 Sonstiges

Synthese des EPR-Standards $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$

Die Präparation des Standardkomplexes erfolgte, gemäß den Angaben aus der Literatur,²⁴⁸ in absolutem Methanol. (Abb. E4-1) gibt die Reaktionsgleichung wieder. Es wurde eine Rührkesselapparatur, vgl. (Abb. 3.2.1-4) jedoch mit Schutzgasanschluss verwendet.

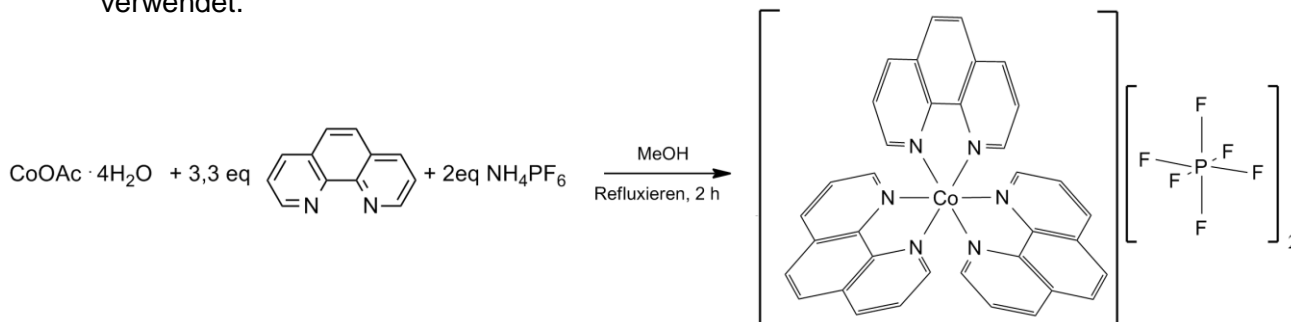


Abbildung 5.9-1: Reaktionsgleichung zur Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$

Bei einem typischen Ansatz wurden in einem 100 ml Dreihals-Schlenkcolben mit Rückflusskühler und Ar-Anschluss 0.56 g (2.25 mmol) Cobalt(II)-acetattetrahydrat in der minimalen Menge an warmen absolutem und entgasten Methanol gelöst. Dazu gab man 1.5 g (7.42 mmol) 1,10-Phenanthrolin und refluxierte für 2 h. Im Anschluss wurde ein Überschuss an Ammoniumhexafluorophosphat hinzugegeben 2 g (2.249 mmol), um die Kristallisations auszulösen. Während des Abkühlens auf R.T. kristallisierte ein dunkelgelber Feststoff aus, vgl. Farbe²⁴⁹. Ausbeute 1.88g; $\eta = 94\%$

Die Charakterisierung erfolgte nach Brisig²⁵⁰ mittels $^1\text{H-NMR}$. Angabe der Verschiebungen gemessen [Literaturwert] in ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 500 MHz): $\delta = 107.31$ [107.5] ($\text{H}_6(\text{H}_2)$); 50.08 [50.18] ($\text{H}_5(\text{H}_3)$); 33.34 [33.43] ($\text{H}_3(\text{H}_{5,6})$); 17.28 [17.33] (H_4);

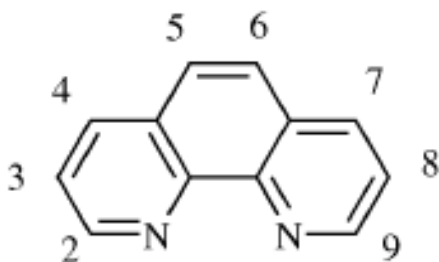


Abbildung 5.9-2²⁵¹: Nummerierung der Protonen von 1,10-Phenanthrolin nach Brisig

248 [182,183]

249 [184]

250 [182], S. 1439

251 [182], S. 1443

6 Literatur

- [1] Hans Olofsson, "www.filter-sachsen.de. Lufttechnische Absaug- und Filteranlagen", can be found under <http://www.filter-sachsen.de/aktiv/>.
- [2] Peter J F Harris and Zheng Liu and Kazu Suenaga, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 362201.
- [3] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, *20*, 117–127.
- [4] W. M. Meier, J. B. Uytterhoeven, *Molecular sieves*, American Chemical Society, Washington, **1973**.
- [5] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [6] X. He, D. Antonelli, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 222–238.
- [7] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angewandte Chemie* **1988**, *100*, 232–251.
- [8] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [9] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [10] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc* **2000**, *122*, 1391–1397.
- [11] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3–14.
- [12] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev* **2009**, *38*, 1257–1283.
- [13] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 2388–2430.
- [14] S. Hausdorf, *Dissertation*, TU Bergakademie, Freiberg (Sachsen), **2011**.
- [15] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176–182.
- [16] A. F. Wells, *Further studies of three-dimensional nets*, American Crystallographic Association; Distributed by Polycrystal Book Service, [New York], Pittsburgh, PA, **1979**.
- [17] S. Han, J. V. Smith, *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **1999**, *55*, 332–341.
- [18] G. Férey, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *152*, 37–48.
- [19] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Patterns and Symmetry*, Mineralogical Society of America, Washington, DC, **1996**.
- [20] G. Férey, *Chem. Soc. Rev* **2008**, *37*, 191–214.
- [21] M. Jansen, J. C. Schön, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 3484–3490.
- [22] Skate1168, "Rubiks-cube", can be found under http://www.google.de/imgres?q=rubiks+cube&hl=de&biw=1600&bih=730&gbv=2&tbid=25J3xbvSqtW8UM:&imgrefurl=http://rubiks.wikia.com/wiki/Rubik%27s_Cube&docid=OJkv8eRayQ47PM&imgurl=http://images.wikia.com/rubiks/images/1/1b/Rubiks-cube.jpg&w=350&h=359&ei=i4mNT4OJEsXOswa1ntTCCQ&zoom=1&iact=hc&vpx=410&vpy=128&dur=131&hovh=227&hovw=222&tx=126&ty=140&sig=110376392860201040605&page=1&tbnh=116&tbnw=113&start=0&ndsp=38&ved=1t:429,r:2,s:0,i:70.
- [23] S. Hausdorf, J. Wagler, R. Moßig, F. O. R. L. Mertens, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7567–7576.
- [24] R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc* **1999**, *121*, 1002–1015.
- [25] M. Haouas, C. Gérardin, F. Taulelle, C. Estournes, T. Loiseau, G. Férey, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 302–309.
- [26] T. Loiseau, L. Beitone, F. Millange, F. Taulelle, D. O'Hare, G. Férey, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20020–20029.
- [27] F. Taulelle, M. Haouas, C. Gerardin, C. Estournes, T. Loiseau, G. Férey, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *158*, 299–311.
- [28] C. Mellot Draznieks, J. M. Newsam, A. M. Gorman, C. M. Freeman, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2270–2275.
- [29] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res* **2005**, *38*, 217–225.

- [30] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6296–6301.
- [31] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [32] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 6445–6449.
- [33] R. F. Weinland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 3236–3245.
- [34] J. Catterick, P. Thornton in *Advances in Inorganic Chemistry* (Ed.: H.J. Emeléus and A.G. Sharpe), Academic Press, **1977**.
- [35] S. J. Lippard (Ed.) *Chemical and Physical Properties of Triangular Bridged Metal Complexes*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1988**.
- [36] T. Głowiak, M. Kubiak, T. Szymańska-Buzar, *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1977**, *33*, 1732–1737.
- [37] M. T. Andras, S. A. Duraj, A. F. Hepp, P. E. Fanwick, M. M. Bodnar, *J. Am. Chem. Soc* **1992**, *114*, 786–787.
- [38] R. Weinland, A. Höhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *152*, 1–15.
- [39] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [40] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun* **2006**, 284–286.
- [41] S. Hausdorf, F. Baitalow, T. Böhle, D. Rafaja, F. O. R. L. Mertens, *J. Am. Chem. Soc* **2010**, *132*, 10978–10981.
- [42] S. S. Han, J. L. Mendoza-Cortes, W. A. Goddard III, *Chem. Soc. Rev* **2009**, *38*.
- [43] M. Fuentes-Cabrera, D. M. Nicholson, B. G. Sumpter, M. Widom, *J. Chem. Phys* **2005**, *123*, 124713.
- [44] W. H. Bragg, *Nature (London, U. K.)* **1923**, *111*, 532.
- [45] W. Bragg, G. T. Morgan, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1923**, *104*, 437–451.
- [46] A. Tulinsky, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 634–637.
- [47] A. Tulinsky, C. R. Worthington, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 626–634.
- [48] A. Tulinsky, C. R. Worthington, F. Pignataro, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 623–626.
- [49] Sergei V. Krivovichev and Stanislav K Filatov and Tat'yana F. Semenova, *Russian Chemical Reviews* **1998**, *67*, 137.
- [50] F. A. Cotton*, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, C. A. Murillo*, I. Pascual, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *297*, 6–10.
- [51] V. Auger, I. Robin, *Compt. rend.* **1924**, *178*, 1546–8.
- [52] H.-D. Hardt, F. Stavenow, *Z. anorg. allg. Chem* **1959**, *301*, 267–270.
- [53] H. Koyama, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, *27*, 112–114.
- [54] J. Wyart, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1926**, *49*, 148–59.
- [55] G. W. F. Holyrod, *Proceedings of the Chemical Society* **1904**, *20*, 38–39.
- [56] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, R. B. Materikova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **1955**, 988–92.
- [57] G. Stucky, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc* **1964**, *86*, 4821–4825.
- [58] H. Vitze, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m1614.
- [59] M. Melník, M. Kabešová, M. Koman, L. Macášková, C. E. Holloway, *Journal of Coordination Chemistry* **1999**, *48*, 271–374.
- [60] M. Melník, M. Koman, G. Ondrejovič, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 1581–1586.
- [61] F. A. Cotton, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chem* **1999**, *38*, 2746–2749.
- [62] B. Beagley, A. G. Mackie, P. P. Mear, C. A. McAuliffe, P. T. Ndifon, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1992**, 1301–1304.
- [63] B. Beagley, C. A. McAuliffe, P. P. M. Rory, P. T. Ndifon, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1990**, 309–310.
- [64] H.-J. Meyer, G. Meyer, M. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *596*, 89–92.
- [65] F. A. Cotton, X. Feng, P. A. Kibala, R. B. W. Sandor, *J. Am. Chem. Soc* **1989**, *111*, 2148–2151.
- [66] A. Bacchi, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Giurlani, G. Pelizzi, L. Rocchi, *Gazz. Chim. Ital* **1992**, *122*, 429–35.

- [67] M. R. Hill, P. Jensen, J. J. Russell, R. N. Lamb, *Dalton Trans* **2008**, 2751.
- [68] J. H. Choi, Y. J. Choi, J. W. Lee, W. H. Shin, J. K. Kang, *Phys. Chem. Chem. Phys* **2009**, *11*, 628–631.
- [69] K.-i. Okamoto, T. Konno, J. Hidaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1994**, 533–537.
- [70] P. G. Harrison, M. J. Begley, T. Kikabhai, F. Killer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1986**, 925–928.
- [71] D. Johnstone, J. E. Fergusson, W. T. Robinson, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3721.
- [72] Y. Zhang, R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun* **1996**, 2599–2600.
- [73] A. Sidorov, I. Fomina, M. Ponina, G. Aleksandrov, S. Nefedov, I. Eremenko, I. Moiseev, *Russian Chemical Bulletin* **2000**, *49*, 958–959.
- [74] A. B. Blake, *Chem. Commun. (London)* **1966**, 569a.
- [75] S. Albert, J. A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 753–756.
- [76] L. Hiltunen, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, L. Niinistö, *Acta Chem. Scand.* **1987**, *41*, 548–555.
- [77] C. L. Parsons, *J. Am. Chem. Soc* **1904**, *26*, 721–740.
- [78] G. Urbain, H. Lacombe, *Compt. rend.* **1901**, *133*, 874–6.
- [79] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), "Eintrag Berylliumoxoacetat. GESTIS-Stoffdatenbank", can be found under [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/510065.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/510065.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), **2012**.
- [80] A. I. Grigor'ev, N. V. Donchenko, *Zh. Neorg. Khim* **1984**, *29*, 650–3.
- [81] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**.
- [82] R. M. Gordon, H. B. Silver, *Can. J. Chem* **1983**, *61*, 1218–21.
- [83] J. Charalambous, R. G. Copperthwaite, S. W. Jeffs, D. E. Shaw, *Inorganica Chimica Acta* **1975**, *14*, 53–58.
- [84] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**.
- [85] Prof. Dr. Paul Rademacher, *Carbanionen. 2. Stabilität von Carbanionen*, Essen, SS **2005**.
- [86] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523–527.
- [87] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc* **2006**, *128*, 3494–3495.
- [88] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc* **2005**, *127*, 17998–17999.
- [89] S. Hamel, V. Timoshevskii, M. Côté, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 146403.
- [90] S. S. Han, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15185–15191.
- [91] H. K. Chae, J. Kim, O. D. Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 4037–4039.
- [92] B. Mu, K. Walton, *Adsorption* **2011**, *17*, 777–782.
- [93] P. Pietrzyk, M. Srebro, M. Radoń, Z. Sojka, A. Michalak, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2316–2324.
- [94] F. A. Cotton, R. H. Soderberg, *Inorg. Chem* **1964**, *3*, 1–5.
- [95] F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds*, Elsevier, Amsterdam ;, London ;, New York, **1992**.
- [96] T. Müller, *Studienarbeit*, TU Bergakademie, Freiberg (Sachsen), **2010**.
- [97] G. Jander, E. Blasius, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum. (einschließlich der quantitativen Analyse)*, S. Hirzel, Leipzig, **1980**.
- [98] R. Prescher, *Diplomarbeit*, TU Bergakademie, Freiberg (Sachsen), **2008**.
- [99] a) J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. J. Osinga, *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, *21*, 405–414.
b) B. C. Lippens, J. H. de Boer, *Journal of Catalysis* **1965**, *4*, 319–323.
- [100] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc* **1938**, *60*, 309–319.
- [101] Y.-S. Bae, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2010**, *26*, 5475–5483.
- [102] K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc* **2007**, *129*, 8552–8556.

- [103] S. S. Han, W.-Q. Deng, W. A. Goddard, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 6289–6292.
- [104] V. Grignard, *Annales de chimie et de physique* **1901**, *24*, 433–490.
- [105] a) C. Böhm, *Versuchsprotokoll aus einem pflanzenphysiologischen Praktikum: Atmung*, GRIN Verlag, s.l, **2010**. b) Dr. Thomas Lehmann, *Praktikumsskript*, Freie Universität, Berlin, **2007**.
- [106] A. K. Plisov, A. I. Bykovets, *Trudy Odess. Tekhnol. Inst. Pishchevoi i Kholodil. Prom.* **1955**, *6*, 51–6.
- [107] I. G. Lynov, A. S. Alikhanyan, *Vysokochist. Veshchestva* **1994**, 94–8.
- [108] a) AHMEDABAD Borosil Glass Works Ltd, "Borosil | Distilling Apparatus", can be found under <http://www.borosil.com/products/scientificindustrial/lab-glassware/distilling-apparatus/>, **2012**. b) Chemglass Life Sciences, "Chemglass Scientific Equipment - CG-3034 SUBLIMATORS, VACUUM, DAILEY**", can be found under http://www.chemglass.com/product_view.asp?pnr=CG-3034.
- [109] L. Walter-Levy, I. Soleilhavoup, *comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1957**, *244*, 614–616.
- [110] R. Allmann, *Röntgen-pulverdiffraktometrie. Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, Verlag Sven von Loga, Köln, **1994**.
- [111] S. Hausdorf, *Synthese basischer Zinkcarboxylate durch Reaktion in Suspension*. Besprechung, **2011**, Niederschöna.
- [112] E. N. Coker, T. J. Boyle, M. A. Rodriguez, T. M. Alam, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1739–1747.
- [113] A. N. Kor'eva, N. P. Kuz'mina, K. M. Dunaeva, L. I. Martyneko, *Koord. Khim* **1994**, *20*, 587–9.
- [114] H. Schäfer, C. Brendel, H. Rabeneck, E. Schibilla, *Z. anorg. allg. Chem* **1984**, *518*, 168–174.
- [115] V. Orlova, E. Konstantinova, V. Kosterina, M. Sherbanski, I. Lepeshkov, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1988**, *33*, 929–932.
- [116] A. I. Grigor'ev, N. V. Donchenko, Y. S. Nekrasov, *Zh. Neorg. Khim* **1983**, *28*, 1355–1357.
- [117] H. G. McAdie, J. M. Jervis, *Thermochimica Acta* **1970**, *1*, 19–28.
- [118] K. Manabe, T. KUBO, *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan* **1967**, *70*, 13–17.
- [119] A. R. E. Baikie, A. J. Howes, M. B. Hursthouse, A. B. Quick, P. Thornton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1986**, 1587.
- [120] M. Poyraz, M. Sari, S. Cevik, O. Büyükgüngör, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2006**, *62*, m1442.
- [121] A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, G. A. Timko, N. V. Gerbeleu, O. S. Manole, S. V. Grebenko, *Koord. Khim* **1994**, *20*, 604–6.
- [122] N. V. Gerbeleu, A. S. Batsanov, G. A. Timko, Y. T. Struchkov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *294*, 878–81.
- [123] U. Böhme, "Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Extraktion von Feststoffen", can be found under <http://www.chem.tu-freiberg.de/~boehme/lehre/inertgas/inertgastechnik.html>.
- [124] C. A. Williams, A. J. Blake, C. Wilson, P. Hubberstey, M. Schröder, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 911–922.
- [125] F. A. Cotton, *Advanced inorganic chemistry*, Wiley, New York, **1999**.
- [126] O. Carugo, K. Djinic, M. Rizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1993**, 2127–2135.
- [127] a) D. Banerjee, J. B. Parise, *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 4704–4720. b) K. W. Henderson, J. A. Rood, B. C. Noll (Eds.) *Synthesis and properties of alkaline earth metal carboxylate frameworks*. Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, 2006, American Chemical Society, **2006**. c) C. Robert W., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2008**, *13*, 288–302.
- [128] V. M. Vorotyntsev, D. A. Shamrakov, *Vysokochist. Veshchestva* **1989**, 108–16.
- [129] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc* **1970**, *92*, 2956–2965.

- [130] N. C. Mösch-Zanetti, M. Ferbinteanu, J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem* **2002**, 2002, 950–956.
- [131] M. Tonigold, Y. Lu, B. Bredenkötter, B. Rieger, S. Bahnmüller, J. Hitzbleck, G. Langstein, D. Volkmer, *Angewandte Chemie* **2009**, 121, 7682–7687.
- [132] F. Ramirez, S. B. Bhatia, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Org. Chem* **1967**, 32, 3547–3553.
- [133] C.-I. Yang, W. Wernsdorfer, Y.-J. Tsai, G. Chung, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, M. Shieh, H.-L. Tsai, *Inorg. Chem* **2008**, 47, 1925–1939.
- [134] N. V. Gerbeleu, K. M. Indrichan, G. A. Timko, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1985**, 280, 377–80 [Chem.].
- [135] a) J. E. Lionelle, J. A. Staffa, EP49671A1, **1982**.
b) J. E. Lionelle, J. A. Staffa, CA1170664A1, **1984**.
- [136] F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, X. Wang, H. Zhou, *Inorganica Chimica Acta* **1997**, 266, 91–102.
- [137] P. Kar, R. Haldar, C. J. Gómez-García, A. Ghosh, *Inorg. Chem* **2012**, 51, 4265–4273.
- [138] P. Wollmann, M. Leistner, U. Stoeck, R. Grünker, K. Gedrich, N. Klein, O. Throl, W. Grählert, I. Senkovska, F. Dreisbach et al., *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5151.
- [139] E. Ingier-Stocka, A. Grabowska, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1998**, 54, 115–123.
- [140] K. Sumida, M. R. Hill, S. Horike, A. Dailly, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc* **2009**, 131, 15120–15121.
- [141] A. A. Sidorov, I. G. Fomina, S. S. Talismanov, G. G. Aleksandrov, V. M. Novotortsev, S. E. Nefedov, I. L. Eremenko, *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2001**, 27, 548–559.
- [142] a) O. A. Golubchikov, B. D. Berezin, *Zh. Fiz. Khim.* **1986**, 60, 2113–26. b) O. A. Golubchikov, I. A. Vershinina, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2003**, 46, 18–21.
- [143] J. G. Schmidt, W. S. Brey, R. C. Stoufer, *Inorg. Chem* **1967**, 6, 268–271.
- [144] a) N. Singh, R. Verma, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem* **1993**, 32, 639–40. b) N. Singh, R. Verma, N. K. Singh, *Polyhedron* **1991**, 10, 1803–1808.
- [145] A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [146] J. M. Ordway, *Science* **1880**, 1, 149.
- [147] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, 152, 3–20.
- [148] S. S.-Y. Chui, *Science* **1999**, 283, 1148–1151.
- [149] a) R. P. Bontchev, R. C. Moore in *Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, 2005*, American Chemical Society, **2005**. b) M. Barquin, N. Cocera, M. J. G. Garmendia, L. Larrinaga, E. Pinilla, M. R. Torres, *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 2247–2260. c) Z. Staszak, A. Krojcer, M. Kubiak, A. Puszko, G. Maciejewska, M. Cieslak-Golonka, *Struct. Chem.* **2010**, 21, 305–313.
- [150] F. Hanic, *Acta Crystallographica Section C* **1964**, 17, 633–639.
- [151] L. MacGillivray, *Metal-organic frameworks. Design and application*, Wiley, Hoboken, N.J, **2010**.
- [152] O. Delgado Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Cryst. A* **2003**, 59, 515–525.
- [153] O. Delgado Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Cryst. A* **2003**, 59, 22–27.
- [154] C. Bonneau, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acta Cryst. A* **2004**, 60, 517–520.
- [155] H.-G. Bigalke, *Reguläre Parkettierungen*, B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim, **1994**.
- [156] Weisstein, E. W, "Schläfli Symbol -- from Wolfram MathWorld", can be found under <http://mathworld.wolfram.com/SchlaefliSymbol.html>.
- [157] V. A. Blatov, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, D. M. Proserpio, *Acta Cryst. A* **2007**, 63, 418–425.

- [158] J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3612–3620.
- [159] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021–1023.
- [160] L. Beitone, C. Huguenard, A. Gansmüller, M. Henry, F. Taulelle, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9102–9110.
- [161] K. Barthelet, K. Adil, F. Millange, C. Serre, D. Riou, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2208–2212.
- [162] N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 5314–5317.
- [163] a) W. Gerlach, O. Stern, *Z. Physik* **1922**, *9*, 353–355. b) W. Gerlach, O. Stern, *Z. Physik* **1922**, *9*, 349–352.
- [164] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [165] Dr. Jürgen Full, Prof. Dr. Horst Bögel, "Grundlagen der EPR-Spektroskopie", can be found under http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/15/thc/quantenspek/eprspek/tc060_eprpek.vlu.html.
- [166] Prof. Dr. Dieter Freude, *Paramagnetische Elektronenresonanz*, Leipzig, **2006**.
- [167] A. Abragam, M. H. L. Pryce, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1951**, *205*, 135–153.
- [168] Bruker, "E500 | Bruker BioSpin", can be found under http://www.bruker-biospin.com/elexsys_e500.html.
- [169] M. J. Haley, S. C. Wallwork, B. Duffin, N. Logan, C. C. Addison, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 829–830.
- [170] J. Besson, H. D. Hardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 188–200.
- [171] a) R. J. F. Berger, S. Jana, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch. B* **2011**, *66*, 1131. b) R. J. F. Berger, M. A. Schmidt, J. Juselius, D. Sundholm, P. Sirsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 979–989.
- [172] W. Clegg, D. R. Harbron, C. D. Homan, P. A. Hunt, I. R. Little, B. P. Straughan, *Inorganica Chimica Acta* **1991**, *186*, 51–60.
- [173] S. B. Ötvös, O. Berkesi, T. Körtvélyesi, I. Pálinkó, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4620–4625.
- [174] A. Belforte, F. Calderazzo, U. Englert, J. Strähle, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3778–3781.
- [175] a) W. Cen, K. J. Haller, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3120–3121. b) R. L. Sturgeon, M. M. Olmstead, N. E. Schore, *Organometallics* **1991**, *10*, 1649–1651.
- [176] P. Jaitner, J. Veciana, C. Sporer, H. Kopacka, K. Wurst, D. Ruiz-Molina, *Organometallics* **2000**, *20*, 568–571.
- [177] a) E. Agostinelli, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, D. Fiorani, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 729–40. b) F. Calderazzo, D. B. Dell'Amico, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, *115*, 145–6. c) D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, C. Maichle-Mossmer, J. Strähle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1994**, 1555–1556.
- [178] J. A. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 495–498.
- [179] H. Bock, H. Tom Dieck, H. Pyttlik, M. Schnöller, *Z. anorg. allg. Chem.* **1968**, *357*, 54–61.
- [180] A. J. Burn, G. W. Smith, *Chem. Commun. (London)* **1965**, 394–396.
- [181] I. G. Fomina, A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, V. I. Zhilov, V. N. Ikorskii, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko, *Russian Chemical Bulletin* **2004**, *53*, 114–117.
- [182] B. Brisig, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1437.
- [183] a) S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714–16724. b) S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215–11222.
- [184] a) G. F. S. Andrade, M. L. A. Temperini, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13821–13830. b) D. A. Thornton, G. M. Watkins, *Journal of Coordination Chemistry* **1992**, *25*, 299–315.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Freiberg, den 07.Juni.2012

Dank gebührt:

Meinem Betreuer **Herrn Prof. Dr. Florian Mertens** für die Vergabe einer Aufgabenstellung, welche meinem wissenschaftlichem Interesse voll entsprach und mir in einem besonderem Maße das fachübergreifende Forschen ermöglichte. Des Weiteren danke ich ihm auch für die fortwährende Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Sein Vertrauen ermöglichte mir ein weitgehend selbständiges Arbeiten.

Herrn Dr. Jürgen Seidel für die fachliche Beratung und Unterstützung bei den Adsorptionsmessungen, die Hinweise bei der formellen Gestaltung dieser Arbeit und für die Übernahme der mühevollen Tätigkeiten als Zweitkorrektor.

Herrn Dr. Steffen Hausdorf für die fachliche Betreuung, die fortwährende Hilfe bei zahlreichen experimentellen und fachbezogenen Fragen sowie die konstruktiven Diskussionen. Des Weiteren danke ich ihm für die Unterstützung bei der Auswertung der Adsorptionsmessungen, PXRDs sowie der Strukturanpassung.

Herrn Prof. Dr. Andreas Pöpl und Frau Bettina Jee vom Institut für Experimentelle Physik der Universität Leipzig für die Messung der EPR-Spektren und die Aufarbeitung und Auswertung der Messdaten. Ich danke ihnen auch für die Hilfe bei der Interpretation im Zusammenhang mit den UV/VIS-spektroskopischen Messungen. Während unserer Kooperation trug die reibungslose Kommunikation und die offene Arbeitsatmosphäre entscheidend zu den erreichten Ergebnissen bei.

Herrn Prof. Dr. David Rafaja für die noch andauernde Rietveldverfeinerung der neuen MOF-177-Homologen.

Allen Kolleginnen und Kollegen der AG Mertens, welche mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen und mir so das Arbeiten in einer angenehmen Atmosphäre ermöglichten. Ihr Interesse an meiner Arbeit und die sich daraus ergebenden Diskussionen flossen in die hier erlangten Erkenntnisse mit ein.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie, sowie denen der an den Messungen beteiligten Institute danke ich für die sorgfältige Durchführung der Messungen und die zahlreichen Hilfen bei der Beantwortung aller technischen Fragen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Besonders herzlich meiner Familie für die uneingeschränkte ideelle und finanzielle Unterstützung für die Jahre meines Studiums in Freiberg. Ihr Rückhalt ermöglichte mir, mich während dieser Zeit vollends auf die wissenschaftliche Arbeit zu konzentrieren.

Zu guter Letzt meinen Freunden und Corpsbrüdern der Saxo-Borussia, die mich während meiner gesamten Studienzzeit in Freiberg begleiteten und fortwährend moralisch unterstützten.