

Synthese und Charakterisierung neuer metall-organischer
Gerüststrukturen zur Anwendung in der enantioselektiven
Katalyse und Gasspeicherung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Ines Maria Hauptvogel

geboren am 03. September 1983 in Freiberg/Sachsen

Eingereicht am 17. August 2012

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Dezember 2007 bis Mai 2012 am Institut für
Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden angefertigt.

Danksagung

*„Das schönste Glück des denkenden Menschen ist,
das Erforschliche erforscht zu haben und
das Unerforschliche zu verehren.“*

Johann Wolfgang von Goethe

Hiermit danke ich Herrn Professor Stefan Kaskel für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessanten und anspruchsvollen Aufgabenstellungen sowie die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und Förderung.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Dr. Irena Senkovska für die zahlreichen Anregungen und Hilfestellungen sowie die Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion bedanken.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die freundliche Aufnahme in ihre Reihen und das angenehme Arbeitsklima. Besonders danke ich den MOFis für die vielen Ratschläge, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben sowie Dr. Igor Baburin und Dr. Volodymyr Bon die mir beim Auswerten der Kristallstrukturen mit Rat und Tat zur Seite standen.

Weiterhin möchte ich Tim Biemelt und Fabian Nadolny für ihre Tätigkeiten als studentische Hilfskräfte sowie meinen Korrekturlesern Anja und Irena meinen Dank aussprechen.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Dr. Philipp Wollmann und Nasser Mohamed Noriega für die Aufnahme der IR-Spektren sowie Frau Dallmann, Ilka Kuhnert und Martin Welz für die Durchführung der DTA/TG-Messungen. Außerdem danke ich Frau Dr. Auffermann und Frau Peritz für die Durchführung der Elementaranalysen und Frau Dr. Gruner sowie Frau Rudolph für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Ebenfalls danke ich Frau Ahlers, Frau Bibrach, Frau Bardoux-Hess, Herrn Püschel, Herrn Wittig, Herrn Kehse und Herrn Gampig für den stets freundlichen Empfang und die Verwirklichung jeglicher Wünsche sowie Gerlind Klemmt, Jessica Grauwinkel und Janine Schmittke für die Regelung aller organisatorischer Angelegenheiten.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie und Freunde, auf deren Hilfe und Unterstützung ich jederzeit vertrauen konnte.

Inhaltsverzeichnis

1.		
	Motivation und Zielstellung	13
2.		
	Stand der Wissenschaft	17
	2.1. Aufbau metall-organischer Gerüstverbindungen	17
	2.2. Metall-organische Gerüstverbindungen mit trigonalen Linkern	23
	2.3. Erzeugung hochporöser MOFs durch die Verwendung von Co-Linkern	26
	2.4. Strukturelle Vielfalt der metall-organischen Gerüstverbindungen	31
	2.5. Chirale metall-organische Gerüstverbindungen	34
	2.6. Anwendungen metall-organischer Gerüstverbindungen	44
	2.6.1. Metall-organische Gerüstverbindungen als Gasspeicher	44
	2.6.2. Metall-organische Gerüstverbindungen in der heterogenen Katalyse	48
3.		
	Experimenteller Teil	53
	3.1. Verwendete Charakterisierungsmethoden	53
	3.1.1. Röntgendiffraktometrie	53
	3.1.2. Physisorptionsmessungen	61
	3.2. Allgemeine Angaben	69
	3.3. Linkersynthesen	74
	3.3.1. H ₂ adb (Linker 1)	74
	3.3.2. H ₂ adc (Linker 2)	79
	3.3.3. H ₃ tcbbp (Linker 3)	80

Inhaltsverzeichnis

3.3.4.	H ₂ bcpcb (Linker 5)	84
3.3.5.	H ₄ taddol (Linker 4)	90
3.4.	MOF-Synthesen	95
3.4.1.	DUT-30	95
3.4.2.	Zn ₂ (adc) ₂ (def) ₂ (25)	102
3.4.3.	Zn ₂ (adc) ₂ (dabco) (26)	103
3.4.4.	Zn ₂ (adc) ₂ (bipy) (27)	104
3.4.5.	DUT-57 (28)	105
3.4.6.	Zn(adc) _x (btb) _y (29)	106
3.4.7.	DUT-40 (30)	107
3.4.8.	DUT-43 (31)	108
3.4.9.	DUT-44 (32)	109
3.4.10.	DUT-54 (33)	110
3.4.11.	DUT-47 (34)	111
3.4.12.	DUT-60 (35)	112
3.4.13.	DUT-39 (36)	113

4.

Ergebnisse und Diskussion	115
4.1. Eine neue Familie von Layer-Pillar-MOFs (DUT-30)	115
4.1.1. Linkersynthese	116
4.1.2. Synthese und Kristallstrukturen von DUT-30(Zn) (21)	120
4.1.3. PXRD- <i>in situ</i> -Adsorptionsmessungen an DUT-30(Zn) (21)	125
4.1.4. Synthese und Kristallstrukturen von DUT-30(Ni,Co,Cu) (22-24)	129
4.1.5. Weitere Charakterisierung der DUT-30-Verbindungen	132
4.1.6. Zusammenfassung zu DUT-30	145
4.2. Neue metall-organische Gerüstverbindungen mit H ₂ adc	146
4.2.1. Linkersynthese	147
4.2.2. Synthese und Kristallstruktur von Zn ₂ (adc) ₂ (def) ₂ (25)	147
4.2.3. Synthese von Layer-Pillar-MOFs aus Zn ₂ (adc) ₂ (def) ₂ (25)	150
4.2.4. Weitere Charakterisierung der Verbindungen 25-27	153

Inhaltsverzeichnis

4.2.5.	Synthese und Kristallstruktur der Verbindungen 28 und 29	159
4.2.6.	Weitere Charakterisierung der Verbindungen 28 und 29	165
4.2.7.	Zusammenfassung zu adc-haltigen MOFs	171
4.3.	Neue metall-organische Gerüstverbindungen mit H ₃ tcbbp	172
4.3.1.	Linkersynthese	173
4.3.2.	Synthese und Kristallstrukturen der Verbindungen 30-33	174
4.3.3.	Topologie der Verbindungen 30-33	184
4.3.4.	Adsorptionseigenschaften der Verbindungen 30-33	187
4.3.5.	Weitere Charakterisierung der Verbindungen 30-33	192
4.3.6.	Zusammenfassung zu tcbpb-haltigen MOFs	194
4.4.	„Poren per Baukasten“	196
4.4.1.	Linkersynthese	197
4.4.2.	Synthese und Kristallstruktur von DUT-47 (34)	199
4.4.3.	Synthese und Kristallstruktur von DUT-60 (35)	201
4.4.4.	Weitere Charakterisierung von DUT-47 (34) und DUT-60 (35)	206
4.4.5.	Zusammenfassung zu „Poren per Baukasten“	212
4.5.	Neue chirale metall-organische Gerüstverbindungen auf der Basis von TADDOL	214
4.5.1.	Linkersynthese	215
4.5.2.	Synthese und Struktur der Verbindung DUT-39 (36)	216
4.5.3.	Weitere Charakterisierung von DUT-39 (36)	219
4.5.4.	Anwendung von DUT-39 (36) in der heterogenen Katalyse	225
4.5.5.	Zusammenfassung zu TADDOL-basierenden MOFs	227
5.	Zusammenfassung und Ausblick	229
A.	Literaturverzeichnis	237
B.	Ergänzende Abbildungen	249
B.1.	Eine neue Familie von Layer-Pillar-MOFs (DUT-30)	249

Inhaltsverzeichnis

B.2. Neue metall-organische Gerüstverbindungen mit H ₂ adc	256
B.3. „Poren per Baukasten“	258
B.4. Neue chirale metall-organische Gerüstverbindung auf der Basis von TADDOL	260
C.	
Tabellarische Auflistungen	261
C.1. Verwendete Chemikalien	261
C.2. Röntgeneinkristallstrukturanalysen	265
C.2.1. Me ₂ adb (7)	265
C.2.2. DUT-30(Zn) (21) <i>K</i> und <i>T</i>	267
C.2.3. DUT-30(Co) (23)	269
C.2.4. Zn ₂ (adc) ₂ (def) ₂ (25)	271
C.2.5. DUT-57 (28)	273
C.2.6. Die Verbindungen 30 bis 33	275
C.2.7. DUT-47 (37)	278

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acyl
ad	Adeninat
adb	4,4'-Anthracen-9,10-diyldibenzoat
adc	Anthracen-9,10-dicarboxylat
adip	5,5'-(9,10-Anthracendiyl)diisophthalat
adp	[5-(9-Anthracenyl)]pyrimidin
Ar	Aryl
asp	Aspartat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
bcpbd	1,4-Bi-(<i>p</i> -carboxyphenyl)-buta-1,3-dien
bdc	1,4-Benzendicarboxylat
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
bipy	4,4'-Bipyridin
bpdc	Biphenyl-4,4'-dicarboxylat
btb	4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyltribenzoat
btc	1,3,5-Benzentricarboxylat
bte	4,4',4''-(Benzen-1,3,5-triyl-tri(ethin-2,1-diyl))tribenzoat
btt	1,3,5-Benzen-tritetrazolat
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca	camphoric acid, dt.: Camphersäure
ca.	zirka
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COF	covalent organic frameworks, dt.: kovalente organische Gerüststrukturen

Abkürzungsverzeichnis

CPL	coordination polymers with pillared-layer structures, dt.: Koordinationspolymere mit gestützten Schichtstrukturen
CSA	controlled SBU approach, dt.: Methode zum kontrollierten Strukturaufbau
Dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
DEF	<i>N,N</i> -Diethylformamid
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOE	U.S. Department of Energy
DUT	Dresden University of Technology
<i>ee</i>	enantiomeric excess, dt.: Enantiomerenüberschuss
ELM	elastic layer-structured metal-organic frameworks, dt.: elastische, geschichtete metall-organische Gerüstverbindungen
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
i.d.R.	in der Regel
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JK	Jacobsen-Katalysator
lac	Lactat
Me	Methyl
MIL	Matériau Institut Lavoisier
MOF	metal-organic framework, dt.: metall-organische Gerüstverbindung
MS	Massenspektrometrie
ndc	1,4- bzw. 2,6-Naphthalendicarboxylat
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
PCN	porous coordination network, dt.: poröses Koordinationsnetzwerk
PCP	porous coordination polymer, dt.: poröses Koordinationspolymer
pdc	2,7-Pyrendicarboxylat

Abkürzungsverzeichnis

Ph	Phenyl
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
Rgr.	Raumgruppe
POST	Pohang University of Science and Technology
py	Pyridin
pydc	Pyrazin-2,3-dicarboxylat
pyz	Pyrazin
R_t	Retentionszeit
PXRD	Powder X-Ray Diffraction, dt.: Röntgenpulverdiffraktometrie
SBU	secondary building unit, dt.: strukturelle Baueinheit
STP	standard temperature and pressure
taddol	Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
tatb	4,4',4''-(<i>S</i>)-Triazin-2,4,6-triyltribenzoat
tcbbp	1,3,5-Tri-(4'-carboxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)benzen
tcppda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetra(4-carboxyphenyl)-1,4-phenylendiamin
t ² dc	Thieno[3,2-b]thiophen-2,5-dicarboxylat
tdc	2,5-Thiophendicarboxylat
thb	Thiophenen-2,5-dicarboxylat
THF	Tetrahydrofuran
tmta	Trimesoyltri(L-alanin)
tpa	4,4',4''-Tricarboxytriphenylamin
tpdc	<i>p</i> -Terphenyl-4,4''-dicarboxylat
UMCM	University of Michigan Crystalline Material
UV	Ultraviolett
v.a.	vor allem
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
<i>Z</i> -dhpe	(<i>Z</i>)-2-(1,2-(Dipyridin-4-yl)hydrazinyl)pent-2-endioat
ZIF	zeolitic imidazolate framework, dt.: Zeolith-ähnliche Imidazolat-Gerüststruktur

1. Motivation und Zielstellung

In Zeiten der globalen Erwärmung, der Rohölknappheit und Umweltverschmutzung rückt die Nutzung alternativer Energiequellen immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses. Neben Wind-, Sonnen- und Wasserenergie ist auch die Verwendung von Wasserstoff als regenerierbarer und umweltfreundlicher Energielieferant eine gute Möglichkeit, unsere Umwelt zu schützen. Dieser Weg bietet die Chance ohne einen Eingriff in das vorhandene Ökosystem, wie es z.B. für die Windenergie erforderlich ist, oder anderen flächeneinnehmende Maßnahmen, „saubere“ Energie zu erzeugen. Es stellt sich jedoch die Frage nach einer sicheren und dennoch verlustarmen Speicherung des Wasserstoffs. Die bisher genutzte Speicherung in Druckgasflaschen mit einem Druck von bis zu 700 bar stellt, v.a. im Falle von Verkehrsunfällen, eine äußerst große Gefährdung dar. Durch die Adsorption der Gase mittels poröser Festkörper soll eine Möglichkeit geschaffen werden, eine größere Menge Gas unter milden Bedingungen speichern zu können. Diese sogenannte Adsorptionsspeicherung nutzt Tanks, die mit einem porösen Material befüllt sind und welche die gleiche Menge Gas auch bei niedrigeren Drücken speichern können. Des Weiteren können poröse Materialien zur Stoff- bzw. Gastrennung genutzt werden, was z.B. für die Reinigung von Industrieabgasen eine wichtige Rolle spielt. Außerdem ist es möglich, derartige Verbindungen z.B. in der heterogenen Katalyse einzusetzen.

Für all diese Anwendungen ist eine hohe spezifische Oberfläche mit einer engen Porengrößenverteilung und einem definierten Porenvolumen erforderlich. Des Weiteren ist die Kenntnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials für die optimale Nutzung als Gasspeicher, Trennmaterial oder Katalysator von äußerster Wichtigkeit, sodass eine möglichst genaue Aufklärung der Struktur notwendig ist.

Kitagawa et al. teilten die porösen Materialien 2004 in drei Klassen ein [1], wobei sie zwischen Kohlenstoffmaterialien (Aktivkohlen, Carbide derived Carbons,...), anorganischen Materialien (z.B. Zeolithe, Aluminiumphosphate,...) und den porösen Koordinationspolymeren (PCPs,

oder auch metall-organische Gerüstverbindungen, MOFs) unterschieden. Später konnten dieser Einteilung zusätzlich die metallfreien porösen Polymere zugeordnet werden. Diese Klassifizierung ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.

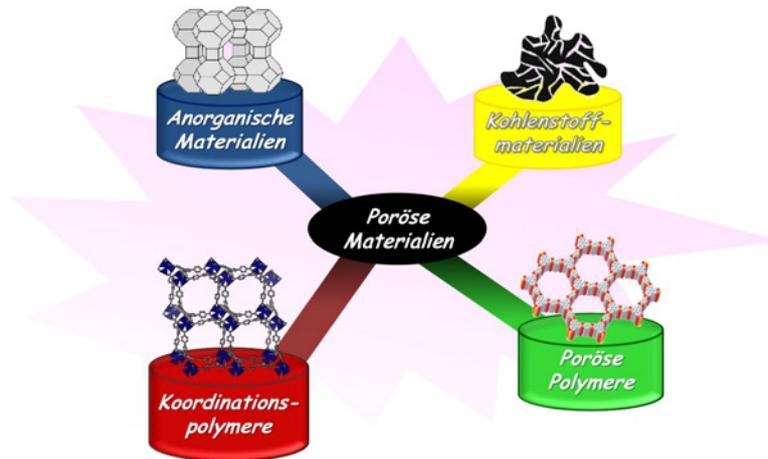


Abbildung 1.1.: Klassifizierung poröser Materialien [1, 2].

Die Kohlenstoffmaterialien können aus sehr günstigen Rohstoffen, wie z.B. Kokosnussschalen, dargestellt werden und finden seit früher Zeit auf verschiedensten Gebieten Anwendung [3]. Sie sind in der Lage hohe spezifische Oberflächen zu erreichen, zeigen jedoch oft eine breite Porengrößenverteilung, was eine selektive Adsorption von Gasen erschwert. Aufgrund ihrer amorphen Eigenschaften ist es allerdings nicht möglich, genaue Angaben zum Aufbau, der Porenform oder -größe zu geben.

Zu den anorganischen Materialien zählen z.B. Zeolithe. Dies sind kristalline hydratisierte Alkali- oder Erdalkalialumosilicate, welche erstmalig als in der Natur vorkommendes Mineral entdeckt wurden. Daraufhin wurden eine Vielzahl von synthetischen Zeolithen entwickelt [4], deren Darstellung unter meist sehr drastischen Bedingungen erfolgt. Die Materialien bestehen aus Tunneln oder Käfigen, in denen Wasser bzw. Metallionen eingeschlossen sind und zeigen eine sehr hohe thermische und chemische Stabilität. Durch das Entfernen der Wassermoleküle kann die Porosität der Verbindungen herbeigeführt werden, welche jedoch nur in begrenztem Maß steigerbar ist.

Die metallfreien porösen Polymere können sowohl geordnete als auch ungeordnete Strukturen aufweisen. Ungeordnete poröse Polymere können durch einen hohen Vernetzungsgrad der Polymerketten oder durch die Verwendung von starren Monomeren erzeugt werden [5]. Dabei ist

jedoch sowohl die Struktur als auch die Porosität der Verbindungen schlecht steuerbar. Die Synthese geordneter poröser Polymere basiert auf dem Konzept der metall-organischen Gerüstverbindungen (siehe unten), wobei durch die Verwendung von Konnektoren und Linkern Netzwerke erzeugt werden können. Die sogenannten „covalent organic frameworks“ (COFs, kovalente organische Gerüststrukturen) bilden Gerüstverbindungen in denen ausschließlich kovalente Bindungen vorherrschen [6]. Diese können durch verschiedene Kondensationsreaktionen gebildet werden und es entstehen Verbindungen mit hoher Fernordnung und sehr gut definierter Porenstruktur. Sie sind aber durch Hydrolysereaktionen leicht wieder zu zersetzen.

Das Augenmerk soll nun jedoch auf die porösen Koordinationspolymere gelenkt werden, deren Entdeckung vor nunmehr fast 15 Jahren die Forschung auf dem Gebiet der porösen Materialien revolutioniert hat. Diese sind durch eine perfekte Regelmäßigkeit und hohe Porosität gekennzeichnet. Außerdem bietet diese Verbindungsklasse die Möglichkeit, die Porengrößen und -formen sowie deren Eigenschaften für die gewünschten Anwendungen entsprechend zu justieren. Dadurch wurde nicht nur das Interesse auf dem Gebiet der Forschung geweckt sondern auch hinsichtlich ihrer industrieller Einsatzmöglichkeiten [1, 7, 8, 9]. Zahlreiche Anwendungen im Bereich der Gasspeicherung [10] und Stofftrennung [11] sowie der heterogenen (enantioselektiven) Katalyse [12] oder im medizinischen Bereich zur gezielten Wirkstofffreisetzung [13] sind in der Entwicklung und zeigen schon jetzt vielversprechende Ergebnisse.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Synthese und Charakterisierung neuer, hochporöser metall-organischer Gerüstverbindungen sowie deren potentielle Anwendung in der Gasspeicherung gezeigt werden. Des Weiteren ist die Synthese und Charakterisierung chiraler, poröser Koordinationspolymere angestrebt, welche in der heterogenen enantioselektiven Katalyse Anwendung finden sollen.

2. Stand der Wissenschaft

2.1. Aufbau metall-organischer Gerüstverbindungen

Die Verbindungsklasse der metall-organischen Gerüststrukturen (engl. metal-organic frameworks, MOFs) ist durch einen modularen Aufbau gekennzeichnet. Sie bestehen aus einem Konnektor (Metallatome bzw. Metall-oxo-Cluster) und multidentaten organischen Linkern, welche durch Elektronendonorguppen (Amine, Carboxylate, Sulfide...) an den Konnektor gebunden werden. Dadurch können ein-, zwei- sowie dreidimensionale Netzwerke aufgebaut werden. Einer der Pioniere auf dem Gebiet ist O. M. Yaghi, dessen Forschungsgruppe 1998 die Synthese des dreidimensionalen metall-organischen Netzwerkes MOF-5 aus Terephthalsäure und Zinknitrat gelang [14]. Die Synthese dieser Verbindung stellt einen Meilenstein in der Geschichte der metall-organischen Gerüstverbindungen dar, denn mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu $3800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einem Porenvolumen von ca. $1.55 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ [15] konnte zum ersten Mal ein Koordinationspolymer mit einer höheren spezifischen Oberfläche synthetisiert werden als alle bis dahin bekannten Zeolithe und Aktivkohlen.

Die Synthesen metall-organischer Gerüstverbindungen laufen unter relativ milden Bedingungen ab, sodass die molekularen Bausteine erhalten bleiben und somit ein modularer Aufbau der resultierenden Strukturen ermöglicht wird. Dies soll am Beispiel von MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$) verdeutlicht werden, dessen Aufbau in Abbildung 2.1 gezeigt ist. Die Zinkatome formen in Lösung einen Zn_4O^{6+} -Cluster, welcher durch die Verbrückung von je zwei Zinkatomen mit einer Carboxylatgruppe sechs Liganden (hier: Terephthalat-Anionen, 1,4-Benzendicarboxylat, bdc) in oktaedrischer Form koordinieren kann. Die so gebildete SBU (engl. secondary building unit, strukturelle Baueinheit) beschreibt die Zusammensetzung aus den Grundbausteinen sowie deren Anordnung zueinander. MOF-5 bildet ein kubisches Netzwerk aus, wobei die Zn_4O^{6+} -Cluster die Ecken und die Terephthalat-Anionen die Kanten darstellen. Somit wird

eine Porenstruktur erzeugt, deren Porendurchmesser 11.0 bzw. 15.1 Å beträgt, abhängig von der Position der Benzenringe und unter Berücksichtigung der Van der Waals-Radien [15].

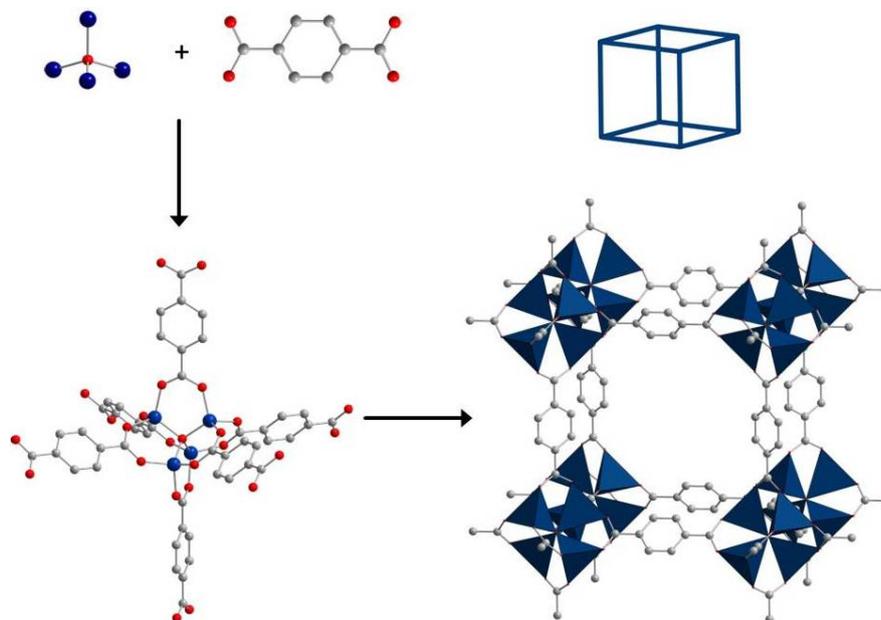


Abbildung 2.1.: Aufbau poröser Koordinationspolymere aus einem Metallcluster und einem bidentaten Linker am Beispiel von MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$); C - grau, O - rot, Zn - blau.

Der modulare Aufbau der Koordinationspolymere erlaubt, im bestmöglichen Falle, den beliebigen Austausch von Konnektoren und Linkern derselben Geometrie. So konnte eine ganze Reihe isoretikulärer Verbindungen zu MOF-5 dargestellt werden, wobei der Terephthalat-Linker durch andere bidentate Linker (L) ersetzt wurde [16, 17]. Zum einen können dafür substituierte bdc-Linker genutzt werden, mit Substituenten wie z.B. Brom-, Amin- oder Cyclobutylgruppen, welche dann in den freien Raum hineinragen. Zum anderen können auch mit größeren Linkern (L), welche sowohl länger als auch sperriger sein können, derartige Netzwerke ausgebildet werden. So sind z.B. 1,4-Naphthalendicarboxylat (1,4-ndc), 2,6-Naphthalendicarboxylat (2,6-ndc), 4,4'-Biphenyldicarboxylat (bpdc), 2,7-Pyrendicarboxylat (pdc) sowie *p*-Terphenyl-4,4'-dicarboxylat (tpdc) genutzt wurden, um Koordinationspolymere der Form $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L})_3$ auszubilden. Dadurch kann die Porengröße je nach Anwendungsgebiet nahezu stufenlos eingestellt werden. IRMOF-6 ist zum Beispiel optimal zur Methanspeicherung geeignet, da die Porengröße

ße durch den Cyclobutylrest etwas verkleinert wurde und somit das Methanmolekül perfekt in die Pore passt.

Mit Porengrößen von bis zu 28.8 \AA für $\text{Zn}_4\text{O}(\text{tpdc})_3$ (IRMOF-16) befindet man sich hier jedoch schon deutlich im mesoporösen Bereich. Ist die Pore groß genug um einen $\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6$ -Cluster aufzunehmen, kann ein weiteres Netzwerk das vorhandene Netzwerk durchdringen (Abbildung 2.2), wodurch die Porengröße wieder gesenkt wird. Darum gilt es, die Durchdringung von zwei oder mehr Netzwerken zu verhindern, das in begrenztem Maße durch die gezielte Synthese bestimmter Netzwerktopologien möglich ist.

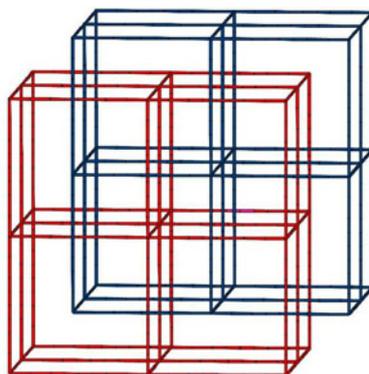


Abbildung 2.2.: Topologische Darstellung der sich durchdringenden Netzwerke in IRMOF-15.

Einige Bestrebungen gehen in die Richtung der gezielten Ausbildung von interpenetrierten Netzwerken, da auch so Materialien mit perfekt eingestellten Porengrößen erhalten werden können. Des Weiteren kann es aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Netzwerken zu einer Änderung der Struktur kommen, wenn verschiedene Gäste in die Porenstruktur eingelagert oder entfernt werden. Dieses Phänomen soll später ausführlich diskutiert werden.

Als Konnektor kann nicht nur ein Zn_4O^{6+} -Cluster dienen, auch Zn_2 -Paddle-Wheel-Einheiten (dt.: Schaufelradeinheiten) können mithilfe von Carboxylatlinkern vernetzt werden und somit ein Koordinationspolymer ausbilden. In Abbildung 2.3 ist die Ausbildung eines solchen Netzwerkes anhand von MOF-2 verdeutlicht [18, 19]. Je zwei Zn-Atome werden hier über die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen verbrückt, sodass vier Linker in quadratisch-planarer Form gebunden werden können. Diese spannen somit ein zweidimensionales (4,4)-Netz auf, in dem an den axialen Positionen DMF- bzw. Wassermoleküle koordiniert sind. Die Porosität der Verbindung ergibt sich aus der Stapelung der Schichten, wodurch Kanäle gebildet werden, welche auch bei dem Entfernen des Lösungsmittels erhalten bleiben.

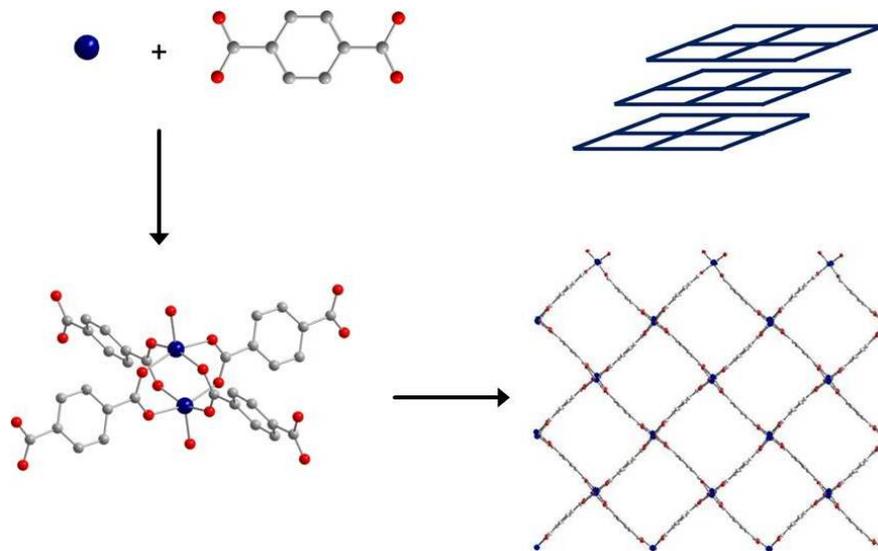


Abbildung 2.3.: Aufbau poröser Koordinationspolymere aus einer Zn_2 -Paddle-Wheel-Einheit und einem bidentaten Linker am Beispiel von MOF-2 ($Zn_2(bdc)_2$); C - grau, O - rot, Zn - blau [18].

Das zweidimensionale Netz kann zu einem dreidimensionalen Netzwerk erweitert werden, wenn zu dem Reaktionsgemisch zusätzlich ein Pillarligand (dt.: Säulenligand) zugegeben wird, welcher als Abstandshalter zwischen den Schichten fungiert. Dies ist meist ein bidentates tertiäres Amin, wie z.B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) oder 4,4'-Bipyridin, welches in der axialen Position koordiniert wird und so die einzelnen Schichten miteinander verknüpft. Ein bekannter Vertreter der sogenannten Layer-Pillar-Verbindungen ist $Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)$, welche von Dybtsev et al. entwickelt wurde [20].

Die Darstellung der metall-organischen Gerüstverbindungen erfolgt meist auf solvothermale Weg in polaren Lösungsmitteln wie Formamiden, Alkoholen oder Wasser bzw. in Gemischen dieser Lösungsmittel. Da eine dichte Packung der Moleküle aus energetischer Sicht am günstigsten ist, bringt die Generierung von Freiräumen einige Schwierigkeiten mit sich. Bei der Synthese in Lösung werden die gebildeten Poren durch Lösungsmittelmoleküle gefüllt, welche anschließend entfernt werden müssen. Dies erfolgt in der Regel bei erhöhter Temperatur im Vakuum. Erst nachdem diese Gastmoleküle aus der Porenstruktur entfernt wurden, ist das hohe Porenvolumen sowie die spezifische Oberfläche zugänglich und macht das Material nutzbar für Anwendungen als Gasspeicher.

Des Weiteren ist es dadurch möglich, metall-organische Gerüstverbindungen mit koordinativ ungesättigten Metallzentren zu synthetisieren, da nicht immer alle Koordinationsstellen durch Donorgruppen der Linker abgesättigt werden können. Diese freien Koordinationsstellen sind nach der Synthese jedoch mit Lösungsmittelmolekülen besetzt, welche während der Aktivierung bei erhöhter Temperatur im Vakuum entfernt werden können.

Das Entfernen der Gastmoleküle aus den Poren der Wirtverbindung kann jedoch auch eine Veränderung bzw. Zersetzung der Porenstruktur mit sich bringen. Um MOFs auch bezüglich dieses Verhaltens zu unterscheiden, entwickelte man eine neue Klassifizierung, welche nachfolgend beschrieben ist.

Poröse Koordinationspolymere können bezüglich ihres Verhaltens bei der Entfernung von Gastmolekülen in drei Kategorien eingeteilt werden, die in Abbildung 2.4 veranschaulicht sind.

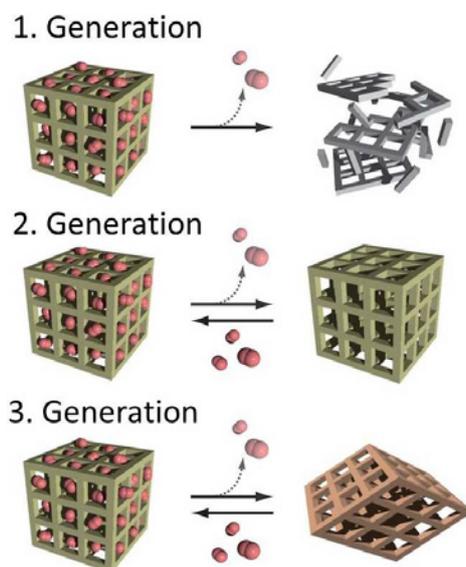


Abbildung 2.4.: Einteilung der metall-organischen Gerüststrukturen in MOFs der ersten, zweiten und dritten Generation. Die Abbildung wurde aus Ref. [21] reproduziert.

Metall-organische Gerüstverbindungen der ersten Generation zersetzen sich irreversibel bei der Entfernung der Lösungsmittelmoleküle aus den Poren. Die Struktur ist ohne die stützende Wirkung der Gastmoleküle nicht stabil und kollabiert somit. MOFs der zweiten Generation besitzen ein stabiles Netzwerk, aus welchem die Gastmoleküle ohne Verlust der Kristallinität entfernt und neue Gastmoleküle eingebracht werden können. Die dritte Generation der metall-organischen Gerüstverbindungen zeigt eine flexible Struktur. Diese verändert sich beim

Entfernen oder Austauschen des Lösungsmittels aus den Poren, kann jedoch durch erneutes Einbringen der ursprünglichen Gastmoleküle wieder in die Ausgangsform zurück überführt werden.

Bekannte Vertreter der metall-organischen Gerüstverbindungen mit flexibler Struktur sind $M(\text{OH})(1,4\text{-bdc})$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$; MIL-53) [22] bzw. $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{bipy})$ (bipy - 4,4'-Bipyridin, ELM-11) [23]. Des Weiteren besitzen auch viele der oben bereits erwähnten Layer-Pillar-MOFs, wie $M_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})$ ($M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}$) [20, 24, 25] und $\text{Ni}_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ [26] eine flexible Netzwerkstruktur. Im Folgenden soll das flexible Verhalten dieser Koordinationspolymere der dritten Generation kurz anhand von MIL-53 erläutert werden (Abbildung 2.5).

MIL-53 besteht aus dreiwertigen Metallen, wie Al^{3+} , Cr^{3+} oder Fe^{3+} , welche *trans*-eckenverknüpfte Oktaederketten aufbauen. Diese sind wiederum über Terephthalatanionen zu einem Gitter vernetzt. Die somit ausgebildete Kanalstruktur kann durch Einbringen oder Entfernen von Gastmolekülen aufgeweitet oder zusammengezogen werden. Aufgrund der polaren Eigenschaften von Wassermolekülen kommt es wahrscheinlich zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen adsorbiertem Wasser und den Metallionen, sodass eine stark komprimierte Struktur gebildet wird. Entfernt man das Wasser aus den Poren formt sich das Netzwerk zu einer offenen Kanalstruktur um. In Hinsicht auf die Anwendung in der gezielten Pharmakotherapie wurde auch die Einbringung von Gastmolekülen, wie z.B. Ibuprofen, untersucht. Dabei öffnet sich das Netzwerk leicht, um das zu adsorbierende Molekül aufzunehmen. Unter physiologischen Bedingungen wird dieses wieder abgegeben und es bildet sich erneut die komprimierte Struktur aus [22].

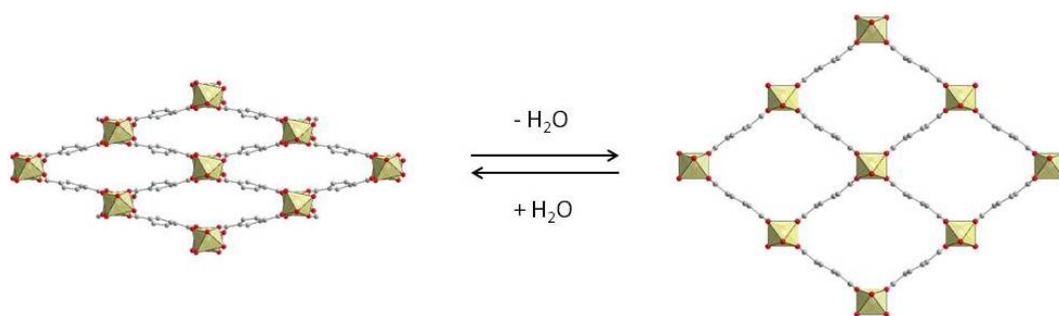


Abbildung 2.5.: Änderung der Netzwerkstruktur von MIL-53 durch Entfernen bzw. Einbringen von Wassermolekülen; C - grau, O - rot, Al, Cr, Fe - gelb [22].

Interessant ist ebenfalls das Adsorptionsverhalten dieser Klasse von metall-organischen Gerüstverbindungen, welche das Phänomen des sogenannten Gate-Pressure-Effektes zeigen. Darauf soll jedoch in Kapitel 3.1.2 näher eingegangen werden.

2.2. Metall-organische Gerüstverbindungen mit trigonalen Linkern

Poröse Koordinationspolymere können nicht nur mithilfe bidentater Linker aufgebaut werden, auch die Verwendung von tri-, tetra- oder allgemein multifunktionalen Liganden führt zur Ausbildung von porösen Netzwerken. Besonders vielseitige Topologien können durch die Verwendung von trifunktionellen Linkern erzeugt werden. Chui et al. zeigten, dass die Umsetzung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit 1,3,5-Benzentricarbonsäure (btc) zu der Verbindung $\text{Cu}_3(\text{btc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HKUST-1) führt, deren Aufbau in Abbildung 2.6 dargestellt ist [27].

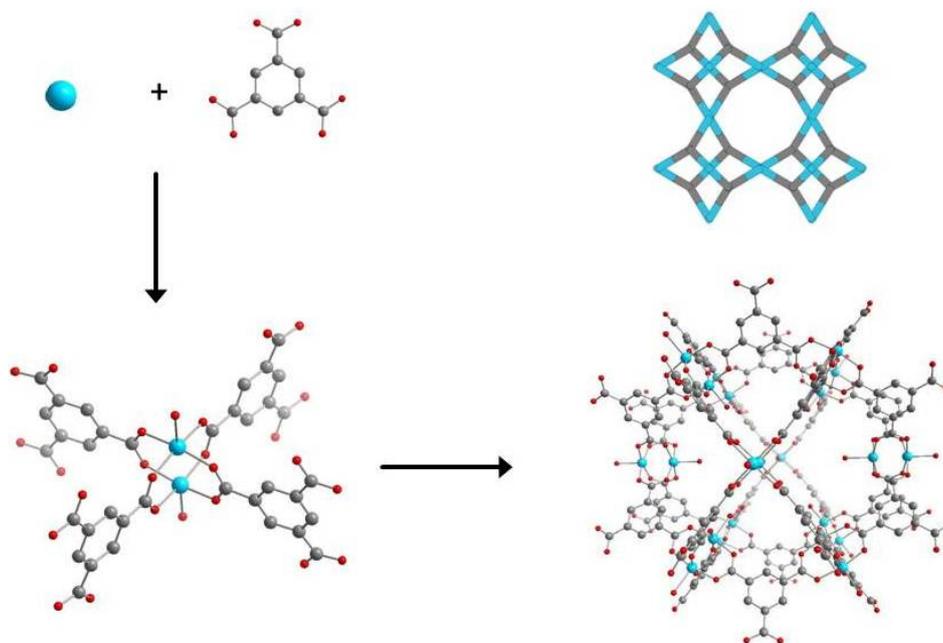


Abbildung 2.6.: Aufbau poröser Koordinationspolymere aus einer Cu_2 -Paddle-Wheel-Einheit und einem trifunktionellen Linker am Beispiel von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (HKUST-1); C - grau, O - rot, Cu - hellblau.

Wie bei MOF-2 besteht die SBU bei $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ aus M_2 -Paddle-Wheel-Einheiten. Da hier jedoch der quadratisch-planare Metallknoten mit einem trifunktionellen Linker umgesetzt wurde, bildet sich ein poröses dreidimensionales Netzwerk mit **tbo**-Topologie aus, welches eine spezifische Oberfläche von $1300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $0.33 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ aufzeigt [27]. Durch die Entfernung der Wassermoleküle von den axialen Positionen können koordinativ ungesättigte Metallzentren generiert werden, sodass die Verbindung auch für katalytische Zwecke genutzt werden kann. Aufgrund seiner hohen Stabilität und einfachen, Amin-freien Synthese, findet $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ auch in der Industrie immer mehr Zuspruch. So war diese die erste metallorganische Gerüstverbindung, welche auch kommerziell erworben werden konnte.

Ähnlich wie bei der Reihe der IRMOFs kann 1,3,5-Benzentricarboxylat durch 4,4',4''-Benzentribenzoat (btb) ersetzt werden, wobei MOF-14, eine Struktur mit einem größeren Porenvolumen ($0.54 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), entsteht [28]. Diese besitzt jedoch im Gegensatz zu $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ keine **tbo**-sondern **pto**-Topologie und ist aus zwei unabhängigen Netzwerken aufgebaut, sodass auch hier das Porenvolumen durch die Interpenetration gesenkt wird. Die isotype, nicht-interpenetrierte Struktur zu MOF-14, DUT-34 bzw. MOF-143, konnte im hiesigen Arbeitskreis synthetisiert werden. Dessen Netzwerktopologie ist in Abbildung 2.7 dargestellt [29, 30]. Die Entfernung des Lösungsmittels aus den Poren der Verbindung führt jedoch zur Zersetzung der Struktur. Bringt man zusätzlich 4,4'-Bipyridin in die Verbindung ein, so kann das Netzwerk stabilisiert werden und es wird die Struktur DUT-23 ($\text{Cu}_2(\text{bipy})(\text{btb})_{4/3}$) mit **pto**-ähnlicher Topologie ausgebildet [29]. Die **tbo**-Topologie von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ kann durch den Zusatz von Pyridin zur

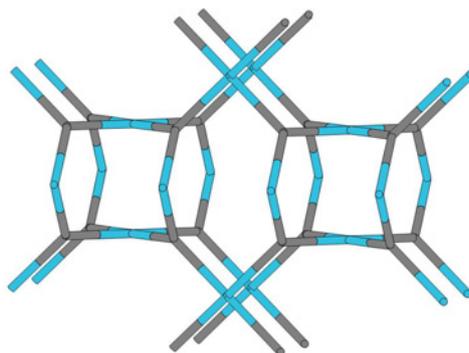


Abbildung 2.7.: Topologie des nicht-interpenetrierten Netzwerkes von DUT-34 (**pto**); die Linker sind grau, die Metallcluster blau dargestellt [29].

Reaktionsmischung und der Verwendung von Benzoesäure als Modulator erzeugt werden, wobei DUT-33 ($[\text{Cu}_2(\text{py})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{btb})_4$) gebildet wird [29].

Des Weiteren können auch Zn_4O^{6+} -Cluster mit trifunktionellen Linkern verknüpft und somit poröse Strukturen aufgebaut werden (Abbildung 2.8). Das bekannteste Beispiel ist das von Yaghi et al. synthetisierte MOF-177, welches lange Zeit ein Paradebeispiel für eine metallorganische Gerüstverbindung mit sehr hoher spezifischer Oberfläche ($4500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), einem großen Porenvolumen ($1.89 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) und hoher Wasserstoffkapazität (1.3 Gew.-%, bei 1 bar bzw. 7.5 Gew.-% bei 70 bar und -196°C) war. Die Kombination des oktaedrischen Konnektors mit dem trigonalen Linker führt zu einem Netzwerk mit **qom**-Topologie, welches keine Interpenetration mehrerer Netzwerke zulässt [31]. So können auf diese Weise Verbindungen mit extrem hohen spezifischen Oberflächen und Porenvolumina generiert werden.

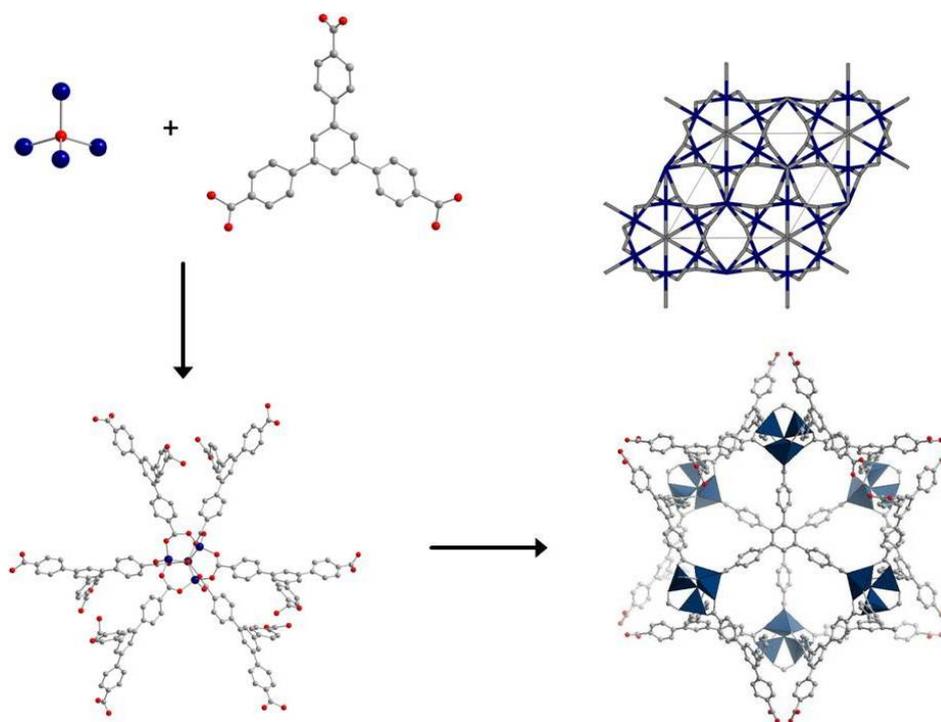


Abbildung 2.8.: Aufbau poröser Koordinationspolymere aus einem Zn_4O^{6+} -Cluster und einem trifunktionellen Linker am Beispiel von MOF-177 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$); C - grau, O - rot, Zn - blau [31, 32].

Die Kombination dieser Grundbausteine kann allerdings auch zu Netzwerken mit anderer Topologie, wie z.B. $\text{Zn}/\text{btb-ant}$ und $\text{Zn}/\text{btb-tsx}$, führen. Diese Verbindungen sind durch die

Verwendung verschiedener Lösungsmittelgemische herstellbar und gelten als zueinander polymorph, da sie aus denselben SBUs bestehen und sich lediglich in der Topologie und ihrer Porenstruktur unterscheiden [33].

Im Jahr 2010 wurden von Yaghi et al. die Verbindungen MOF-180 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bte})_2$, bte - 4,4',4''-(Benzen-1,3,5-triyl-tri(ethin-2,1-diyl))tribenzoat) und MOF-200 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{tcbpb})_2$, tcbpb - 1,3,5-Tri-(4'-carboxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)benzen) veröffentlicht, welche dieselbe Topologie wie MOF-177 besitzen und mithilfe aufgeweiteter trigonaler Linker synthetisiert wurden. Für MOF-200 wurde eine spezifische BET-Oberfläche von $4530 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein totales Porenvolumen von $3.59 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bestimmt (MOF-180 - keine Angaben), welches einer der höchsten Werte ist, die je für Porenvolumina metall-organischer Gerüststrukturen publiziert wurden [32].

2.3. Erzeugung hochporöser MOFs durch die Verwendung von Co-Linkern

Matzger et al. gelang 2008 die Synthese von UMCM-1, eines hochporösen Koordinationspolymers, welches eine Zink-basierte Verbindung ist, die sowohl den Dicarboxylat-Linker 1,4-Benzendicarboxylat (bdc) als auch den Tricarboxylat-Linker 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyltri-

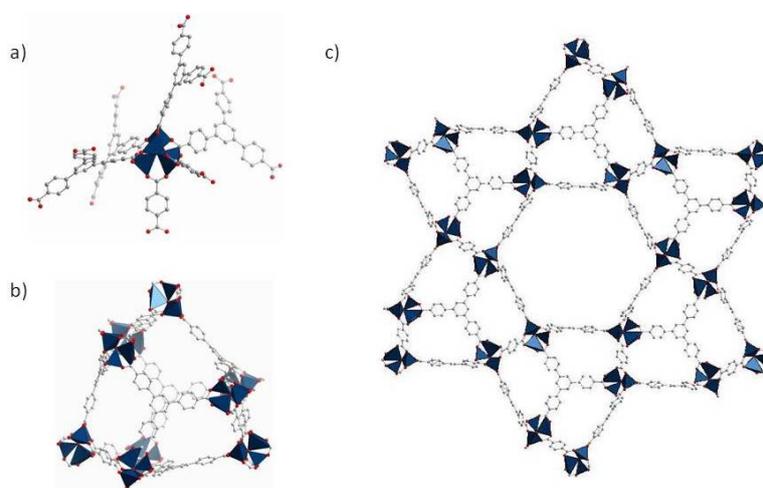


Abbildung 2.9.: Struktur von UMCM-1. (a) SBU - Zn_4O^{6+} -Cluster mit vier btb- und zwei bdc-Liganden in *cis*-Konfiguration, (b) Mikropore, (c) Mesopore; C - grau, O - rot, Zn - blau [34].

benzoat (btb) enthält. Damit konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung eines passenden Linkergemisches keine Selbstaulese stattfindet (Bildung von MOF-5 und MOF-177 nebeneinander), sondern ein Koordinationspolymer geschaffen wird, in dessen Struktur beide Sorten Linker eingebaut sind. Die Struktur besteht, wie auch bei MOF-5 und MOF-177, aus Zn_4O^{6+} -Clustern, deren oktaedrische Koordinationssphäre hier mit vier btb-Liganden und zwei bdc-Liganden in *cis*-Konfiguration ausgefüllt ist (Abbildung 2.9). Die dadurch gebildete Porenstruktur besteht aus Mikroporen mit einem inneren Durchmesser von ca. 1.3 bis 1.7 nm, welche eine mesoporöse Kanalstruktur formen, deren Durchmesser ca. 2.7 bis 3.2 nm beträgt [34]. Mit einer spezifischen Oberfläche von $4160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ konnte so ein hochporöses Koordinationspolymer synthetisiert werden.

Diese Erkenntnisse zur gezielten Verwendung von Co-Linkern bei der Synthese metall-organischer Gerüstverbindungen sollten wegweisend für die weiteren Forschungsarbeiten sein. Da nicht nur zahlreiche bi- und trifunktionelle Linker kombiniert werden können, sondern auch verschiedene Verhältnisse und stereoisomere Anordnungen von Liganden in der oktaedrischen Koordinationssphäre des Zn_4O^{6+} -Clusters möglich sind, ist das Ausmaß an potentiellen neuen

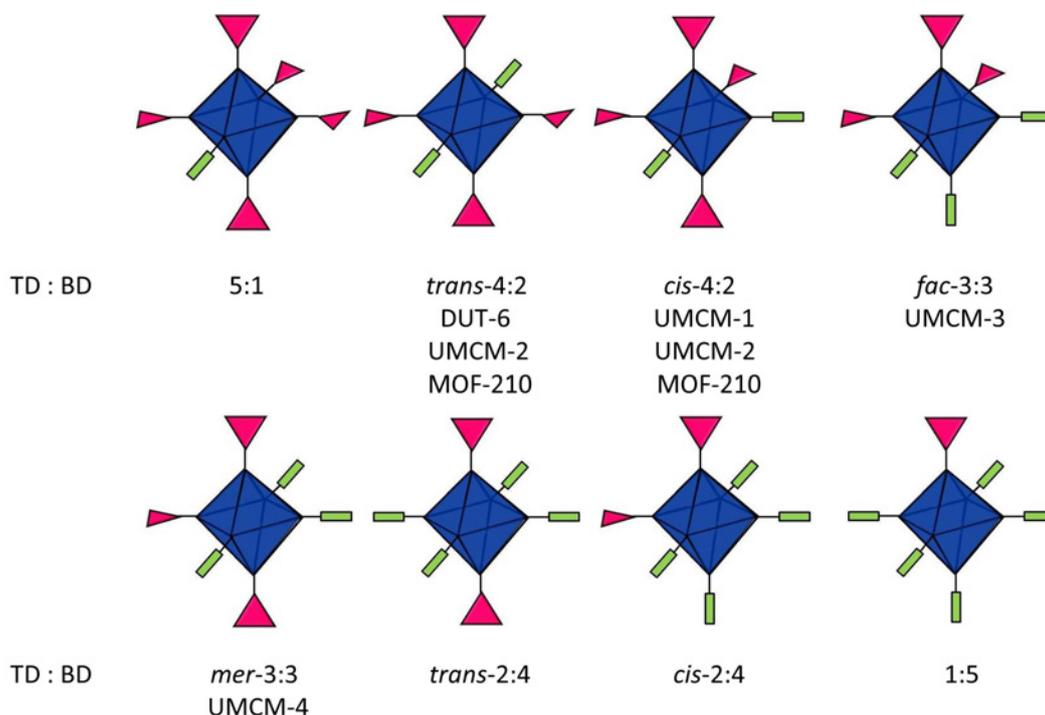


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung der Kombinationsmöglichkeiten tri- und bidentater Linker (BD : TD) an einem oktaedrischen Knotenpunkt [35].

Koordinationspolymeren nahezu unbegrenzt. In Abbildung 2.10 sind die Kombinationsmöglichkeiten bi- und tridentater Liganden an einem oktaedrischen Knotenpunkt noch einmal verdeutlicht.

Wie in Abbildung 2.10 gezeigt, konnten bereits weitere metall-organische Gerüstverbindungen synthetisiert werden, welche sowohl bi- als auch trifunktionelle Liganden enthalten. UMCM-2 wurde 2009 ebenfalls von Matzger et al. publiziert [36]. Diese Verbindung besteht auch aus Zn_4O^{6+} -Clustern, wobei hier jedoch zwei Cluster mit verschiedenen Koordinationssphären vorliegen. An beide Cluster binden je vier btb- und zwei t^2dc -Liganden (t^2dc - Thieno[3,2-b]thiophen-2,5-dicarboxylat), jedoch einerseits in *cis*- und andererseits in *trans*-Konfiguration. Beide Cluster sind über einen t^2dc -Linker verbunden und bilden somit eine Porenstruktur aus, welche sowohl mikroporöse als auch mesoporöse Hohlräume aufweist. Diese ist in Abbildung 2.11 gezeigt.

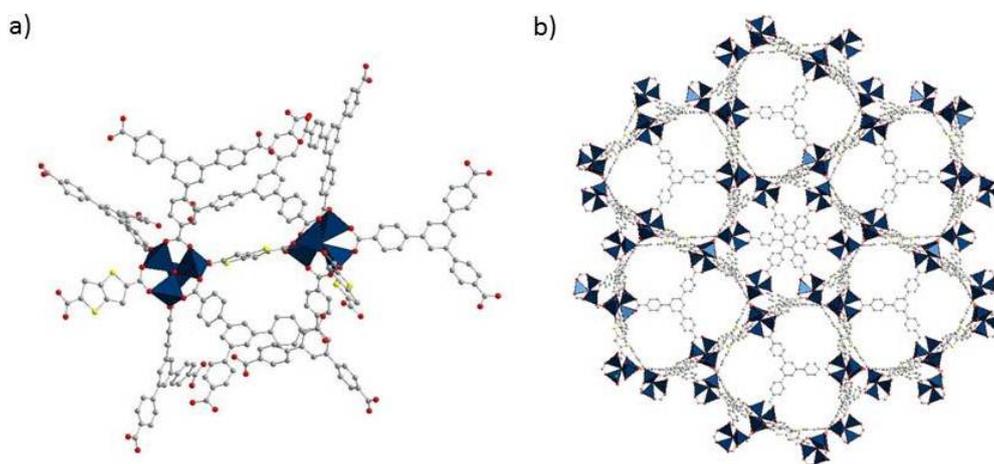


Abbildung 2.11.: Struktur von UMCM-2. (a) SBU - zwei Zn_4O^{6+} -Cluster mit drei t^2dc - und acht btb-Liganden (b) Porenstruktur von UMCM-2; C - grau, O - rot, S - gelb, Zn - blau [36].

Matzger et al. konnten überdies weitere Koordinationspolymere mit bi- und tridentaten Linkern synthetisieren, welche hier jedoch nur kurz erwähnt werden sollen. Dazu zählen UMCM-3 ($Zn_4O(tdc)_{1.2}(btb)_{1.2}$, tdc - 2,5-Thiophendicarboxylat), UMCM-4 ($Zn_4O(bdc)_{3/2}(tpa)$, tpa - 4,4',4''-Tricarboxytriphenylamin) und UMCM-5 ($Zn_4O(1,4-ndc)(btb)_{4/3}$), welche spezifische Oberflächen zwischen 3500 und 5200 m^2g^{-1} und totale Porenvolumina zwischen 1.64 und 2.37 cm^3g^{-1} aufweisen [35].

Ein weiterer wichtiger Vertreter dieser Art der porösen Koordinationspolymere ist DUT-6 ($\text{Zn}_4\text{O}(2,6\text{-ndc})(\text{btb})_{4/3}$), welches im hiesigen Arbeitskreis von N. Klein synthetisiert wurde. Die Kombination des 2,6-ndc- und des btb-Linkers führte zu einem dreidimensionalen Netzwerk, dessen oktaedrischer Knoten, im Gegensatz zu UMCM-1, in *trans*-Konfiguration mit zwei ndc- und vier btb-Liganden besetzt ist. Dadurch ergibt sich eine Struktur mit **ith-d**-Topologie, welche in Abbildung 2.12 dargestellt ist [32, 37]. Die hochporöse Verbindung besitzt sowohl Mikro- als auch Mesoporen, wodurch die Bestimmung einer spezifischen Oberfläche nicht sehr präzise vollzogen werden kann (vgl. Kapitel 3.1.2). Yaghi et al. bestimmten jedoch eine spezifische Oberfläche von $4460 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, was gut mit dem geometrisch ermittelten Wert übereinstimmt [32]. Aber auch das Porenvolumen von $2.2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ spiegelt die hohe Porosität gut wider [37].

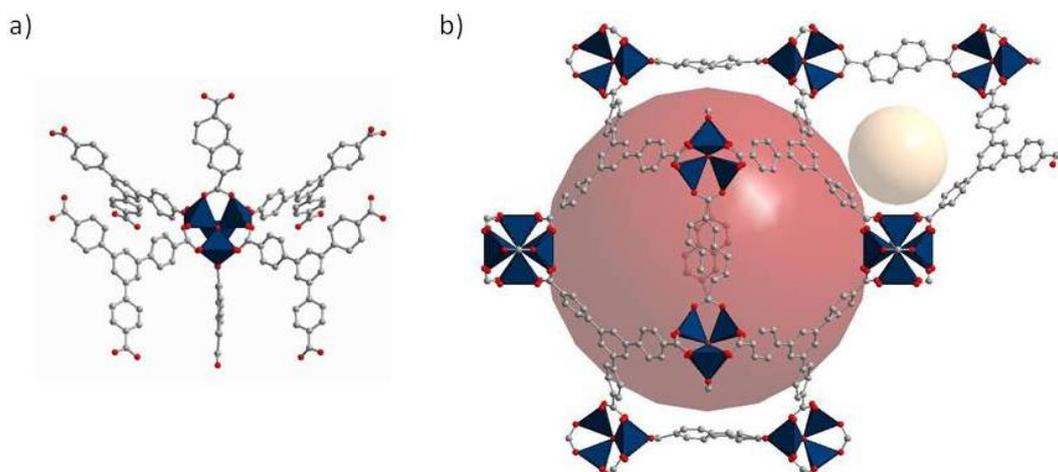


Abbildung 2.12.: Struktur von DUT-6. (a) SBU - Zn_4O^{6+} -Cluster mit zwei 2,6-ndc- und vier btb-Liganden (b) kleine Pore und große Pore des Netzwerkes; C - grau, O - rot, Zn - blau [37]. Die rote bzw. gelbe Kugel kennzeichnen das zugängliche Porenvolumen.

Analog zu UMCM-2 konnten Yaghi et al. mithilfe der bte- und bpdc-Liganden eine ähnliche Struktur synthetisieren, welche ebenfalls zwei Arten von Zn_4O^{6+} -Clustern enthält, die vier tridentate und zwei bidentate Linker sowohl in *cis*- als auch in *trans*-Konfiguration binden [32]. Beide Cluster sind auch hier über den bidentaten Linker verknüpft und bilden so die SBU mit drei bpdc- und acht bte-Liganden aus. Das daraus entstehende Netzwerk zeigt eine **toz**-Topologie und ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

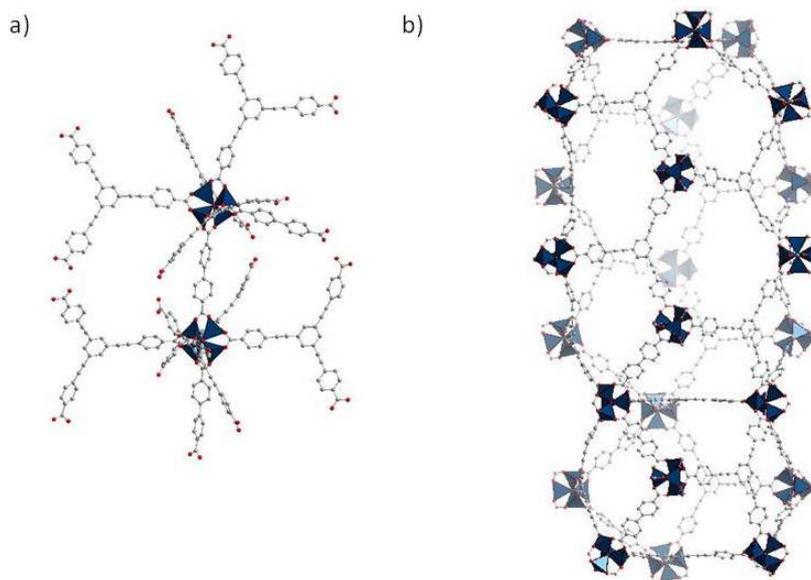


Abbildung 2.13.: Struktur von MOF-210. (a) SBU - zwei Zn_4O^{6+} -Cluster mit drei bpdc- und acht bte-Liganden (b) große Pore des Netzwerkes an welcher die kleinere Pore unten anliegt; C - grau, O - rot, Zn - blau [32].

Die Struktur besteht aus zwei Arten von Poren. Die größere Pore besitzt Abmessungen von ca. $26.9 \times 48.3 \text{ \AA}$ und besteht aus 18 Zn_4O^{6+} -Clustern. An diese sind kleinere Poren mit einer Größe von ca. $22.5 \times 26.2 \text{ \AA}$ gebunden. Da die Struktur nahezu ausschließlich aus Mesoporen besteht, besitzt sie dementsprechend hohe Werte für die spezifische Oberfläche ($6240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) und das totale Porenvolumen ($3.60 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Bis vor kurzem waren dies die höchsten Werte, welche je für poröse Koordinationspolymere publiziert wurden. Anfang diesen Jahres veröffentlichten Rosi et al. die Synthese des sogenannten Bio-MOF-100 ($\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{bpdc})_6\text{O}_2 \cdot 4\text{Me}_2\text{NH}_2 \cdot 49\text{DMF} \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, ad = Adenin) aus Zinknitrat, Adenin und Biphenyldicarbonsäure (H_2bpdc) in einem DMF/Methanol-Gemisch auf solvothermale Weg. Die erhaltene Verbindung besitzt ausschließlich Mesoporen und kann ein Porenvolumen von bis zu $4.3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ erreichen. Somit ist sie derzeit Rekordhalter auf dem Gebiet der porösen Materialien [38].

2.4. Strukturelle Vielfalt der metall-organischen Gerüstverbindungen

Die Synthese poröser Koordinationspolymere beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Verwendung von Zink bzw. Kupfer zur Generierung der Konnektoren, es können nahezu sämtliche Übergangsmetalle, ebenso wie einige Hauptgruppenelemente, z.B. Erdalkalimetalle oder Aluminium, genutzt werden (vgl. MIL-53 Kapitel 2.1). Auch die Zusammensetzung und Konnektivität der Knotenpunkte ist äußerst vielfältig. Einige Beispiele mit weiteren Metallclustern sollen nachfolgend beschrieben werden.

Eine häufig verwendete metall-organische Gerüstverbindung ist MIL-101, welche aus Terephthalsäure und Chrom-oxo-Clustern aufgebaut ist. Diese Chrom-oxo-Cluster bilden eine trimere Baueinheit, welche über ein Sauerstoffatom eckenverknüpft und über die Carboxylatgruppen verbrückt sind. Weiterhin werden diese trimeren Baueinheiten mit sechs Terephthalatationen verbunden und bilden dadurch ein Supertetraeder aus. Die Verknüpfung der Supertetraeder führt zu einer Porenstruktur mit verschiedenen großen Käfigstrukturen, welche pentagonale ($d = 29 \text{ \AA}$ -Pore) bzw. hexagonale Fenster ($d = 34 \text{ \AA}$ -Pore) besitzen (Abbildung 2.14). Für

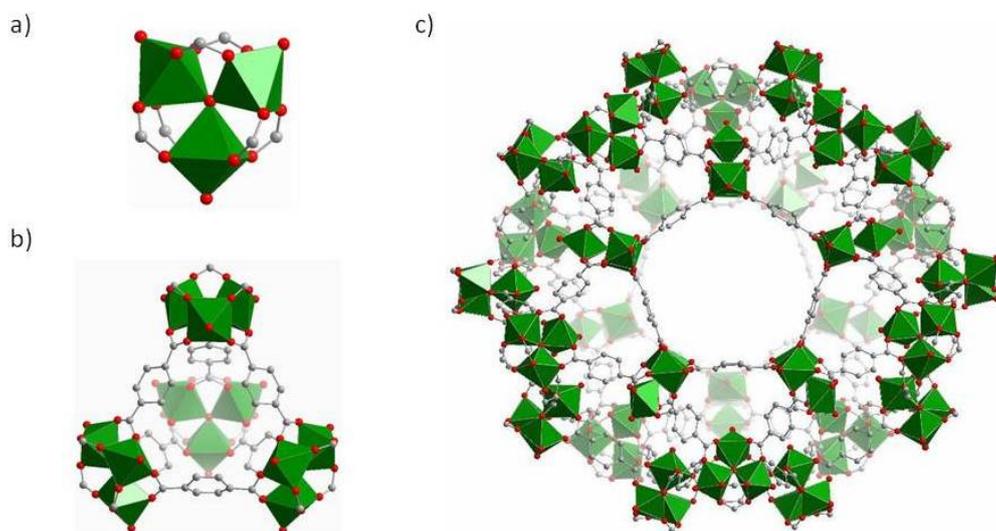


Abbildung 2.14.: Struktur von MIL-101(Cr). (a) Trimere Baueinheit aus Chrom-oxo-Clustern, (b) Supertetraeder, (c) Porenstruktur mit pentagonalem Fenster; C - grau, O - rot, Cr - grün [39].

die spezifische Oberfläche der Verbindung wurde der Wert von $S_{BET} = 4100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bzw. ein totales Porenvolumen von $2.0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bestimmt [39].

MIL-101 ist aufgrund seiner hohen Porosität und der günstigen Ausgangsstoffe ein interessantes Material für potentielle Anwendungen in der Gasspeicherung, Stofftrennung oder Katalyse. Jedoch wird dieses Material angesichts der Toxizität von Cr^{3+} wahrscheinlich nie größeren industriellen Nutzen besitzen.

Eine weitere wichtige Klasse der porösen Koordinationspolymere sind die Zeolith-ähnlichen Imidazol-Gerüststrukturen (ZIFs, zeolitic imidazolate framework), die von Yaghi et al. entwickelt wurden. Diese Verbindungen basieren auf den anorganischen Zeolithstrukturen, welche aus $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ -Einheiten aufgebaut sind. Diese Strukturen in metall-organische Analoga zu überführen gelang, indem die Sauerstoffbrücken zwischen den Silicium- bzw. Aluminiumatomen durch das Imidazol ausgetauscht wurden. Dieses besitzt einen ähnlichen Winkel zwischen den bindenden Stickstoffatomen wie der Si-O-Si-Winkel (145°) in Zeolithstrukturen. Die Umsetzung verschiedener Imidazol-derivate mit Zink bzw. Cobalt führte zu einer Reihe neuer poröser Koordinationspolymere mit sehr hoher chemischer und thermischer Stabilität. Der bekannteste Vertreter, ZIF-8, besteht aus einem Zinkatom, welches tetraedrisch von vier 2-Methylimidazol-Linkern umgeben ist. Die damit gebildete Struktur gleicht der des Sodaliths (Abbildung 2.15) [40].

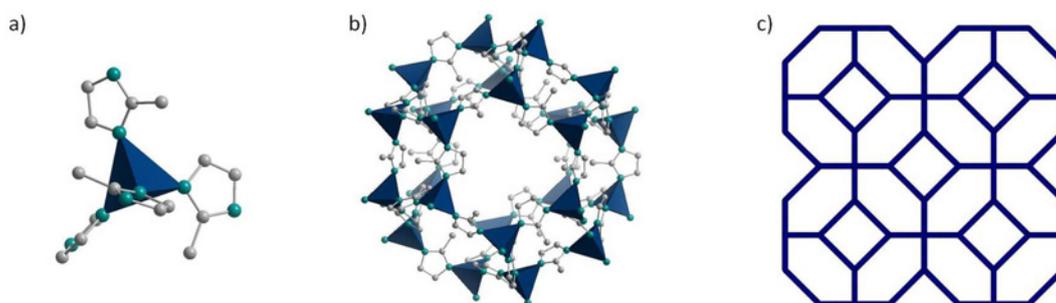


Abbildung 2.15.: Struktur von ZIF-8. (a) SBU - tetraedrisch koordiniertes Zn-Atom, (b) Sodalith-Struktur von ZIF-8 (c) topologische Darstellung des Sodalith-Netzwekes von ZIF-8; C - grau, N - türkis, Zn - blau [40].

Des Weiteren konnte in der hiesigen Arbeitsgruppe von K. Gedrich ein Nickelbasiertes btb-Koordinationspolymer (DUT-9) mit einer für Nickelverbindungen ungewöhnlich hohen Po-

rosität und einem bis dahin für MOFs unbekanntem Metallcluster synthetisiert werden. Dieser besteht aus fünf Nickelatomen, welche oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben sind. Das mittlere Oktaeder ist mit den anderen vier Oktaedern kantenverknüpft und eine weitere Verbrückung erfolgt durch die Carboxylatgruppen des btb-Linkers, sodass sich ein $[\text{Ni}_5(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{C})_6]$ -Cluster ergibt (Abbildung 2.16a). Die Verknüpfung dieser Metallcluster durch die btb-Liganden ergibt eine Porenstruktur aus kleineren ($d = 13 \text{ \AA}$) und größeren Poren ($d = 25 \text{ \AA}$), welche alternierend entlang der kristallographischen c -Achse angeordnet sind. Dadurch entsteht die in Abbildung 2.16b gezeigte Kanalstruktur entlang der kristallographischen c -Achse. Durch Entfernen der an die Metallcluster koordinierten Lösungsmittelmoleküle kann ein totales Porenvolumen von $2.18 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bestimmt werden, welches im Vergleich zu anderen metall-organischen Gerüstverbindungen sehr hoch und für nickelhaltige Koordinationspolymere einzigartig ist [41].

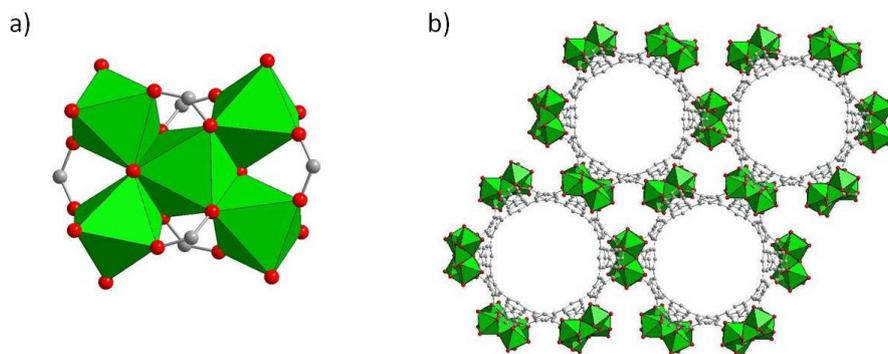


Abbildung 2.16.: Struktur von DUT-9 (a) Metallcluster, (b) Porenstruktur von DUT-9 entlang der kristallographischen c -Achse; C - grau, O - rot, N - türkis, Ni - grün [41].

2.5. Chirale metall-organische Gerüstverbindungen

Das Anwendungspotential metall-organischer Gerüstverbindungen ist breit gefächert, jedoch ist insbesondere die Verwendung poröser Koordinationspolymere in der heterogenen Katalyse äußerst erfolgversprechend (vgl. Kapitel 2.6.2). Im Gegensatz zu Zeolithen oder Aktivkohlen können die metall-organischen Hybridmaterialien für die entsprechenden Verwendungszwecke modifiziert werden. Dabei sind nicht nur die Porengrößen und spezifischen Oberflächen von Bedeutung, auch die chemischen Eigenschaften des Materials können je nach Einsatzgebiet variiert werden. Hier ist vor allem die Anwendung in der heterogenen asymmetrischen Katalyse interessant, da die chirale Information vergleichbar einfach durch verschiedene Synthesestrategien eingebracht werden kann.

Generell unterscheidet man vier verschiedene Arten der Chiralität (Abbildung 2.17). Zum einen kann die Chiralität von einem Stereozentrum (0-dimensional) herrühren, welches auch als asymmetrisches C-Atom bezeichnet wird. Des Weiteren gibt es die axiale (1-dimensional) und die planare Chiralität (2-dimensional), wobei die Chiralität entlang einer Achse bzw. einer Ebene zu beobachten ist. Die Helicität (3-dimensional) beschreibt den unterschiedlichen

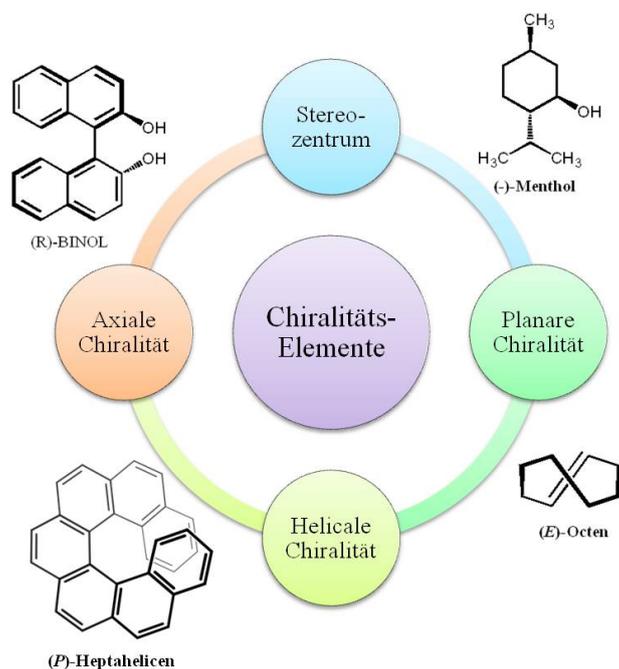


Abbildung 2.17.: Einteilung der Chiralitätselemente.

Drehsinn von gewundenen Strukturen. Mithilfe dieser Chiralitätselemente können nunmehr chirale Netzwerke erzeugt werden.

Chirale metall-organische Gerüstverbindungen können auf drei verschiedenen Wegen erzeugt werden (Abbildung 2.18), welche nachfolgend näher erläutert werden sollen [42, 43]. Die erste Synthesestrategie nutzt ausschließlich achirale Bausteine zur Erzeugung eines homochiralen Feststoffes. Prinzipiell kann jedes Koordinationspolymer in einer chiralen Raumgruppe kris-

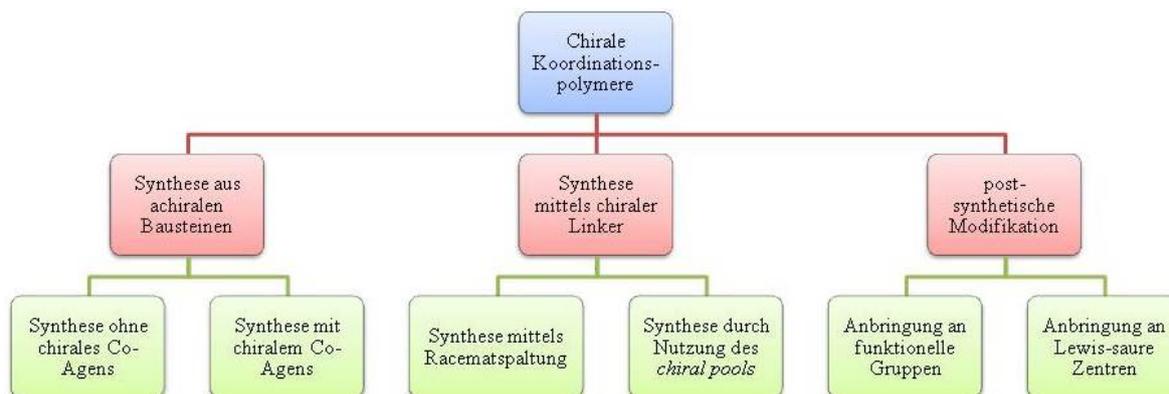


Abbildung 2.18.: Synthesestrategien zur Darstellung chiraler Koordinationspolymere.

tallisieren. Dabei werden jedoch meist beide enantiomere Formen der Verbindung gebildet, sodass das Material als solches racemisch ist, obwohl die gebildeten Einkristalle enantiomerenrein vorliegen [44]. Diese Verbindungen sind somit als Trennmittel bzw. Katalysator in der enantioselektiven Katalyse nicht geeignet. Ein Beispiel ist jedoch bekannt, indem aus achiralen Bausteinen ein chirales Netzwerk in enantiomerenreiner Form entsteht [45]. Es handelt sich hier um eine helicale metall-organische Gerüststruktur, welche die Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{adp})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ besitzt (adp - [5-(9-Anthracenyl)]pyrimidin) und in Abbildung 2.19 dargestellt ist. Das Cadmiumatom ist hier von sechs Liganden oktaedrisch umgeben. Die beiden adp-Liganden sind in *cis*-Konfiguration angeordnet, die zwei Nitrationen in *trans*-Konfiguration. Vervollständigt wird die Koordinationssphäre durch ein Wasser- und ein Ethanolmolekül. Die so ausgebildete helicale Struktur ist an die benachbarten Helices durch Wasserstoffbrückenbindungen von dem Wassermolekül zu dem Nitration gebunden. Die jeweils angrenzende Helix übernimmt dabei den Drehsinn der vorhergehenden Helix, sodass sich eine homochirale Struktur aufbaut. Mittels Circular dichroismusexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass auch das Gesamtmaterial enantiomerenrein vorliegt.

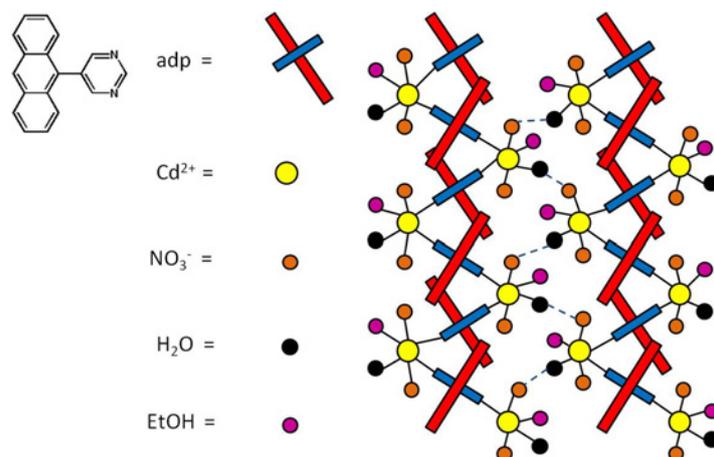


Abbildung 2.19.: Schematische Darstellung des homochiralen Netzwerkes von $\text{Cd}(\text{adp})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$. Die Abbildung wurde aus Ref. [45] reproduziert.

Eine weitere Synthesestrategie ist die Verwendung achiraler Baueinheiten in Gegenwart eines enantiomerenreinen Hilfsstoffes (Co-Agens), welcher die homochirale Kristallisation dirigiert. So konnten Rosseinsky und Mitarbeiter homochirale poröse Koordinationspolymere der Form $\text{M}_3(\text{btc})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) in Gegenwart von enantiomerenreinem 1,2-Propandiol (pd) synthetisieren, indem sie in die alkoholische Lösung langsam Pyridin diffundieren ließen [46]. Bei der Verwendung anderer Alkohole (z.B. Ethylenglykol) konnte keine homochirale Struktur erzeugt werden. In beiden Fällen entsteht ein interpenetriertes (10,3)-a Netzwerk mit der Zusammensetzung $\text{Ni}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{eg})_6$ bzw. $\text{Ni}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{pd})_3$, welches mit Ethylenglykol vierfach und mit 1,2-Propandiol zweifach interpenetriert ist. Durch Austauschen des Pyridins durch 3-Picolin konnten Rosseinsky et al. poröse chirale Strukturen synthetisieren und in der stereoselektiven Adsorption testen. Für kleinere Moleküle wie Menthon oder Fenchon war keine Selektivität zu beobachten. Jedoch konnte für das größere 2,2'-Binaphthol ein Enantiomerenüberschuss (ee) von 8.3 % erreicht werden [47].

Die Gruppe um R. E. Morris zeigte, dass die Verwendung ionischer Flüssigkeiten mit chiralen Anionen (L-Aspartat) ebenfalls zur spontanen Kristallisation homochiraler Koordinationspolymere desselben Enantiomorphes führen kann [48]. Sie synthetisierten das chirale Koordinationspolymer $\text{Ni}(\text{Hbtb})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Abbildung 2.20). Der Einfluss des chiralen Anions wird deutlich, indem man L-Aspartat durch D-Aspartat austauscht, wodurch man das entsprechende

Koordinationspolymer mit der gegensätzlichen Chiralität erhält. Ohne die chirale Induktion des Aspartates bildet sich die achirale Verbindung $\text{Ni}_3(\text{Hbtb})_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

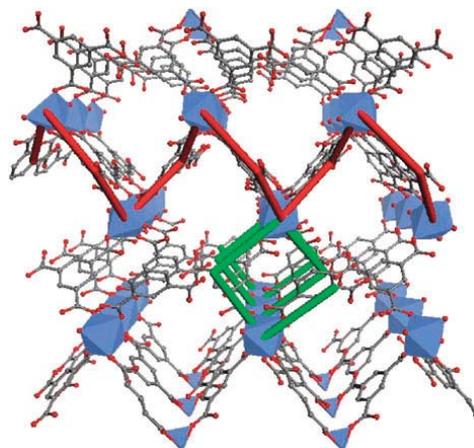


Abbildung 2.20.: Perspektivische Darstellung von $\text{Ni}(\text{Hbtb})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ entlang der *a*-Achse. Der helicale Verlauf entlang der *a*- und *b*-Achse ist rot bzw. grün gekennzeichnet [48]. Die Grafik wurde aus Ref. [43] reproduziert.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, ein chirales Co-Agens im Unterschuss einzusetzen, so dass dieses lediglich als „chiraler Zuschauer“ fungiert, ohne dass dieser in die Struktur eingebaut wird. So zeigten Bu et al., dass der Zusatz geringer Mengen enantiomerenreiner Verbindungen, wie (-)-Cinchonidin oder (+)-Cinchonin, die Ausbildung homochiraler Koordinationspolymere fördert [49]. So konnte mit dieser Methode $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{In}(\text{thb})_2]$ (thb - Thiophenen-2,5-dicarboxylat) aus seinen achiralen Bausteinen in enantiomerenreiner Form dargestellt werden. Durch die Verwendung der Alkaloide mit umgekehrter Chiralität wird auch das Netzwerk mit gegensätzlicher Chiralität ausgebildet. Ohne das chirale Co-Agens kristallisiert die Verbindung als Racemat.

Die Chiralität der so synthetisierten chiralen Koordinationspolymere ist bedingt durch die räumliche Anordnung der Baueinheiten und ist somit nur schwer zu steuern. Eine zuverlässigere Synthesever variante zur Erzeugung homochiraler metall-organischer Gerüststrukturen ist die Verwendung von Metallionen bzw. -clustern und chiralen multifunktionalen Liganden, womit ein chirales Netzwerk aufgebaut werden kann. Die erste auf diese Weise gewonnene metall-organische Gerüstverbindung wurde von K. Kim et al. synthetisiert, welche aus einem

eckenverknüpften trinuklearen Metallcluster und einem chiralen Linker mit einem Milchsäuregrundgerüst besteht (Abbildung 2.21) [50]. Die Verbrückung der Metallatome untereinander erfolgt über je zwei Carboxylatgruppen, sodass insgesamt sechs Liganden an den Metallcluster gebunden sind. Drei der sechs integrierten Pyridylreste der Linkerstruktur vervollständigen die Koordinationssphäre der Zinkatome in einer verzerrt oktaedrischen Geometrie und es ergibt sich eine zweidimensionale Schichtstruktur der Zusammensetzung $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{L-H})_6](\text{H}_3\text{O})_2$. Diese Schichten stapeln sich entlang der kristallographischen c -Achse, sodass sich eine Kanalstruktur (ca. 13.4 Å) ergibt, in welche die verbleibenden drei Pyridylreste hineinragen (Abbildung 2.21). Zwei der drei Pyridylreste liegen protoniert vor, um die Gesamtneutralität des Netzwerkes zu erhalten.

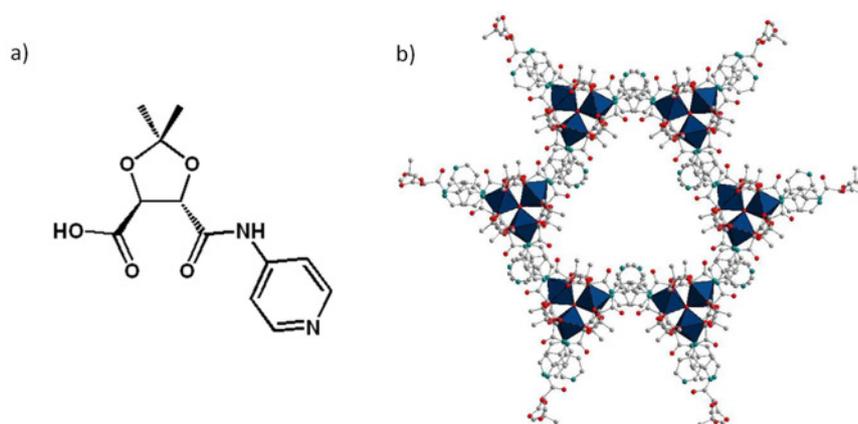


Abbildung 2.21.: (a) Linker zur Generierung der POST-1-Struktur. (b) Kanalstruktur in POST-1 entlang der kristallographischen c -Achse [50].

Die Protonen können jedoch durch andere Kationen wie Na^+ , K^+ oder Rb^+ ausgetauscht werden. Der Einsatz eines racemischen Gemisches von $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2$ zeigte, dass ca. 80 % der Protonen durch den chiralen Rutheniumkomplex ersetzt wurden und so konnte ein Enantiomerenüberschuss von 66 % erzielt werden. Aber nicht nur die enantioselektive Trennwirkung der Verbindung, sondern auch die katalytische Wirkung konnte mit Erfolg gezeigt werden. Die Umesterung von Essigsäure-2,4-dinitrophenylester mit einem racemischen Gemisch von 1-Phenyl-2-propanol (Abbildung 2.22) führte bei Einsatz des D-POST-1 Enantiomers zur Bildung des (S)-Enantiomers des Esters mit einem Enantiomerenüberschuss von 8 %.

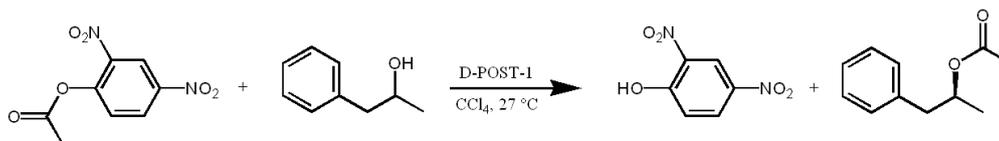


Abbildung 2.22.: Umesterung von Essigsäure-2,4-dinitrophenylester mit 1-Phenyl-2-propanol und D-POST-1 als Katalysator.

Die Verwendung des *chiral Pools* zur Synthese chiraler, enantiomerenreiner Liganden ist eine viel genutzte Variante. So wurden zum Beispiel Campherderivate [51, 52], Aminosäuren wie L-Aspartat [53, 54] oder L-Tryptophan [55] sowie Mandel- und Milchsäure [56, 57] zur Synthese chiraler metall-organischer Gerüststrukturen verwendet. Eine Auswahl dieser Verbindungen ist in Abbildung 2.23 dargestellt.

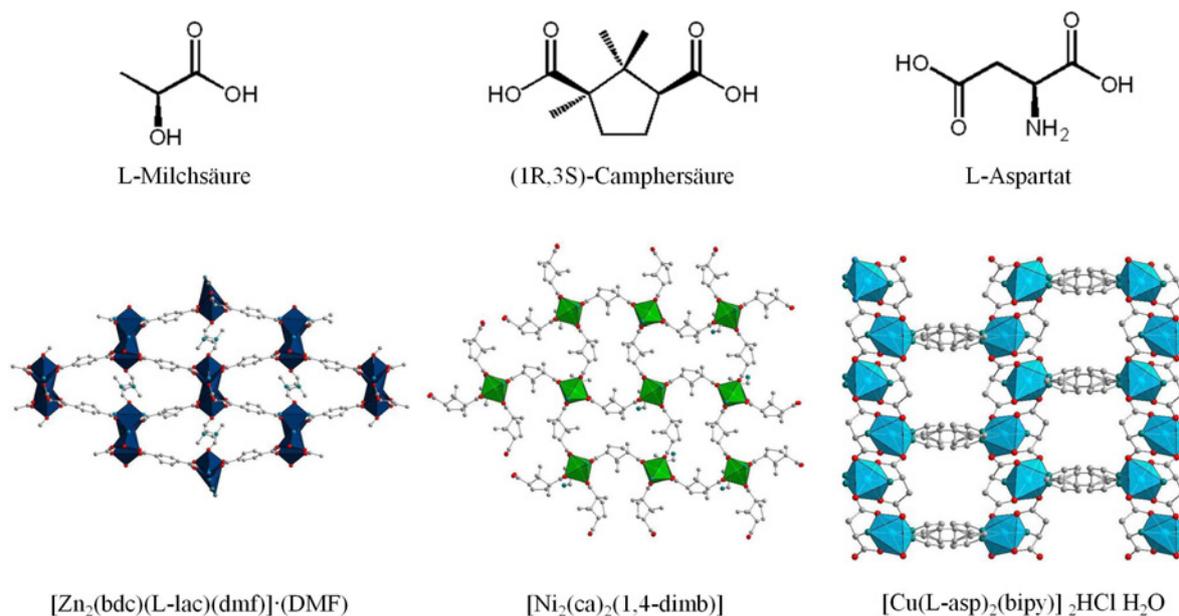


Abbildung 2.23.: Ausgewählte Beispiele metall-organischer Gerüststrukturen, welche aus Verbindungen des *chiral Pools* aufgebaut sind.

Eine weitere Variante zur Synthese chiraler MOFs für die Verwendung in der enantioselektiven Katalyse entwickelte die Arbeitsgruppe um Hupp. Sie modifizierten den aus der homogenen Katalyse bekannten Jacobsen-Katalysator mit Pyridylresten und setzten diesen mit H₂bpdc und Zn²⁺-Ionen um [58]. Die resultierende Struktur (Zn₂(bpdc)₂(JK)) ist ein Layer-Pillar-Netzwerk, in dem der modifizierte Katalysator als Säulenligand wirkt (Abbildung 2.24). Sie

besteht aus einem zweifach interpenetrierten dreidimensionalen Netzwerk mit Kanälen entlang der kristallographischen *a*- und *c*-Achse. Die katalytisch aktiven Mn-Zentren sind über diese Kanäle gut zugänglich und können somit in der enantioselektiven Katalyse genutzt werden. Die asymmetrische Olefinepoxidierung (an 2,2-Dimethyl-2H-chromen, Abbildung 2.24c) konnte mit einem Enantiomerenüberschuss von 82 % durchgeführt werden und erreicht somit bessere Ergebnisse als die homogene Katalyse.

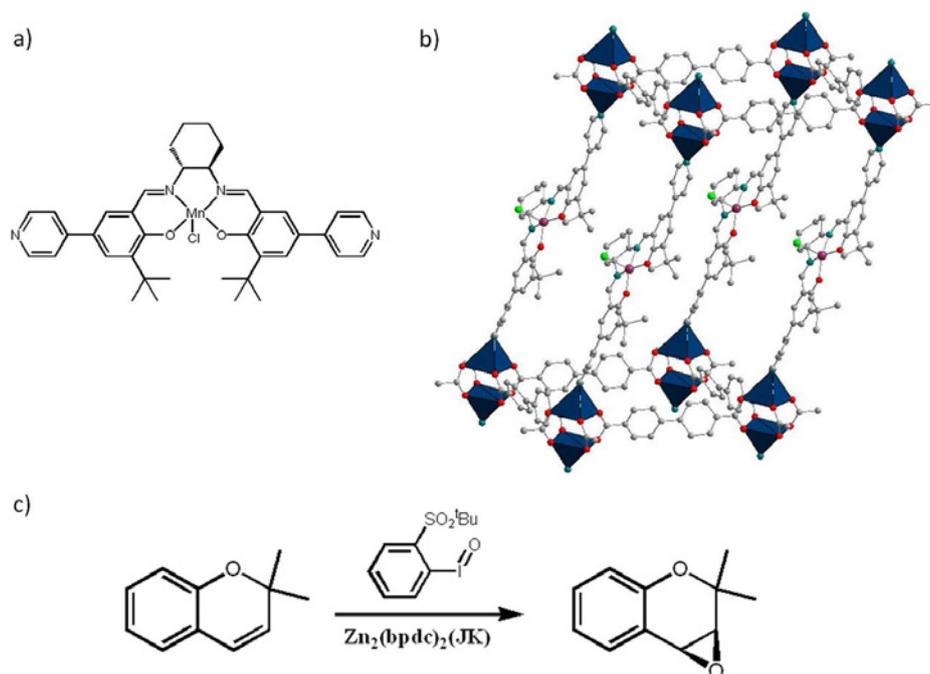


Abbildung 2.24.: a) Modifizierter Jacobsen-Katalysator; b) Layer-Pillar-Struktur von $\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{JK})$, C - grau, O - rot, N - türkis, Cl - grün, Mn - violett, Zn - blau, H-Atome wurden entfernt; c) Testreaktion zur asymmetrischen Olefinepoxidierung.

Die Gruppe von W. Lin nutzt zur Darstellung homochiraler metall-organischer Gerüststrukturen organische Linker, welche ein Binaphthylgrundgerüst aufweisen (Abbildung 2.25). Durch die Hinderung der freien Drehbarkeit um die Einfachbindung zeigen Binaphthyle axiale Chiralität. Die erste Reihe chiraler poröser Koordinationsverbindungen dieser Art konnte dabei mit Lanthanid-biphosphonaten (\mathbf{L}_1) erzielt werden, welche die allgemeine Zusammensetzung $[\text{Ln}(\text{H}_2\mathbf{L}_1)(\text{H}_3\mathbf{L}_1)(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) besitzen [59]. Die Verbindung besteht aus zweidimensionalen Schichten und weist chirale asymmetrische Kanäle entlang der

kristallographischen a -Achse mit Ausmaßen von ca. 12 Å auf. Die Samarium-Verbindung dieser Reihe konnte zur enantioselektiven Trennung von *trans*-1,2-Cyclohexandiamin mit einem Enantiomerenüberschuss von 13.6 % eingesetzt werden. Jedoch war keine Enantioselektivität bei der Verwendung dieser Verbindung als chiralen Lewisäurekatalysator zu beobachten.

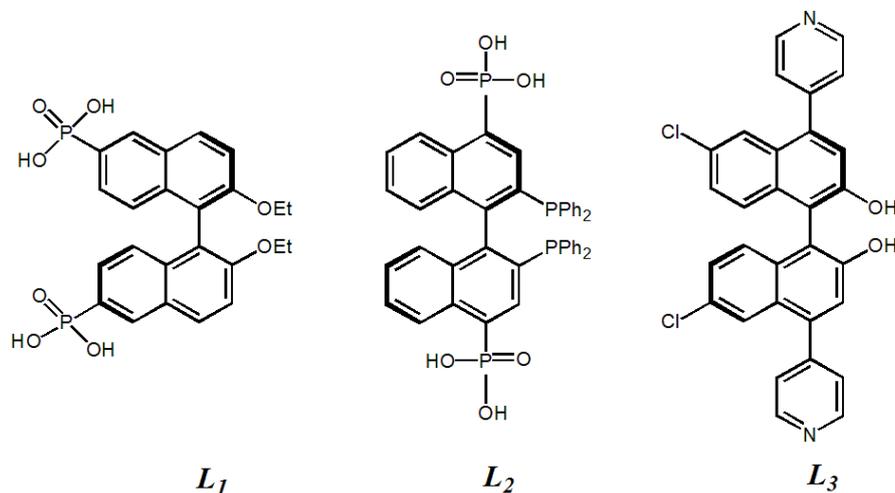


Abbildung 2.25.: Ausgewählte Beispiele chiraler Linker mit Binaphthylgrundgerüst, welche von Lin et al. zur Darstellung chiraler metall-organischer Gerüststrukturen genutzt wurden.

Um die Enantioselektivität zu erhöhen, entwickelten Lin et al. chirale verbrückende Liganden, welche orthogonale funktionelle Gruppen enthalten (L_2). Durch die Umsetzung mit verschiedenen Metallen kann über die primären funktionellen Gruppen die Netzwerkstruktur aufgebaut werden. Die sekundären funktionellen Gruppen dienen zur Generierung katalytisch aktiver Zentren, welche über die ausgebildeten Kanäle oder Poren für das Substrat zugänglich sind. Die so entwickelten Zirkoniumphosphonate sind nicht kristallin, zeigen jedoch eine hohe katalytische Aktivität und Enantioselektivität für die asymmetrische Addition von Diethylzink an aromatische Aldehyde (72 % ee) [60], die asymmetrische Hydrierung von β -Ketoestern (95 % ee) [61] oder der asymmetrischen Hydrierung von aromatischen Ketonen (99.2 % ee) [62].

Außerdem gelang Lin et al. die Darstellung eines kristallinen chiralen Koordinationspolymers mit hoher katalytischer Aktivität in der enantioselektiven Katalyse [63]. Die Umsetzung von L_3 mit CdCl_2 führte zu einer dreidimensionalen nicht-interpenetrierten Struktur mit der Zusammensetzung $\text{Cd}_3(\text{L}_3)_3\text{Cl}_6$ (Abbildung 2.26).

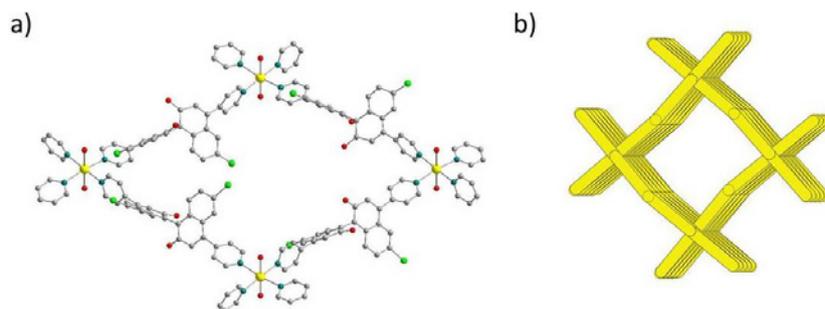


Abbildung 2.26.: Struktur des Cd-BINOLs (a) Pore des Cd-BINOLs; C - grau, O - rot, N - türkis, Cl - grün, Cd - gelb (b) Topologische Darstellung der Kanalstruktur von Cd-BINOL.

Die OH-Gruppen des Linkers sind zwar teilweise durch Wasserstoffbrückenbindungen bzw. $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen blockiert, jedoch kann ungefähr ein Drittel zur Generierung der katalytischen Spezies genutzt werden. Dies erfolgte mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, wodurch die Verbindung in der Lage ist die Addition von Diethylzink an Aldehyde mit einem Enantiomerenüberschuss von bis zu 93 % zu katalysieren.

Weiterhin wurden von Lin et al. verschiedene Spacer zwischen der BINOL-Einheit und dem verknüpfenden Pyridylrest eingebracht, um die Porengröße entsprechend variieren zu können [64]. Außerdem wurden Arbeiten mit verschiedenen Tetracarbonsäuren durchgeführt, mit welchen eine isoretikuläre Reihe neuer chiraler metall-organischer Gerüstverbindungen dargestellt werden konnte [65]. Diese Verbindungen sind ebenfalls zur enantioselektiven Katalyse, z.B. für die Addition von Diethylzink an Benzaldehyd, geeignet.

Außerdem konnten in der hiesigen Arbeitsgruppe von K. Gedrich ein homochirales Netzwerk auf der Basis des chiralen Linkers 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarboxylat synthetisiert werden [66] sowie btb-basierte Netzwerke, an welche chirale funktionelle Gruppen gebunden sind. Die btb-basierten Strukturen konnten mithilfe der Mukaiyama-Aldol-Reaktion auf ihr Anwendungspotential in der enantioselektiven Katalyse getestet werden, wobei hier ein Enantiomerenüberschuss von bis zu 40 % erreicht werden konnte [67].

Die dritte Variante zur Darstellung homochiraler metall-organischer Gerüstverbindungen ist die post-synthetische Modifikation der Netzwerke. So können poröse Koordinationspolymere aufgebaut werden, welche verschiedene funktionelle Gruppen ($-\text{Br}$, $-\text{NH}_2, \dots$) tragen. Diese können nach der MOF-Synthese genutzt werden, um chirale Substituenten in das Netzwerk

zu integrieren. So gelang der Gruppe von S. M. Cohen, neben der Anbindung vieler achiraler Substituenten an die Aminogruppe des IRMOF-3, auch die Anbindung der chiralen Verbindung (*S*)-(-)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid, womit ein chirales Netzwerk erzeugt werden konnte (Abbildung 2.27) [68]. Mithilfe dieser Methode können zahlreiche neue chirale Koordinationspolymere mit hoher Porosität erzeugt werden.

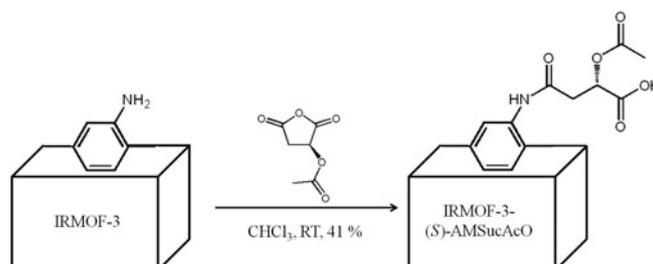


Abbildung 2.27.: Schematische Darstellung der post-synthetischen Modifizierung von IRMOF-3 mit (*S*)-(-)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid.

Außerdem ist es möglich, die post-Modifizierung des Netzwerkes am Metallcluster vorzunehmen. K. Kim et al. publizierten 2009 die Darstellung eines chiral modifizierten MIL-101 durch die post-synthetische Anbringung eines L-Prolinderivates an die Lewis-sauren Metallzentren. Dabei wurden zunächst die Wassermoleküle, welche an der trimeren Baueinheit von MIL-101 angelagert sind, abgespalten (vgl. Kapitel 2.4). Anschließend können die chiralen Lewisbasen an die Metallzentren angebracht werden, wobei sich ein Lewis-Säure-Base-Addukt ausbildet und somit ein chirales Netzwerk enantiomerenrein vorliegt (Abbildung 2.28) [69].

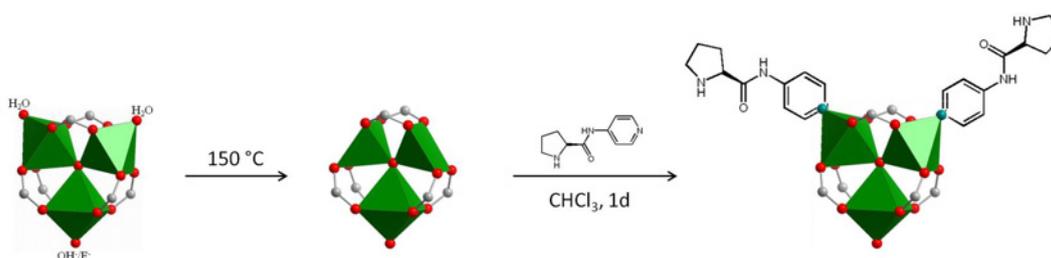


Abbildung 2.28.: Post-Modifizierung von MIL-101 mittels L-Prolin.

Die so gewonnene chirale metall-organische Gerüstverbindung kann auch in der enantioselektiven Katalyse Anwendung finden. So wurden erfolgreich Aldolkondensationen verschiedener Aldehyde mit ee-Werten bis zu 80 % durchgeführt.

2.6. Anwendungen metall-organischer Gerüstverbindungen

2.6.1. Metall-organische Gerüstverbindungen als Gasspeicher

Die Synthese metall-organischer Gerüstverbindungen erfreut sich großer Beliebtheit, da die Porengrößen und Porenradienverteilung sehr genau eingestellt und auch die chemische Beschaffenheit der Poren reguliert werden können. Vor allem für die Gasspeicherung ist dies von entscheidender Bedeutung, um so das Material dem entsprechenden Adsorbat anpassen zu können und eine optimale Speicherfähigkeit zu erreichen. Die so gewonnenen porösen Verbindungen enthalten nach der Synthese noch Lösungsmittelmoleküle, welche sich in den Poren befinden. Wenn diese Gastmoleküle aus den Poren entfernt werden können, das meist unter Vakuum bei i. d. R. erhöhter Temperatur erfolgt, und die permanente Porosität erhalten bleibt, können beliebige andere Gastmoleküle, wie Wasserstoff, Methan, Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid, in das Netzwerk eingebracht werden.

Besonders die Speicherung von Wasserstoff und niederen Kohlenwasserstoffen findet großes Interesse, da diese als Treibstoffe in der Verkehrsindustrie genutzt werden können und somit die Vorräte fossiler Brennstoffe geschont und die Gefahr der globalen Erwärmung minimiert werden kann. Vor allem die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger ist in dieser Hinsicht interessant, da dieser in unendlich großen Mengen aus Wasser gewonnen werden könnte und die Verbrennung lediglich wieder zu Wasser führt und keine anderen Verbrennungsprodukte entstehen, welche die Natur belasten könnten. Das U.S. Department of Energy formulierte einige Zielstellungen für ein potentiell Wasserstoffspeichersystem. Für eine effektive Nutzung von Wasserstoff als Treibstoffersatz ist eine Speicherkapazität von ca. 5.5 Gew.-% bzw. 40 g/l (inkl. des Behälters und allen anderen Komponenten) bei Temperaturen von ca. -50 bis -80°C und mäßigen Drücken (< 100 bar) notwendig. Außerdem sollte die Apparatur für den alltäglichen Gebrauch genutzt werden können, sodass sich z.B. die Tanks nahezu vollständig entleeren und schnell wieder befüllen lassen[70].

Mit diesen Voraussetzungen kann weder eine alleinige Kompression des Gases noch eine Verflüssigung in Betracht gezogen werden. Auch die Verwendung von Metallhydriden ist nicht gut geeignet, da bei diesen Systemen die Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe durch die schlechten kinetischen Bedingungen dieser Reaktionen behindert wird.

Die Verwendung poröser Materialien zur Gasspeicherung mittels Physisorption bietet die Möglichkeit einer schnellen Be- und Entladung der Gastanks. Außerdem kann unter günstigen Bedingungen eine beachtliche Menge Wasserstoff in den Poren gespeichert werden. Zeolithe und Aktivkohlen erwiesen sich jedoch als eher ungeeignet. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffmolekülen und den Porenwänden ist die Speicherfähigkeit, trotz hoher spezifischer Oberflächen der Materialien, limitiert [8].

Die porösen Koordinationspolymere wurden von dem U.S. Department of Energy im Jahr 2010 als eine der vielversprechendsten Materialien eingestuft, welche die Voraussetzungen zur bordeigenen Wasserstoffspeicherung erfüllen können. Dies ist begründet durch die hohen spezifischen Oberflächen dieser Materialien, ihrer einstellbaren Porengröße, der Funktionalisierbarkeit der Porenwände sowie der gerichteten Wechselwirkungen zwischen Netzwerk und Wasserstoff.

Obwohl die Zielstellungen für die Nutzung von Wasserstoff als Treibstoff für mäßige Drücke und nahe Raumtemperatur ausgelegt sind, werden Testmessungen zur Wasserstoffspeicherung in MOFs standardmäßig bei 77 K und 1 bar durchgeführt, um die Kapazität verschiedener Materialien vergleichen zu können. Ein Problem ist jedoch, dass nicht generell von der spezifischen Oberfläche oder dem Porenvolumen, welche sich proportional zueinander verhalten, auf die Wasserstoffkapazität geschlossen werden kann. Oftmals wurde beobachtet, dass mit steigender spezifischer Oberfläche isoretikulärer Verbindungen die Wasserstoffkapazität bei 1 bar sinkt [71]. Jedoch ist die Porengröße ein wichtiger Wert hinsichtlich der Wasserstoffspeicherung. So konnte ermittelt werden, dass eine ideale Porengröße für die Wasserstoffspeicherung zwischen 4.5 und 5 Å (oder ca. 2.6 bis 3.3 Å unter Einbeziehung der Van der Waals-Radien) liegt. Dies entspricht in etwa dem kinetischen Radius eines Wasserstoffmoleküls mit 2.8 Å, sodass eine optimale Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffmolekül und dem Netzwerk stattfinden kann und die wirkenden Van der Waals-Kräfte maximiert werden [72]. Demzufolge zeigen auch viele interpenetrierte Netzwerke, wie z.B. IRMOF-9, IRMOF-11, IRMOF-13 [16, 73] oder PCN-6 [74], eine höhere Wasserstoffspeicherkapazität als ihre nicht-interpenetrierten Analoga, da mithilfe der Durchdringung der Netzwerke die Porengröße verringert werden konnte.

Des Weiteren konnte auch gezeigt werden, dass koordinativ ungesättigte Metallzentren eine hohe Wasserstoffaffinität besitzen und somit vor allem Koordinationspolymere mit freien Koordinationszentren, wie z.B. HKUST-1, eine erhöhte Kapazität für Wasserstoff besitzen [75].

Eine sekundäre, aber doch wichtige Rolle spielt die Linkerfunktionalisierung. Es konnte an verschiedenen Beispielen gezeigt werden, dass durch Verstärkung der Aromatizität der Linker die Wasserstoffspeicherkapazität erhöht werden kann. Betrachtet man hier erneut die von der Gruppe um O. M. Yaghi entwickelte IRMOF-Reihe, so kann eine Steigerung der Wasserstoffspeicherung bei 1 bar von IRMOF-1 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$ - 0.5 Gew.-%) über IRMOF-6 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{c-bdc})_3$ - 1.0 Gew.-%) zu IRMOF-8 ($\text{Zn}_4\text{O}(2,6\text{-ndc})_3$ - 1.5 Gew.-%) beobachtet werden [73]. Auch durch die Verwendung von N-Heterocyclen [74, 76] oder die Anbringung von Elektronendonorguppen ($-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$) kann die Wasserstoffaffinität des Netzwerkes erhöht werden [73, 77].

Um die Zielstellungen des Departments of Energy weiter zu verfolgen, werden auch vermehrt Hochdruckwasserstoffphysisorptionsmessungen durchgeführt. Die Physisorptionsmessungen bei Drücken bis zu 100 bar und -196°C zeigen hervorragende Ergebnisse bezüglich der Wasserstoffspeicherung. MOF-177 zeigt beispielsweise eine Exzesswasserstoffkapazität von 7.5 Gew.-% bei 70 bar und -196°C . Dies überschreitet den von dem Department of Energy gesetzten Grenzwert weit. Aufgrund der geringen Dichte des Materials kann jedoch der Grenzwert der volumetrischen Speicherkapazität nicht erreicht werden. Die von Long et al. publizierte Verbindung $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_3(\text{MeOH})_{10}]_2$ ($\text{btt} = 1,3,5\text{-Benzen-tritetrazolat}$) kann sowohl die verlangte gravimetrische als auch die volumetrische Speicherkapazität erreichen (Absolutwasserstoffkapazität 6.9 Gew.-%, 60 g/l [78]), wobei hier jedoch auch das Gewicht des Behälters und aller anderen Komponenten zusätzlich zu dem eigentlichen Materialgewicht mit einbezogen werden müssen. Bei der Nutzung von höheren Drücken steigt die Wasserstoffspeicherkapazität mit steigender spezifischer Oberfläche an [79]. So konnte z.B. für MOF-210 (ca. 7.9 Gew.-% bei 55 bar) [32] ein noch höherer Wert erzielt werden.

Leider ist die Verwendung von Kryo-Tanks für wasserstoffbetriebene Automobile im Moment nur schwer zu realisieren, da diese zum einen ein zu hohes Gewicht besitzen und zum anderen zu kostspielig sind, um einen effektiven Nutzen zu erreichen. Darum werden Materialien zur Wasserstoffspeicherung bei Raumtemperatur dringend benötigt, um das Ziel der Nutzung von Wasserstoff als Treibstoff zu ermöglichen. Jedoch konnte unter diesen Bedingungen bisher maximal eine Speicherkapazität von 1.4 Gew.-% bei 25°C und 90 bar erzielt werden, welches mit dem bereits erwähnten Mangan-basierten MOF von Long et al. [78] möglich war. Darum sind weitere Arbeiten notwendig, um die Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffmole-

külen und dem Netzwerk zu erhöhen und somit die Speicherung bei Raumtemperatur von Wasserstoff zu verbessern.

Ebenso wie Wasserstoff kann auch Methan als Energieträger genutzt werden. Da Methan auch Hauptbestandteil von Erdgas ist, welches in vielen Haushalten weltweit genutzt wird, könnte die Umstellung auf Methanversorgung leicht erfolgen. Zusätzlich zu den natürlichen Vorkommen methanhaltigen Erdgases fällt Methan auch bei der Aufreinigung von Erdöl und anderen industriellen Prozessen an, wird dabei jedoch oft ohne Energienutzen verbrannt. Darum ist das Ziel, diese Methanreserven sinnvoll zu verwenden [8].

Es existieren bereits Autos, welche komprimiertes Erdgas als Treibstoff nutzen. Dieses wird in bordeigenen Tanks mit Drücken größer 200 bar gelagert, welche jedoch sehr schwer sind. Darum ist die Entwicklung neuer Speichermöglichkeiten für Methan bei Raumtemperatur und niederen Drücken notwendig. Die Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren sowie Zeolithen zur Methanspeicherung war nicht erfolgreich, jedoch konnten einige Aktivkohlen dem festgelegten Wert des DOE ($180 \text{ v(STP)}/\text{v (STP)}$ Äquivalente Methan pro Volumen des Speichersystems), $< 35 \text{ bar/Raumtemperatur}$) sehr nahe kommen [80]. Dennoch bleibt die Suche nach einem Material mit hoher Methanspeicherfähigkeit. Im Vergleich zur Wasserstoffphysisorption treten zwischen den Methanmolekülen und den Porenwänden des Adsorbens zwar größere Wechselwirkungen auf, jedoch sind diese nicht ausgesprochen stark, was die Suche nach einem effektiven Speichermaterial erschwert.

Aufgrund des funktionierenden, wenn auch unattraktiven Systems, der bordeigenen Speicherung bei erhöhten Drücken, ist die Forschung zur Methanspeicherung nicht so stark gefragt wie die Wasserstoffspeicherung. Dennoch sollen hier kurz einige Beispiele erwähnt werden. Wie bei der Wasserstoffspeicherung gibt es auch bei der Methanspeicherung einige Faktoren, welche die Gasaufnahme beeinflussen. Dazu zählen wieder die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengröße sowie die Netzwerktopologie und die Funktionalisierung der organischen Anteile [81]. So konnten Kitagawa et al. den Einfluss der Interpenetration an einer Reihe Azopyridinbasierter Verbindungen zeigen. Der höchste Wert in dieser Reihe betrug jedoch nur $60 \text{ v(STP)}/\text{v}$ [82]. Die Fähigkeit von IRMOF-6, höhere Methanmengen zu adsorbieren, im Vergleich zu anderen Vertretern dieser Reihe, wird sowohl auf die Porengröße als auch auf die Linkerfunktionalisierung zurückgeführt. Diese Verbindung speichert bis zu $155 \text{ v(STP)}/\text{v}$ Methan bei 25°C und 36.5 bar, was erheblich mehr war als bis dahin bekannte

Werte für Zeolithe oder andere MOFs [16]. Eine weitere Verstärkung der Aromatizität der Verbindung sollte die Methankapazität nochmals erhöhen. Die Synthese des IRMOFs $\text{Zn}_4\text{O}(\text{adc})_3$ (adc - 9,10-Anthracendicarboxylat) führte jedoch nicht zum gewünschten Ziel, da das Material lediglich Ultramikroporen aufweist und die Poren somit zu klein sind, um ein Methanmolekül aufzunehmen [83]. Die Verwendung eines erweiterten Anthracenlinkers (adip - 5,5'-(9,10-Anthracendiyl)diisophthalat) führte zu der Struktur von PCN-14 ($\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})\cdot 2\text{DMF}$), welches Poren aufweist, die zugänglich für Methanmoleküle sind. Diese Verbindung zeigt eine Methankapazität von 230 v(STP)/v bei 18°C und 35 bar, welches die DOE-Marke um fast 30 % überschreitet [84].

Bis zur Nutzung von metall-organischen Gerüstverbindungen zu industriellen Zwecken ist noch ein weiter Weg zu gehen. Jedoch ist schon jetzt absehbar, dass diese Verbindungen die meisten bisher bekannten porösen Materialien an spezifischer Oberfläche und Speicherfähigkeit industriell verwendeter Gase übertreffen.

2.6.2. Metall-organische Gerüstverbindungen in der heterogenen Katalyse

In industriellen Prozessen sind nahezu sämtliche Reaktionen durch Katalysatoren beschleunigt. Darum ist die Entwicklung neuer und effizienter Katalysatoren stets ein aktuelles Forschungsthema. Prinzipiell unterscheidet man hier die homogene und heterogene Katalyse, wobei in der homogenen Katalyse Katalysator und Edukte in der gleichen Phase vorliegen und in der heterogenen Katalyse in verschiedenen Phasen. Beide Varianten besitzen sowohl Vor- als auch Nachteile. In der homogenen Katalyse können die Edukte mit dem Katalysator gut durchmischt werden, wodurch hohe Umsätze bei vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen (niedrigere Drücke und Temperaturen) erreicht werden können. Auch die Selektivität der Reaktionen ist aufgrund der milden Bedingungen relativ hoch. Nachteilig ist hier, dass die Katalysatoren nur schwer abtrennbar und wiederverwertbar sind, was sich in der heterogenen Katalyse gut realisieren lässt. Jedoch werden bei einigen heterogen katalysierten Reaktionen drastischere Reaktionsbedingungen benötigt, um annähernd die gleichen Umsätze wie in der homogenen Katalyse erzielen zu können. Dementsprechend sinkt auch die Selektivität der ablaufenden Reaktionen.

Um Katalysatoren der homogenen Katalyse besser abtrennen zu können, wurden bereits viele Verfahren entwickelt, um diese zu immobilisieren und trotzdem deren katalytische Wirkung zu erhalten. Das Prinzip zum Aufbau metall-organischer Gerüstverbindungen bietet sich darum an, bekannte Katalysatoren aus der homogenen Katalyse durch eine Modifizierung des organischen Anteils und Umsetzung mit Metallionen zu Katalysatoren für die heterogene Katalyse umzuwandeln. Außerdem sind die Katalysatoren nicht nur immobilisiert, aufgrund ihres regulären Aufbaus, der einstellbaren Porengrößen, gast-abhängigen flexiblen Poren sowie der modifizierbaren Porenoberfläche können zudem Größen- bzw. Stoffselektivitäten erzielt werden. Des Weiteren können poröse Koordinationspolymere auch als Katalysatorträger wirken, indem die eigentlich katalytisch wirksame Spezies in das Netzwerk eingebracht wird, womit ebenfalls eine Größenselektivität und gute Abtrennbarkeit erzielt werden kann.

Ein Beispiel für MOFs als Katalysatorträger sind die im hiesigen Arbeitskreis von M. Sabo und A. Henschel entwickelten Pd@MOF-Verbindungen (MOF-5, MIL-101), welche zur Hydrierung von Alkenen genutzt werden können [85]. Diese zeigen nicht nur eine höhere Aktivität als vergleichbare Verbindungen (z.B. Pd@Aktivkohle), sondern auch eine Größenselektivität bezüglich des eingesetzten Alkens.

Die Nutzung von metall-organischen Koordinationspolymeren als Katalysator erfordert meist eine entsprechende Modifizierung des Materials. Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Porenoberfläche des Materials umzuwandeln:

- Generierung koordinativ ungesättigter Metallzentren.
- Einbringung funktioneller organischer Gruppen.
- post-synthetische Modifizierung der Porenoberfläche.

Die Generierung koordinativ ungesättigter Metallzentren ist eine gern verwendete Methode zur Erzeugung von Lewis-sauren Zentren, an denen Reaktionen wie die Cyanosilylierung von Aldehyden katalysiert werden kann. Die wohl einfachste Variante ist die Entfernung von Lösungsmittelmolekülen, welche zur Vervollständigung der Koordinationssphäre an die Metallatome des Knotenpunktes binden, die aus sterischen Gründen nicht durch den Liganden besetzt werden konnten. So können z.B. in $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ [27], $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_3(\text{MeOH})_{10}]_2$ [78] oder MIL-101 [39] koordinativ ungesättigte Metallzentren erzeugt werden, ohne dass eine Zersetzung des Netzwerkes erfolgt. Diese Verbindungen wurden bereits auch erfolgreich auf

ihre katalytischen Eigenschaften getestet [86]. Eine elegante Methode zur Generierung koordinativ ungesättigter Metallzentren ist die Verwendung von Metallo-Liganden zum Aufbau des gewünschten Netzwerkes. Dies konnte, wie bereits erwähnt, erfolgreich mithilfe des Jacobsen-Katalysators durchgeführt werden [58]. Es können aber auch andere Liganden verwendet werden, welche in der Lage sind, Metalle zu koordinieren, wie z.B. das Porphyringrundgerüst [87] oder Acetylacetonatbasierte Verbindungen [88]. Die so erzeugten Metallzentren sind, im Gegensatz zu vielen Metallen, welche als Knotenpunkte fungieren, leicht zugänglich für die umzusetzenden Substanzen.

Ein neuer Ansatz zur Erzeugung koordinativ ungesättigter Metallzentren ist die Immobilisierung von Alkaliionen auf der Porenoberfläche, welche ähnlich wie bei Zeolithmaterialien katalytisch aktive Zentren bilden sollen. Außerdem können freie Metallzentren durch die Verwendung von niedrig-koordinierenden Metallionen (Ag(I), Cu(I)) erzeugt werden, welche durch Ausbildung von linearen bzw. trigonalen Koordinationsformen immernoch gut zugänglich für weitere weiche Lewisbasen sind (z.B. über $M \cdots \pi$ -Wechselwirkungen)[8]. Auf diese Methoden soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden.

Wie oben bereits erwähnt können leicht Lewis-saure Zentren in porösen Koordinationspolymeren erzeugt werden. Schwieriger ist hingegen die Generierung basischer Stellen. Dies kann durch die Einbringung von funktionellen Gruppen ermöglicht werden. CPL-1, beispielsweise, besteht aus Kupferionen, Pyrazin-2,3-dicarboxylat (pydc) sowie Pyrazin (pyz) und bildet somit eine Layer-Pillar-Struktur ($Cu_2(pydc)_2(pyz)$) mit Porengrößen von $4 \times 6 \text{ \AA}$. In die Poren ragen Sauerstoffatome mit basischem Charakter hinein, da die Bindung zum Metallatom nur über ein Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe und des Stickstoffatoms des Pyrazinringes erfolgt. Die basischen Sauerstoffe wirken als spezifische Koordinationsstellen für Acetylenmoleküle, da diese eine doppelte Wasserstoffbrückenbindung ausbilden können. Bringt man in die Poren mehr monosubstituierte Acetylenmoleküle $R-C\equiv C-H$ ein, deren organischer Rest elektronenziehende Gruppen besitzt und somit die Acidität der Verbindung erhöht, werden reaktive Acetylide gebildet, welche eine anionische Polymerisationsreaktion der vorhandenen Acetylenmoleküle bewirkt. Aufgrund der engen Kanäle in der Struktur erfolgt die Polymerisation ausschließlich in *trans*-Konfiguration, da aufgrund der sterischen Hinderung innerhalb der Pore die Bildung trisubstituierter Benzene und *cis*-Polymere nicht begünstigt ist (Abbildung 2.29).

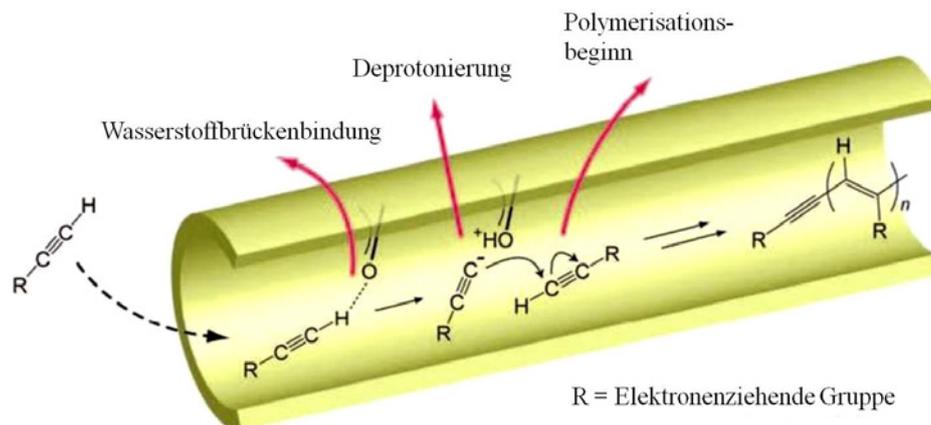


Abbildung 2.29.: Schematische Darstellung der Polymerisation von Alkinen in der Pore von CPL-1. Diese Abbildung wurde aus Ref. [89] reproduziert.

Weiterhin können durch eine entsprechende Modifizierung der Linkerstruktur chirale Porenoberflächen geschaffen werden, wobei Materialien entstehen, die zur enantioselektiven Katalyse genutzt werden können. Da diese Thematik bereits in Kapitel 2.5 ausführlich diskutiert wurde, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Die dritte Möglichkeit zur Anpassung der Porenoberfläche für die katalytische Nutzung ist die post-synthetische Modifizierung, welche ebenfalls in Kapitel 2.5 erwähnt wurde. Diese Variante kann auf verschiedene Arten praktiziert werden. Die Gruppe von S. M. Cohen nutzt funktionelle Gruppen, um an diesen weitere organische Substituenten anzubringen. Die prä-synthetische Modifizierung ist meist nicht möglich, da die Substituenten während der solvothermalen Synthese abgespalten oder umgeformt worden wären bzw. sich das Netzwerk nicht in der gewünschten Art und Weise ausbilden würde. Dies ist vor allem für die Generierung enantioselektiver Katalysatoren von Bedeutung [68].

Des Weiteren können auch Metallzentren nachträglich in das Koordinationspolymer eingebracht werden, wenn freie Koordinationsstellen vorhanden sind. Dies zeigten die Mitarbeiter um W. Lin an den BINOL-basierten MOFs, welche nachträglich mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ umgesetzt wurden, um so die katalytisch aktiven Stellen zu generieren. Mit diesen Verbindungen kann z.B. die Addition von Diethylzink an aromatische Aldehyde katalysiert werden [63].

Eine weitere Variante der post-Synthese ermöglicht die Darstellung eines Katalysators für Lewisbasen-katalysierte Reaktionen. Wie bereits erwähnt binden an die trimeren Chrom-oxo-

Cluster in MIL-101 Wassermoleküle, welche durch thermische Behandlung im Vakuum entfernt bzw. durch andere koordinierende Liganden ersetzt werden können. Férey und dessen Mitarbeiter zeigten, dass an die freien Metallzentren Amine gebunden werden können. Durch die Verwendung von Diaminen (z.B. Ethylendiamin) konnte ein Material mit basischen Zentren erzeugt werden, ohne eine größere Veränderung der Struktur oder des Adsorptionsverhaltens zu verursachen [90]. Als Testreaktion für die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften des Materials bezüglich Lewisbasen-katalysierter Reaktionen wurde die Knoevenagelkondensation ausgewählt. Hier wurde Benzaldehyd mit Cyanoessigsäureethylester zu Cyanozimtsäureethylester umgesetzt, welches nicht nur hohe Umsätze von bis zu 98 %, sondern auch eine hohe Stereoselektivität bezüglich der *trans*-Konfiguration zeigt. Weiterhin konnte mit dieser Methode auch ein chiraler Katalysator aus MIL-101 durch Anbindung eines modifizierten Prolin-Liganden synthetisiert werden, welcher bereits in Kapitel 2.5 vorgestellt wurde. Dieses Material kann zur Katalyse stereoselektiver Aldolkondensationen genutzt werden[69].

Metall-organische Gerüststrukturen zeigen ein hohes Anwendungspotential auf vielen verschiedenen Gebieten, weshalb auch das industrielle Interesse an dieser Verbindungsklasse steigt. Die weitere Entwicklung und Optimierung der Materialien bezüglich ihrer Gasspeicherkapazitäten, katalytischen Eigenschaften, Trennwirkung oder der Nutzung in der gezielten Pharmakotherapie steht jedoch noch aus, sodass noch ein weiter Weg bis zur Nutzung dieser Verbindungen im Alltag zu beschreiten ist.

3. Experimenteller Teil

3.1. Verwendete Charakterisierungsmethoden

3.1.1. Röntgendiffraktometrie

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Max von Laue postulierte 1912, dass Röntgenstrahlen an geordneten Strukturen, wie z.B. Kristallen, gebeugt werden können. Dies wurde durch die Arbeiten von Walter Friedrich und Paul Knipping bestätigt. Max von Laue erhielt dafür 1914 den Nobelpreis für Physik. Mit der Röntgenbeugung an Kristallen konnte nicht nur die Gitterstruktur der Kristalle nachgewiesen werden, sondern gleichzeitig die Wellennatur der Röntgenstrahlung.

Von Laue erkannte, dass aufgrund der dreidimensional geordneten gitterartigen Struktur der Kristalle, Interferenz zu erwarten ist, wenn man Strahlung nutzt, welche eine Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände (1 - 3 Å) besitzt. Somit ist die Röntgenstrahlung in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 0.5 - 2.3 \text{ \AA}$ geeignet. Trifft die Röntgenstrahlung auf das Kristallgitter, so wird diese ohne Änderung der Wellenlänge gebeugt. Durch diese Ablenkung des Röntgenstrahls kommt es durch Interferenz in verschiedenen Raumrichtungen zu zahlreichen Reflexen. Diese Reflexe können bezüglich ihrer Anordnung und Intensität vermessen und daraus die Anordnung der Atome im Kristallgitter bestimmt werden. Konstruktive Interferenz ist jedoch nur zu erwarten, wenn alle Streuwellen im gesamten Translationsgitter in Phase sind.

Dies kann mithilfe der Bragg-Gleichung wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned} n \cdot \lambda &= 2d \sin\theta & (3.1) \\ n &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

3 Experimenteller Teil

Trifft also ein Röntgenstrahl mit der Wellenlänge λ auf eine Netzebenenchar mit dem Netzebenenabstand d , so kommt es nur dann zu konstruktiver Interferenz der Streuwellen, wenn der Röntgenstrahl in einem bestimmten Winkel θ auf die Netzebenenchar fällt. Demzufolge sind nur die Winkel θ erlaubt, für die der Gangunterschied $2d \sin\theta$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist [91].

Metall-organische Gerüstverbindungen stellen einen gesonderten Fall der kristallinen Verbindungen dar. Aufgrund ihrer großen Zellkonstanten und dem hohen Anteil an ungeordneten Lösungsmittelmolekülen, welcher nur zu diffusen Streubeiträgen führt, sowie der Tatsache, dass oft nur sehr kleine Kristalle gezüchtet werden können, geraten herkömmliche Laborröntengeräte oft an den Rand ihrer Möglichkeiten. Zum einen sind in den Beugungsbildern die Reflexe mit den höchsten Intensitäten meist bei sehr kleinen Beugungswinkeln zu beobachten, was durch den großen Netzebenenabstand einer Netzebenenchar begründet werden kann. Mithilfe dieser Reflexe können Informationen bezüglich des Netzwerkes gewonnen werden, welches die Schweratome enthält. Andererseits nimmt die Intensität der Reflexe bei größeren Beugungswinkeln stark ab, sodass diese an üblichen Laborröntengeräten kaum noch erfasst werden können. Da diese jedoch Informationen über die strukturellen Feinheiten, wie z.B. Substituenten, liefern, ist die Detektion dieser Reflexe unerlässlich. Diese Probleme können durch die Verwendung einer intensitätsstärkeren Röntgenstrahlung, wie z.B. der Synchrotronstrahlung, behoben werden.

Aufgrund der genannten Probleme konnten für die meisten, der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten metall-organischen Gerüstverbindungen, nur zufriedenstellende Datensätze mithilfe von Synchrotronstrahlung erhalten werden. Diese Verbindungen wurden an der für die Strukturaufklärung von Proteinkristallen optimierte Beamline 14.2 des Joint Berlin-MX Laboratory am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtzzentrums Berlin untersucht (Details siehe Kapitel C.2). Die vermessenen Kristalle konnten hier nur um eine Achse (Änderung Winkel ϕ) gedreht werden. Die Detektion erfolgte mit einem Flächendetektor.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur ist die Auswahl eines geeigneten Kristalls erforderlich. Dieser sollte eine geeignete Größe haben, möglichst keine Risse oder Bläschen aufweisen und gut ausgeprägte Flächen, Kanten und Ecken besitzen. Da die meisten metall-organischen Gerüstverbindungen empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind und es auch durch den Verlust von Lösungsmittelmolekülen aus der Struktur zu einer Änderung der Kristallstruktur

3 Experimenteller Teil

oder sogar zur Zersetzung kommen kann, werden diese meist mit etwas Lösungsmittel in eine Kapillare überführt und darin vermessen. Statt dem Lösungsmittel kann auch Paratone-N-Öl verwendet werden, falls keine Zersetzungserscheinungen auftreten. Das in den Strukturen enthaltene Lösungsmittel stellt ein Problem bei Tieftemperaturmessungen dar. Zwar kann durch die Messung bei tieferen Temperaturen die Auslenkung der Atome minimiert werden, jedoch besteht die Gefahr, dass es durch verschieden starke Ausdehnungen des Netzwerkes und des enthaltenen Lösungsmittels zu Rissen im Kristall kommt. Unempfindliche Kristalle können für die Messung auf einen Glasfaden aufgebracht und fixiert werden. Die so präparierten Kristalle werden nun möglichst zentral in den Primärstrahl eingebracht, um eine präzise Bestimmung der Orientierungsmatrix (Orientierung des reziproken Kristallgitters zum Koordinatensystem des Instruments) zu erhalten.

Nach der Montage des Kristalls im Primärstrahl wird zunächst eine Übersichtsmessung von ca. 10 Aufnahmen mit einer Schrittweite von $1 - 2^\circ$ durchgeführt, um die Qualität des ausgewählten Kristalls anhand der Reflexintensitäten und Reflexprofile zu überprüfen. Ist der Kristall geeignet, können aus diesen Daten die Zellparameter sowie das Bravaisgitter bestimmt werden. Entsprechen diese Parameter nicht den Erwartungen, so kann der Kristall ebenfalls verworfen werden. Die Sammlung des vollständigen Datensatzes wird anschließend mit Messparametern durchgeführt, welche auf der Grundlage dieser Übersichtsmessung optimiert wurden. Diese sind zunächst abhängig von der ermittelten Symmetrie des Gitters. Aufgrund der steigenden Anzahl symmetrieäquivalenter Reflexe kann das zu messende Kugelsegment im reziproken Raum umso kleiner gewählt werden, je höher die Symmetrie der Elementarzelle ist. Außerdem erfolgt die Festlegung der Schrittweite und der Belichtungszeit, wobei die Belichtungszeit so gewählt werden sollte, dass auch intensitätsschwache Reflexe detektiert werden können, aber die Zählrate des Detektors nur für wenige Reflexe überschritten wird. Sind die Reflexe auch bei geringer Belichtungszeit zu intensiv, kann ein Filter zur Abschwächung des Primärstrahls verwendet werden. Des Weiteren wird der Detektorabstand meist so klein wie möglich gehalten, um einen möglichst großen Beugungswinkelbereich erfassen zu können. Der Detektorabstand ist außerdem abhängig von der Wellenlänge λ , welche bei den Synchrotronmessungen $\lambda = 0.88561 \text{ \AA}$ beträgt.

Die bei der eigentlichen Intensitätsmessung (Integration) erhaltenen Rohdaten (Zählraten) werden anschließend zu Bruttointensitäten der Reflexe integriert und in die Nettointensitäten

3 Experimenteller Teil

(Bruttointensität abzüglich Untergrund) umgerechnet. Die Integration erfolgte mit dem Programm XDS [92], wobei die Daten auch skaliert werden. Dies ist notwendig, da die Intensität des Primärstrahls zeitabhängig ist. Außerdem wird eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt, um aus den Nettointensitäten die beobachteten Strukturfaktoren F_o bzw. die relativen Strukturfaktoramplituden F_o^2 berechnen zu können (Gleichung 3.2, L - Lorentzfaktor, P - Polarisationsfaktor). Dabei findet auch die Bestimmung der Standardabweichung der einzelnen Reflexintensitäten $\sigma(I) = \sqrt{I}$ statt.

$$F_o = \sqrt{\frac{I_{Netto}}{LP}} \quad (3.2)$$

Des Weiteren wird eine Absorptionskorrektur vorgenommen, da die Röntgenstrahlung auf dem Weg durch den Kristall durch verschiedene physikalische Prozesse abgeschwächt wird. Dies kann mithilfe des linearen Absorptionskoeffizienten μ beschrieben werden (Gleichung 3.3, I - Intensität, I_0 - Ausgangsintensität, x - Weg durch den Kristall). Da bei den metallorganischen Hybridmaterialien der Absorptionskoeffizient i.d.R. sehr klein ist, wird hier nur selten eine Absorptionskorrektur durchgeführt.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.3)$$

Um die Qualität der Messung und des gewählten Kristallsystems beurteilen zu können, wird der Mittelungs-R-Wert R_{int} berechnet. Dieser ergibt sich aus der relativen Strukturfaktoramplitude F_o^2 eines Reflexes und dem Mittelwert $\overline{F^2}$ der relativen Strukturfaktoramplituden aller symmetrieäquivalenter Reflexe (Gleichung 3.4).

$$R_{int} = \frac{\sum(F_o^2 - \overline{F^2})}{\sum F_o^2} \quad (3.4)$$

Aus der Datenreduktion resultiert eine Liste aller detektierten Reflexe hkl mit ihren Intensitäten I und deren Standardabweichungen $\sigma(I)$. Zudem werden die Datensätze auf systematische Auslöschungen überprüft, um letztlich die richtige Raumgruppe zu bestimmen. Dies erfolgt meist mit dem Programm XPREP [93]. Die so erhaltenen Daten können nun für die Strukturlösung in das Programm ShelX [94] eingelesen werden.

Der Beugungsvorgang am Kristallgitter ($\hat{=}$ dreidimensionale Elektronendichtefunktion) kann als Fouriertransformation verstanden werden, wobei der kohärente Röntgenstrahl in lauter Einzelwellen $F_o(hkl)$ zerlegt wird. Umgekehrt kann mit einer Fouriersynthese, bei Kenntnis

3 Experimenteller Teil

der Strukturfaktoren F_o mit ihren Phasen, die Elektronendichtefunktion $\rho_{(xyz)}$, welche die Kristallstruktur beschreibt, berechnet werden (Gleichung 3.5). Dadurch kann für jeden Punkt in der Elementarzelle die Elektronendichte berechnet werden, um durch Interpolation Elektronendichtemaxima lokalisieren zu können. Somit können die Koordinaten der Atomlagen erhalten werden.

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hX+kY+lZ)} \quad (3.5)$$

Da die Messungen lediglich Intensitäten liefern, kann von den Fourierkoeffizienten F_o nur der Betrag bestimmt werden, sodass zwar die Amplitude der Streuwelle bekannt ist, aber keine Phaseninformation vorliegt. Um dieses zentrale Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse zu lösen, sind verschiedene Methoden einsetzbar.

Die von A. L. Patterson entwickelte Methode zur Ableitung eines Strukturmodells nutzt die gemessenen F_o^2 -Werte als Fourierkoeffizienten, was die Pattersonfunktion ergibt [91, 95]:

$$P_{uvw} = \frac{1}{V^2} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \quad (3.6)$$

Die Koordinaten im Pattersonraum werden mit u, v, w bezeichnet, um eine Unterscheidung zu der normalen Fouriersynthese zu erreichen. Diese sind nicht direkt mit den Atomkoordinaten x, y, z korreliert. Aufgrund des Fehlens der Phaseninformation in der Pattersonfunktion, kann bei der Pattersonsynthese lediglich der, in den Intensitäten enthaltene Teil der Strukturinformation, genutzt werden. Dies sind die interatomaren Abstandsvektoren. Durch die Berechnung der Pattersonfunktion für die gesamte Elementarzelle, erhält man Maxima, die die Endpunkte der Abstandsvektoren angeben. Da jeder interatomare Abstand in beide Richtungen vermessen wurde, ist die Pattersonfunktion immer zentrosymmetrisch. Die Intensitäten der Pattersonmaxima berechnen sich aus den Ordnungszahlen der beteiligten Elemente. Darum erhält man am Nullpunkt stets die höchste Intensität, da jedes Atom zu sich selbst den Abstand Null besitzt und somit die Quadrate der Ordnungszahlen aller enthaltenen Atome addiert werden. Bei metall-organischen Verbindungen, in denen wenige schwere Atome neben vielen leichten Atomen vorliegen, können die Schweratome aufgrund ihrer hohen Intensität leicht erkannt und deren Lage bestimmt werden. Anhand der Lage der Schweratome können auch die anderen Atomlagen bestimmt werden und das Phasenproblem ist gelöst. Bei rein organischen

3 Experimenteller Teil

Verbindungen ist dies meist nur schwer möglich, da die Pattersonfunktion aufgrund der vielen ähnlich schweren Atome sehr unübersichtlich wird [91].

Des Weiteren können auch direkte Methoden zur Strukturlösung herangezogen werden, wobei hier Zusammenhänge zwischen den Intensitäten von Reflexgruppen und den Phasen ausgenutzt werden, um somit eine direkte Lösung des Phasenproblems zu erhalten. Den ersten Schritt zu einer direkten Lösung des Strukturproblems gelang D. Harker und J. S. Kasper durch die Formulierung von Ungleichungen, welche Zusammenhänge zwischen den Strukturamplituden bestimmter Reflexpaare und vorhandenen Symmetrieelementen fanden. Allein über die Symmetrie einer Verbindung können nicht genügend Phasen bestimmt werden, jedoch wurden später noch weitere Zusammenhänge gefunden, welche allgemeiner eingesetzt werden konnten [91, 96]. Außerdem war der von D. Sayre entdeckte Zusammenhang, welcher durch die Gleichung 3.7 beschrieben wird, von enormer Wichtigkeit für die Nutzung direkter Methoden (k - Skalierungsfaktor) [97].

$$F_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h',k-k',l-l'} \quad (3.7)$$

Sie beruht auf der Gültigkeit, dass die Elektronendichte im Kristall niemals negative Werte annehmen kann und in nahezu punktförmigen Maxima konzentriert ist. Die Aussage dieser Gleichung ist, dass der Strukturfaktor eines Reflexes hkl aus der Summe der Produkte der Strukturfaktoren aller Reflexe berechnet werden kann, für die die Bedingung gilt, dass sich $h'k'l'$ und $h-h',k-k',l-l'$ zu hkl addieren. Dies ist vor allem nützlich, wenn viele der in die Gleichung eingehenden Strukturfaktoren bzw. die Produkte der Strukturfaktoren sehr klein sind, sodass diese kaum Beiträge liefern. Ergibt ein Produkt einen sehr hohen Wert und der Wert des gesuchten Reflex ist ebenfalls sehr hoch, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass dieses Produkt den gesuchten Wert und somit auch dessen Phaseninformation maßgeblich beeinflusst.

Dieses Prinzip wurde von J. Karle und H. A. Hauptman zu einer praktisch nutzbaren Methode weiterentwickelt, wofür ihnen 1985 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde [98]. Auf der Grundlage der Sayre-Gleichung (Gleichung 3.7) leiteten sie die sogenannte \sum_2 -Beziehung für ein Triplett starker Reflexe ab. Daraus kann eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Phaseninformation des gesuchten Reflexes hkl aus den Vorzeichen der Reflexe $h'k'l'$ und $h-h',k-k',l-l'$ ermittelt werden.

3 Experimenteller Teil

Die Voraussetzung zur Strukturlösung mit direkten Methoden ist stets die Generierung eines Startsatzes von Reflexen mit bekannter Phase. Aus diesem wird eine Liste der stärksten normalisierten Strukturfaktoren erstellt, in der man nach Reflextriplets sucht, um aus diesen, mit möglichst hoher Wahrscheinlichkeit, neue Phasen bestimmen zu können.

Das mittels Patterson- oder direkten Methoden entwickelte Strukturmodell wird anschließend mit Differenz-Fouriersynthesen schrittweise vervollständigt. Dabei wird für jeden Punkt xyz der Fourier-Summation (Gleichung 3.5) der beobachteten F_o -Werte das Ergebnis einer analogen Fourier-Summation der berechneten F_c -Werte subtrahiert. Dadurch sind nur noch an den Stellen deutliche Elektronendichtemaxima zu erkennen, an denen im Strukturmodell noch Atome fehlen. Bestenfalls können auf diese Weise selbst Wasserstoffatome lokalisiert werden. Ist dies nicht möglich, werden diese geometrisch positioniert und als „reitende Atome“ verfeinert.

Das erhaltene Strukturmodell liefert einen Satz Atomkoordinaten xyz für jedes Atom der asymmetrischen Einheit, womit die Struktur im Wesentlichen beschrieben werden kann. Fehler im Strukturmodell können durch die Gleichung 3.8 quantifiziert werden. Dabei werden die Intensitäten der Strukturfaktoren der berechneten Werte F_c^2 von den Werten der beobachteten Strukturfaktoramplituden F_o^2 subtrahiert. Der Betrag des Ergebnisses sollte so klein wie möglich sein und kann durch weitere Optimierung des Strukturmodells minimiert werden.

$$\Delta_1 = |F_o^2 - F_c^2| \quad (3.8)$$

Diese Verfeinerung der Struktur erfolgt mit dem Programm ShelXL [94], wobei meist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 genutzt wird. Hierfür wird die lineare Abhängigkeit der Atompositionen xyz von einer bestimmten physikalischen Größe genutzt, welche durch Messungen ermittelt werden kann. Durch Variation bekannter Parameter kann dann ein Satz von linearen Gleichungen generiert werden. Der „richtige“ Wert der Größe wird dabei durch den Messfehler Δ verfälscht. Die optimalen Werte für xyz erhält man durch eine derartige Korrektur, dass die Summe der Fehlerquadrate Δ^2 über alle Messungen ein Minimum ergibt [91].

Zur Beurteilung der Qualität einer Kristallstruktur, d.h. wie gut das Strukturmodell mit der wirklichen Kristallstruktur übereinstimmt, berechnet man sogenannte Zuverlässigkeitsfaktoren

(R-Werte). Der konventionelle R-Wert wird folgendermaßen ermittelt:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (3.9)$$

Dieser gibt die mittlere prozentuale Abweichung zwischen den beobachteten und den berechneten Strukturfaktoramplituden an. Jedoch berücksichtigt dieser Wert nicht die Gewichte, die bei der Verfeinerung der Struktur vorgenommen werden. Darum ist der gewichtete R-Wert wR_2 die wichtigere Größe. Hierbei werden die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen mit einbezogen und wie folgt berechnet:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (3.10)$$

In metall-organischen Gerüstverbindungen kann es aufgrund des hohen Anteils an Lösungsmittelmolekülen zu diffusen Streubeiträgen kommen, welche keinen Atomkoordinaten zugeordnet werden können. Dadurch resultieren erhöhte R- bzw. wR_2 -Werte. Durch die Nutzung des Programms SQUEEZE [99, 100] des PLATON-Programmpaketes kann ein neuer Satz Intensitäten generiert werden, wobei der Intensitätsbeitrag der Moleküle eliminiert wird, welchen keine Atomkoordinaten zugeordnet werden können. Somit ergeben sich für die Kristallstruktur sehr viel bessere Zuverlässigkeitsfaktoren. Ein Problem bei dieser Methode ist die Anpassung des gemessenen Datensatzes an das Strukturmodell, wodurch es zu erheblichen Fehlern kommen kann.

Pulverdiffraktometrie

Neben der Röntgeneinkristallstrukturanalyse können auch Pulverproben mittels Röntgenstrahlung untersucht werden. In einer derartigen Probe existiert eine Vielzahl kleiner Kristalle, welche mit statistischer Verteilung in alle Richtungen orientiert sind. Der auftreffende Röntgenstrahl wird dadurch mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine ausreichende Anzahl Netzebenen treffen, welche so ausgerichtet sind, dass die Bragg-Gleichung (3.2) erfüllt ist und Röntgenbeugung beobachtet werden kann. Aufgrund der statistischen Verteilung der Kristalle können keine diskreten Reflexe beobachtet werden, sondern die gebeugten Strahlen bilden Kegel mit dem Öffnungswinkel 4θ [101]. Das eigentliche Pulverdiffraktogramm, indem die Intensität der gebeugten Strahlen über die Beugungswinkel 2θ aufgetragen wird, erhält man mithilfe eines kreisförmigen Schnittes ($\hat{=}$ Weg des Detektors) durch die Beugungskegel. Durch eine Rotation

der Probe kann die statistische Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Interferenzerscheinungen noch erhöht werden.

Die so erhaltenen Reflexmuster sind charakteristisch für eine Verbindung. Durch den Vergleich mit hinterlegten oder aus Einkristallstrukturanalysen berechneten Röntgenpulverdiffraktogrammen kann das Vorliegen der gewünschten Phase bzw. der Phasenreinheit überprüft werden. Zudem kann über die Kristallinität der Probe geurteilt werden.

3.1.2. Physisorptionsmessungen

Zur Untersuchung poröser Materialien hat sich die Stickstoffphysisorption bei -196°C etabliert. Mithilfe dieser Methode können verschiedene Charakteristika der Proben, wie die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen oder die Porenradienverteilung, bestimmt und mit anderen Materialien verglichen werden. Da es sich bei metall-organischen Gerüstverbindungen um kristalline Substanzen handelt, können diese Werte auch geometrisch aus der Kristallstruktur bestimmt werden [102]. Um jedoch auch Einflüsse in realen Proben, wie Defekte in der Kristallstruktur oder unvollständig entfernte Lösungsmittelmoleküle, berücksichtigen zu können, ist die Untersuchung der Verbindungen mittels Physisorptionsmessungen unerlässlich.

Die Probenvorbereitung erfolgt durch Aktivieren der Verbindungen, d.h. durch Entfernen sämtlicher Lösungsmittelmoleküle aus den Poren, um diese so dem Adsorptiv zugänglich zu machen. In dieser Arbeit wurden zwei Varianten des Aktivierens verwendet. Für unempfindliche Verbindungen kann die herkömmliche Methode durch Behandeln des Materials im Vakuum, meist bei erhöhter Temperatur, genutzt werden. Kommt es dabei zur Zersetzung, kann die Aktivierung auch durch Trocknung mit überkritischem CO_2 erfolgen.

Die Physisorptionsmessungen für diese Arbeit wurden an Geräten durchgeführt, welche eine statische, volumetrische Methode nutzen. Zunächst muss dabei das Totvolumen der Messzelle möglichst genau bestimmt werden. Dies erfolgt durch eine Kalibrierung mit Helium bei Raumtemperatur, da unter diesen Bedingungen keine Adsorption an der Probe zu erwarten ist. Anschließend wird die Messzelle erneut evakuiert und mithilfe von flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt. Die Ermittlung der Daten für die Physisorptionsisotherme ergeben sich dann durch Zudosieren oder Entfernen eines genau bekannten Volumens an Stickstoff in bzw. aus der Messzelle, welche die Probe beinhaltet. Nach einer vorgegebenen Äquilibrierungszeit wird

3 Experimenteller Teil

der Druck in der Messzelle und der verbleibende Druck im Stickstoffreservoir, aus dem die Zudosierung erfolgte, bestimmt. Aus der Differenz dieser Drücke kann dann das adsorbierte bzw. desorbierte Volumen berechnet werden. Parallel zu dem Druck in der Messzelle wird der Druck in einer Referenzzelle gemessen, welche leer und ebenfalls gekühlt ist. Somit kann der Sättigungsdruck p_0 bestimmt werden. Die Zudosierung an Stickstoff erfolgt bis der zuvor festgelegte Relativdruck p/p_0 erreicht ist. Die adsorbierten Volumina werden addiert und auf das Volumen umgerechnet, welches bei Standardbedingungen (0°C , 1.013 bar) vorliegt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Proben werden die ermittelten Volumina durch die Probenmenge geteilt, sodass man das spezifische adsorbierte Volumen erhält. Die Adsorptionsisothermen ergeben sich dann durch Auftragung des spezifischen adsorbierten Volumens über den Relativdruck p/p_0 .

Aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen können erste Einschätzungen der Probeneigenschaften abgeleitet werden. Man unterscheidet dabei sechs verschiedene Isothermentypen (Abbildung 3.1).

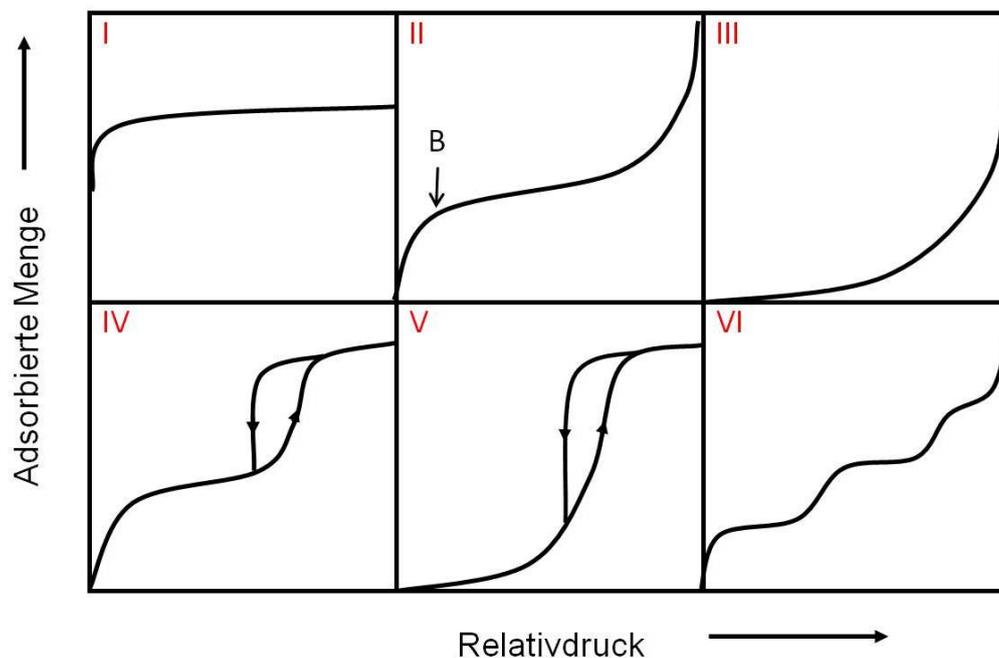


Abbildung 3.1.: IUPAC-Klassifizierung der Adsorptionsisothermen [103].

Die Typ I Isotherme zeigt einen starken Anstieg bei geringen Relativdrücken und erreicht dann ein Sättigungsplateau, das sich für $p/p_0 \rightarrow 1$ einem Grenzwert annähert. Dieser Isother-

menverlauf ist zu beobachten, wenn die Adsorption auf nur wenige Molekülschichten begrenzt ist. Das ist vor allem bei mikroporösen Materialien (Porendurchmesser ≤ 2 nm) zu beobachten, da die Mikroporen aufgrund ihrer geringen Größe und den starken Adsorbent-Adsorptiv-Wechselwirkungen bereits bei geringen Relativdrücken vollständig gefüllt werden können und darum bei höheren Relativdrücken keine nennenswerte Steigerung des Adsorptionsvolumens mehr möglich ist. Die Typ II Isotherme ist hauptsächlich für nicht-poröse oder makroporöse Materialien (Porendurchmesser ≥ 50 nm) zu erwarten, in denen unbegrenzte Multischichten aufgebaut werden können. Der auftretende Wendepunkt B kennzeichnet den Punkt, an dem die Monolagenbedeckung vollständig ist und die Ausbildung der Multilagen beginnt. Auch die Typ III Isotherme wird für nicht-poröse bzw. makroporöse Materialien beobachtet. Anders als bei der Typ II Isotherme liegen hier jedoch nur schwache attraktive Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen vor, sodass die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen überwiegen und erst bei höheren Relativdrücken nennenswerte Mengen adsorbiert werden. Die Typ IV Isotherme ist typisch für mesoporöse Materialien (Porendurchmesser 2 - 50 nm), deren Hysterese durch Porenkondensation verursacht wird. Bei mesoporösen Materialien mit schwachen Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen, ist eine Isotherme des Typs V zu erwarten (z.B. Wasseradsorption). Die Typ VI Isotherme ist ein spezieller Fall von nicht-porösen Oberflächen, welche eine schrittweise Ausbildung von Multischichten zeigt [1, 103].

Da es sich bei MOFs (Porengrößen 10 - 35 Å) sowohl um mikroporöse als auch um mesoporöse Materialien handeln kann und oft auch bi- oder multimodale Porengrößenverteilungen vorliegen, sind die Isothermenformen sehr vielfältig und nur selten genau einem Isothermentyp zuzuordnen. Außerdem beruht die Einteilung der Isothermenverläufe auf der Voraussetzung, dass sich die Adsorbentstruktur während des Adsorptionsprozesses nicht ändern darf. Nun besitzen MOFs jedoch teilweise eine flexible Netzwerkstruktur, sodass auch bei ausschließlich mikroporösen Verbindungen Abweichungen vom Typ I Isothermenverlauf zu beobachten sind. Ein typisches Beispiel für eine mikroporöse Verbindung ist MOF-5, welches eine charakteristische Typ I Isotherme aufweist. Besitzt eine Verbindung eine mikroporöse, aber flexible Struktur, so kann keine eindeutige Typ I Isotherme beobachtet werden. ELM-11 zeigt beispielsweise bei niedrigen Relativdrücken keine Adsorption. Der starke Anstieg ist bei derartigen Verbindungen zu höheren Relativdrücken verschoben. So kann es bei metall-organischen Gerüstverbindungen der dritten Generation (vgl. Kapitel 2.1) zu einem sogenannten Gate-

3 Experimenteller Teil

Pressure-Effekt kommen, wobei erst ab einem bestimmten Relativdruck (gate-opening) größere Mengen Gas adsorbiert werden können.

Des Weiteren können poröse Koordinationspolymere verschiedene Porengrößen aufweisen, wie z.B. in MIL-101, UCMC-1 oder DUT-6. Die Adsorptionsisothermen dieser Verbindungen zeigen einen gestuften Anstieg, da zunächst die Mikroporen und anschließend die Mesoporen gefüllt werden.

Eine wichtige Größe, welche aus Stickstoffphysisorptionsisothermen gewonnen werden kann, ist die spezifische Oberfläche. Deren Bestimmung kann auf verschiedene Arten erfolgen, welche nachfolgend erläutert werden.

Oberflächenbestimmung nach Langmuir [104]

Eine Theorie zur mathematischen Beschreibung von Adsorptionsisothermen wurde 1916 bzw. 1918 von I. Langmuir entwickelt. Für die Gültigkeit dieser Theorie sind einige Annahmen vorausgesetzt. Bei dem Adsorbens muss es sich um eine homogene Feststoffoberfläche handeln, auf der maximal eine monomolekulare Schicht adsorbiert wird. Dies begründete Langmuir so, dass zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens sehr viel stärkere Wechselwirkungen auftreten als zwischen zwei Schichten des Adsorbats und somit erst bei höheren Drücken Multilagenaufbau auftreten könnten. Er setzte auch voraus, dass zwischen den adsorbierten Teilchen keine lateralen Wechselwirkungen auftreten dürfen. Dies ist v.a. für den Fall der Chemisorption gegeben, die Theorie kann jedoch auch für mikroporöse Substanzen mit Typ I Isotherme angewendet werden [103, 105]. Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme kann also mithilfe folgender Gleichung beschrieben werden [104].

$$\theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (3.11)$$

$$b = \frac{\alpha}{\beta} e^{E/RT} \quad (3.12)$$

Der Bedeckungsgrad θ gibt eine Aussage über die prozentuale Bedeckung der Oberfläche und kann demzufolge Werte im Bereich zwischen Null (keine Bedeckung) und Eins (vollständige Bedeckung) annehmen. Abhängig vom Gleichgewichtsdruck p steigt der Bedeckungsgrad an und nähert sich asymptotisch dem Wert Eins. Der Adsorptionskoeffizient b beinhaltet die Gaskonstante R , die Temperatur T , die Adsorptionsenergie E sowie das Verhältnis α/β , das für ein gegebenes Gas-Feststoff-System konstant ist.

3 Experimenteller Teil

Ersetzt man den Bedeckungsgrad θ durch das Verhältnis von q_{ads} (der adsorbierten Gasmenge bei dem Gleichgewichtsdruck p) zu q_{mono} (die Gasmenge bei vollständig besetzter Monolage), kann durch Umstellen die lineare Form der Langmuir-Gleichung erhalten werden [106]:

$$\frac{p}{q_{ads}} = \frac{1}{q_{mono} \cdot b} + \frac{p}{q_{mono}} \quad (3.13)$$

Die Auftragung von $1/q_{ads}$ über $1/p$ führt zu einer Geraden deren Anstieg b/q_{mono} und deren Ordinatenschnittpunkt $1/q_{mono}$ beträgt. Ist der Platzbedarf A_{ads} der adsorbierten Gasmoleküle bekannt, kann nun die Oberfläche mithilfe von q_{mono} wie folgt berechnet werden (N - Avogadrozahl, M - Molmasse des Adsorbatmoleküls):

$$S_{Langmuir} = \frac{q_{mono} \cdot N \cdot A_{ads}}{M} \quad (3.14)$$

Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller [107]

Meist ist während der Physisorption bei höheren Partialdrücken kein Sättigungseffekt zu beobachten, sondern es kommt zur Ausbildung von Multischichten des Adsorbates und somit steigt die adsorbierte Gasmenge weiter an. Darum weiteten S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller 1938 Langmuirs kinetische Adsorptionstheorie auf die Multischichtadsorption aus. Die Voraussetzungen für dieses Adsorptionsmodell sind eine energetisch homogene Oberfläche, die Möglichkeit zur Ausbildung unendlich vieler Adsorptionsschichten sowie erneut das Fehlen lateraler Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen. Die Adsorptionsenergien zwischen den Schichten entsprechen der Kondensationsenergie des adsorbierten Gases, wobei die oberste Schicht an adsorbierten Gasmolekülen in einem dynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase steht. Lediglich die erste Schicht besitzt eine andere Adsorptionsenergie, da diese mit dem Adsorbens direkt in Wechselwirkung tritt. Die Ausbildung dieser Monolage kann mithilfe der Langmuir-Gleichung beschrieben werden. Die Formation der zweiten, dritten bzw. n -ten Schicht erfolgt analog bis der Sättigungsdampfdruck p_0 erreicht ist und unendlich viele Adsorptionsschichten aufgebaut sind. Aus diesen Überlegungen kann die BET-Gleichung abgeleitet werden, welche üblicherweise in der linearen Form angegeben wird:

$$\frac{1}{q_{ads}(p_0/p - 1)} = \frac{1}{q_{mono} \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot p/p_0}{q_{mono} \cdot C} \quad (3.15)$$

$$C = \frac{\alpha}{\beta} e^{(E-L)/RT} \quad (3.16)$$

3 Experimenteller Teil

Diese gilt vor allem für Typ II Isothermen, wird jedoch auch für Typ IV Isothermen angewendet. Die adsorbierte Gasmenge wird auch hier mit q_{ads} und die Gesamtkapazität der Monolage mit q_{mono} beschrieben. Die Konstante C beinhaltet hier wieder die Gaskonstante R , die Temperatur T sowie die Adsorptionsenergie E . L beschreibt die Kondensationsenergie, α und β sind stoffspezifische Konstanten. Ebenso wie bei der Langmuir-Theorie führt die Auftragung von $\frac{1}{q_{ads}(p_0/p-1)}$ gegen p/p_0 zu einer Geraden aus deren Anstieg bzw. Ordinaten Schnittpunkt der Koeffizient C sowie die Monolagenkapazität bestimmt werden kann. Aus der Monolagenkapazität kann mithilfe der Querschnittsfläche des Adsorbatmoleküles die spezifische Oberfläche berechnet werden.

Metall-organische Gerüstverbindungen stellen einen Grenzfall zwischen mikro- bzw. mesopörsen Substanzen dar, sodass die Wahl einer geeigneten Methode zur Oberflächenbestimmung äußerst problematisch ist. Die Langmuir-Theorie setzt voraus, dass bei der Adsorption lediglich eine Monolage des Adsorbates ausgebildet wird, sodass es zu einer systematischen Überschätzung der spezifischen Oberfläche kommt, da auch Moleküle, die nicht an der Adsorbensoberfläche adsorbiert sind, in diese Berechnung mit einbezogen werden. Es ist jedoch möglich, die Langmuir-Oberfläche als charakteristischen Wert zu betrachten, um diesen dann mit anderen Substanzen vergleichen zu können. Die BET-Theorie gilt genau genommen nicht für mikroporöse Verbindungen und liefert somit für diese Materialien lediglich eine BET-äquivalente spezifische Oberfläche S_{BET} [108].

Brunauer, Emmett und Teller erhielten bei der Auftragung von $\frac{1}{q_{ads}(p_0/p-1)}$ über p/p_0 für Materialien mit Typ II Isotherme eine Gerade in dem Bereich von $p/p_0 = 0.05 - 0.3$. Für mikroporöse Materialien kann in diesem Relativdruckbereich jedoch oft keine lineare Form ermittelt werden, sodass die berechnete spezifische Oberfläche stark von den ausgewählten Messpunkten abhängt und der Ordinaten schnitt $\frac{1}{q_{mono} \cdot C}$ oftmals im negativen Bereich liegt, obwohl dies physikalisch unmöglich ist. Weder die Monolagenkapazität noch der BET-Koeffizient C können negative Werte erreichen. Rouquerol et al. schlugen darum vor, lediglich die Messpunkte zu verwenden, die eine Gerade ausbilden. Außerdem ist der Relativdruckbereich zur Bestimmung der Oberfläche so zu wählen, dass der Schnittpunkt der Ordinate im Positiven liegt [109].

Dies wurde durch Berechnungen von T. Düren und R. Snurr bestätigt, welche ein Programm zur Berechnung der spezifischen Oberfläche aus der Kristallstruktur entwickelten [102]. Durch die Simulation von theoretischen Isothermen aus der Kristallstruktur konnten anschließend

3 Experimenteller Teil

die spezifischen Oberflächen S_{BET} aus diesen Isothermen berechnet werden. Dies zeigte, dass eine Anpassung des Druckbereiches im Falle von mikroporösen Materialien notwendig ist, um einen möglichst exakten Wert für die spezifische Oberfläche zu erhalten. Düren et al. schlugen darum einen Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.02 - 0.1$ vor. Jedoch sollte die Einhaltung der oben genannten Kriterien zur Auswahl des Relativdruckbereiches für experimentell ermittelte Isothermen erneut überprüft werden. Demzufolge ist die Angabe des Relativdruckbereiches aus dem die spezifische Oberfläche bestimmt wurde unerlässlich, um die Werte vergleichen und reproduzieren zu können.

Eine vereinfachte Variante zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche S_{BET} ist die Verwendung eines einzelnen Messpunktes (Singlepoint-BET-Methode). Dies bringt zwar eine Verminderung der Exaktheit dieses Wertes mit sich, jedoch kann so auch aus Isothermen eine spezifische Oberfläche bestimmt werden, bei denen kein linearer Bereich zur Bestimmung von S_{BET} mittels Multipoint-BET-Methode ermittelt werden konnte. Zur Vereinfachung der BET-Gleichung nimmt man an, dass die Konstante C für Stickstoff sehr groß ist. Dies führt dazu, dass der Ordinatenschnitt Null wird und sich somit folgende Gleichung ergibt [103]:

$$q_{mono} = q_{ads}(1 - p/p_0) \quad (3.17)$$

Aufgrund dieser Umstände ist es ratsam, die angegebenen spezifischen Oberflächen mit der nötigen Zurückhaltung zu betrachten. Ein möglicherweise besserer Vergleichswert für die Porosität metall-organischer Gerüstverbindungen stellt das totale Porenvolumen dar, welches ebenfalls aus Stickstoffphysisorptionsisothermen berechnet werden kann. Dazu nutzt man das adsorbierte Volumen bei einem Relativdruck nahe Eins ($p/p_0 = 0.9-0.95$), da hier die Poren nahezu vollständig mit Adsorbat gefüllt sind. Dies ist Voraussetzung für die Bestimmung des Porenvolumens. Das adsorbierte Volumen V_{ads} wird dabei umgerechnet in das Volumen flüssigen Stickstoffs V_{liq} bei Standardbedingungen ($p = 1.013 \text{ bar}$, $T = 0^\circ\text{C}$), was dem Porenvolumen der Probe entspricht:

$$V_{liq} = \frac{p V_{ads} V_m}{RT} \quad (3.18)$$

V_m steht hier für das molare Volumen des flüssigen Stickstoffs ($34.7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$). Dies wird auch die Gurvich-Regel genannt [108].

Die spezifische Oberfläche sowie Porengrößenverteilungen können auch mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) aus den Physisorptionsisothermen berechnet werden. Diese ist je-

doch auf polare Zeolithe, Silicamaterialien und unpolare Kohlenstoffe begrenzt, da hierfür ein Modell mit bestimmten Parametern, wie Porengrößen, Porenformen und Adsorbens-Adsorbat-spezifischen-Wechselwirkungen, benötigt wird [110]. Für poröse Koordinationspolymere existiert ein derartiges Modell nicht, da es sich bei diesen, wie bereits erwähnt, um Hybridmaterialien handelt, welche auch hier einen Grenzfall darstellen.

Obwohl sich die Stickstoffphysisorption bei -196°C zur Standardmethode für die Charakterisierung poröser Materialien entwickelt hat, ist diese nicht in jeder Hinsicht befriedigend. Dies gilt vor allem für die Bestimmung der Porosität im Bereich der Ultramikroporen ($< 0.7\text{ nm}$), da die Stickstoffmoleküle für diese oftmals zu groß sind. Außerdem besitzt das Stickstoffmolekül ein Quadrupolmoment, sodass die Wechselwirkungen nicht mehr ausschließlich auf unspezifischen Van der Waals-Käften sowie Dispersionskräften beruhen, sondern es können auch gerichtete Wechselwirkungen mit dem Adsorbent auftreten. Vor allem bei metall-organischen Gerüstverbindungen sind derartige Wechselwirkungen möglich, welche an den Metall-oxo-Clustern oder auch in dem organischen Anteil der Verbindungen durch polare funktionelle Gruppen auftreten können. Dadurch wird der Platzbedarf des Adsorbates verringert, welcher für die Berechnung der spezifischen Oberfläche notwendig ist und es kommt somit zu einer Verfälschung der berechneten Werte. Darum werden alternative Adsorbatmoleküle wie Argon oder Kohlenstoffdioxid diskutiert. Argon zeigt kein Quadrupolmoment und kann aufgrund seiner mono-atomaren Erscheinung eher mit einem idealen Gas verglichen werden als Stickstoff. Darum ist der Platzbedarf des Argons weniger empfindlich gegenüber Strukturunterschieden der Adsorbensoberfläche. Außerdem hat Argon einen kleineren Platzbedarf als das Stickstoffmolekül und kann somit auch von ultramikroporösen Stoffen aufgenommen werden. Aufgrund dessen wären Argonphysisorptionsmessungen bei -186°C bzw. -196°C eine sinnvolle Alternative zu Stickstoffphysisorptionsmessungen [108].

Zusätzlich zur Untersuchung der Porosität der Materialien kann durch Adsorptionsmessungen auch die Speicherkapazität für bestimmte Gase getestet werden. So kann zum Beispiel die Kapazität verschiedener Verbindungen für Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid, Methan oder *n*-Butan untersucht werden, was auch in dieser Arbeit gezeigt wird. Außerdem kann die Gasspeicherkapazität mit den entsprechenden Geräten auch im Hochdruckbereich untersucht werden.

Die in dieser Arbeit gezeigten Adsorptionsisothermen sind Exzessadsorptionsisothermen. Dies bezieht sich auf die aufgenommene Menge an Adsorptiv. Es ist immer die Menge angege-

ben, welche über die Menge an Adsorptiv hinausgeht, die unter den gleichen äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) in einem entsprechenden freien Volumen ohne jegliche Gas-Feststoffwechselwirkungen enthalten wäre. Darum ist die Exzessspeicherkapazität eines porösen Materials immer geringer als die absolut aufgenommene Menge des Adsorptivs [111]. Die Exzessadsorptionsisothermen durchlaufen dabei ein Maximum. Dieser Druck kennzeichnet den Punkt, ab dem der Beitrag der Kompression des Gases größer ist als der der Adsorption. Allerdings ist die reine Kompression eines Gases erst ab dem Druck wirkungsvoller, wenn die Exzessadsorption den Wert Null erreicht.

Die in dieser Arbeit gezeigten Wasserstoffspeicherkapazitäten wurden aus den bei -196°C aufgenommenen Wasserstoffphysisorptionsisothermen wie folgt berechnet.

$$x = \frac{m_{adsH_2}}{m_{MOF} + m_{adsH_2}} \cdot 100\% \quad (3.19)$$

3.2. Allgemeine Angaben

Pulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Stoe STADI P Pulverdiffraktometer in Transmissionsgeometrie bei einer Betriebsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA aufgenommen. Die Aufheizexperimente wurden unter Argonatmosphäre an einem X'pert Panalytical Diffraktometer in einem HTK12 Ofen von AntonParr im Labor für Oxide und Fluoride der Universität Maine, Le Mans in Frankreich durchgeführt. Des Weiteren wurden die *in situ*-Adsorptionsmessungen mittels Synchrotron-PXRD an der 7T-MPW-MagS Beamline des BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin realisiert. Die dafür entwickelte Probenumgebung ist unten beschrieben. Die Pulverdiffraktogramme wurden bei einer Wellenlänge von 1.54 \AA (8 keV) (DUT-30(Co) (**23**) bei PXRD-*in situ*-Adsorptionsmessungen: 1.61 \AA (7.7 keV)) gemessen.

PXRD-in situ-Adsorptionsmessungen

Die eigens für die PXRD-*in situ*-Adsorptionsmessungen entwickelte Probenumgebung besteht aus einem Displex-Kryostaten mit geschlossenem Kreislauf (ARS), welcher in einer Sechskreis-Eulerwiege eingebracht ist. Darauf befindet sich der Probenhalter, der mithilfe des Kryostaten auf die gewünschte Temperatur abgekühlt bzw. geheizt werden kann. Der Probenhalter besteht

3 Experimenteller Teil

aus zwei Kaptonfolien (ca. 1 mm Abstand) zwischen denen die Probe eingebracht wird. Weiterhin befindet sich ein Vorratsbehälter in der Probenkammer, in den eine größere Menge Probe eingebracht werden kann, um den Fehler der Adsorptionsmessung möglichst gering zu halten. Die Probenkammer wird dann mit einem kleinen Berylliumdom verschlossen und ein zweiter Berylliumdom darüber angebracht, um ein Isolationsvakuum erzeugen zu können. Durch die Kapillare, die zur Probenkammer führt kann diese evakuiert bzw. definierte Volumina Adsorptiv zudosiert werden. Nachdem das System nach der Gasdosierung den Gleichgewichtszustand erreicht hat kann das Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden. Die Diffraktogramme werden in Transmission gemessen (θ -scans). Als Detektor dient ein Szintillationszähler.

Physisorptionsmessungen

Die Stickstoff-Tiefdruck-Physisorptionsmessungen sowie die Wasserstoffphysisorptionsmessungen wurden bei -196°C durchgeführt, wobei eine volumetrische Messmethode genutzt wurde. Die CO_2 -Adsorptionsmessungen wurden sowohl bei 0°C als auch bei -78°C durchgeführt. Für diese Messungen wurde das Gerät Autosorb 1C der Firma Quantachrome verwendet. Weitere Stickstoffisothermen (für Stabilitätstests u. a.) wurden mit dem Quantachrome Quadrasorb *SI* aufgenommen. Die Messung der *n*-Butanadsorptionsisothermen erfolgte mit der Mikrowaage B111 der Firma Setaram unter atmosphärischem Druck und dynamischen Bedingungen (*n*-Butan verdünnt mit N_2). Die Wasseradsorptionsisothermen wurden an dem Gerät Hydrosorb 1000 der Firma Quantachrome bei 25°C gemessen. Für alle Adsorptionsmessungen wurden ca. 20 - 50 mg der Probe verwendet, welche vor den Adsorptionsmessungen entsprechend aktiviert wurden.

Die Wasserstoffhochdruckphysisorptionsmessungen bis 100 bar wurden volumetrisch bei -196°C durchgeführt. Dazu diente das Gerät BELSORP-HP. Die überkritisch getrockneten Proben wurden unter Schutzgas in den Edelstahlprobenhalter überführt, wobei Probenmengen von ca. 0.1-0.4 g genutzt wurden. Die Proben wurden dann mit der geräteeigenen Aktivierungsapparatur bei 150°C im Vakuum ausgeheizt und anschließend die Physisorptionsmessungen an den Proben durchgeführt.

Die Hochdruck-Methan-Physisorptionsmessungen erfolgten gravimetrisch mithilfe einer Magnetschwebewaage der Firma Rubotherm. Die Auftriebskorrektur wurde mithilfe der bereits publizierten Methode [112] durchgeführt.

3 Experimenteller Teil

Chromatographiematerial

Die Dünnschichtchromatographie erfolgte an beschichteten Aluminiumplatten (Silicagel 60 F₂₅₄) der Firma Merck, Darmstadt. Die Stoffe wurden mithilfe von UV-Licht ($\lambda=254$ nm, 366 nm) detektiert.

Für die säulenchromatographische Reinigung wurde Silicagel 60 (Korngröße 0.063 - 0.1 mm, Fa. E. Merck, Darmstadt) verwendet.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

Ein Teil der organischen Verbindungen konnte mittels GC/MS analysiert werden. Die Verbindungen **7**, **17**, **18** und **20** wurden mit der Komplettanlage 6890N GC / 5973N MSD (Quadrupol-Gerät) der Firma Agilent Technologies (USA) durchgeführt. Der Gaschromatograph ist mit einer Quarzkapillarsäule DB (Durabond) 35 MS (35 % Phenylmethylpolysiloxan) der Firma J & W Scientific (Folsom, CA, USA) ausgestattet. Für alle weiteren Verbindungen wurde das Gerät GCMS QP5000 der Firma Shimadzu genutzt, welches mit einer unpolaren BPX5-Säule (5 % Phenylpolysilphenylen-Siloxan) von SGE betrieben wird. Bei beiden Geräten wurde die Ionisierungsart EI (Electron impact) verwendet.

Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Heitzisch-Mikroskop PHMK der Firma Rapido (VEB Analytik, Dresden). Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie

Die Thermoanalysen erfolgten unter Luft an den Geräten STA 409 bzw. Luxx der Firma Netzsch. Die Proben wurden dabei mit einer Aufheizrate von 5°C/min bis zur Massekonstanz erhitzt.

Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren (IR) wurden in diffuser Reflexionstellung bzw. mit ATR-Technik an dem Gerät BIORAD Excalibur FTS3000 der Firma Varian Inc. im Bereich von 650 und 4000 cm⁻¹ aufgenommen. Die Abkürzungen zur Beschreibung der Signale bedeuten: vs - very strong (sehr stark), s - strong (stark), m - medium (mittel), w - weak (schwach), br - broad (breit), S - Schulter ν - Valenzschwingung, δ - Deformationsschwingung, o.o.p. - out of plane (aus der

3 Experimenteller Teil

Ebene), sym - symmetrisch, as - asymmetrisch. Es wurden ausschließlich charakteristische Banden ausgewertet. Die Zuordnung erfolgte durch den Vergleich mit Literaturangaben [113].

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen für die Verbindungen $M_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$ (**21-24**) wurden am Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe durchgeführt. Die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mit dem Gerät CHNS 932 Elementaranalysator der Firma LECO bestimmt.

Alle weiteren Proben wurden am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden mit dem Gerät EA 3000 Eurovector CHNSO Analysator der Firma Hekatech bestimmt.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät DRX-500 der Firma Bruker (^1H : 500.13 MHz, ^{13}C : 125.48 MHz) am Institut für Organische Chemie der TU Dresden. Die jeweilige chemische Verschiebung der Signale ist in ppm angegeben und bezieht sich auf die chemische Verschiebung des verwendeten deuterierten Lösungsmittels (CDCl_3 , d_6 -DMSO). Folgende Abkürzungen zur Beschreibung der Signale wurden verwendet: s - Singulett, d - Dublett, t - Triplett, m - Multiplett.

Farbstoffadsorption

Für die Farbstoffadsorption wurden zunächst konzentrierte Lösungen der verwendeten Farbstoffe in DEF bzw. DMF hergestellt. Anschließend wurden die gewaschenen, unaktivierten Proben der Verbindungen zugegeben und für zwei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anschließend wurden die Kristalle gewaschen, um den nicht-adsorbierten Farbstoff zu entfernen. Die Farbänderung der Kristalle wurde mithilfe eines Lichtmikroskopes untersucht und dokumentiert.

überkritische Trocknung

Die Aktivierung der Verbindungen mit überkritischem Kohlenstoffdioxid wurde mit einem Critical Point Dryer (CPD) der Firma SPI Supplies durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgt durch Austauschen des vorhandenen Lösungsmittels mit trockenen Lösungsmitteln, welche mit flüssigem CO_2 mischbar sind (Aceton, Ethanol,...). Anschließend werden die Proben mit etwas

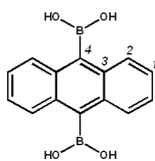
3 Experimenteller Teil

Lösungsmittel in den Probenhalter gegeben und dieser in den Critical Point Dryer überführt. Nach dem festen Verschließen des Autoklaven wird dieser mit flüssigem Kohlenstoffdioxid befüllt, welches über einen Zeitraum von ca. 20 Stunden mehrfach mit frischem CO₂ ausgetauscht wird. Infolgedessen erwärmt man die Apparatur auf 37°C, was mit einer Druckerhöhung einhergeht und somit das CO₂ den überkritischen Zustand erreicht. Nach kurzer Wartezeit wird dann der Druck abgelassen und die aktivierte Probe kann entnommen werden.

3.3. Linkersynthesen

3.3.1. H₂adb (Linker 1)

Syntheseroute 1

*Anthracen-9,10-diyl*diboronsäure (**6**)

Es werden 10 g (29.94 mmol) 9,10-Dibromanthracen mit 100 ml getrocknetem Diethylether unter Argon verrührt und die entstehende Suspension auf -78°C gekühlt. Dann gibt man 30 ml (75 mmol) 2.5M *n*-Butyllithiumlösung (in *n*-Hexan) tropfenweise zu. Das Reaktionsgemisch wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend erneut auf -78°C abgekühlt. Nach der Zugabe von 24.6 ml (144 mmol) Triethylborat rührt man noch einmal für acht Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend gibt man die Lösung auf 100 ml 2N HCl und lässt zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der gebildete Feststoff wird abgetrennt, mit Diethylether gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 5.96 g des Produktes als weißes Pulver [114].

<i>Ausbeute:</i>	5.96 g (74.8 %) (Lit.: 31 % [114])
<i>Schmelzpunkt:</i>	> 360°C
$^1\text{H-NMR}$: (DMSO)	$\delta/\text{ppm} = 7.46$ (m, 4H, $-\text{C}(1)-\text{H}$); 7.98 (m, 4H, $-\text{C}(2)-\text{H}$); 8.72 (s, 4H, $-\text{B}(\text{OH})_2$).
$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO)	$\delta/\text{ppm} = 124.46$ (4C, $-\text{C}(1)-\text{H}$); 129.52 (4C, $-\text{C}(2)-\text{H}$); 132.32 (4C, $-\text{C}(3)$).
<i>IR</i> : (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3497, 3347, 3147$ (m, br, $\nu(\text{O}-\text{H})$ $-\text{B}(\text{OH})_2$); $3092, 3065, 3041$ (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); $1956, 1934, 1912, 1806, 1720$ (w, C-H Oberschwingung des Aromaten); $1622, 1511$ (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); $1406, 1298$ (s, $\delta_{\text{sym}}(\text{OH})$ $-\text{B}(\text{OH})_2$); $1371, 1336$ (s, $\nu(\text{B}-\text{O})$ $-\text{B}(\text{OH})_2$); 760 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat), 745 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{B}-\text{O})$ $-\text{B}(\text{OH})_2$).

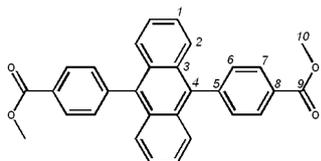
3 Experimenteller Teil

Elementaranalyse: C₁₄H₁₂B₂O₄·0.5 H₂O (274.87 g/mol)

Ber.: % C 61.17 % H 4.77

Gef.: % C 60.93 % H 4.34

4,4'-Anthracen-9,10-diylidibenzoesäuredimethylester (**7**)



Ein Gemisch aus 2.0 g (7.52 mmol) Anthracen-9,10-diylidiboronsäure (**6**), 5.12 g (23.9 mmol) 4-Brombenzoesäuremethylester, 0.10 g (0.09 mmol) Pd(0)(PPh₃)₄ sowie 350 ml entgastes THF und 60 ml (0.12 mmol) entgaste 2M Na₂CO₃-Lösung werden für 72 Stunden

unter Argon zum Sieden erhitzt. Zu dem Reaktionsgemisch gibt man 300 ml Wasser und entfernt das THF im Vakuum. Die wässrige Phase wird nun mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Extrakte über MgSO₄ getrocknet und zur Trockne eingedampft. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, CHCl₃) ergab 2.5 g des Produktes als hellgelbes Pulver.

Ausbeute: 2.5 g (74.5 %)

Schmelzpunkt: 312 - 318°C

GC/MS: Berechnete Molmasse: 446.49 g/mol

Gefundene Molmasse: 446 g/mol

m/z: 446 (100 %), 415, 387, 327, 252, 207, 192, 163, 59.

(GC: 110°C, 2 min, 10°C/min, 340°C, 8 min, R_t = 37.48 min)

¹H-NMR: (CDCl₃) δ/ppm = 4.02 (s, 6H, -C(9)OOC(10)H₃); 7.34 (m, 4H, -C(1)-H); 7.57 (d, 4H, ⁴J = 8.5 Hz, -C(6)-H); 7.61 (m, 4H, -C(2)-H); 8.28 (d, 4H, ⁴J = 8.5 Hz, -C(7)-H).

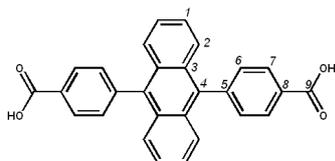
¹³C-NMR: (CDCl₃) δ/ppm = 52.33 (2C, -C(9)OOC(10)H₃); 125.49 (4C, -C(1)-H); 126.63 (4C, -C(6)-H); 129.48 (4C, -C(3)); 129.55 (2C, -C(8)-COOCH₃); 129.77 (4C, -C(2)), 131.48 (4C, C(7)-H); 136.35 (2C, -C(4)); 144.08 (2C, -C(5)); 167.08 (2C, -C(9)OOC(10)H₃).

3 Experimenteller Teil

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3072, 3035$ (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2944 (w, $\nu(\text{CH}) - \text{COOCH}_3$); 1969, 1957, 1938, 1920, 1903, 1838, 1812, 1781 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1714 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) - \text{COOCH}_3$); 1608 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1560, 1517 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1429, 1402 (s, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}) - \text{COOCH}_3$); 1280 (s, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COOCH}_3$); 1182, 1110 (s, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) - \text{COOCH}_3$); 837, 823 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 767 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (446.49 g/mol)
Ber.: % C 80.70 % H 4.97
Gef.: % C 79.80 % H 5.30

4,4'-Anthracen-9,10-diylidibenzoesäure (**1**)



Zu einer Suspension aus 2.05 g (4.6 mmol) 9,10-Bi(*p*-(4-methoxycarbonyl)phenyl)anthracen (**7**, Me₂adb) in 500 ml THF werden 400 ml (6 mmol) einer 15M KOH Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird fünf Stunden am Rückfluss erhitzt und anschließend entfernt man das THF im Vakuum. Die zurückbleibende Suspension verdünnt man mit Wasser und fällt das Produkt mit verdünnter HCl (3M). Der gebildete Feststoff wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus DMF umkristallisiert. Man erhält 1.89 g des Produktes als hellgelbes Pulver.

Ausbeute: 1.89 g (98.4 %)

Schmelzpunkt: > 360°C

¹H-NMR: (DMSO) $\delta/\text{ppm} = 7.45$ (m, 4H, –C(1)–**H**); 7.55 (m, 4H, –C(6)–**H**); 7.61 (d, 4H, ⁴J = 8.5 Hz, –C(2)–**H**); 8.22 (d, 4H, ⁴J = 8.5 Hz, –C(7)–**H**); 13.17 (s, 2H, –C(9)OO**H**).

3 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO) $\delta/\text{ppm} = 125.95$ (4C, $-\text{C}(1)-\text{H}$); 126.22 (4C, $-\text{C}(6)-\text{H}$); 128.86 (4C, $-\text{C}(8)$); 129.66 (4C, $-\text{C}(2)-\text{H}$); 130.33 (2C, $-\text{C}(3)$); 131.31 (4C, $-\text{C}(7)-\text{H}$); 135.99 (2C, $-\text{C}(4)$); 142.85 (2C, $-\text{C}(5)$); 167.24 (2C, $-\text{C}(9)\text{OOH}$).

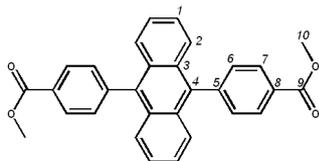
IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3060, 3027$ (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); $1936, 1899, 1810, 1772$ (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1702 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ –COOH); $1606, 1560, 1510$ (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); $1423, 1396$ (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{OH})$ –COOH); 1294 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$ –COOH); $1174, 1137, 1100$ (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ –COOH); 943 (m, $\delta(-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C})$ –COOH); 844 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 769 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (418.44 g/mol)
Ber.: % C 80.37 % H 4.34
Gef.: % C 79.80 % H 4.67

Gesamtausbeute: 54.8 %

Syntheseroute 2

4,4'-Anthracen-9,10-diyl-dibenzoesäuredimethylester (**7**)



Ein Gemisch aus 2.12 g (11.8 mmol) 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure, 1.80 g (5.4 mmol) 9,10-Dibromanthracen sowie 3.0 g (19.7 mmol) CsF als Base und 0.17 g (0.15 mmol) des Katalysators $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wird mit 100 ml entgastem DME suspendiert und 48 Stunden unter Schutzgas am Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, suspendiert den Rückstand in 35 ml Wasser und extrahiert mit CHCl_3 . Die vereinigten organischen Extrakte werden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Der entstehende Feststoff wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl_3) gereinigt und man erhält 2.05 g des Produktes als gelbes Pulver [115]. Einkristalle von Me_2adb konnten durch Umkristallisation aus DMF gewonnen werden.

3 Experimenteller Teil

<i>Ausbeute:</i>	2.05 g (85.1 %)
<i>Schmelzpunkt:</i>	313 - 318°C
<i>GC/MS:</i>	Berechnete Molmasse: 446.49 g/mol Gefundene Molmasse: 446 g/mol m/z: 446 (100 %), 415, 387, 346, 327, 271, 255, 207, 193, 163, 152, 91, 59. (GC: 110°C, 2 min, 10°C/min, 340°C, 8 min, $R_t = 37.15$ min)
$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3)	$\delta/\text{ppm} = 4.00$ (s, 6H, $-\text{C}(9)\text{OOC}(10)\text{H}_3$); 7.32 (m, 4H, $-\text{C}(1)-\text{H}$); 7.55 (d, 4H, $^4J = 8.5$ Hz, $-\text{C}(6)-\text{H}$); 7.59 (m, 4H, $-\text{C}(2)-\text{H}$); 8.27 (d, 4H, $^4J = 8.5$ Hz, $-\text{C}(7)-\text{H}$).
$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3)	$\delta/\text{ppm} = 52.32$ (2C, $-\text{C}(9)\text{OOC}(10)\text{H}_3$); 125.49 (4C, $-\text{C}(1)-\text{H}$); 126.63 (4C, $-\text{C}(6)-\text{H}$); 129.50 (4C, $-\text{C}(3)$); 129.55 (2C, $-\text{C}(8)-\text{COOCH}_3$); 129.78 (4C, $-\text{C}(2)$), 131.48 (4C, $\text{C}(7)-\text{H}$); 136.35 (2C, $-\text{C}(4)$); 144.08 (2C, $-\text{C}(5)$); 167.12 (2C, $-\text{C}(9)\text{OOC}(10)\text{H}_3$).
<i>IR</i> : (diff. Reflexion)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3074, 3038$ (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2945 (w, $\nu(\text{CH}) -\text{COOCH}_3$); $1970, 1958, 1940, 1921, 1904, 1838, 1783$ (w, C-H Oberschwingung des Aromaten); 1715 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) -\text{COOCH}_3$); 1609 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); $1562, 1519$ (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); $1430, 1402$ (s, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}) -\text{COOCH}_3$); 1281 (s, $\nu(\text{C}-\text{O}) -\text{COOCH}_3$); $1184, 1112$ (s, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) -\text{COOCH}_3$); $839, 824$ (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 768 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).
<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (446.49 g/mol) Ber.: % C 80.70 % H 4.97 Gef.: % C 80.45 % H 5.04

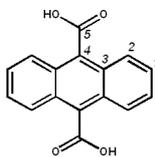
*4,4'-Anthracen-9,10-diyl*dibenzoessäure (**1**)

Die Verseifung des Esters Me_2adb (**7**) wurde, wie in Syntheseroute 1 beschrieben, durchgeführt.

Gesamtausbeute: 83.7 %

3.3.2. H₂adc (Linker 2)

Anthracen-9,10-dicarbonsäure (2)



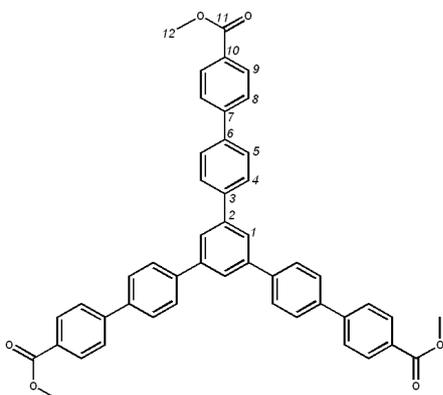
Zu einer Suspension aus 5.21 g (15.5 mmol) 9,10-Dibromanthracen und 50 ml wasserfreiem Diethylether gibt man bei -78°C 15.6 ml (39 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) tropfenweise zu. Anschließend rührt man das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur. Nachdem die Suspension erneut auf -78°C abgekühlt ist, wird eine Stunde CO₂ eingeleitet. Um die Reaktion zu beenden, gibt man 25 ml Diethylether und 25 ml Wasser zu. Die wässrige Phase trennt man ab und wäscht diese zweimal mit Diethylether. Durch die Zugabe von verdünnter HCl wird ein gelber, voluminöser Niederschlag gebildet, den man abtrennt und aus Ethanol umkristallisiert. Das gewünschte Produkt (1.78 g) fällt als gelber Feststoff an [116].

<i>Ausbeute:</i>	1.78 g (43.1 %) (Lit.: 72 % [116])
<i>Schmelzpunkt:</i>	314 - 317°C (Lit.: 330°C [116])
¹ H-NMR: (DMSO)	δ/ppm = 7.69 (m, 4H, -C(1)- H); 8.07 (m, 4H, -C(2)- H); 14.18 (s, 2H, -C(5)OO H).
¹³ C-NMR: (DMSO)	δ/ppm = 125.95 (4C, -C(1)-H); 126.22 (4C, -C(6)-H); 128.86 (4C, -C(8)); 129.66 (4C, -C(2)-H); 130.33 (2C, -C(3)); 131.31 (4C, -C(7)-H); 135.99 (2C, -C(4)); 142.85 (2C, -C(5)); 167.24 (2C, -C(9)OOH).
<i>IR:</i> (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2779 (w, br, $\nu(\text{O}-\text{H})$ -COOH); 1996, 1968, 1939, 1914 (w, C-H Oberschwingung des Aromaten); 1675 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ -COOH); 1558, 1499 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1421, 1358 (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{OH})$ -COOH); 1262 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$ -COOH); 1162 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ -COOH); 964 (m, $\delta(-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C})$ -COOH); 780 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).
<i>Elementaranalyse:</i>	C ₁₆ H ₁₀ O ₄ (266.25 g/mol)
	Ber.: % C 72.18 % H 3.79
	Gef.: % C 71.97 % H 3.83

3.3.3. H₃tcbpb (Linker 3)

Syntheseroute 1

1,3,5-Tri[4'-carbomethoxy(1,1'-biphenyl-4-yl)]benzen (10)



In einen 500 ml-Dreihalskolben gibt man 1,3,5-Tri-(4-bromphenyl)-benzen (**9**) (6.03 g, 11.2 mmol), 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure (6.00 g, 33.3 mmol) sowie CsF (9.0 g, 59.2 mmol) als Base und Pd(PPh₃)₄ (0.5 g, 0.43 mmol) als Katalysator. Dieses Gemisch suspendiert man in 300 ml entgastem 1,2-Dimethoxyethan (DME) und erhitzt dieses anschließend unter Schutzgas für 48 Stunden am Rückfluss. Dann entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und suspendiert den Rückstand in ca. 100 ml Wasser. Der Feststoff wird mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl₃) gereinigt und man erhält 5.2 g des Produktes als hellgelbes Pulver [117].

Ausbeute: 5.2 g (66.1 %)

Schmelzpunkt: 244 - 245°C

¹H-NMR: (CDCl₃) δ/ppm = 3.95 (s, 9H, -C(11)OOC(12)H₃); 7.73, 7.76 (d, 12H, ⁴J = 8.0 Hz, ⁴J = 8.5 Hz, -C(4)-H, -C(5)-H); 7.82 (d, 6H, ⁴J = 8.0 Hz, -C(8)-H); 7.88 (s, 3H, -C(1)-H); 8.13 (d, 6H, ⁴J = 8.5 Hz, -C(9)-H).

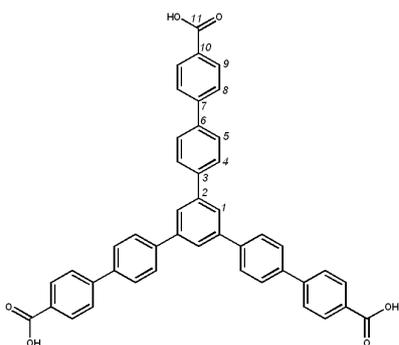
¹³C-NMR: (CDCl₃) δ/ppm = 52.19 (3C, -C(11)OOC(12)H₃); 125.21 (3C, -C(1)-H); 126.95 (6C, -C(8)-H); 127.80, 127.88 (12C, -C(4)-H, -C(5)-H); 129.05 (3C, -C(10)); 130.21 (6C, -C(9)-H); 139.29, 140.73 (6C, -C(3), -C(6)), 141.86 (3C, C(2)); 144.94 (3C, -C(7)); 166.96 (3C, -C(11)OOC(12)H₃).

3 Experimenteller Teil

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3040, 3014$ (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2953, 2909, 2862 (w, $\nu(\text{CH}) -\text{COOCH}_3$); 1945, 1809 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1714 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) -\text{COOCH}_3$); 1607 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1585, 1498 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1434, 1394 (s, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}) -\text{COOCH}_3$); 1273 (s, $\nu(\text{C}-\text{O}) -\text{COOCH}_3$); 1179, 1102 (s, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) -\text{COOCH}_3$); 866 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 821 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (708.80 g/mol)
Ber.: % C 81.34 % H 5.12
Gef.: % C 81.28 % H 5.39

1,3,5-Tri[4'-carboxy(1,1'-biphenyl-4-yl)]benzen (**3**)



Zu einer Suspension aus 1.5 g (2.1 mmol) des Esters **10** in 50 ml eines Gemisches THF/MeOH (1:1) gibt man 1 ml (19.1 mmol) konzentrierte NaOH-Lösung und lässt das Reaktionsgemisch 14 Stunden rühren. Anschließend säuert man mit konzentrierter HCl an, bis ein pH-Wert von 2 erreicht ist. Der gebildete Feststoff wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.11 g des Produktes als weißen Feststoff [117].

Ausbeute: 2.11 g (81.5 %)

Schmelzpunkt: 317 - 321°C (Lit.: > 260°C [118])

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO) $\delta/\text{ppm} = 7.89$ (d, 12H, $^4J = 8.0$ Hz, $-\text{C}(4)-\text{H}$, $-\text{C}(5)-\text{H}$); 8.05 (m, 15H, $-\text{C}(1)-\text{H}$, $-\text{C}(8)-\text{H}$, $-\text{C}(9)-\text{H}$); 13.03 (s, 3H, $-\text{C}(11)\text{OOH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO) $\delta/\text{ppm} = 124.52$ (3C, $-\text{C}(1)-\text{H}$); 126.77 (6C, $-\text{C}(8)-\text{H}$); 127.51, 127.92 (12C, $-\text{C}(4)-\text{H}$, $-\text{C}(5)-\text{H}$); 129.72 (3C, $-\text{C}(10)$); 130.05 (6C, $-\text{C}(9)-\text{H}$); 138.30, 139.85 (6C, $-\text{C}(3)$, $-\text{C}(6)$), 141.05 (3C, $\text{C}(2)$); 143.75 (3C, $-\text{C}(7)$); 167.15 (3C, $-\text{C}(11)\text{OOH}$).

3 Experimenteller Teil

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3036$ (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); ≈ 2830 (w, br, $\nu(\text{OH})$ –COOH); 1991, 1937 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1683 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ –COOH); 1606 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1585, 1499 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1282 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$ –COOH); 1179, 1128 (s, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O})$ –COOH); 866 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 822 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{O}_6 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (693.74 g/mol)

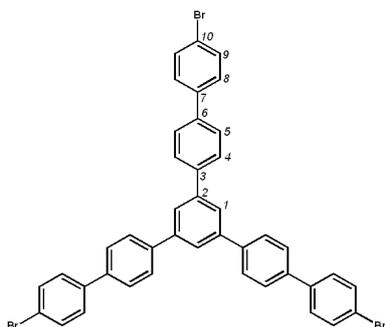
Ber.: % C 77.91 % H 4.79

Gef.: % C 78.20 % H 4.54

Gesamtausbeute: 29.9 %

Syntheseroute 2

1,3,5-Tri(4'-brombiphenyl-4-yl)benzen (**11**)



Ein Gemisch aus 13.20 g (48.0 mmol) 4-Acetyl-4'-brombiphenyl, 2.4 ml (27.3 mmol) Trifluormethansulfonsäure und 100 ml Toluol wird 14 Stunden am Rückfluss erhitzt. Der gebildete Feststoff wird abgetrennt, mit Methanol gewaschen und zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält 4.9 g des Produktes als weißen, kristallinen Feststoff [119].

Ausbeute: 4.9 g (39.9 %) (Lit.: 38.9 % [119])

Schmelzpunkt: 264°C (Lit.: 280.7°C [119])

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 7.53$ (d, 6H, $^4\text{J} = 8.5$ Hz, –C(8)–**H**); 7.59 (d, 6H, $^4\text{J} = 8.5$ Hz, –C(9)–**H**); 7.69 (d, 6H, $^4\text{J} = 8.5$ Hz, –C(5)–**H**); 7.79 (d, 6H, $^4\text{J} = 8.0$ Hz, –C(4)–**H**); 7.86 (s, 3H, –C(1)–**H**).

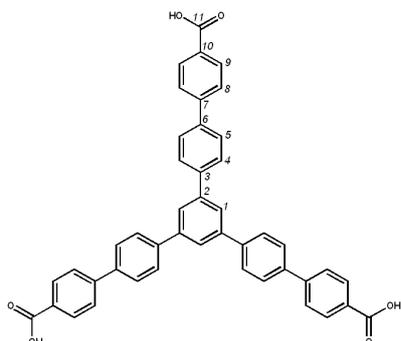
3 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 121.76$ (3C, $-\text{C}(10)-\text{Br}$); 125.10 (3C, $-\text{C}(1)-\text{H}$); $127.44, 127.86$ (12C, $-\text{C}(4)-\text{H}, -\text{C}(5)-\text{H}$); 128.65 (6C, $-\text{C}(8)-\text{H}$); 131.99 (6C, $-\text{C}(9)-\text{H}$); $139.31, 139.49, 140.29$ (9C, $-\text{C}(3), -\text{C}(6), -\text{C}(7)$); 141.90 (3C, $-\text{C}(2)$).

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3033$ (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); $1946, 1901$ (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); $1600, 1585, 1484$ (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1074 (m, Gerüstschwingung C–Br); 854 (m, $\delta\text{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,3,5-trisubst. Benzen); 802 (s, $\delta\text{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen).

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{Br}_3$ (771.38 g/mol)
 Ber.: % C 65.40 % H 3.53
 Gef.: % C 65.27 % H 3.30

1,3,5-Tri(4'-carboxy(1,1'-biphenyl-4-yl))benzen (**3**)



Zu einer Lösung aus 2.01 g (2.61 mmol) 1,3,5-Tri(4'-brombiphenyl-4-yl)benzen (**11**) in 120 ml trockenem THF tropft man langsam 6.30 ml (15.8 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M, in *n*-Hexan) bei -60 bis -70°C unter Schutzgas zu. Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend leitet man 30 Minuten CO_2 in die Lösung ein und lässt diese dann unter einem leichten CO_2 -Strom auf Raumtemperatur erwärmen. Das überschüssige *n*-BuLi wird mit Wasser neutralisiert und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Nachdem man das THF im Vakuum entfernt hat, trennt man den entstandenen Niederschlag ab und trocknet diesen im Vakuum. Man erhält das Produkt als weißes Pulver [118].

Ausbeute: 1.66 g (95.4 %) (Lit.: 92 % [118])

Schmelzpunkt: $321 - 324^\circ\text{C}$ (Lit.: $> 260^\circ\text{C}$ [118])

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO) $\delta/\text{ppm} = 7.90$ (d, 12H, $^4\text{J} = 8.0$ Hz, $-\text{C}(4)-\text{H}, -\text{C}(5)-\text{H}$); 8.06 (m, 15H, $-\text{C}(1)-\text{H}, -\text{C}(8)-\text{H}, -\text{C}(9)-\text{H}$); 12.98 (s, 3H, $-\text{C}(11)\text{OOH}$).

3 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO) $\delta/\text{ppm} =$ 124.61 (3C, $-\text{C}(1)-\text{H}$); 126.85 (6C, $-\text{C}(8)-\text{H}$); 127.60, 128.01 (12C, $-\text{C}(4)-\text{H}$, $-\text{C}(5)-\text{H}$); 129.78 (3C, $-\text{C}(10)$); 130.12 (6C, $-\text{C}(9)-\text{H}$); 138.39, 139.94 (6C, $-\text{C}(3)$, $-\text{C}(6)$), 141.13 (3C, $\text{C}(2)$); 143.83 (3C, $-\text{C}(7)$); 167.23 (3C, $-\text{C}(11)\text{OOH}$).

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3041 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); ≈ 2830 (w, br, $\nu(\text{OH})$ $-\text{COOH}$); 1993, 1937 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1685 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ $-\text{COOH}$); 1606 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1585, 1499 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1282 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$ $-\text{COOH}$); 1179, 1126 (s, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ $-\text{COOH}$); 866 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 822 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{O}_6 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (693.74 g/mol)

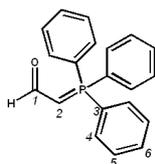
Ber.: % C 77.91 % H 4.79

Gef.: % C 78.10 % H 4.63

Gesamtausbeute: 38.1 %

3.3.4. H_2bcpbd (Linker 5)

Formylmethyltriphenylphosphoran (17)

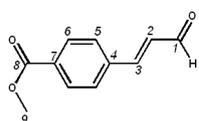


Zu einer Suspension aus 26.75 g (75.1 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 250 ml getrocknetem Diethylether gibt man unter Schutzgas bei -78°C 29 ml (72.5 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) und lässt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Das Reaktionsgemisch gibt man anschließend zu einer Lösung aus 6.75 g (91.2 mmol) Ethylformat in 125 ml Diethylether und rührt eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Der gebildete Feststoff wird mit verdünnter HCl extrahiert und die vereinigten Extrakte mit Natronlauge alkalisch gemacht, sodass erneut Feststoff ausfällt. Diesen extrahiert man mit Benzen, wäscht die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Man erhält das Produkt als weißes Pulver [120].

3 Experimenteller Teil

<i>Ausbeute:</i>	6.9 g (30.2 %) (Lit.: 65.7 % [120])
<i>Schmelzpunkt:</i>	184 - 187°C (Lit.: 186 - 187°C [120])
<i>GC/MS:</i>	Berechnete Molmasse: 304.32 g/mol Gefundene Molmasse: 304 g/mol m/z: 304, 277, 270, 262 (100 %), 239, 223, 199, 183, 158, 137, 121, 78, 51. (GC: 110°C, 2 min, 10°C/min, 340°C, 8 min, $R_t = 26.28$ min)
$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3)	$\delta/\text{ppm} =$ 3.65 (m, 1H, $-\text{C}(2)-\text{H}$, Ylid); 4.07 (m, 1H, $-\text{C}(2)-\text{H}$, Ylen); 7.45 - 7.68 (m, 15H, Aryl $-\text{H}$); 8.21 (m, 1H, $-\text{C}(1)-\text{H}$, Ylen); 8.96 (m, 1H, $-\text{C}(1)-\text{H}$, Ylid).
$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3)	$\delta/\text{ppm} =$ 54.39, 55.18, 55.98, 56.86 (1C, $-\text{C}(2)\text{H}=\text{P}$); 125.56, 126.0, 126.28, 126.72 (3C, $-\text{C}(3)-\text{P}$); 128.88 - 133.22 (15C, $-\text{C}_{\text{Aryl}}$); 181.58 (1C, $-\text{C}(1)\text{HO}$).
<i>IR</i> : (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3312 (br, m, $\nu(\text{OH})$ H_2O); 3057 (m, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2928, 2887 (w, $\nu(\text{CH})$ $-\text{CH}=\text{CH}-$); 2770 (m, $\nu(\text{CH})$ $-\text{CHO}$); 1683 (w, C-H Oberschwingung des Aromaten); 1574, 1479 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1551 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ $-\text{CHO}$); 1433 (s, P-Phenyl); 1159 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ $-\text{CHO}$); 1107 (s, $\delta(\text{C}-\text{O})$ $-\text{CHO}$); 740, 709 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ monosubstituiertes Benzen).
<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{OP}$ (304.32 g/mol) Ber.: % C 78.93 % H 5.63 Gef.: % C 78.17 % H 5.85

(E)-4-Carbomethoxyzimtaldehyd (**18**)



Eine Lösung aus 3.7 g (22.5 mmol) 4-Carbomethoxybenzaldehyd und 6.8 g (22.4 mmol) Formylmethyltriphenylphosphan (**17**) in 225 ml trockenem Toluol wird 24 Stunden unter Schutzgas am Rückfluss erhitzt. Anschließend

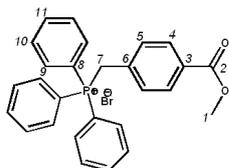
entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Pentan/Ethylacetat (5 % - 10 %)) gereinigt und aus Benzen umkristallisiert. Man erhält das Produkt als hellgelbes Pulver [120].

3 Experimenteller Teil

<i>Ausbeute:</i>	1.25 g (29.3 %) (Lit.: 73 % [120])
<i>Schmelzpunkt:</i>	164 - 171°C (Lit.: 99 - 101°C [120], 109°C [121])
<i>GC/MS:</i>	Berechnete Molmasse: 190.20 g/mol Gefundene Molmasse: 190 g/mol m/z: 190, 175, 159, 131 (100 %), 115, 103, 91, 77, 63, 51. (GC: 110°C, 2 min, 10°C/min, 340°C, 8 min, $R_t = 13.88$ min)
$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3)	$\delta/\text{ppm} = 3.93$ (s, 3H, $-\text{C}(8)\text{OOC}(9)\text{H}_3$); 6.77 (m, 1H, $-\text{C}(2)-\text{H}$); 7.50 (d, 1H, $^4\text{J} = 16.0$ Hz, $-\text{C}(3)-\text{H}$); 7.62 (d, 2H, $^4\text{J} = 8.5$ Hz, $-\text{C}(5)-\text{H}$); 8.08 (d, 2H, $^4\text{J} = 8.5$ Hz, $-\text{C}(6)-\text{H}$); 9.74 (d, 1H, $^4\text{J} = 7.5$ Hz, $-\text{C}(1)\text{HO}$).
$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3)	$\delta/\text{ppm} = 52.43$ (1C, $-\text{C}(8)\text{OOC}(9)\text{H}_3$), 127.17 (1C, $-\text{C}(2)\text{H}=\text{C}(3)\text{H}-$), 128.18 (2C, $-\text{C}(5)-\text{H}$), 130.27 (2C, $-\text{C}(6)-\text{H}$), 132.21 (1C, $-\text{C}(7)$), 138.17 (1C, $-\text{C}(4)$), 150.95 (1C, $-\text{C}(2)\text{H}=\text{C}(3)\text{H}-$), 166.27 (1C, $-\text{C}(8)\text{OOC}(9)\text{H}_3$), 193.40 (1C, $-\text{C}(1)\text{HO}$).
<i>IR</i> : (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3061$ (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2953, 2841 (w, $\nu(\text{CH})$ $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_3$); 1712 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ $-\text{CHO}$); 1676 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ $-\text{COOCH}_3$); 1632 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ α - β -unges. Carbonyl); 1568 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1510 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1433 (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH})$ $-\text{CH}_3$); 1275 (vs, $\nu(\text{CH})$ $-\text{COOCH}_3$), 1182 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ $-\text{CHO}$, $-\text{COOCH}_3$), 1107 (s, $\delta(\text{C}-\text{O})$ $-\text{CHO}$, $-\text{COOCH}_3$), 989 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ (<i>E</i>)-Alken), 854 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen).
<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ (203.71 g/mol) Ber.: % C 64.86 % H 5.69 Gef.: % C 64.23 % H 4.98

3 Experimenteller Teil

4-Carbomethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid (**19**)

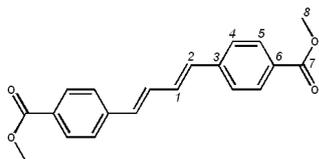


Eine Lösung aus 11.5 g (41.4 mmol) Methyl-4-(brommethyl)benzoat und 26.25 g (100.1 mmol) Triphenylphosphin in 200 ml trockenem Benzen wird zwei Stunden unter Schutzgas am Rückfluss erhitzt. Den gebildeten Niederschlag trennt man ab und wäscht diesen mit wenig *n*-Pentan. Das Produkt liegt als weißes Pulver vor und wird ohne weitere Reinigung umgesetzt [120].

<i>Ausbeute:</i>	20.2 g (quant.) (Lit.: quant. [120])
<i>Schmelzpunkt:</i>	245 - 249°C (Lit.: 258 - 260°C [120])
$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3)	$\delta/\text{ppm} = 3.85$ (s, 3H, $-\text{C}(2)\text{OOC}(1)\text{H}_3$); 5.63 (d, 1H, $^4\text{J} = 15.0$ Hz, $-\text{C}(7)\text{H}_2$); 7.13 (m, 2H, $-\text{C}(5)-\text{H}$); $7.59 - 7.78$ (m, 17H, Aryl-H).
$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3)	$\delta/\text{ppm} = 30.14, 30.51$ (1C, $-\text{C}(7)\text{H}_2$); 52.07 (1C, $-\text{C}(2)\text{OOC}(1)\text{H}_3$); $117.05, 117.73$ (3C, $-\text{C}(8)$); $129.47, 129.50$ (2C, $-\text{C}(4/5)-\text{H}$); $129.63, 129.66$ (1C, $-\text{C}(3)$); $129.95, 130.05$ (6C, $-\text{C}(9/10)-\text{H}$); $131.59, 131.64$ (2C, $-\text{C}(4/5)-\text{H}$); $132.69, 132.76$ (1C, $-\text{C}(6)$); $134.29, 134.37$ (6C, $-\text{C}(9/10)-\text{H}$); $134.87, 134.89$ (3C, $-\text{C}(11)-\text{H}$); 166.36 (1C, $-\text{C}(2)\text{OOC}(1)\text{H}_3$).
<i>IR</i> : (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3068, 3032, 3015$ (m, $\nu(\text{CH})$ Aromat); $2975, 2889, 2831, 2770$ (m, $\nu(\text{CH}) -\text{COOCH}_3, -\text{CH}_2-$); $1991, 1972$ (w, Oberschwingung des Aromaten); 1720 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) -\text{COOCH}_3$); $1609, 1587, 1512$ (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1438 (s, P-Phenyl); 1426 (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}) -\text{CH}_2$); $1276, 1106$ (s, $\delta(\text{C}-\text{O}) -\text{COOCH}_3$); 1169 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) -\text{COOCH}_3$); 844 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen); 718 (m, CH_2 -rocking-Schwingung, $-\text{CH}_2-$).
<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$ (491.36 g/mol) Ber.: % C 66.00 % H 4.92 Gef.: % C 65.60 % H 5.05

3 Experimenteller Teil

(E,E)-1,4-Bi-*p*-carbomethoxyphenyl-1,3-butadien (**20**)



Zu einer Lösung aus 1.25 g (6.6 mmol) des Aldehyds **18**, 6.45 g (13.2 mmol) des Ylids **19** und 0.44 g (1.2 mmol) Tetrabutylammoniumiodid in 30 ml DCM gibt man tropfenweise 50 ml K₂CO₃-Lösung (50 Gew.-%) zu und lässt das Reaktionsgemisch drei Stunden bei Raumtemperatur rühren. Nachfolgend trennt man die organische Phase ab, wäscht diese mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wäscht man den Rückstand mit Diethylether, um das gebildete Triphenylphosphinoxid herauszulösen und kristallisiert anschließend aus Chloroform um. Das Produkt liegt als hellgelber, fluoreszierender Feststoff vor [120].

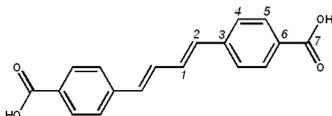
<i>Ausbeute:</i>	1.17 g (55.0 %) (Lit.: 82% [120])
<i>Schmelzpunkt:</i>	247 - 249°C (Lit.: 249 - 250°C [120])
<i>GC/MS:</i>	Berechnete Molmasse: 322.35 g/mol Gefundene Molmasse: 322 g/mol m/z: 322, 307, 291, 275, 263, 248, 231, 219, 204 (100 %), 189, 178, 165, 149, 130, 101, 89, 76, 59, 50. (GC: 70°C, 2 min, 10°C/min, 320°C, 8 min, R _t = 24.03 min)
¹ H-NMR: (CDCl ₃)	δ/ppm = 3.91 (s, 6H, -C(7)OOC(8)H ₃); 6.75 (m, 2H, -C(2)H); 7.05 (m, 2H, -C(1)-H); 7.49 (d, 4H, ⁴ J = 8.5 Hz, -C(4)-H); 7.99 (d, 4H, ⁴ J = 8.5 Hz, -C(5)-H).
¹³ C-NMR: (CDCl ₃)	δ/ppm = 52.12 (2C, -C(7)OOC(8)H ₃); 126.33 (4C, -C(4)-H); 129.09 (2C, -C(6)); 130.02 (4C, -C(5)-H); 131.20 (2C, -C(1)H=C(2)H-); 133.14 (2C, -C(1)H=C(2)H-); 141.46 (2C, -C(3)); 166.81 (2C, -C(7)OOC(8)H ₃).

3 Experimenteller Teil

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3035, 3018 (m, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2961, 2903, 2845 (m, $\nu(\text{CH}) -\text{COOCH}_3$); 1947, 1912, 1841 (w, Oberschwingung des Aromaten); 1718 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) -\text{COOCH}_3$); 1679 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Alken); 1603, 1562, 1509 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1432, 1409 (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}) -\text{COOCH}_3$); 1278 (s, $\nu(\text{CH}) -\text{COOCH}_3$); 1179 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) -\text{COOCH}_3$); 1103 (s, $\delta(\text{C}-\text{O}) -\text{COOCH}_3$); 989 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ (*E*)-Alken); 805 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322.35 g/mol)
 Ber.: % C 74.52 % H 5.63
 Gef.: % C 73.78 % H 5.60

(*E,E*)-1,4-Bi-*p*-carboxyphenyl-1,3-butadien (**5**)



Eine Suspension aus 1.0 g (3.1 mmol) des Esters **20** in 50 ml Pyridin und 20 ml (0.67 mol) Natronlauge (20 %) wird drei Stunden am Rückfluss erhitzt. Den gebildeten Feststoff trennt man ab und wäscht diesen mit wenig Diethylether, um das anhaftende Pyridin zu entfernen. Anschließend neutralisiert man das Gemisch mit siedender Salzsäure, trennt den entstandenen Feststoff ab und wäscht diesen mit THF. Nach dem Trocknen im Vakuum liegt das Produkt als gelber, fluoreszierender Feststoff vor [120].

Ausbeute: 0.91 g (quant.) (Lit.: quant. [120])

Schmelzpunkt: $> 360^\circ\text{C}$ (Lit.: $> 360^\circ\text{C}$ [120])

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO) $\delta/\text{ppm} =$ 6.89 (m, 2H, $-\text{C}(2)\text{H}$); 7.29 (m, 2H, $-\text{C}(1)\text{H}$); 7.65 (d, 4H, $^4\text{J} = 8.0$ Hz, $-\text{C}(4)\text{H}$); 7.92 (d, 4H, $^4\text{J} = 8.0$ Hz, $-\text{C}(5)\text{H}$); 12.94 (s, 2H, $-\text{C}(7)\text{OOH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO) $\delta/\text{ppm} =$ 126.50 (4C, $-\text{C}(4)\text{H}$); 129.60 (2C, $-\text{C}(6)$); 129.80 (4C, $-\text{C}(5)\text{H}$); 131.66 (2C, $-\text{C}(1)\text{H}=\text{C}(2)\text{H}$); 132.98 (2C, $-\text{C}(1)\text{H}=\text{C}(2)\text{H}$); 141.14 (2C, $-\text{C}(3)$); 167.01 (2C, $-\text{C}(7)\text{OOH}$).

3 Experimenteller Teil

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3018 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 1670 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ –COOH); 1603 (s), 1562 (m), 1510 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1317 (m, $\delta(\text{OH})$ –COOH); 1179 (m, $\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$ –COOH); 1115 (w, $\delta(\text{C}-\text{O})$ –COOH); 991 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ (*E*)-Alken); 864 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot 0.75 \text{ H}_2\text{O}$ (307.81 g/mol)

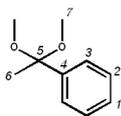
Ber.: % C 70.24 % H 5.08

Gef.: % C 70.43 % H 4.69

Gesamtausbeute: 4.9 %

3.3.5. H_4 taddol (Linker 4)

(1,1-Dimethoxy-ethyl)-benzen (**12**)



Eine Lösung aus 6.6 g (55.0 mmol) Acetophenon, 25 ml wasserfreiem Methanol, einer Spatelspitze *p*-Toluensulfonsäure und 6.0 ml (54.8 mmol) Trimethoxymethan rührt man für 30 min unter Schutzgas bei Raumtemperatur. Anschließend gibt man weitere 6.0 ml (54.8 mmol) $\text{HC}(\text{OMe})_3$ zu und lässt die Lösung noch eine Stunde rühren. Nach der Zugabe von 80 ml (80 mmol) 1M NaOH-Lösung extrahiert man das Produkt mit Diethylether und wäscht die vereinigten organischen Extrakte mit gesättigter NaCl-Lösung. Nach dem Trocknen über MgSO_4 entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Das Produkt (8.8 g) erhält man als farblose Flüssigkeit, welche ohne weitere Reinigung umgesetzt wird [122].

Ausbeute: 8.8 g (96.3 %) (Lit.: 99 % [122])

GC/MS: Berechnete Molmasse: 166.22 g/mol

Gefundene Molmasse: 166 g/mol

m/z: 166, 151, 135 (100 %), 119, 105, 91, 89, 77, 65, 51.

(GC: 40°C, 15°C/min, 2 min, $R_t = 7.02$ min)

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} =$ 1.56 (s, 3H, –C(6)**H**₃); 3.20 (s, 6H, –C(5)OC(7)**H**₃); 7.28 (m, 1H, –C(1)–**H**); 7.35 (m, 2H, –C(2)–**H**); 7.52 (m, 2H, –C(3)–**H**).

3 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 25.97$ (1C, $-\text{C}(6)\text{H}_3$); 48.76 (2C, $-\text{OC}(7)\text{H}_3$); 101.50 (1C, $-\text{C}(5)$); 126.11 (2C, $-\text{C}(3)-\text{H}$); 127.39 (1C, $-\text{C}(1)-\text{H}$); 127.93 (2C, $-\text{C}(2)-\text{H}$); 142.77 (1C, $-\text{C}(4)$).

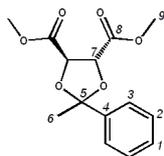
IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3095, 3075, 3039$ (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); $2995, 2959, 2927, 2833$ (m, $\nu(\text{CH})-\text{CH}_3$); 1922 (w, Oberschwingung des Aromaten); $1595, 1489$ (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1448 (s, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH})-\text{CH}_3$); $1147, 1092$ (s, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})-\text{OCH}_3$); $764, 701$ (s, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ monosubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot 0.33 \text{ H}_2\text{O}$ (172.22 g/mol)¹

Ber.: % C 69.74 % H 8.58

Gef.: % C 69.99 % H 8.87

(4*R*,5*R*)-2-Methyl-2-phenyl-[1,3]dioxolan-4,5-dicarbon säuredimethylester (**13**)



Eine Lösung aus 9.79 g (55.0 mmol) (+)-L-Weinsäuredimethylester, 4.56 g (27.5 mmol) (1,1-Dimethoxy-ethyl)-benzen (**12**) und 6.9 ml (54.4 mmol) Bortrifluorid ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) in 75 ml Ethylacetat wird vier Stunden bei 0°C unter Schutzgas gerührt. Anschließend gibt man 50 ml Ethylacetat und 50 ml gesättigte NaHCO_3 -Lösung zu, trennt die organische Phase ab, trocknet über MgSO_4 und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Es bleibt das Rohprodukt als gelbe, ölige Flüssigkeit zurück. Diese wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Pentan/Diehtylether (3:1)) gereinigt und man erhält 3.5 g des Produktes als weißen Feststoff [122].

Ausbeute: 3.5 g (45.4 %) (Lit.: 44 % [122])

Schmelzpunkt: 48 - 51°C

GC/MS: Berechnete Molmasse: 280.27 g/mol

Gefundene Molmasse: 280 g/mol

m/z: 280, 265 (100 %), 221, 203, 147, 132, 105, 91, 77, 59, 51.

(GC: 40°C , $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 2 min, $R_t = 13.02$ min)

¹Geringe Mengen H_2O enthalten, die im Vakuum nicht entfernt werden konnten.

3 Experimenteller Teil

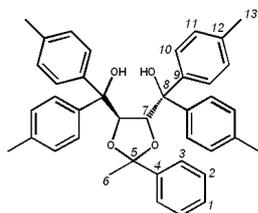
$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 1.77$ (s, 3H, $-\text{C}(6)\text{H}_3$); 3.52, 3.84 (s, 6H, $-\text{C}(8)\text{OOC}(9)\text{H}_3$); 4.80, 4.87 (d, 2H, $^4J = 5.5$ Hz, $-\text{C}(7)-\text{H}$); 7.28 - 7.33 (m, 3H, $-\text{C}(1)-\text{H}$, $-\text{C}(2)-\text{H}$); 7.49 - 7.50 (m, 2H, $-\text{C}(3)-\text{H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 28.14$ (1C, $-\text{C}(6)\text{H}_3$); 52.40, 52.89 (2C, $-\text{C}(8)\text{OOC}(9)\text{H}_3$); 76.34, 77.22 (2C, $-\text{C}(7)-\text{H}$); 113.24 (1C, $-\text{C}(5)$); 125.45 (2C, $-\text{C}(3)-\text{H}$); 128.03 (2C, $-\text{C}(2)-\text{H}$); 128.43 (1C, $-\text{C}(1)-\text{H}$); 141.44 (1C, $-\text{C}(4)$); 169.33, 169.55 (2C, $-\text{C}(8)\text{OOC}(9)\text{H}_3$).

IR : (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3093, 3042, 3001$ (m, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2958, 2862 (m, $\nu(\text{CH})$ $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}$); 1931, 1856 (w, Oberschwingung des Aromaten); 1744 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ $-\text{COOCH}_3$); 1585, 1493 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1441 (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH})$ $-\text{CH}$); 1391 (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH})$ $-\text{CH}_3$); 1370, 1354 (m, $\nu(\text{CH})$ $-\text{COOCH}_3$); 1304 (m, $\nu(\text{C}-\text{O})$ $-\text{COOCH}_3$); 1247, 1201 (s, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ $-\text{COOCH}_3$); 1172 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ $-\text{COOCH}_3$); 1096, 1072 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 773, 710 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ monosubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (280.27 g/mol)
Ber.: % C 59.99 % H 5.75
Gef.: % C 60.23 % H 5.83

(4R,5R)-[5-(Hydroxy-di-p-tolyl-methyl)-2-methyl-2-phenyl-[1,3]dioxolan-4-yl]-di-p-tolyl-methanol (14)



Zu einem Gemisch aus 0.7 g (28.8 mmol) Mg-Spänen in 20 ml wasserfreiem THF gibt man unter Schutzgas tropfenweise 5.2 g (30.6 mmol) 4-Bromtoluen (in 20 ml THF). Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch sieden, bis alles Magnesium gelöst ist, kühlt auf 0°C und gibt langsam 1.9 g (6.8 mmol) des Ketals **13** (in 5 ml THF) zu. Die Lösung wird dann für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Nachdem diese abgekühlt ist, gibt man gesättigte NH_4Cl -Lösung zu bis ein pH-Wert von ca. 7 - 8 erreicht ist. Das THF wird im Vakuum

3 Experimenteller Teil

entfernt und das Produkt aus der wässrigen Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit einer NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch die Umkristallisation des Rückstandes aus *n*-Hexan erhält man das Produkt als weißen Feststoff [123, 124].

Ausbeute: 2.53 g (62.8 %)

Schmelzpunkt: 95 - 101°C

¹H-NMR: (CDCl₃) δ/ppm = 1.38 (s, 3H, -C(6)H₃); 2.19 - 2.34 (m, 12H, -C(13)H₃); 5.11, 5.15 (d, 2H, ⁴J = 5.5 Hz, -C(7)-H); 6.81 - 7.42 (m, 21H, Aryl-H).

¹³C-NMR: (CDCl₃) δ/ppm = 21.03, 21.09, 21.13 (4C, -C(13)H₃); 30.37 (1C, -C(6)H₃); 78.37, 78.80 (2C, -C(8)-OH); 81.62, 83.30 (2C, -C(7)-H); 111.42 (1C, -C(5)); 124.79, 126.22, 126.75, 127.01, 127.89, 128.03, 128.26, 128.35, 128.49, 128.57, 128.63 (21C, -C(1)-H, -C(2)-H, -C(3)-H, -C(10)-H, -C(11)-H); 136.10, 136.36, 136.67, 140.41, 141.30, 142.03, 142.72, 145.36 (9C, -C(4), -C(9), -C(12)).

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3264 (m, br, $\nu(\text{OH})$ -OH); 3073, 3033 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2990, 2972, 2924, 2886 (w, $\nu(\text{CH})$ -CH₃, -CH); 1926, 1830 (w, Oberschwingung des Aromaten); 1619, 1595 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1511 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1449 (m, $\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$ -CH); 1373 (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH})$ -CH₃); 1270 (m, $\delta(\text{OH})$ -OH); 1186 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$ C-O-C); 1045 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$ tert. Alkohol); 810 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen); 749, 703 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ monosubstituiertes Benzen).

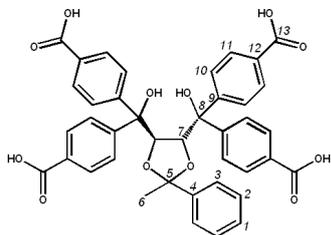
Elementaranalyse: C₄₀H₄₀O₄·0.5 H₂O (593.75 g/mol)

Ber.: % C 80.91 % H 6.96

Gef.: % C 80.52 % H 7.39

3 Experimenteller Teil

4,4',4'',4'''-(4R,5R)-((2-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)-bis(hydroxymethantriyl))-tetrabenzoesäure (4)



Ein Gemisch aus 2.12 g (20.0 mmol) Na_2CO_3 , 2.2 g (3.76 mmol) des Tetraarylalkans **14**, 7.9 g (50.0 mmol) KMnO_4 , 70 ml Wasser und 0.5 ml Aliquat 336, wird 90 Minuten am Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der entstandene Braunstein heiß abfiltriert und zweimal mit heißem Wasser gewaschen. Das überschüssige Permanganat wird mit SO_2 -Wasser entfernt und die Lösung nochmals filtriert. Das Filtrat säuert man mit halbkonzentrierter Schwefelsäure an und es bildet sich ein weißer voluminöser Niederschlag. Diesen trennt man ab und trocknet im Vakuum. Das erhaltene Produkt liegt als weißes Pulver vor [124].

Ausbeute: 1.22 g (46.1 %)

Schmelzpunkt: 239 - 243°C

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO) $\delta/\text{ppm} =$ 1.32 (s, 3H, $-\text{C}(6)\text{H}_3$); 4.58, 4.69 (d, 2H, $^4J = 7.5$ Hz, $-\text{C}(7)-\text{H}$); 7.11 - 8.12 (m, 21H, Aryl- H); 12.93 (s, 4H, $-\text{C}(13)\text{OOH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO) $\delta/\text{ppm} =$ 28.67 (1C, $-\text{C}(6)\text{H}_3$); 77.21, 77.38 (2C, $-\text{C}(8)-\text{OH}$); 82.05, 82.15 (2C, $-\text{C}(7)-\text{H}$); 109.77 (1C, $-\text{C}(5)$); 124.45, 127.27, 127.71, 128.02, 128.10, 128.31, 128.56, 128.94, 129.03, 129.53, 129.86 (21C, $-\text{C}(1)-\text{H}$, $-\text{C}(2)-\text{H}$, $-\text{C}(3)-\text{H}$, $-\text{C}(10)-\text{H}$, $-\text{C}(11)-\text{H}$); 134.34, 134.46, 140.00, 143.42, 147.28, 147.69, 149.29, 149.62 (9C, $-\text{C}(4)$, $-\text{C}(9)$, $-\text{C}(12)$); 166.64, 166.69, 167.10, 167.24 (4C, $-\text{C}(12)\text{OOH}$).

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3082, 3053 (m, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2978 (m, br, $\nu(\text{OH})-\text{OH}$); 2994, 2945, 2918 (m, $\nu(\text{CH})-\text{CH}_3$, $-\text{CH}$); 1683 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})-\text{COOH}$); 1609, 1576, 1508 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1415 (m, $\delta(\text{CH})_{\text{sym}}-\text{CH}$); 1387 (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH})-\text{CH}_3$); 1264 (s, $\delta(\text{OH})-\text{OH}$, $-\text{COOH}$); 1184 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})-\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1046 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$ tert. Alkohol); 808 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen); 762, 704 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ monosubst. Benzen).

3 Experimenteller Teil

<i>Elementaranalyse:</i>	$C_{40}H_{32}O_{12} \cdot 3.5 H_2O$ (767.73 g/mol)
	Ber.: % C 62.58 % H 5.12
	Gef.: % C 62.62 % H 5.56
Gesamtausbeute:	12.7 %

3.4. MOF-Synthesen

3.4.1. DUT-30

DUT-30(Zn) (**18**, $Zn_2(adb)_2(dabco)$)

0.137 g (0.52 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$, 0.219 g (0.52 mmol) H_2adb (**1**) und 0.029 g (0.26 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) werden in 25 ml DMF suspendiert und in einem 50 ml Autoklav 48 Stunden auf 120°C erhitzt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit frischem DMF gewaschen und im Vakuum eine Stunde getrocknet. Es wird die kinetische Phase **K** ($Zn_2(adb)_2(dabco) \cdot 4.5 DMF$) gebildet.

Ausbeute: 0.221 g (62 %)

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/cm^{-1} =$ 3062, 3047 (w, $\nu(CH)$ Aromat); 2943, 2895, 2848 (m, $\nu(CH)$ DMF, Dabco); 1940, 1824 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1689 (vs, $\nu_{as}(C=O)$ DMF); 1647 (m, $\nu(C=O) -COO^-$); 1606, 1558, 1511 (m, $\nu(C=C)$ Aromat); 1440 (s, $\delta(CH)$ CH_2 , CH_3); 1421, 1396 (s, $\nu_{sym}(C-O) -COO^-$); 1176, 1147, 1095 (m, $\delta_{as}(C-O) -COOH$); 943 (m, $\nu(C-H)$ Aromat); 844 (m, $\delta_{o.o.p.}(CH)$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 740 (m, $\delta_{o.o.p.}(CH)$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 711 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

<i>Elementaranalyse:</i>	$Zn_2(C_{28}H_{16}O_4)_2(C_6H_{12}N_2) \cdot 4.5(C_3H_7NO)$
	(1404.73 g/mol)
	Ber.: % C 64.55 % H 5.42 % N 6.48
	Gef.: % C 64.1 % H 5.4 % N 6.1

3 Experimenteller Teil

Die kinetische Phase **K** kann in die thermodynamische Phase **T** ($\text{Zn}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})\cdot 4 \text{ DMF}$) umgewandelt werden, indem **K** 20 Stunden unter Vakuum getrocknet wird. Des Weiteren kann die thermodynamische Phase **T** auch direkt gebildet werden, indem DMF durch ein DMF/Toluen-Gemisch (1:1) ersetzt wird.

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3060, 3047 (m, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2976, 2927, 2920, 2893, 2846 (m, $\nu(\text{CH})$ DMF, Dabco); 1936, 1815 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1679 (vs, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DMF); 1647 (m, $\nu(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1608, 1558, 1512 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1470, 1429 (s, $\delta(\text{CH}) \text{CH}_2, \text{CH}_3$); 1423, 1396 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 1176, 1093 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 1018, 943 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 844 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 739 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 710 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

Elementaranalyse: $\text{Zn}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$
(1368.18 g/mol)
Ber.: % C 64.96 % H 5.30 % N 6.14
Gef.: % C 64.4 % H 5.5 % N 5.86

Eine weitere Phase von DUT-30(Zn) (**21**), die aktivierte Phase **A**, wird durch das vollständige Entfernen des Lösungsmittels aus den Phasen **K** bzw. **T** im Vakuum bei 180°C erhalten.

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3078 (m, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 1636 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1610, 1553, 1516 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1468 (vs, $\delta(\text{CH}) \text{CH}_2$); 1410, 1389 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 1176, 1099 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 1018, 943 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 810 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 761 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 711 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

Elementaranalyse: $\text{Zn}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot \text{H}_2\text{O}$
(1093.82 g/mol)
Ber.: % C 68.08 % H 4.24 % N 2.56
Gef.: % C 68.17 % H 4.23 % N 2.55

3 Experimenteller Teil

DUT-30(Ni) (**22**, $Ni_2(adb)_2(dabco)$)

0.151 g (0.52 mmol) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, 0.219 g (0.52 mmol) H_2adb (**1**) und 0.029 g (0.26 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) werden in 25 ml DMF suspendiert und in einem 50 ml Autoklav 48 Stunden auf 120°C erhitzt. Der entstandene grüne Feststoff wird abgetrennt, zweimal mit frischem DMF gewaschen und im Vakuum eine Stunde getrocknet. Es wird die kinetische Phase **K** ($Ni_2(adb)_2(dabco) \cdot 4 DMF \cdot 3 H_2O$) gebildet.

Ausbeute: 0.261 g (72.7 %)

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/cm^{-1} =$ 3049 (w, $\nu(CH)$ Aromat); 2919, 2836 (m, $\nu(CH)$ DMF, Dabco); 1932, 1810 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1683 (vs, $\nu_{as}(C=O)$ DMF); 1627 (s, $\nu(C=O) - COO^-$); 1556, 1511 (m, $\nu(C=C)$ Aromat); 1469 (s, $\delta(CH) CH_2, CH_3$); 1423, 1394 (s, $\nu_{sym}(C-O) - COO^-$); 1176, 1091 (m, $\delta_{as}(C-O) - COO^-$); 943 (m, $\nu(C-H)$ Aromat); 846 (m, $\delta_{o.o.p.}(CH)$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 769 (m, $\delta_{o.o.p.}(CH)$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 709 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

Elementaranalyse: $Ni_2(C_{28}H_{16}O_4)_2(C_6H_{12}N_2) \cdot 4 (C_3H_7NO) \cdot 3 H_2O$
(1408.83 g/mol)

Ber.: % C 63.09 % H 5.58 % N 5.97

Gef.: % C 62.76 % H 5.11 % N 5.94

Die thermodynamische Phase **T** von DUT-30(Ni) (**22**) kann analog zu DUT-30(Zn) **T** dargestellt werden.

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/cm^{-1} =$ 3072 (w, $\nu(CH)$ Aromat); 2939, 2846 (m, $\nu(CH)$ DMF, Dabco); 1942 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1668 (s, $\nu_{as}(C=O)$ DMF); 1622 (s, $\nu(C=O) - COO^-$); 1556, 1514 (m, $\nu(C=C)$ Aromat); 1469 (m, $\delta(CH) CH_2, CH_3$); 1409, 1390 (s, $\nu_{sym}(C-O) - COO^-$); 1175, 1087 (m, $\delta_{as}(C-O) - COO^-$); 943 (m, $\nu(C-H)$ Aromat); 848 (m, $\delta_{o.o.p.}(CH)$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 775 (s, $\delta_{o.o.p.}(CH)$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 711 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

3 Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $\text{Ni}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2) \cdot 4 (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}) \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$
(1381.81 g/mol)
Ber.: % C 64.32 % H 5.47 % N 6.08
Gef.: % C 64.5 % H 5.51 % N 6.08

Die aktivierte Phase **A** von DUT-30(Ni) erhält man aus den Phasen **K** bzw. **T** durch Erhitzen der Verbindung auf 180°C im Vakuum für 20 Stunden.

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3064 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2997, 2962 (w, $\nu(\text{CH})$ Dabco); 1936 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1618 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1552, 1516 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1469 (w, $\delta(\text{CH}) \text{CH}_2$); 1406, 1388 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 1176, 1095 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 943 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 845 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 761 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 711 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

Elementaranalyse: $\text{Ni}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2) \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
(1071.42 g/mol)
Ber.: % C 69.50 % H 4.23 % N 2.61
Gef.: % C 69.52 % H 4.39 % N 2.88

DUT-30(Co) (23, $\text{Co}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$)

0.151 g (0.52 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0.219 g (0.52 mmol) H_2adb (**1**) und 0.029 g (0.26 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) werden in 25 ml DEF suspendiert und in einem 50 ml Autoklav 48 Stunden auf 120°C erhitzt. Der entstandene blaue Feststoff wird abgetrennt, zweimal mit frischem DMF gewaschen und im Vakuum eine Stunde getrocknet. Es wird die kinetische Phase **K** ($\text{Co}_2(\text{adb})_2(\text{dabco}) \cdot 3 \text{DEF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) gebildet.

Ausbeute: 0.325 g (88.0 %)

3 Experimenteller Teil

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3050 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2973, 2935, 2890, 2848, 2761 (m, $\nu(\text{CH})$ DEF, Dabco); 1938, 1816 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1678 (vs, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1633 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1558, 1514 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1467 (m, $\delta(\text{CH})$ CH_2 , CH_3); 1432, 1398 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 1176, 1097 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 944 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 845 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 741 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 709 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

Elementaranalyse: $\text{Co}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 3 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
(1420.37 g/mol)
Ber.: % C 65.11 % H 5.89 % N 4.93
Gef.: % C 64.90 % H 5.70 % N 4.97

Ebenso wie von DUT-30(Zn) (**21**) und DUT-30(Ni) (**22**) kann auch von DUT-30(Co) (**23**) durch die Entfernung geringer Mengen Lösungsmittel aus den Poren im Vakuum sowie durch die direkte Synthese aus DMF/Toluen (1:1) eine thermodynamische Phase **T** gebildet werden.

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3057 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2972, 2936, 2874 (m, $\nu(\text{CH})$ DEF, Dabco); 1938 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1668 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1624 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1554, 1514 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1411, 1392 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 1175, 1096 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 943 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 845 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 741 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 710 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

Elementaranalyse: $\text{Co}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 3 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
(1402.36 g/mol)
Ber.: % C 65.95 % H 5.82 % N 4.99
Gef.: % C 66.09 % H 5.60 % N 4.99

3 Experimenteller Teil

Die aktivierte Phase **A** des DUT-30(Co) (**23**) wird durch Erhitzen von DUT-30(Co) **K** bzw. **T** auf 200°C im Vakuum dargestellt.

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3064 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2960, 2889 (w, $\nu(\text{CH})$ Dabco); 1980 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1614 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ –COO[–]); 1546, 1514 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1406, 1388 (s, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{O})$ –COO[–]); 1175, 1097 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ –COO[–]); 943 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 843 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 761 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 711 (m, CH₂-rocking-Schwingung Dabco).

Elementaranalyse: Co₂(C₂₈H₁₆O₄)₂(C₆H₁₂N₂)·2 H₂O
(1098.92 g/mol)
Ber.: % C 67.76 % H 4.40 % N 2.55
Gef.: % C 67.90 % H 4.50 % N 2.78

DUT-30(Cu) (24, Cu₂(adb)₂(dabco))

0.126 g (0.52 mmol) Cu(NO₃)₂·3 H₂O, 0.219 g (0.52 mmol) H₂adb (**1**) und 0.029 g (0.26 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) werden in 25 ml DMF/EtOH (1:1) suspendiert und in einem 50 ml Autoklav 48 Stunden auf 120°C erhitzt. Der entstandene türkisfarbene Feststoff wird abgetrennt, zweimal mit frischem DMF gewaschen und im Vakuum eine Stunde getrocknet. Es wird die kinetische Phase **K** (Cu₂(adb)₂(dabco)·4 DMF· 2 H₂O) gebildet.

Ausbeute: 0.272 g (74.7 %)

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3066 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2954, 2886, 2852 (m, $\nu(\text{CH})$ DMF, Dabco); 1940, 1818 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1685 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ DMF); 1631 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ –COO[–]); 1558, 1514 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1465 (m, $\delta(\text{CH})$ CH₂, CH₃); 1421, 1396 (s, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{O})$ –COO[–]); 1176, 1089 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ –COO[–]); 945 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 849 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 742 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 711 (m, CH₂-rocking-Schwingung Dabco).

3 Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $\text{Cu}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 4 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
(1400.52 g/mol)
Ber.: % C 63.46 % H 5.47 % N 6.00
Gef.: % C 63.40 % H 5.47 % N 5.79

Auch aus der kinetischen Phase **K** von DUT-30(Cu) kann, wie oben beschrieben, die thermodynamische Phase **T** dieser Verbindung dargestellt werden.

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3059 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2931, 2883 (m, $\nu(\text{CH})$ DMF, Dabco); 1946 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1670 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DMF); 1622 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})-\text{COO}^-$); 1554, 1510 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1463 (w, $\delta(\text{CH}) \text{CH}_2, \text{CH}_3$); 1411, 1390 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O})-\text{COO}^-$); 1176, 1088 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O})-\text{COO}^-$); 943 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 849 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen), 741 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 711 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

Elementaranalyse: $\text{Cu}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)\cdot 3.5 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})\cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$
(1354.97 g/mol)
Ber.: % C 64.27 % H 5.32 % N 5.69
Gef.: % C 64.75 % H 5.75 % N 5.78

Ebenso kann die aktivierte Phase **A** von DUT-30(Cu) durch Aktivierung der Phasen **K** bzw. **T** im Vakuum bei 150°C synthetisiert werden.

IR: (diff. Reflexion) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3065 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2957, 2889 (w, $\nu(\text{CH})$ Dabco); 1938 (w, C–H Oberschwingung des Aromaten); 1622 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})-\text{COO}^-$); 1555, 1512 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1466 (w, $\delta(\text{CH}) \text{CH}_2$); 1408, 1389 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O})-\text{COO}^-$); 1176, 1097 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O})-\text{COO}^-$); 943 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 844 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen), 741 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat); 712 (m, CH_2 -rocking-Schwingung Dabco).

3 Experimenteller Teil

<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{Cu}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2) \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$				
	(1099.14 g/mol)				
Ber.: % C	67.75	% H	4.31	% N	2.55
Gef.: % C	67.95	% H	4.26	% N	2.59

3.4.2. $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**)

80.0 mg (0.30 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ und 54.0 mg (0.20 mmol) H_2adc werden in 10 ml DEF gelöst und im Autoklav für 48 Stunden auf 80°C erhitzt. Die entstandenen gelben Kristalle trennt man unter Argon ab, wäscht mit frischem DMF und trocknet diese eine Stunde im Vakuum bei Raumtemperatur.

<i>Ausbeute:</i>	37.5 mg (39.0 %)
<i>IR:</i> (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3066 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2972, 2939, 2872 (m, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1665 (m, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1633 (m, S, $\nu(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1603, 1564 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1523 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1433 (s, $\delta(\text{CH})$ CH_2 , CH_3); 1321, 1280 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$, DEF); 1130, 1103 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 945 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 735 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).

<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{Zn}_2(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})$				
	(962.69 g/mol)				
Ber.: % C	58.64	% H	5.13	% N	4.36
Gef.: % C	58.70	% H	5.13	% N	4.37

Die enthaltenen freien DEF-Moleküle in **25** können durch Erhitzen auf 150°C im Vakuum entfernt werden, wobei eine quasi-aktivierte Phase gebildet wird.

<i>IR:</i> (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3051 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2987, 2933, 2871 (m, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1652 (m, S, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1641 (m, $\nu(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1605, 1556 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1523 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1443 (s, $\delta(\text{CH})$ CH_2 , CH_3); 1406, 1355, 1319, 1278 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$, DEF); 1134, 1078 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 947 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromat); 735 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).
------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

3 Experimenteller Teil

<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{Zn}_2(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_2$				
	(861.54 g/mol)				
Ber.: % C	58.55	% H	4.45	% N	3.25
Gef.: % C	58.64	% H	4.49	% N	3.33

3.4.3. $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**)

Wird die metall-organische Verbindung $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2 \cdot \text{DEF}$ (**25**) (37.5 mg, 0.04 mmol) mit 22.9 mg (0.20 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) und 3.5 ml DEF versetzt und anschließend 96 Stunden bei Raumtemperatur oder 36 Stunden bei 80°C gelagert, bildet sich die Verbindung $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**). Die gebildeten farblosen Nadeln trennt man unter Schutzgas ab, wäscht mit frischem DMF und trocknet eine Stunde im Vakuum.

<i>Ausbeute:</i>	38.1 mg (94.3 % basierend auf $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$)
<i>IR:</i> (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3071 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2974, 2939, 2852 (w, $\nu(\text{CH})$ Dabco, DEF); 1668 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1614 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1558, 1510 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1445 (s, $\delta(\text{CH}) - \text{CH}_2, -\text{CH}_3, \text{Dabco}, \text{DEF}$); 1381 (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}) - \text{CH}_3, \text{DEF}$); 1327 (s, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 1058 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 731 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).

<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{Zn}_2(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2) \cdot 2 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$				
	(1009.74 g/mol)				
Ber.: % C	57.10	% H	5.39	% N	5.55
Gef.: % C	57.06	% H	5.06	% N	5.68

Durch Erhitzen der Substanz auf 150°C im Vakuum kann die aktivierte Phase der Verbindung **26** $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ dargestellt werden.

<i>IR:</i> (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3064, 3055 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2959, 2933, 2868 (w, $\nu(\text{CH})$ Dabco); 1614 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1564, 1523 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1452 (s, $\delta(\text{CH}) \text{CH}_2$); 1328 (s, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 1060 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 729 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).
------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

3 Experimenteller Teil

<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{Zn}_2(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)$				
	(771.42 g/mol)				
Ber.: % C	59.16	% H	3.66	% N	3.63
Gef.: % C	59.05	% H	3.57	% N	3.88

3.4.4. $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**)

Analog zu Verbindung **26** kann $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2\cdot\text{DEF}$ (**25**) (37.5 mg, 0.04 mmol) auch mit 31.9 mg (0.20 mmol) 4,4'-Bipyridin in 3.5 ml DEF versetzt und durch 96 Stunden Stehen bei Raumtemperatur oder 36 Stunden bei 80°C zur Reaktion gebracht werden. Dabei bilden sich gelbliche Nadeln. Das Lösungsmittel wird unter Schutzgas entfernt, die Substanz mit frischem DMF gewaschen und eine Stunde am Vakuum getrocknet.

<i>Ausbeute:</i>	51.3 mg (98.8 % basierend auf $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$)
<i>IR:</i> (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3074 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2980, 2943, 2900 (w, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1668 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1610 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1564, 1497 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1437 (s, $\delta(\text{CH})$ CH_2 , CH_3); 1373 (w, $\delta_{sym}(\text{C}-\text{H}) - \text{CH}_3$); 1325 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 1080 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 820 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 2 benachbarte Hs im Aromat); 731 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).

<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{Zn}_2(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\cdot 4 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})\cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$				
	(1301.09 g/mol)				
Ber.: % C	57.23	% H	5.97	% N	6.46
Gef.: % C	57.08	% H	5.59	% N	6.90

Die lösungsmittelfreie Phase von **27** kann durch Austauschen des Lösungsmittels DEF mit trockenem Dichlormethan und anschließendem Erhitzen auf 50°C im Vakuum erhalten werden.

<i>IR:</i> (ATR)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3080 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 1612 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1553, 1492 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1415, 1317 (s, $\nu_{sym}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 1072 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 808 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 2 benachbarte Hs im Aromat); 731 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 4 benachbarte Hs im Aromat).
------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

3 Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $\text{Zn}_2(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$
(842.45 g/mol)
Ber.: % C 59.88 % H 3.23 % N 3.33
Gef.: % C 59.71 % H 3.18 % N 3.23

3.4.5. DUT-57 (28)

Ein Gemisch aus 236.0 mg (0.90 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, 60.0 mg (0.23 mmol) H_2adc (**2**) und 88.5 mg (0.20 mmol) H_3btb (**8**) wird in 10 ml DEF/NMP (3:7) gelöst und für 72 Stunden auf 80°C erhitzt. Die sternförmigen Kristalle werden unter Schutzgas abgetrennt, mit frischem DMF gewaschen und eine Stunde am Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 64.6 mg (25.5 % bezogen auf H_2adc)
IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3053 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2980, 2937, 2872 (m, $\nu(\text{CH})$ DEF, NMP); 1660 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ DEF, NMP); 1593 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1385, 1323 (s, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1282 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 862 (w, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 821 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ zwei benachbarte Hs im Aromat); 733 (w, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ vier benachbarte Hs im Aromat).

Elementaranalyse: $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}][\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_6)] \cdot 4 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}) \cdot$
 $4 (\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}) \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (2206.76 g/mol)
Ber.: % C 56.06 % H 6.07 % N 5.71
Gef.: % C 56.12 % H 5.88 % N 5.71

Die aktivierte Phase der Verbindung **28** wird durch Austauschen des Lösungsmittels mit wasserfreiem Aceton und anschließendem Trocknen mit überkritischem CO_2 gebildet.

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3049 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2929, 2880 (m, $\nu(\text{CH})$ $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]^+$); 1587, 1537 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1396, 1321 (s, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1280 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 852 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 808 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ zwei benachbarte Hs im Aromat); 731 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ vier benachbarte Hs im Aromat).

3 Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}][\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_6)] \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$
(1396.64 g/mol)

Ber.: % C	54.18	% H	3.75	% N	1.00
Gef.: % C	53.78	% H	3.07	% N	0.39

3.4.6. $\text{Zn}(\text{adc})_x(\text{btb})_y$ (**29**)

236.0 mg (0.90 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, 60.0 mg (0.23 mmol) H_2adc (**2**) und 88.5 mg (0.20 mmol) H_3btb (**8**) werden in 10 ml eines Gemisches aus DEF/NMP (7:3) gelöst und für 72 Stunden auf 80°C erhitzt. Die kugelförmigen Partikel werden unter Schutzgas abgetrennt, mit frischem DMF gewaschen und eine Stunde am Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 70.2 mg

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3061, 3043 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2939, 2885 (w, $\nu(\text{CH})$ DEF, NMP); 1658 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ DEF, NMP); 1593 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1548 (s), 1498 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1383, 1317 (s, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1278 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 854 (w, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 808 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ zwei benachbarte Hs im Aromat); 731 (w, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ vier benachbarte Hs im Aromat).

Elementaranalyse: Gef.: % C 57.27 % H 4.52 % N 4.08

Durch mehrfaches Austauschen des Lösungsmittels DEF mit wasserfreiem Aceton und anschließendem Trocknen mit überkritischem CO_2 können die Lösungsmittelmoleküle aus den Poren entfernt werden und man erhält die aktivierte Phase der Verbindung **29**.

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3061, 3041 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2972, 2932, 2879 (w, $\nu(\text{CH})$ DEF, NMP); 1641 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ DEF, NMP); 1591 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1552 (s), 1512 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1398, 1319 (s, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O}) -\text{COO}^-$); 1278 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) -\text{COO}^-$); 896 (w, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 808 (m, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen); 731 (w, $\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{CH})$ 1,2-disubst. Benzen).

Elementaranalyse: Gef.: % C 57.26 % H 3.89 % N 2.87

3.4.7. DUT-40 (30)

85.0 mg (0.33 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 48.6 mg (0.07 mmol) H_3tcbbp (**3**) werden in 10.5 ml DEF gelöst und mit ein paar Tropfen Essigsäure versetzt. Diese Lösung erhitzt man in einem Pyrexröhrchen für 48 Stunden auf 100°C . Die entstandenen leicht gelblichen Kristalle werden durch Filtration unter Argon gesammelt, zweimal mit frischem DMF gewaschen und eine Stunde am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 84.8 mg (87 % bezogen auf H_3tcbbp)

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3049 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2943, 2870 (w, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1653 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1607 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1568, 1501 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1382 (vs, br, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1092 (s, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 872 (w, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im 1,3,5-trisubstituierten Benzen); 831 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen); 736 (w, CH_2 -rocking-Schwingung, DEF).

Elementaranalyse: $\text{Zn}_2(\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3) \cdot 6 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})$ (1499.39 g/mol)

Ber.: % C 60.08 % H 6.52 % N 6.54

Gef.: % C 60.43 % H 6.90 % N 6.08

Durch mehrfaches Austauschen des Lösungsmittels mit absolutem Ethanol und anschließendem Trocknen mit überkritischem CO_2 wurde die lösungsmittelfreie Phase von DUT-40 (**30**) gewonnen.

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3045 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 1641 (w, S, $\nu(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1601 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1573, 1508 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1392 (s, br, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1110 (m, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 869 (w, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im 1,3,5-trisubstituierten Benzen); 823 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{Zn}_2(\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$ (861.0 g/mol)

Ber.: % C 62.77 % H 3.57 % N 0.81

Gef.: % C 62.69 % H 3.76 % N 0.69

3.4.8. DUT-43 (31)

283.0 mg (1.08 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 162.1 mg (0.23 mmol) H_3tcbpb (**3**) und 65.5 mg (0.27 mmol) H_2bpdc werden in 10.5 ml DEF gelöst und in einem Pyrexröhrchen 72 Stunden auf 85°C erhitzt. Die entstandenen farblosen Kristalle werden durch Filtration unter Argon gesammelt und zweimal mit frischem DMF gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuum bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 181.3 mg (51.5 % bezogen auf H_3tcbpb)

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3034 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2950, 2884 (w, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1669 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1607 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1570, 1499 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1384 (s, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$), 1090 (s, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 870 (w, S, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im 1,3,5-trisubstituierten Benzen); 829 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen); 734 (w, CH_2 -rocking-Schwingung, DEF).

Elementaranalyse: $\text{Zn}_{10}(\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{O}_6)_5(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_4 \cdot 24 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}) \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (7671.18 g/mol)

Ber.: % C 61.53 % H 6.50 % N 5.30

Gef.: % C 61.03 % H 5.94 % N 5.77

Tauscht man das Lösungsmittel DEF mehrmals mit absolutem Ethanol aus, so kann die aktivierte Form der Verbindung **31** erhalten werden.

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3059 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2995, 2960 (w, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1643 (m, S, $\nu(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1605 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1566, 1502 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1392 (s, br, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$), 1107 (s, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 867 (w, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im 1,3,5-trisubstituierten Benzen); 822 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen); 733 (m, CH_2 -rocking-Schwingung, DEF).

3 Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $\text{Zn}_{10}(\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{O}_6)_5(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
(5009.45 g/mol)
Ber.: % C 65.45 % H 4.12 % N 1.40
Gef.: % C 65.59 % H 4.34 % N 1.43

3.4.9. DUT-44 (32)

157.5 mg (0.54 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 81.0 mg (0.12 mmol) H_3tcbbp (**3**) werden in 10.5 ml DEF gelöst und in einem Pyrexröhrchen 12 Stunden auf 120°C erhitzt. Die entstandenen lilafarbenen Kristalle werden durch Filtration unter Argon gesammelt und zweimal mit frischem DEF gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuum bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 99.0 mg (48.9 % bezogen auf H_3tcbbp)
IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3042 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2939, 2867 (w, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1666, 1649 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1605 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1568, 1495 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1384 (vs, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1091 (s, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 870 (w, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 831 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen); 734 (w, CH_2 -rocking-Schwingung, DEF).

Elementaranalyse: $\text{Co}_2(\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{O}_6)(\text{NO}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_2 \cdot 6 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
(1688.77 g/mol)
Ber.: % C 60.45 % H 7.10 % N 7.46
Gef.: % C 60.45 % H 7.09 % N 7.44

Die lösungsmittelfreie Form von DUT-44 (**32**) kann gewonnen werden, indem man eine frisch synthetisierte Probe mehrmals mit absolutem Ethanol austauscht und anschließend mit überkritischem Kohlenstoffdioxid trocknet.

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3043 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 1604 (m, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1566, 1504 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1394 (s, br, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1093 (m, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 871 (w, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 823 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen).

3 Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $\text{Cu}_2(\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{O}_6)(\text{NO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (839.08 g/mol)
Ber.: % C 64.41 % H 3.54 % N 0.83
Gef.: % C 64.16 % H 3.98 % N 0.97

3.4.10. DUT-54 (33)

36.3 mg (0.15 mol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 33.3 mg (0.05 mol) H_3tcbpb und 36.3 mg (0.3 mmol) Benzoesäure werden in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (10.0 ml) suspendiert und 48 Stunden bei 120°C im Autoklaven erhitzt. Die erhaltenen blauen Nadeln werden unter Schutzgas abgetrennt, mit frischem Ethanol gewaschen und eine Stunde am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 69.9 mg (44.8 % basierend auf H_3tcbpb)

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3437 (w, br, $\nu(\text{OH})$ EtOH, H_2O); 3059 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2988, 2918 (w, $\nu(\text{CH})$ EtOH); 1687 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$ –COOH); 1607 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ –COO⁻); 1573, 1500 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1404 (w, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O})$ –COO⁻); 1045 (s, $\nu(\text{OH})$ EtOH, H_2O); 867 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 821 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen).

Elementaranalyse: $\text{Cu}_2(\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2\cdot 1.5 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (1561.63 g/mol)
Ber.: % C 71.53 % H 4.45
Gef.: % C 71.54 % H 4.46

Die lösungsmittelfreie Phase der Verbindung **33** erhält man durch Aktivieren der Substanz bei 90°C im Vakuum.

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3051 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2988, 2918 (w, $\nu(\text{CH})$ EtOH); 1689 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$ –COOH); 1606 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ –COO⁻); 1571, 1502 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1405 (w, $\nu(\text{C}=\text{O})$ –COO⁻); 1047 (s, $\delta(\text{OH})$ –COOH); 869 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 822 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen).

Elementaranalyse: $\text{Cu}_2(\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1510.54 g/mol)
Ber.: % C 71.56 % H 4.14
Gef.: % C 71.48 % H 3.98

3.4.11. DUT-47 (34)

30.8 mg (0.12 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 23.1 mg (0.08 mmol) H_2bcpcb (**5**) werden in 10 ml DEF gelöst. Diese Lösung erhitzt man 48 h bei 100°C . Die entstehenden gelben, würfelförmigen Kristalle werden unter Schutzgas abgetrennt, mit frischem DMF gewaschen und eine Stunde im Argonstrom getrocknet.

Ausbeute: 24.6 mg (46.3 % bezogen auf H_2bcpcb)

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3030 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2978, 2937, 2879 (m, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1641 (m, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1595 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1546 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1390 (vs, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1178 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 1101 (m, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 985 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ (*E*)-Alken); 810 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4)_3 \cdot 7 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (1992.54 g/mol)

Ber.: % C 53.04 % H 6.42 % N 4.92

Gef.: % C 52.70 % H 6.56 % N 5.13

Tauscht man das Lösungsmittel DEF mehrfach mit wasserfreiem Aceton aus und trocknet das Material anschließend mit überkritischem CO_2 , so erhält man die aktivierte Phase von DUT-47 (**34**).

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3035, 3001 (m, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 1579 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1519 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromat); 1390 (vs, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1176 (m, $\delta_{as}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 979 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ (*E*)-Alken); 810 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (1244.49 g/mol)

Ber.: % C 52.12 % H 3.73 % N 0.0

Gef.: % C 51.65 % H 3.07 % N 0.0

3.4.12. DUT-60 (35)

15.0 mg (0.024 mmol) Zn_4OAc_6 werden in 2 ml DEF gelöst und auf 100°C erhitzt. Dazu tropft man langsam eine Lösung aus 18.5 mg (0.028 mmol) H_3tcbbp (**3**) und 5.9 mg (0.020 mmol) H_2bcbbd (**5**) in 4 ml DEF, wobei ein weißer Niederschlag gebildet wird. Ist die Zugabe beendet, lässt man das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Der Feststoff wird anschließend unter Argon abgetrennt und im Argonstrom getrocknet.

Ausbeute: 62.4 mg (96.4 % bezogen auf H_2bcbbd)

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3038 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2976, 2935, 2876 (m, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1662 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$ DEF), 1601 (s, $\nu(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1394 (s, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$, DEF); 1180 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 1105 (m, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 945 (w, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ (*E*)-Alken); 871 (w, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 823 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen); 734 (w, CH_2 -rocking-Schwingung, DEF).

Elementaranalyse: $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4)(\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{O}_6)_{4/3} \cdot 16 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}) \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
(3235.26 g/mol)

Ber.: % C 58.66 % H 7.54 % N 6.93

Gef.: % C 58.57 % H 7.24 % N 6.99

Um die aktivierte Phase von DUT-60 **35** darzustellen, tauscht man das in der Synthese verwendete Lösungsmittel DEF mehrmals mit wasserfreiem Aceton aus und trocknet die Verbindung anschließend mit überkritischem CO_2 .

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3030 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 1597, 1524 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1400 (vs, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O}) - \text{COO}^-$); 1180 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 1101 (m, $\nu(\text{C}-\text{O}) - \text{COO}^-$); 981 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ (*E*)-Alken); 864 (w, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ isoliertes H im Aromat); 825 (s, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubst. Benzen).

Elementaranalyse: $\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4)(\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{O}_6)_{4/3} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (1526.83 g/mol)

Ber.: % C 61.36 % H 3.10 % N 0.0

Gef.: % C 60.98 % H 3.36 % N 0.0

3.4.13. DUT-39 (36)

165.0 mg (0.63 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 147.9 mg (0.21 mmol) H_4 taddol (4) werden in 10.5 ml DEF gelöst, mit 15 Tropfen Ameisensäure versetzt und anschließend in einem Pyrexröhrchen 24 Stunden auf 120°C erhitzt. Der entstandene weiße Feststoff wird im Argonstrom abgetrennt, zweimal mit frischem DMF gewaschen und eine Stunde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 101.2 mg

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3533 (w, br, $\nu(\text{OH})$ –OH); 3066, 3007 (w, $\nu(\text{CH})$ Aromat); 2985, 2929 (w, $\nu(\text{CH})$ DEF); 1654 (m, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1608 (s, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ – COO^-); 1550 (m, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ DEF); 1409 (vs, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O})$ – COO^-); 841 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen); 755, 698 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ monosubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: Gef.: % C 55.57 % H 7.82 % N 6.76

Die Aktivierung von DUT-39 (36) kann konventionell durch Erhitzen der Verbindung auf 150°C im Vakuum erfolgen oder durch Austauschen des Lösungsmittels mit wasserfreiem Ethanol oder Aceton und anschließendem Trocknen mit überkritischem CO_2 . Beide Varianten führen zu der lösungsmittelfreien Phase von DUT-39.

IR: (ATR) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3175 (m, br, $\nu(\text{OH})$ –OH); 1612, 1550 (m, $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ – COO^-); 1413 (s, $\nu_{sym}(\text{C}=\text{O})$ – COO^-); 1147 (s, $\delta(\text{OH})$ –OH); 1097 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$ –OH, – COO^-); 864 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ 1,4-disubstituiertes Benzen); 756, 667 (m, $\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$ monosubstituiertes Benzen).

Elementaranalyse: Gef.: % C 44.41 % H 2.72

4. Ergebnisse und Diskussion

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt zum einen auf der Synthese neuer metall-organischer Gerüststrukturen (MOFs) mit aufgeweiteten Linkerverbindungen zur Synthese hochporöser Materialien und zum anderen auf der Synthese chiraler, poröser Koordinationspolymere aus chiralen Linkern. In Kapitel 4.1 und 4.2 werden neue metall-organische Gerüstverbindungen auf der Basis von Anthracen-9,10-diyldibenzoat (H_2adb , **1**) bzw. Anthracen-9,10-dicarboxylat (H_2adc , **2**) vorgestellt, deren Aufbau meist auf dem Layer-Pillar-Konzept basiert. Des Weiteren konnten neue zweidimensionale und dreidimensionale Strukturen mit 1,3,5-Tri-(4'-carboxy(1,1'-biphenyl)-4-yl-)benzen (H_3tcbpb , **3**) dargestellt werden, deren Synthese und Charakterisierung in Kapitel 4.3 erläutert wird. In Kapitel 4.4 wird die Synthese hochporöser Koordinationspolymere beschrieben, welche gezielt zu einer Struktur analog zu DUT-6 führen sollte. Außerdem wird in Kapitel 4.5 die Synthese einer neuen chiralen Netzwerkstruktur beschrieben, die als heterogener Katalysator in der enantioselektiven Katalyse Anwendung finden soll.

4.1. Eine neue Familie von Layer-Pillar-MOFs (DUT-30)

Ein vielversprechendes Konzept bei der Synthese von neuen metall-organischen Gerüstverbindungen ist der Aufbau von Layer-Pillar-Strukturen. Hierbei verwendet man bifunktionelle Carbonsäuren, die durch die Bildung von Paddle-Wheel-Einheiten zweidimensionale Schichten (Layer) aufbauen. Diese können dann mit einem sogenannten Pillarligand (Säulenligand) zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft werden.

Wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben gibt es in der Literatur bereits einige Beispiele für diesen Verbindungstyp, wie $M_2(1,4-bdc)_2(dabco)$ ($M = Zn, Cu, Co$) [20, 24, 25] oder $Ni_2(2,6-ndc)_2(dabco)$ [26], welche eine hohe Porosität und meist eine flexible Netzwerkstruktur aufwei-

sen. Diese Verbindungen werden auch als atmende Strukturen oder poröse Koordinationsverbindungen der dritten Generation bezeichnet [1]. Dieses dynamische Verhalten der Strukturen aufgrund von externen Einwirkungen ist ebenfalls von hohem wissenschaftlichem Interesse, da diese Eigenschaft durch die Molekülerkennung zum Beispiel zur Stofftrennung u.ä. befähigen kann.

Weiterhin zeigten Kim et al. [125], dass in $\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})$ der 1,4-Benzendicarboxylat-Linker, unter Bildung isoretikulärer Strukturen, durch andere Dicarboxylate ersetzt werden kann, wie z. B. 1,4-Naphthalendicarboxylat (1,4-ndc), 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzendicarboxylat (tmbdc) oder 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-benzendicarboxylat (tfbdc). Durch das Einbringen eines längeren Dicarboxylat-Linkers könnten die Kanäle vergrößert werden und somit auch die Porosität der Verbindungen erhöht werden. Dafür geeignet schien der Anthracen-9,10-dicarboxylat-Linker (adb), welcher einen ca. 2.5-fachen C–C-Bindungsabstand zwischen den Carboxylatgruppen aufweist (14.36 Å) als der 1,4-bdc Linker (5.75 Å). Der adb-Linker soll jedoch aufgrund seiner Sperrigkeit, welche durch die Anthraceneinheit hervorgerufen wird, die Interpenetration der Netzwerke unterbinden [126].

Eine metall-organische Gerüstverbindung, welche ebenfalls auf dem adb-Linker basiert, wurde bereits von H.-C. Zhou et al. synthetisiert. $\text{Cu}_2(\text{adb})_2$ (PCN-18), eine kupferhaltige Verbindung, bestehend aus zweidimensionalen Schichten, welche durch Verflechtung ineinander ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen [127].

Im Folgenden sollen nun die Synthesen, Kristallstrukturen und die Charakterisierung der DUT-30-Verbindungen diskutiert werden.

4.1.1. Linkersynthese

Die Synthese des Linkers **1** kann über zwei Wege erfolgen, die in Abbildung 4.1 gezeigt sind. Bei der Synthesevariante **A** wird zunächst 9,10-Dibromanthracen lithiiert und anschließend mit Triethylborat versetzt, um die für die Suzuki-Kupplung notwendige Boronsäurespezies zu erzeugen. Darauf erfolgt die Suzuki-Kupplung mit 4-Brombenzoesäuremethylester und Tetra-(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator.

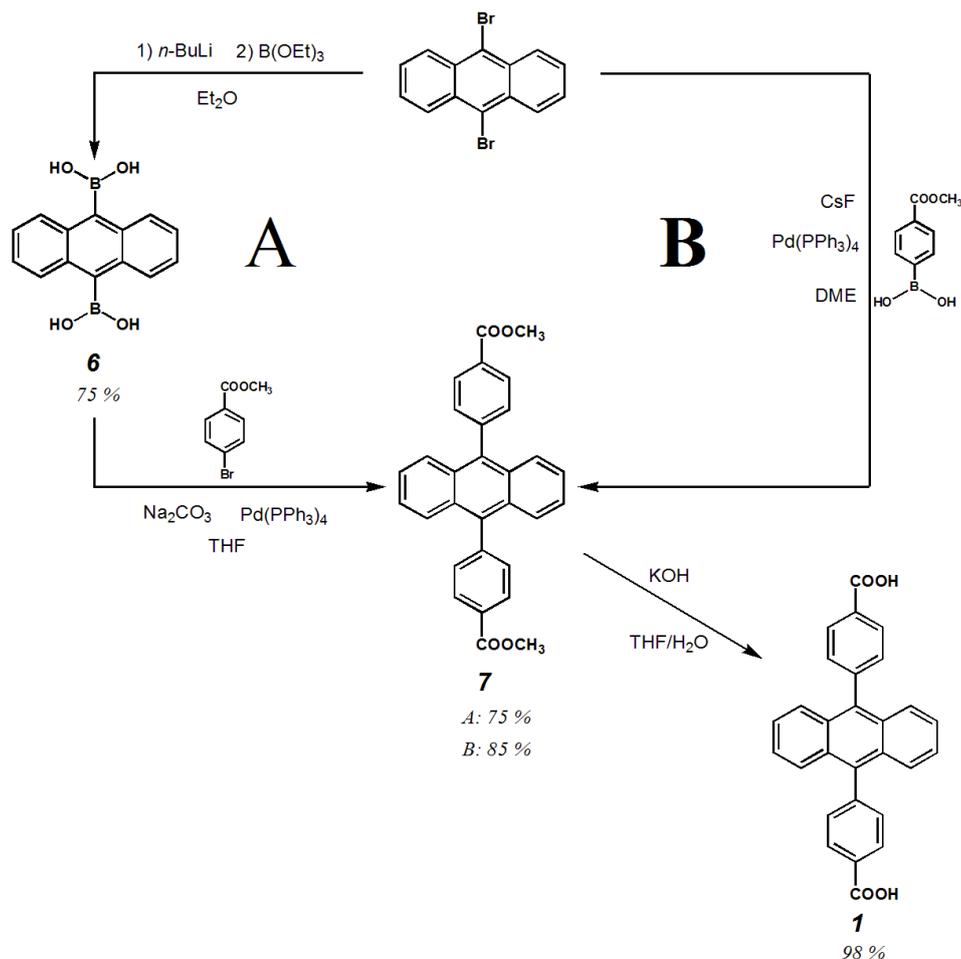


Abbildung 4.1.: Syntheserouten **A** und **B** von H₂adb (**1**) mittels Suzuki-Kupplung.

Die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion verläuft nach einem Heck-ähnlichen Mechanismus, welcher in Abbildung 4.2 in allgemeiner Form dargestellt ist.

Die Reaktion beginnt mit der oxidativen Addition (A) der Arylhalogenverbindung an die eingesetzte Pd(0)-Spezies. Dabei entsteht ein Organo-Pd(II)-Halogenid. Dieses ist jedoch zu wenig reaktiv, um mit der Organoboronsäure direkt zu reagieren. Darum wird im metathetischen Ersatz (B) das Halogen X durch eine Hydroxygruppe ersetzt. Die Pd-O-Bindung ist polarer als die Pd-X-Bindung, wodurch das Organopalladium-Hydroxid Elektrophilie gewinnt. Infolgedessen wird die elektrophile Transmetallierung (C) erleichtert. Für die Transmetallierung wird mit dem zweiten Äquivalent Base das Boronat-Ion aus der Organoboronsäure erzeugt. Dieses tetravalente Bor wirkt hier als Lewis-Säure und verstärkt die anionische Natur des Aryl-Restes. Damit kann die Transmetallierung (C) unter Bildung des Tetrahydroxyborona-

tes und der Diorgano-Pd(II)-Verbindung erfolgen. Anschließend kommt es zu einer reduktiven Eliminierung (D), wobei das Kupplungsprodukt abgespalten und die Pd(0)-Spezies regeneriert wird [128].

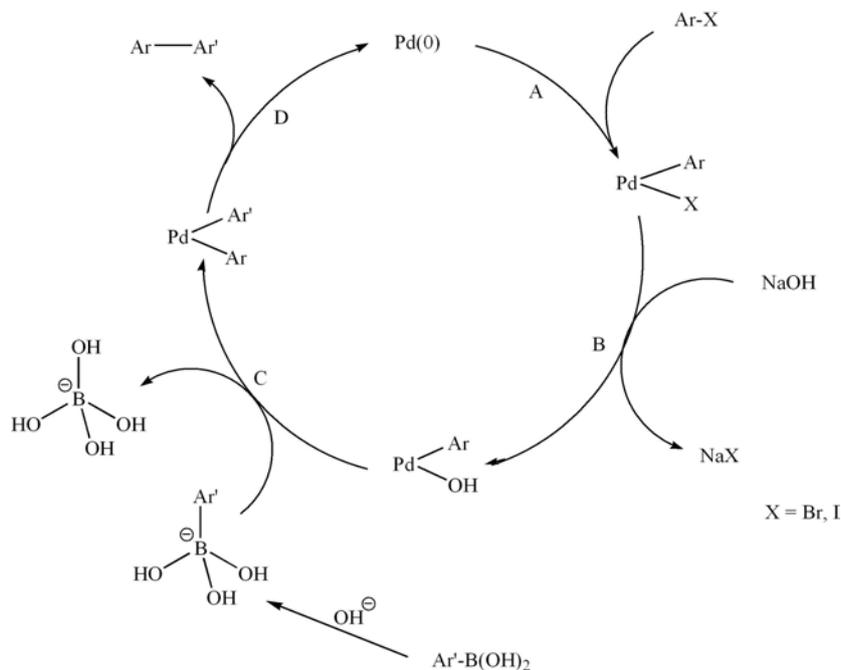


Abbildung 4.2.: Mechanismus der Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung [128].

Auch die zweite Syntheseroute (Abbildung 4.1 **B**) nach Ma et al. [115] beruht auf der Suzuki-Kupplung. Hier wird jedoch 9,10-Dibromanthracen mit 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure gekuppelt, wobei wieder Pd(0)(PPh₃)₄ als Katalysator verwendet wird. In dieser Kombination verläuft die Reaktion schneller und mit besseren Ausbeuten als bei der ersten Variante. Durch Umkristallisation aus DMF konnten Kristalle des Esters **7** in Form gelber Nadeln gewonnen werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Diese kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* und wie in Abbildung 4.3 gezeigt besteht die asymmetrische Einheit aus einem Molekül Me₂adb. Hier wird deutlich, dass die Moleküle in der Struktur nicht planar vorliegen, sondern die Phenylenringe verdrehen sich nahezu senkrecht zur Anthraceneinheit. Der Torsionswinkel beträgt dabei 81.65° (C6-C3-C13-C7). Des Weiteren ist die Einfachbindung C2–C12 der Estergruppe im Vergleich zu dem erwarteten Wert für eine Einfachbindung verkürzt (1.483 Å), welches auf das stark erweiterte π-System zurückgeführt werden kann.

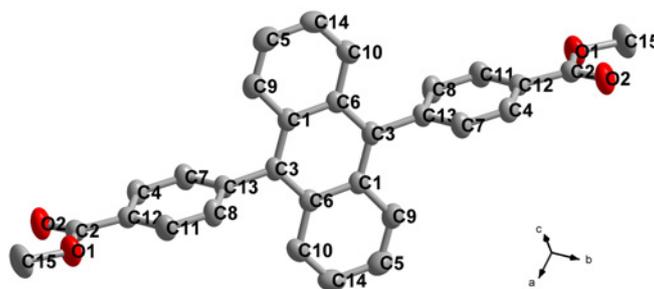


Abbildung 4.3.: Molekülstruktur von Me₂adb (**7**), 50 % -Ellipsoide; C - grau, O - rot. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

In Abbildung 4.4 wird die Schichtstruktur der Verbindung Me₂adb (**7**) deutlich. Die Schichten werden durch $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen der Phenylenringe verbunden, woraus das dargestellte Fischgrät-Muster resultiert. Dahingegen kommt es innerhalb dieser Schichten zu $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen den Anthracenringen, welche die Struktur weiter stabilisieren.

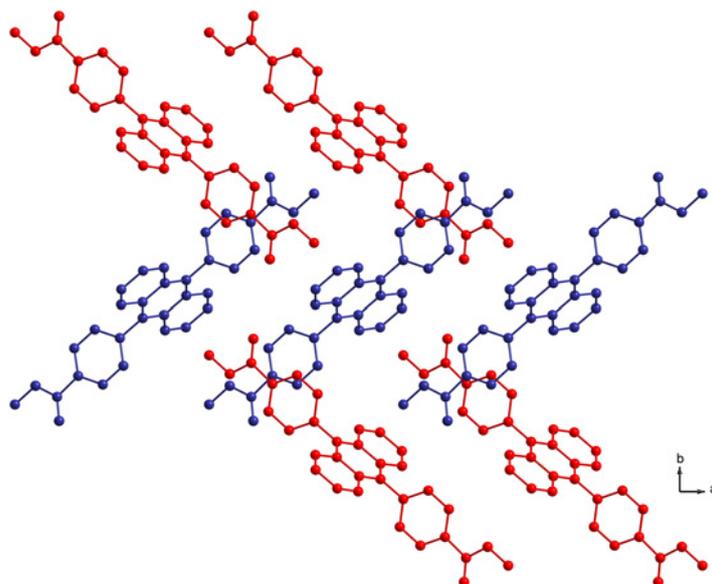


Abbildung 4.4.: Packungsdiagramm von Me₂adb (**7**). Die H-Atome wurden der Übersicht halber entfernt.

Bei beiden Syntheseverarianten erfolgte anschließend die Verseifung des Methylesters **7** mit einer starken Base wie KOH in einem Wasser/THF-Gemisch, um den gewünschten Linker **1** in guten Ausbeuten zu erhalten.

4.1.2. Synthese und Kristallstrukturen von DUT-30(Zn) (21)

Die Synthese von DUT-30(Zn) (**21**) erfolgte solvothermal unter Verwendung von 4,4'-(Anthracen-9,10-diyl)dibenzoesäure (**1**, H₂adb), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) und Zinknitrat-Tetrahydrat in stöchiometrischem Verhältnis in DMF (*N,N*-Dimethylformamid) bei 120°C für 48 Stunden. Um Kristalle dieser Verbindung zu erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, wurden ein paar Tropfen Ameisensäure zu der Reaktionsmischung gegeben, welches zu der Ausbildung gelber Nadeln führte (Abbildung 4.5).

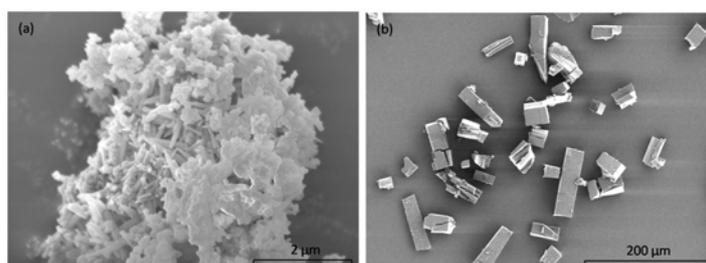


Abbildung 4.5.: REM-Aufnahmen von DUT-30(Zn) (**21**) a) ohne Zusatz von Ameisensäure b) mit Zusatz von Ameisensäure.

Aufgrund der sehr flexiblen Netzwerkstruktur dieser Verbindungen konnten von DUT-30(Zn) (**21**) sieben verschiedene Phasen beobachtet werden, deren Überführung ineinander in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt ist. Diese sollen im Folgenden beschrieben werden. Die Strukturen der kinetischen Phase **K** und der thermodynamischen Phase **T** konnten mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden [129], wobei diese Begriffe nicht im eigentlichen, thermodynamischen Sinn zu verstehen sind. Sie sollen lediglich die Stabilität der Phasen unter atmosphärischen Bedingungen veranschaulichen.

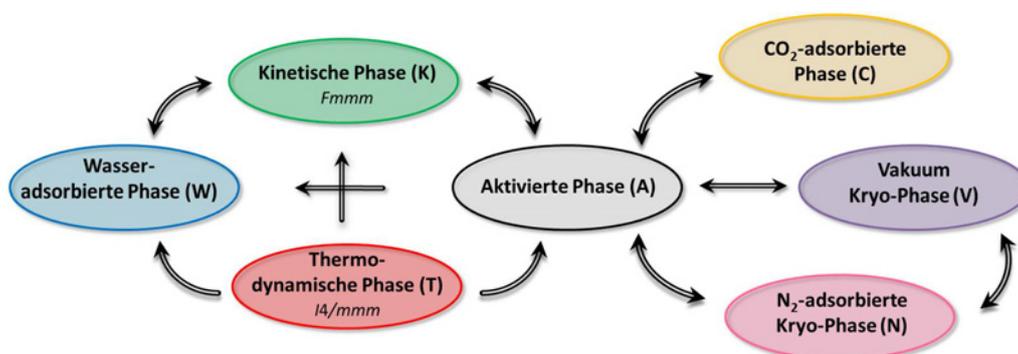


Abbildung 4.6.: Sieben verschiedene Phasen von DUT-30(Zn) (**21**) und ihre Überführung ineinander.

Die Einkristalle der kinetischen Phase **K** ($\text{Zn}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})\cdot 4.5\text{DMF}$) konnten, wie oben beschrieben, auf solvothermale Weg erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fmmm$ mit $a = 9.6349(9)$, $b = 26.235(3)$ und $c = 28.821(4)$ Å. Die SBU (secondary building unit, dt.: strukturelle Baueinheit) besteht aus Zn_2 -Paddle-Wheel-Einheiten (Abbildung 4.7), welche äquatorial mit dem adb-Linker verknüpft sind und somit ein zweidimensionales (4,4)-Netz aufspannen. In axialer Position befindet sich der Säulenligand Dabco, welcher die Schichten in [100]-Richtung zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit **pcu**-Topologie verbindet.

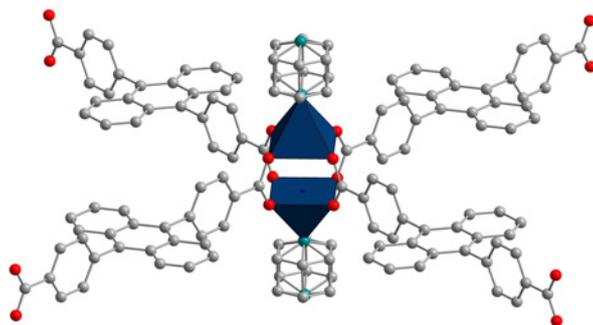


Abbildung 4.7.: Paddle-Wheel-Einheit der Phase **K** von DUT-30(Zn); C - grau, O - rot, N - türkis, Zn - blau. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Trotz der Sperrigkeit des adb-Linkers sind die Poren groß genug, um von einem weiteren Netzwerk durchdrungen zu werden. Es kommt zu einer zweifachen Interpenetration, wie es in Abbildung 4.8 dargestellt ist. Die einzelnen Netzwerke stehen dabei in Translationsrelation zueinander, deren Vektoren $1/2 \ 1/2 \ 0$ und $1/2 \ 0 \ 1/2$ sind. Jedoch verhindern die Sperrigkeit des adb-Linkers und der sehr kurze Säulenligand Dabco eine dritte Interpenetration, welche bei ähnlichen Verbindungen mit längeren Pillarliganden, wie z.B. $\text{Zn}_2(\text{abdc})_2(\text{bpe})$ (abdc = 4,4'-Azobenzendicarboxylat, bpe = *trans*-Di(4-pyridyl)ethylen) oder $\text{Zn}_2(\text{cnc})_2(\text{dpt})$ (cnc = 4-Carboxyzimtsäure, dpt = 3,6-Di-(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin) [126], auftritt. Aufgrund dessen können in der **K**-Phase von $\text{Zn}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$ (**21**) vergleichsweise große Poren gebildet werden (7.6×9.8 Å und 6.3×11.3 Å, vgl. Abbildung 4.10).

Durch den langen adb-Linker erhält die Netzwerkstruktur eine ausgeprägte Flexibilität und aufgrund der Interpenetration kann es zu Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Netzwer-

ken kommen. Die damit verbundene erhöhte Dynamik der Verbindung ist ein Grund für das Auftreten der verschiedenen Phasen der Verbindung DUT-30(Zn) (**21**).

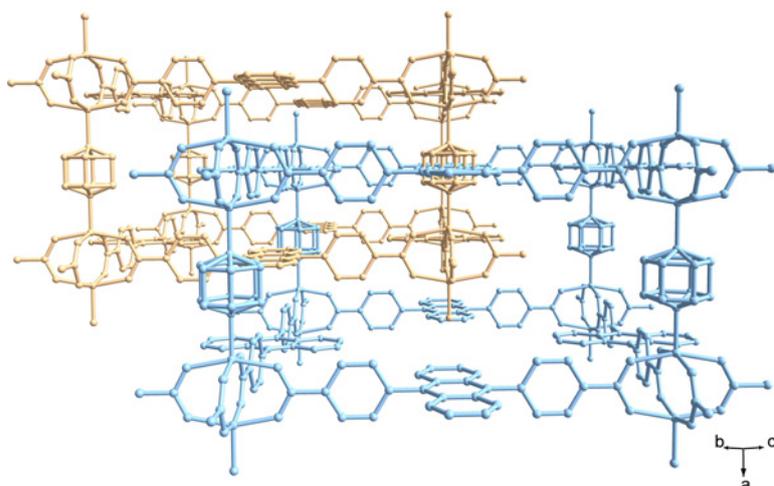


Abbildung 4.8.: Interpenetrierte Netzwerke der Phase **K** von DUT-30(Zn).

Entfernt man etwas Lösungsmittel aus den Poren der Phase **K**, z.B. durch Trocknen unter Vakuum für 20 Stunden bei Raumtemperatur, bildet sich die thermodynamisch stabile Phase **T**. Die metastabile Phase **K** kann jedoch durch Lagerung in DMF bewahrt werden. Die direkte Synthese der Phase **T** ist möglich, indem man statt DMF ein DMF/Toluol-Gemisch (1:1) als Lösungsmittel zur solvothermalen Synthese verwendet. **T** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ mit $a = 19.5316(8)$ und $c = 9.6779(3)$ Å. Dies ist eine translations-äquivalente Übergruppe (Index 2) der kinetischen Phase **K**, deren Beziehung zueinander in Abbildung 4.9 dargestellt ist.

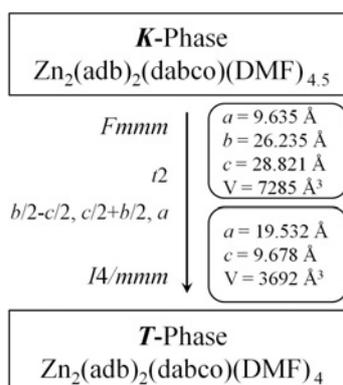


Abbildung 4.9.: Gitterkonstanten und Gruppen-Übergruppen-Beziehungen des Monotropismus der DMF-haltigen $\text{Zn}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$ -Phasen.

Der Säulenligand Dabco befindet sich in **T** auf einer vierzähligen Symmetrieachse der Raumgruppe $I4/mmm$. Da dieser jedoch selbst eine dreizählige Symmetrie besitzt, ist der Ligand fehlgeordnet. Dasselbe ist auch in **K** zu beobachten, da hier zwei Spiegelebenen der Raumgruppe $Fmmm$ durch den Liganden verlaufen. Der Schwerpunkt des ersten Netzwerkes der Phase **T** hat die Koordinaten 0 0 0 in der Elementarzelle, wohingegen der Schwerpunkt des zweiten Netzwerkes die Koordinaten $1/2\ 1/2\ 1/2$ besitzt, was in Abbildung 4.10b gezeigt ist.

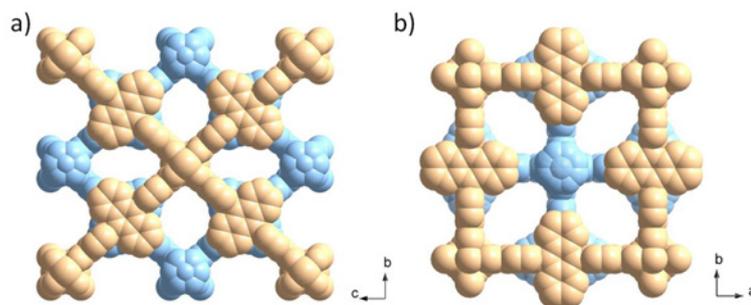


Abbildung 4.10.: Raumfüllendes Packungsdiagramm der interpenetrierten Netzwerke von a) **K** in *a*-Richtung und b) **T** in *c*-Richtung.

Auch die Porengröße der Phasen **K** und **T** unterscheiden sich. In **K** gibt es zwei verschieden große Kanäle ($7.6 \times 9.8 \text{ \AA}$ und $6.3 \times 11.3 \text{ \AA}$), wohingegen in der hochsymmetrischen Phase **T** alle Kanäle die gleiche Größe besitzen ($7.0 \times 10.5 \text{ \AA}$). Dies wird in Abbildung 4.10 noch einmal verdeutlicht. Das zusätzliche Lösungsmittel in der kinetischen Phase **K** führt zu ei-

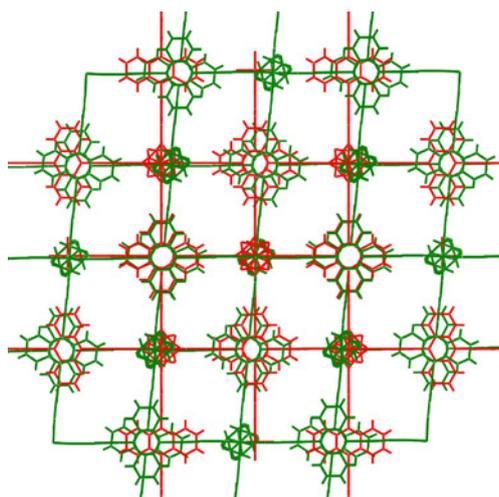


Abbildung 4.11.: Veranschaulichung der Verzerrung von **K** (grün, Blickrichtung entlang *a*-Achse) im Vergleich zur hochsymmetrischen Struktur von **T** (rot, Blickrichtung entlang *c*-Achse).

ner Deformation des Netzwerkes, wodurch die Symmetrie verringert wird (Abbildung 4.11). Das Lösungsmittel in den Poren konnte mit Differenz-Fouriersynthese jedoch nicht lokalisiert werden, da dieses stark fehlgeordnet ist. Die Werte für den entsprechenden Anteil an Lösungsmittel in den Strukturen wurde mittels Elementaranalyse bestimmt.

Vergleicht man die Strukturen der Phasen **K** und **T** mit der Struktur von Me₂adb (vgl. Kapitel 4.1.1), so erkennt man, dass in den Netzwerk-Strukturen die Phenylenringe des adb-Linkers um exakt 90° zu der Anthraceneinheit verdreht sind, wohingegen in der Struktur von Me₂adb ein Torsionswinkel von 81.65° gemessen werden konnte. Dies ist wahrscheinlich auf die Wechselwirkungen zwischen den π-Systemen in Me₂adb zurückzuführen.

Das vollständige Entfernen des Lösungsmittels durch Erhitzen der Proben **K** oder **T** im Vakuum führt zu einer weiteren strukturellen Änderung und es resultiert die aktivierte Phase **A**. Die Strukturänderungen von DUT-30(Zn) (**21**) können mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) untersucht werden. Durch gleichzeitiges Erhitzen der Probe kann die Veränderung des Reflexmusters während der Transformation der Phasen gezeigt werden, ausgehend von der

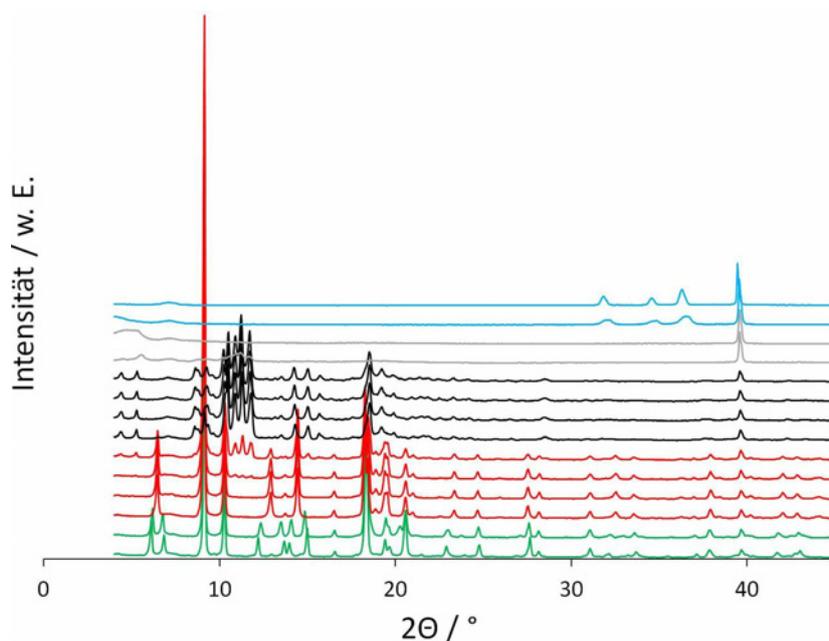


Abbildung 4.12.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Phasentransformation von DUT-30(Zn) (**21**) während des Aufheizprozesses: **K** (grün, 25 - 50°C), **T** (rot, 70 - 110°C), **A** (schwarz, 130 - 270°C), amorphe Phase (grau, 290 - 330°C) und ZnO (hellblau, 350 - 750°C).

kinetischen Phase **K**, zur thermodynamischen Phase **T** und der aktivierten Phase **A** bis hin zur Zersetzung des Netzwerkes und der Bildung von ZnO (Abbildung 4.12).

Ein ähnliches Verhalten konnte von Kitagawa et al. an $\text{Zn}_2(\text{bt dc})_2(\text{bipy})$ (bt dc = 2,2'-Bithiophen-5,5'-dicarboxylat, bipy = 4,4'-Bipyridin) beobachtet werden [130]. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein topologisches Äquivalent zu DUT-30, eine zweifach interpenetrierte Layer-Pillar-Verbindung mit **pcu**-Topologie. Auch hier konnten gastinduzierte Strukturänderungen gezeigt werden. Die Untersuchung der aktivierten Phase von $\text{Zn}_2(\text{bt dc})_2(\text{bipy})$ zeigte, dass die Koordinationssphäre der Zinkatome bezüglich der Carboxylatliganden von einer quadratisch-planaren Anordnung zu einer rhomboedrischen Anordnung übergeht (Abbildung 4.13). Dies bewirkt ein „Zusammenfallen“ der Netzwerkstrukturen. Im Falle von DUT-30(Zn) ist ein derartiges Verhalten während der Aktivierung ebenfalls denkbar.

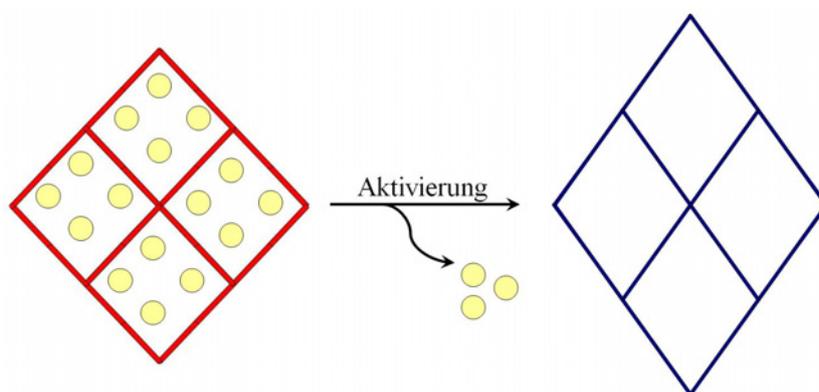


Abbildung 4.13.: Topologische Darstellung der Strukturänderung während des Aktivierungsprozesses am Beispiel von $\text{Zn}_2(\text{bt dc})_2(\text{bipy})$ in Blickrichtung der *c*-Achse. Das zweite Netzwerk ist der Übersicht halber nicht abgebildet.

Die aktivierte Phase **A** wurde nachfolgend für die Adsorptionsuntersuchungen mit verschiedenen Gasen, wie N_2 , H_2 , CO_2 , *n*-Butan und H_2O genutzt (s. Kapitel 4.1.5).

4.1.3. PXRD-*in situ*-Adsorptionsmessungen an DUT-30(Zn) (21)

Um das Verhalten der aktivierten Phase **A** von DUT-30(Zn) (**21**) zu untersuchen, wurden *in situ*-Synchrotron-PXRD-Messungen in einer eigens dafür entwickelten Probenumgebung durchgeführt (Abbildung 4.14). Dazu wurde die Beamline 7T-MPW-MagS am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin genutzt.



Abbildung 4.14.: Messaufbau: *Links*: In der Eulerwiege befestigter Kryostat; *Mitte*: Probenhalter mit Kapillar-Gaseinlass; *Rechts*: Berylliumdom.

Zunächst wurde die Probe in den Probenträger zwischen zwei Kaptonfolien eingebracht und mit einem kleinen Berylliumdom verschlossen. Anschließend wurde die Probenkammer über eine Kapillare evakuiert und mithilfe eines Kryostaten auf -196°C abgekühlt (weitere Details zum Messaufbau sind in Kapitel 3.2 aufgeführt), wobei eine weitere Phasenumwandlung beobachtet werden konnte. In Abbildung 4.15 ist die Änderung des PXRD-Musters von DUT-30(Zn) der aktivierten Phase **A** zur Vakuum-Kryo-Phase **V** dargestellt. Dabei ist jedoch nicht auszuschließen, dass hier ein Phasengemisch vorliegt und die Transformation bei dieser Temperatur noch nicht vollständig erfolgt ist.

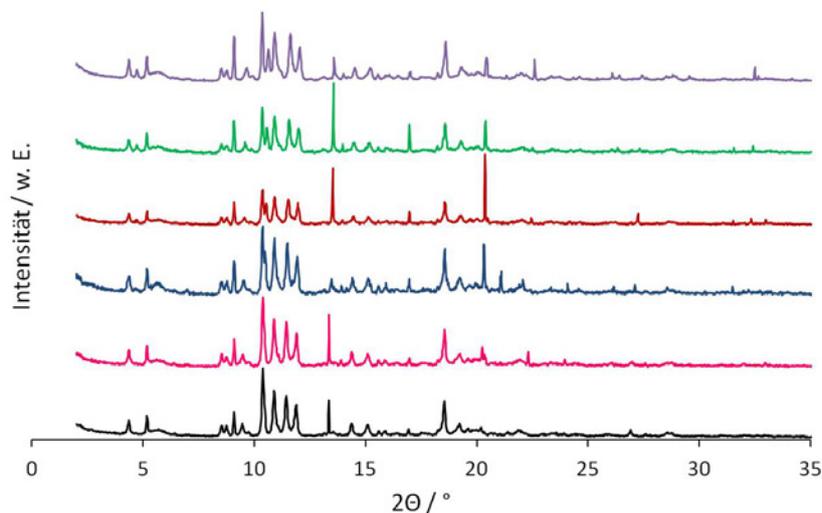


Abbildung 4.15.: Änderung des Reflexmusters von $\text{Zn}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$ (**21**) während des Kühlens von 27°C (schwarz, **A**) auf -196°C (violett, **V**).

Dosiert man zu dieser Probe bei -196°C in kleinen Mengen Stickstoff, kommt es zu einer weiteren strukturellen Änderung, wie es in Abbildung 4.16 gezeigt ist. Die **V**-Phase wandelt sich in die N_2 -adsorbierte Kryo-Phase **N** um. Wird die Probe wieder evakuiert und auf Raumtemperatur gebracht, so wird erneut die aktivierte Phase **A** gebildet.

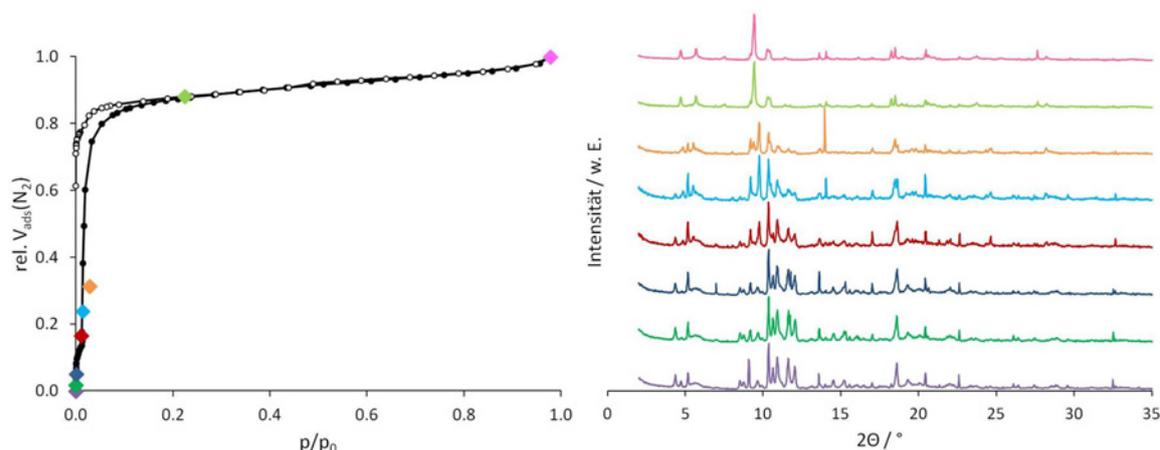


Abbildung 4.16.: *Links*: Stickstoffadsorptionsisotherme und *rechts*: Röntgenpulverdiffraktogramme von DUT-30(Zn) (**21**) während der Adsorption von N_2 ; Die farbigen Rauten zeigen, welches Diffraktogramm an welchem Punkt der Isotherme aufgenommen wurde.

Außerdem wurde die Adsorption von Kohlenstoffdioxid an DUT-30(Zn) bei -78°C untersucht (vgl. Kapitel 4.1.5, Seite 138). Da in der Physisorptionsisotherme eine große Hystereseerscheinung zu beobachten ist, wird auch hier eine Transformation des Netzwerkes vermutet. Dies konnte durch die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen während des Adsorptionsprozesses bestätigt werden. Diese zeigen eine Änderung des Reflexmusters bei der Gasaufnahme, wobei sich die Phase **C** ausbildet. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 4.17 gezeigt. Somit konnte auch gezeigt werden, dass die Änderungen in der Struktur gastabhängig sind, da die Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-adsorbierten Phasen verschiedene Reflexmuster aufweisen.

4 Ergebnisse und Diskussion

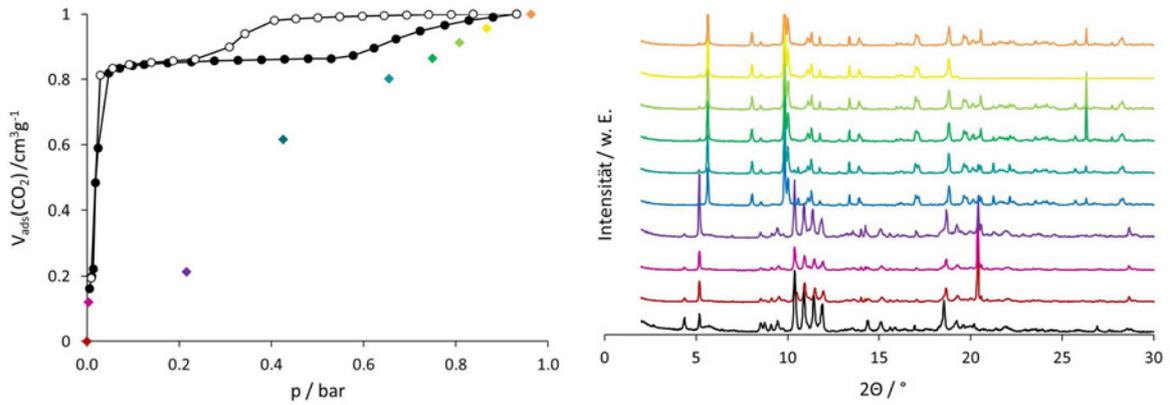


Abbildung 4.17.: *Links*: Kohlenstoffdioxidphysisorptionsisotherme und *rechts*: Änderung des Reflexmusters von DUT-30(Zn) während der Adsorption von CO₂ bei -78°C; die farbigen Rauten kennzeichnen die Punkte an denen die Diffraktogramme aufgenommen wurden.

Leider war es nicht möglich, die Kristallstrukturen der Phasen **A**, **V**, **N** und **C** aus den Röntgenpulverdaten zu lösen, da die Symmetrie der Verbindungen zu niedrig ist und fast alle Reflexe überlappen. Außerdem besteht ein großes Problem bei der Berücksichtigung des Streuungsanteils der Gastmoleküle und es könnte v.a. bei Phase **V** auch ein Phasengemisch vorliegen.

4.1.4. Synthese und Kristallstrukturen von DUT-30(Ni,Co,Cu) (22-24)

Weiterhin war es möglich, eine Reihe isotyper MOFs zu DUT-30(Zn) (**21**) darzustellen. Die Synthese erfolgte analog auf solvothermale Weg mit 4,4'-(Anthracen-9,10-diyl)dibenzoesäure (**1**, H₂adb), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) und den entsprechenden Metallnitraten (Nickelnitrat-Hexahydrat, Cobaltnitrat-Hexahydrat, Kupfernitratt-Trihydrat) in stöchiometrischem Verhältnis in DMF (Ni), DEF (Co) oder einem DMF/EtOH-Gemisch (Cu) bei 120°C für 48 Stunden. Die mittels Rasterelektronen-Mikroskopie erhaltenen Aufnahmen der gebildeten Pulver sind in Abbildung 4.18(a)-(c) dargestellt. Des Weiteren konnten größere Kristalle der cobalthaltigen Verbindung (Abbildung 4.18(d)) durch den Zusatz von Salpetersäure zu dem Reaktionsgemisch gewonnen werden. Die Beschreibung der Kristallstruktur der erhaltenen Verbindung ist unten kurz zusammengefasst.

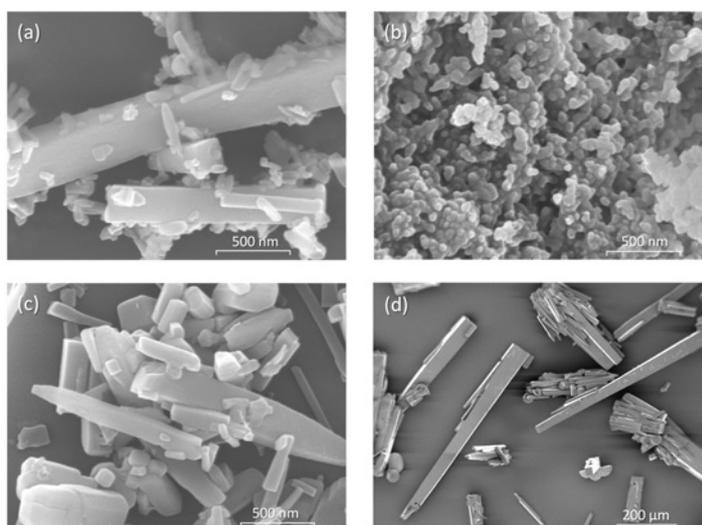


Abbildung 4.18.: REM-Aufnahmen von a) DUT-30(Ni) b) DUT-30(Cu) c) DUT-30(Co) ohne Zusatz von Säure d) DUT-30(Co) mit Zusatz von Salpetersäure.

Ebenso wie DUT-30(Zn) zeigen die isotypen Nickel-, Cobalt- und Kupferverbindungen eine sehr ausgeprägte Flexibilität. Die bei der Synthese in DMF bzw. DEF gebildeten kinetischen Phasen enthalten so viel Lösungsmittel in den Poren, dass es zu einer Verzerrung der Struktur kommt. Dies ist auch aus den Pulverdiffraktogrammen der **K**-Phasen in Abbildung 4.19a abzulesen, da es hier zur Aufspaltung einiger Reflexe kommt.

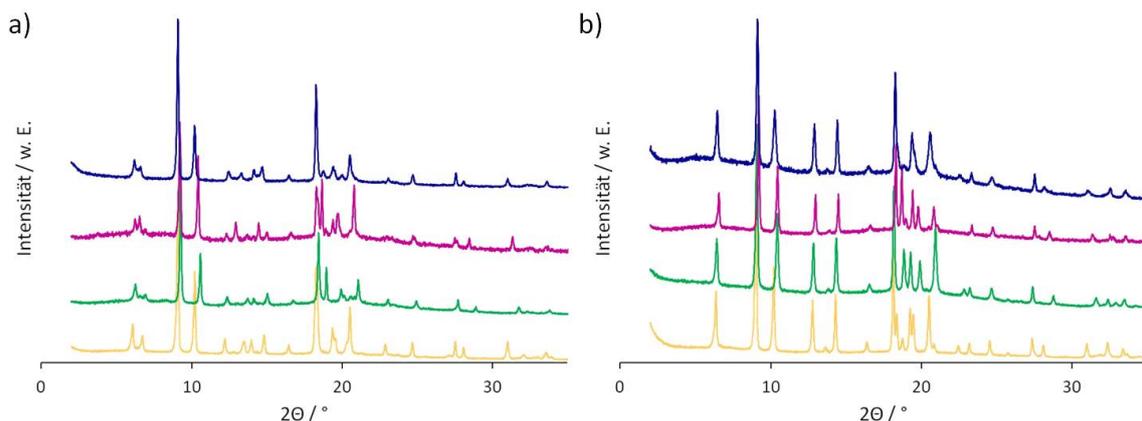


Abbildung 4.19.: PXRDs der Phasen (a) **K** und (b) **T** der DUT-30-Reihe. DUT-30(Zn) - gelb, DUT-30(Ni) - grün, DUT-30(Co) - lila, DUT-30(Cu) - blau.

Wie auch mithilfe der Elementaranalysen gezeigt werden kann (s. Kapitel 3.4.1), geben die Verbindungen Lösungsmittelmoleküle aus den Poren ab, um die hochsymmetrischen, thermodynamisch stabilen Phasen **T** ausbilden zu können, deren Pulverdiffraktogramme in Abbildung 4.19b dargestellt sind.

Des Weiteren war es möglich, Einkristalle der **T**-Phase von DUT-30(Co) zu gewinnen. Diese kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4mmm$ mit $a = 19.522(3)$ und $c = 9.5663(19)$ Å.

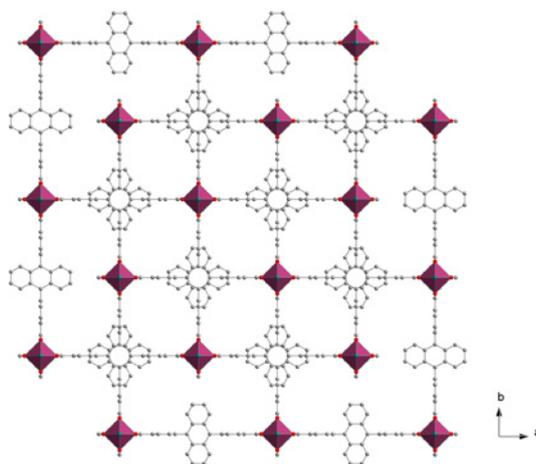


Abbildung 4.20.: Interpenetrierte Netzwerke der Phase **T** von DUT-30(Co) (**23**) in Richtung der kristallographischen c -Achse; C - grau, O - rot, N - türkis, Co - violett. Die H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Die SBU besteht, analog zu DUT-30(Zn), aus Co_2 -Paddle-Wheel-Einheiten, die in den äquatorialen Positionen mit adb-Liganden besetzt sind und somit ein (4,4)-Netz aufspannen. Die axialen Positionen sind mit dem Säulenligand Dabco besetzt und verknüpfen die Schichten untereinander. Das so gebildete dreidimensionale Netzwerk zeigt **pcu**-Topologie und wird von einem zweiten Netzwerk durchdrungen (Abbildung 4.20).

Durch Entfernen sämtlicher Lösungsmittelmoleküle aus den Poren können die aktivierten Phasen **A** der DUT-30-Verbindungen erhalten werden (Abbildung 4.21). Dies geschieht durch Aufheizen der Proben im Vakuum. Die Änderung des Reflexmusters während des Heizprozesses ist für DUT-30(Co) (**23**) in Abbildung B.1 dargestellt. An diesen lösungsmittelfreien Phasen der DUT-30-Verbindungen kann das Adsorptionsverhalten verschiedener Gase untersucht werden (s. Kapitel 4.1.5).

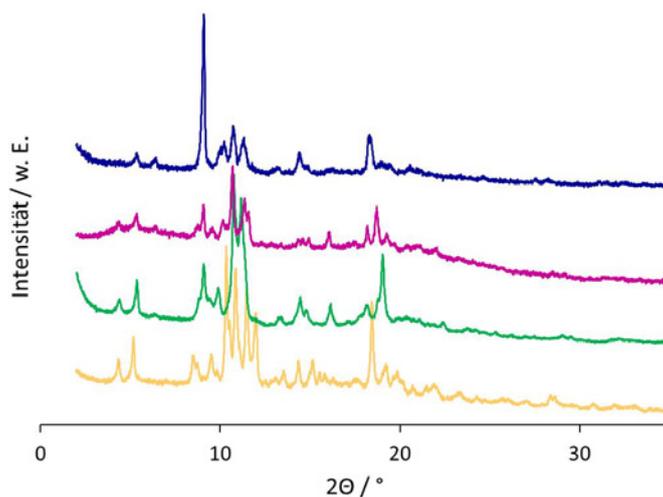


Abbildung 4.21.: Röntgenpulverdiffraktogramme der **A**-Phasen der DUT-30-Reihe. DUT-30(Zn) - gelb, (Ni) - grün, (Co) - lila, (Cu) - blau.

4.1.5. Weitere Charakterisierung der DUT-30-Verbindungen

Adsorptionsverhalten

Um die Porosität der DUT-30-Verbindungen zu testen, wurden Physisorptionsmessungen mit verschiedenen Gasen an den entsprechenden aktivierten Phasen durchgeführt. Als Adsorptive wurden Stickstoff, Wasserstoff, CO₂, Wasser und *n*-Butan eingesetzt. Die Stickstoffphysisorptionsisothermen der DUT-30-Verbindungen sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

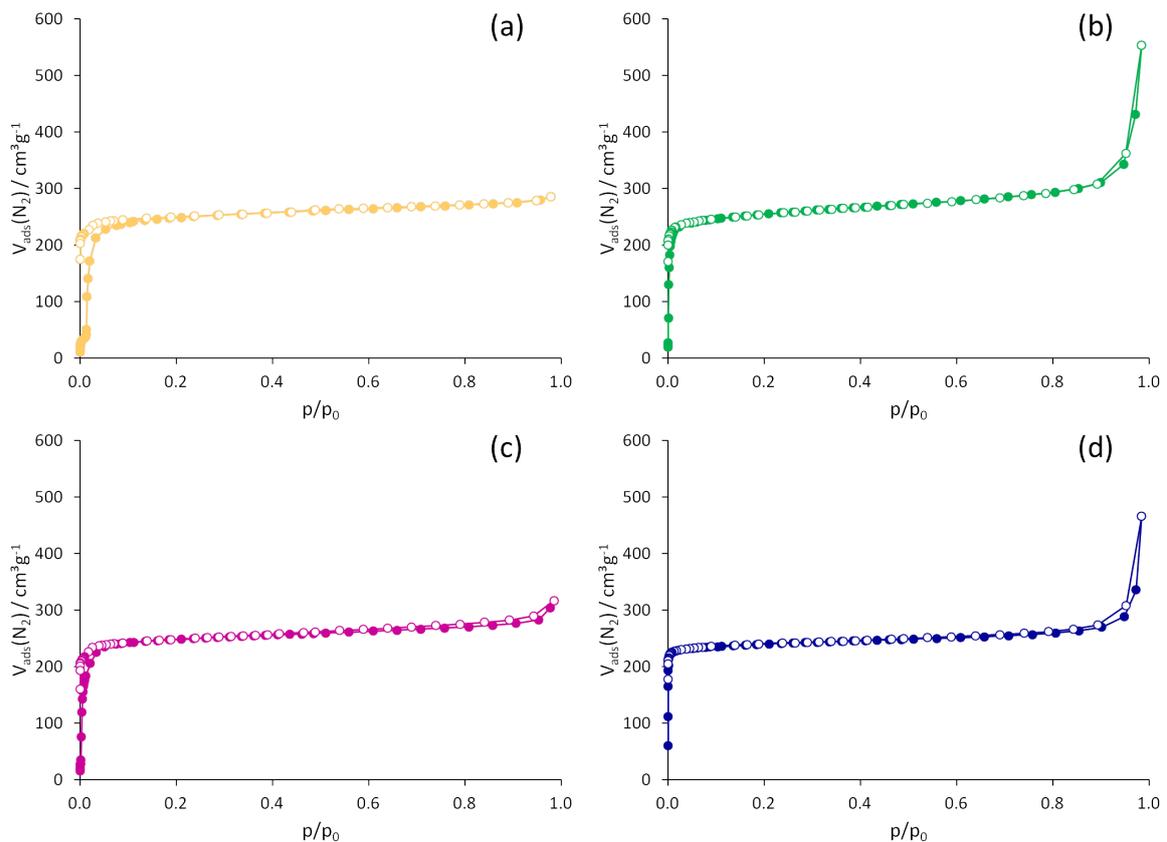


Abbildung 4.22.: Stickstoffphysisorptionsisothermen von a) DUT-30(Zn) b) DUT-30(Ni) c) DUT-30(Co) d) DUT-30(Cu) bei -196°C. Der Adsorptionsast ist durch die vollen Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch die leeren.

Bemerkenswert ist der sogenannte „Gate-Pressure“-Effekt, der vor allem bei DUT-30(Zn) sehr ausgeprägt ist. Hierbei wird aufgrund der Flexibilität der Strukturen (poröse Koordinationsverbindungen der 3. Generation [1]) eine Hysterese bei niedrigen Relativdrücken beobachtet.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Fall von DUT-30(Zn) kommt es zu diesem Effekt im Bereich von $p/p_0 = 0-0.2$. Bei DUT-30(Ni) und DUT-30(Co) kann ebenfalls eine kleinere Hysterese beobachtet werden. Bei DUT-30(Cu) ist dieses Phänomen am geringsten ausgeprägt. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 4.23 die Stickstoffphysisorptionsisothermen in semilogarithmischer Darstellung gezeigt.

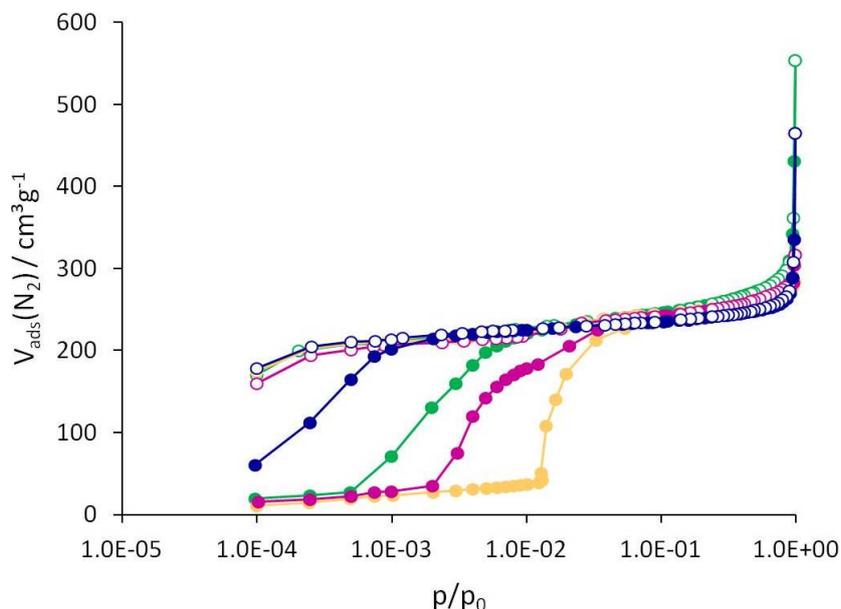


Abbildung 4.23.: Stickstoffphysisorptionsisothermen der DUT-30-Verbindungen bei -196°C in semilogarithmischer Darstellung. DUT-30(Zn) - gelb, DUT-30(Ni) - grün, DUT-30(Co) - lila, DUT-30(Cu) - blau. Der Adsorptionsast ist durch volle Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch die leeren.

Alle vier Verbindungen zeigen, aufgrund des isoretikulären Aufbaus, eine ähnliche Adsorptionskapazität für Stickstoff bei -196°C und weisen demzufolge auch ähnliche Porenvolumina und BET-Oberflächen auf. Für die Zn-, Ni- und Co-Verbindung von DUT-30 wurden BET-Oberflächen von $960\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ mithilfe der Multipoint-BET-Methode im Bereich von $p/p_0 = 0.03-0.1$ berechnet. Die Oberfläche von DUT-30(Cu) ist mit $905\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ etwas geringer. Das spezifische Porenvolumen von DUT-30(Zn) und DUT-30(Co) beträgt $0.43\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (bei $p/p_0 = 0.9$), für DUT-30(Ni) wurde ein Porenvolumen von $0.48\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ berechnet und der Wert von DUT-30(Cu) liegt bei $0.42\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Aufgrund der Interpenetration der Strukturen konnten keine höheren Werte durch die Nutzung eines längeren Linkers erzielt werden. $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$

4 Ergebnisse und Diskussion

zeigt im Vergleich eine deutlich höhere Oberfläche mit $1450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [20] und $\text{Co}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ erreicht selbst $1600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bei $p/p_0 = 0.3$ [25].

Wie jedoch in Kapitel 2.6.1 gezeigt, kann das Auftreten von Interpenetration und kleinen Porenvolumina durchaus wünschenswert sein, da diese Verbindungen oftmals kleine Moleküle wie z.B. Wasserstoff besser adsorbieren können als Materialien mit größeren Poren.

Die Wasserstoffphysorptionsisothermen der aktivierten Phasen **A** von DUT-30 wurden bei -196°C gemessen und sind in Abbildung 4.24 dargestellt.

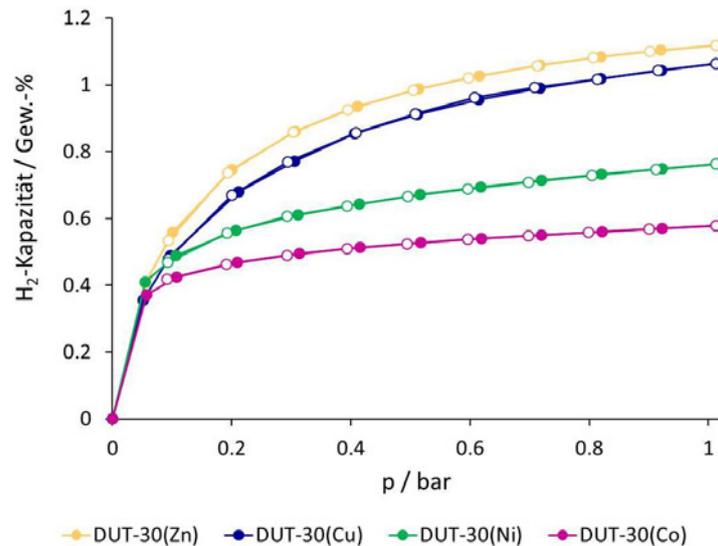


Abbildung 4.24.: Wasserstoffphysorptionsisothermen der DUT-30-Verbindungen bei -196°C .

Der Adsorptionsast ist durch volle Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch leere.

DUT-30(Zn) und DUT-30(Cu) haben die höchste Wasserstoffkapazität mit 1.12 Gew.-% bzw. 1.06 Gew.-% bei 1 bar. DUT-30(Ni) speichert dahingegen nur 0.76 Gew.-% Wasserstoff bei 1 bar und DUT-30(Co) nur 0.58 Gew.-%. Da es sich hier um isomorphe Verbindungen handelt, die lediglich mit verschiedenen Metallen aufgebaut wurden, kann eine starke Abhängigkeit der Wasserstoffkapazität von den Metallzentren gezeigt werden. Vermutlich bewirken die Wasserstoffmoleküle eine unterschiedlich starke Öffnung der Strukturen. Aufgrund des Fehlens von koordinativ ungesättigten Metallzentren, sind die Wasserstoffspeicherfähigkeiten jedoch vergleichsweise gering.

Auch im Vergleich zu Verbindungen derselben Topologie, wie zum Beispiel $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (2.0 Gew.-%) [20] oder $\text{Co}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (2.3 Gew.-%) [25], ist die Wasserstoffkapazität der DUT-30-Reihe bedeutend kleiner. Dies ist umso erstaunlicher, wenn die vermutlich hohe Affinität des Wasserstoffs bezüglich großer π -Systeme bedacht wird und ähnliche Porengrößen in den Verbindungen vorliegen. Jedoch sind hier wahrscheinlich primär vorliegende kleine Poren besser geeignet, als durch Interpenetration erzeugte kleinere Poren, da eine Verschiebung der Netzwerke zueinander möglich ist.

Mithilfe der Wasseradsorption können, aufgrund der hohen Polarität von Wasser, Aussagen zum hydrophoben bzw. hydrophilen Charakter einer Verbindung gemacht werden. Die Wasseradsorptionseigenschaften von DUT-30(Zn) (**21**) wurden untersucht und mit Wasseradsorptionsisothermen anderer Verbindungen verglichen. In Abbildung 4.25 sind die Wasseradsorptionsisothermen von DUT-30(Zn) sowie von ZIF-8 dargestellt [131].

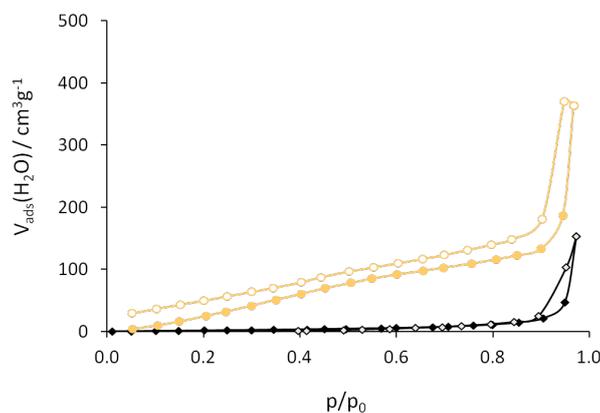


Abbildung 4.25.: Wasserphysorptionsisothermen von DUT-30(Zn) (gelb) und ZIF-8 (schwarz) bei 25°C.

ZIF-8 (ZIF - zeolitic imidazolate framework) ist eine stark hydrophobe und chemisch stabile Verbindung, welche von Yaghi et al. entwickelt wurde [40]. Vergleicht man die Wasseradsorptionsisothermen beider Verbindungen, kann eine sehr große Ähnlichkeit festgestellt werden. Demzufolge ist DUT-30(Zn) ebenfalls eine stark hydrophobe Verbindung, deren aus der Wasserphysorptionsisotherme ermitteltes Porenvolumen $0.30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bei $p/p_0 = 0.95$ beträgt. Des Weiteren eignet sich die Wasseradsorption für Untersuchungen zur Stabilität gegenüber Feuchtigkeit. Liegen der Adsorptions- und Desorptionsast der Isotherme weitgehend übereinander, ist die Verbindung gegenüber Feuchtigkeit größtenteils stabil. Kann jedoch ein

4 Ergebnisse und Diskussion

Schneiden des Adsorptions- und Desorptionsastes beobachtet werden, so findet eine Zersetzung während des Kontaktes mit Feuchtigkeit statt. Die Wasserphysisorptionsisotherme von DUT-30(Zn) zeigt einen parallelen Verlauf des Adsorptions- und Desorptionsastes. Auch die Wasseradsorptionsisothermen von DUT-30(Ni), DUT-30(Co) und DUT-30(Cu) (Abbildung 4.26) zeigen hydrophobe Eigenschaften, denn auch hier verlaufen Adsorption und Desorption weitgehend parallel. Jedoch kann eine irreversible Aufnahme von Wasser beobachtet werden, was zum Teil auch mit einer Zersetzung des Netzwerkes einhergehen kann.

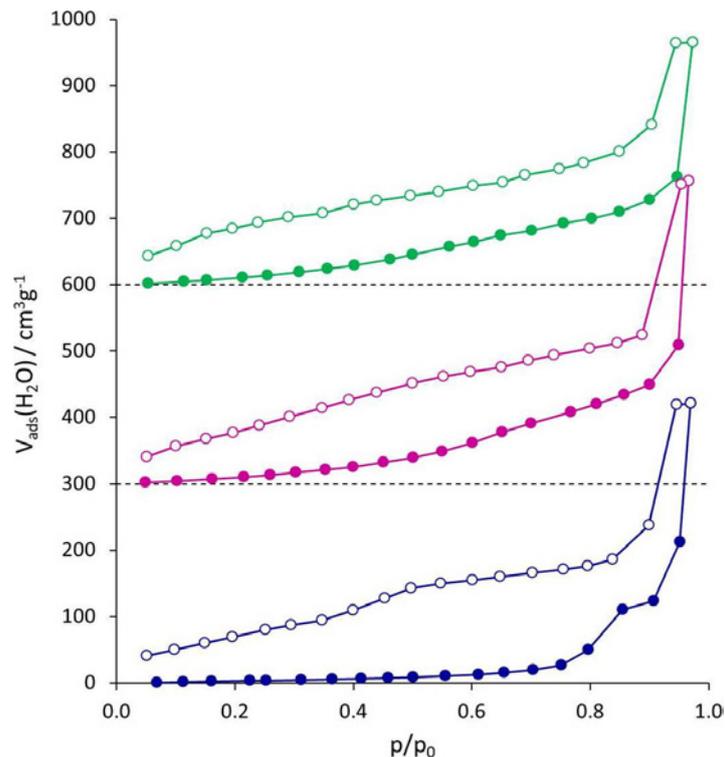


Abbildung 4.26.: Wasserphysisorptionsisothermen von DUT-30(Ni) - grün, DUT-30(Co) - lila und DUT-30(Cu) - blau bei 25°C (Offset = $300 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

Die Kohlendioxidadsorption der DUT-30-Verbindungen wurde sowohl bei 0°C als auch bei -78°C durchgeführt. Die CO_2 -Physisorptionsisothermen bei 0°C sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Auffällig ist hier, dass wieder, analog zu den Wasserstoffphysisorptionsmessungen, die Co- und Ni-Verbindungen ($30 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) aus dieser Familie der MOFs die geringste Gasspeicherkapazität aufweisen. DUT-30(Zn) vermag $40 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ CO_2 bei 0°C zu speichern und $\text{Cu}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$ kann mit $50 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei 0°C und 0.9 bar die größte Menge CO_2 aufnehmen.

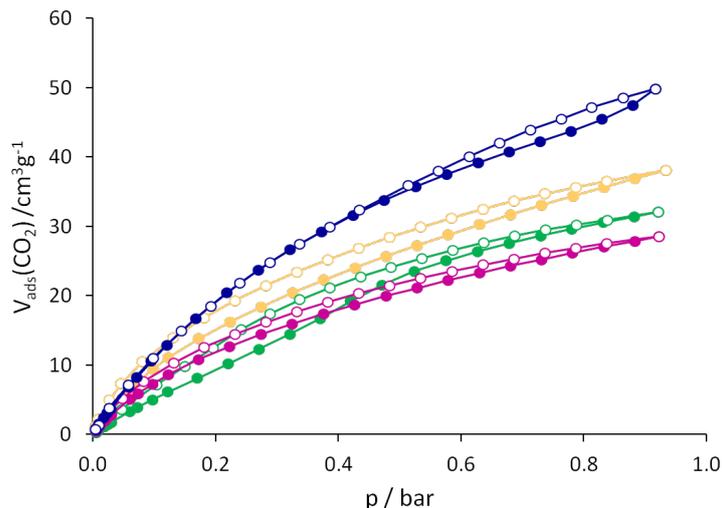


Abbildung 4.27.: CO₂-Physisorptionsisothermen von DUT-30(Zn) (gelb), DUT-30(Ni) (grün), DUT-30(Co) (lila) und DUT-30(Cu) (blau) bei 0°C.

Die in Abbildung 4.28 dargestellten Isothermen zeigen die CO₂-Physisorption bei -78°C. Der Isothermenverlauf ähnelt dabei dem der Stickstoffphysisorptionsisothermen dieser Verbindungen und die mithilfe der Mulitpoint-BET-Methode bestimmten spezifischen Oberflächen und Porenvolumina führen zu ähnlichen Werten. Für DUT-30(Zn) und (Co) wurden spezifische Oberflächen von 760 m²g⁻¹ ($p/p_0 = 0.03 - 0.1$) bestimmt, für DUT-30(Ni) 810 m²g⁻¹ und für DUT-30(Cu) 730 m²g⁻¹. Die Porenvolumina betragen für DUT-30(Zn) und (Co) 0.48 cm³g⁻¹, für DUT-30(Ni) 0.40 cm³g⁻¹ und für DUT-30(Cu) 0.35 cm³g⁻¹ bei $p/p_0 = 0.8$.

Die CO₂-Kapazität der DUT-30-Verbindungen für Zn, Ni und Co beträgt ca. 200 cm³g⁻¹ bei -78°C und 0.9 bar; DUT-30(Cu) liegt mit 180 cm³g⁻¹ ($p/p_0 = 0.03 - 0.1$) leicht darunter. Diese Werte sind vergleichbar mit der CO₂-Kapazität anderer MOFs.

Auch in diesen Isothermen kann erneut der „Gate-Pressure“-Effekt im Bereich von $p/p_0 = 0.01 - 0.05$ v.a. bei DUT-30(Zn) (**21**) beobachtet werden. Des Weiteren zeigen alle Verbindungen eine zusätzliche, größere Hysterese bei höheren Relativdrücken. Um eventuell auftretende strukturelle Änderungen beobachten zu können, wurden PXRD-*in situ*-CO₂-Adsorptionsexperimente am Elektronenspeicherring des Helmholtzzentrums Berlin an allen vier Verbindungen durchgeführt (vgl. Kapitel 4.1.3). Es zeigte sich, dass für DUT-30(Co) (**23**), und DUT-30(Cu) (**24**) keine Veränderung der Struktur während des Evakuierungs- und Abkühlprozesses vor sich geht. Die strukturellen Änderungen bei DUT-30(Zn) (**21**) wurden bereits in Kapitel 4.1.3 er-

läutert. Bei DUT-30(Ni) (**22**) können jedoch geringe Änderungen im Diffraktogramm sowohl während des Evakuierungsprozesses als auch während der Abkühlphase auf -78°C beobachtet werden. Im Verlauf der Adsorption von Kohlenstoffdioxid kann bei allen Verbindungen eine Änderung des Reflexmusters beobachtet werden. Die aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Kapitel B.1 aufgeführt.

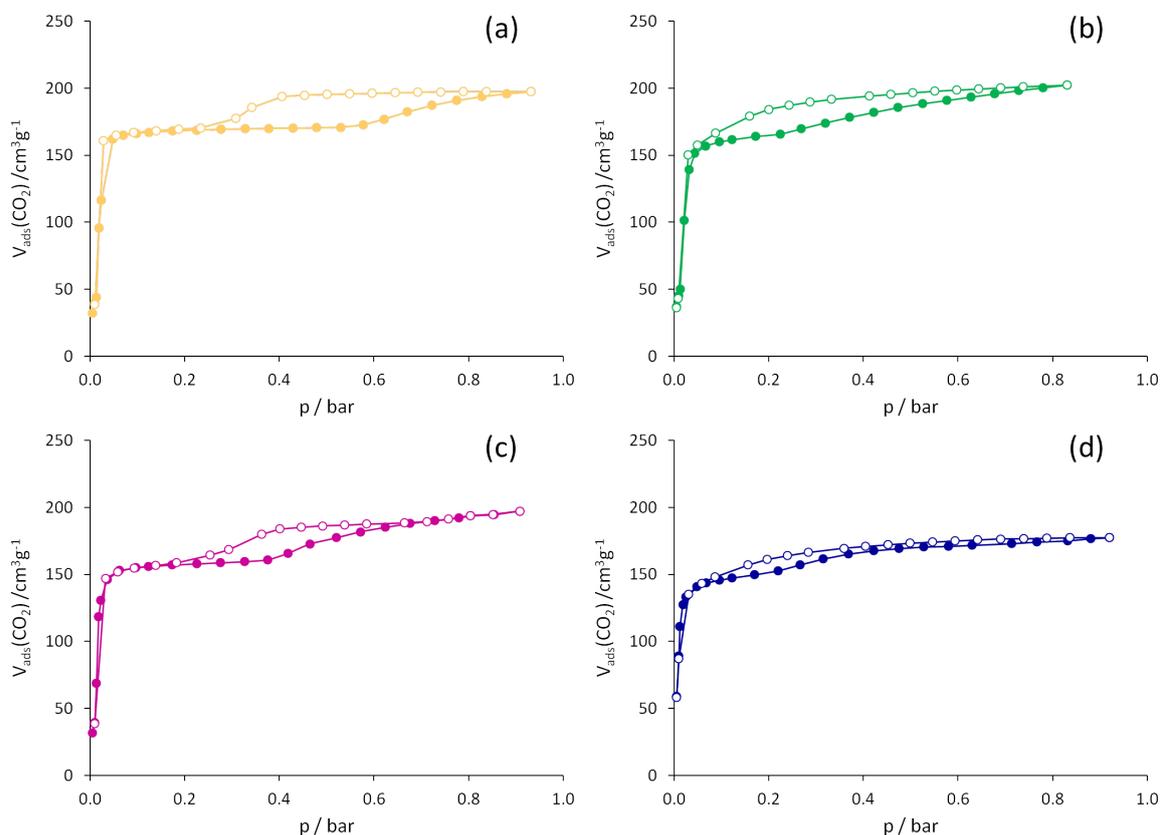


Abbildung 4.28.: CO_2 -Physisorptionsisothermen von a) DUT-30(Zn) b) DUT-30(Ni) c) DUT-30(Co) d) DUT-30(Cu) bei -78°C .

Weiterhin wurden für die DUT-30-Verbindungen *n*-Butanadsorptionsmessungen durchgeführt, welche in Abbildung 4.29 dargestellt sind. Die Materialien zeigen alle eine ähnliche Adsorptionskapazität für *n*-Butan bei 20°C : DUT-30(Zn) und DUT-30(Ni) besitzen eine Speicherkapazität von $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 77 Vol-% *n*-Butan; DUT-30(Co) und DUT-30(Cu) zeigen eine Speicherkapazität von $3.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 77 Vol-% *n*-Butan. Diese Werte liegen im Bereich von HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, $3.7 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) [132], wodurch erneut der hydrophobe Charakter der Verbindungen deutlich wird. Bemerkenswert ist, dass, analog zu den Stickstoffphysi-

sorptionsmessungen, hier ebenfalls nur DUT-30(Zn) und DUT-30(Co) einen wahrnehmbaren „Gate-Pressure“-Effekt aufweisen. Die Ni- und Cu-Verbindung zeigen dieses Phänomen nur in minimalem Maße.

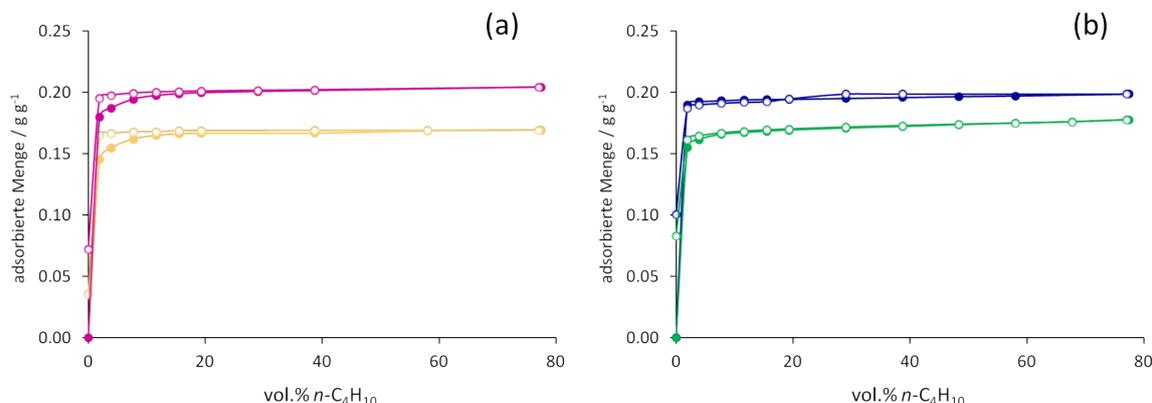


Abbildung 4.29.: *n*-Butanphysisorptionsisothermen bei 20°C von a) DUT-30(Zn) - gelb und DUT-30(Co) - lila sowie b) DUT-30(Ni) - grün und DUT-30(Cu) - blau.

Stabilitätstests

Um die Stabilität der DUT-30-Verbindungen zu überprüfen, wurden die Materialien verschiedenen Tests unterzogen. Zunächst wurde die thermische Stabilität mittels Thermogravimetrie überprüft (Abbildung 4.30). Bei allen Verbindungen erfolgt zunächst die Abgabe des Lösungsmittels aus den Poren. Die lösungsmittelfreie Phase ist bei DUT-30(Zn) (**21**) schon ab 250°C erreicht, DUT-30(Ni) (**22**) zeigt einen Masseverlust bis 290°C, die aktivierte Phase von DUT-30(Cu) (**24**) ist bei 270°C erreicht und DUT-30(Co) (**23**) ist ab 320°C lösungsmittelfrei. Die Aktivierungstemperatur von **23** liegt deutlich höher, da die Synthese in DEF erfolgte und dieses einen höheren Siedepunkt aufweist als DMF. Die Zersetzung der Netzwerke von **21-23** beginnt bei 360°C durch die Abgabe des Pillarliganden Dabco und einer teilweise Decarboxylierung des adb-Linkers. Ab 390°C erfolgt die vollständige Oxidation des adb-Linkers. Eine Ausnahme bildet DUT-30(Cu) (**24**), dessen Zersetzung bereits bei 300°C beginnt. Es bleiben die entsprechenden Metalloxide als Restmasse zurück.

4 Ergebnisse und Diskussion

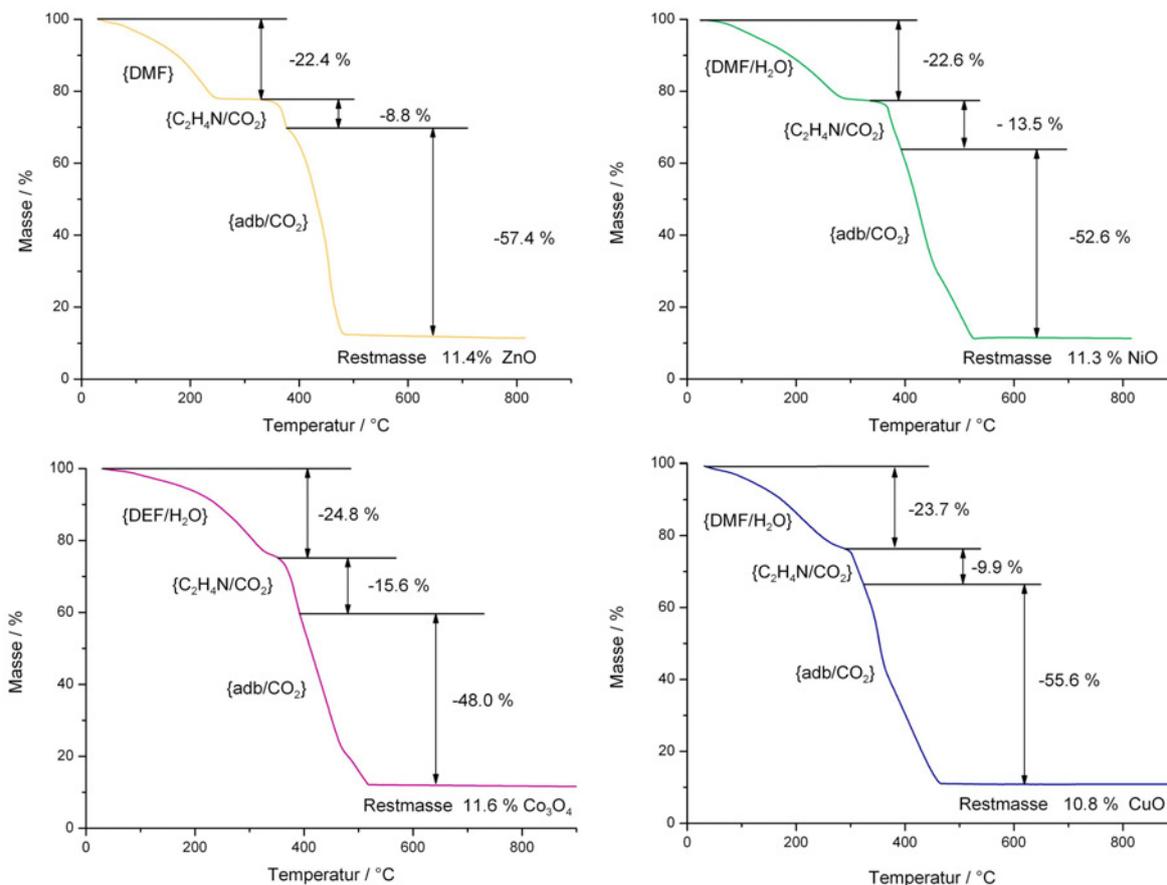


Abbildung 4.30.: Thermogravimetrieanalysen von DUT-30(Zn) - gelb, DUT-30(Ni) - grün, DUT-30(Co) - lila und DUT-30(Cu) - blau.

Des Weiteren wurde die Resolvierbarkeit der Verbindungen überprüft. Dafür wurden die aktivierten Phasen in DMF gegeben und drei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die spezifische Oberfläche kann ohne größere Verluste über mehrere Zyklen von Aktivieren und Resolvieren bewahrt werden, welches in Abbildung 4.31 dargestellt ist.

Ebenso bleibt die Kristallinität aller vier Verbindungen über mehrere Zyklen erhalten. Jedoch kann nicht die kinetische Phase **K** wieder gewonnen werden, sondern nur die thermodynamische Phase **T** (Abbildung B.8). Bei längerem Aufbewahren (4 Wochen) der Verbindungen in DMF kann ein Gemisch aus **K** und **T** erhalten werden. Eine Ausnahme ist DUT-30(Ni) (**22**), welches ohne Probleme von der aktivierten Phase in die kinetische Phase überführt werden kann. Dies kann insofern begründet werden, dass eine Verzerrung der quadratisch-planaren

4 Ergebnisse und Diskussion

Koordinationssphäre bezüglich der adB-Linker für Nickel energetisch günstiger ist als für die Metalle Zink, Cobalt und Kupfer.

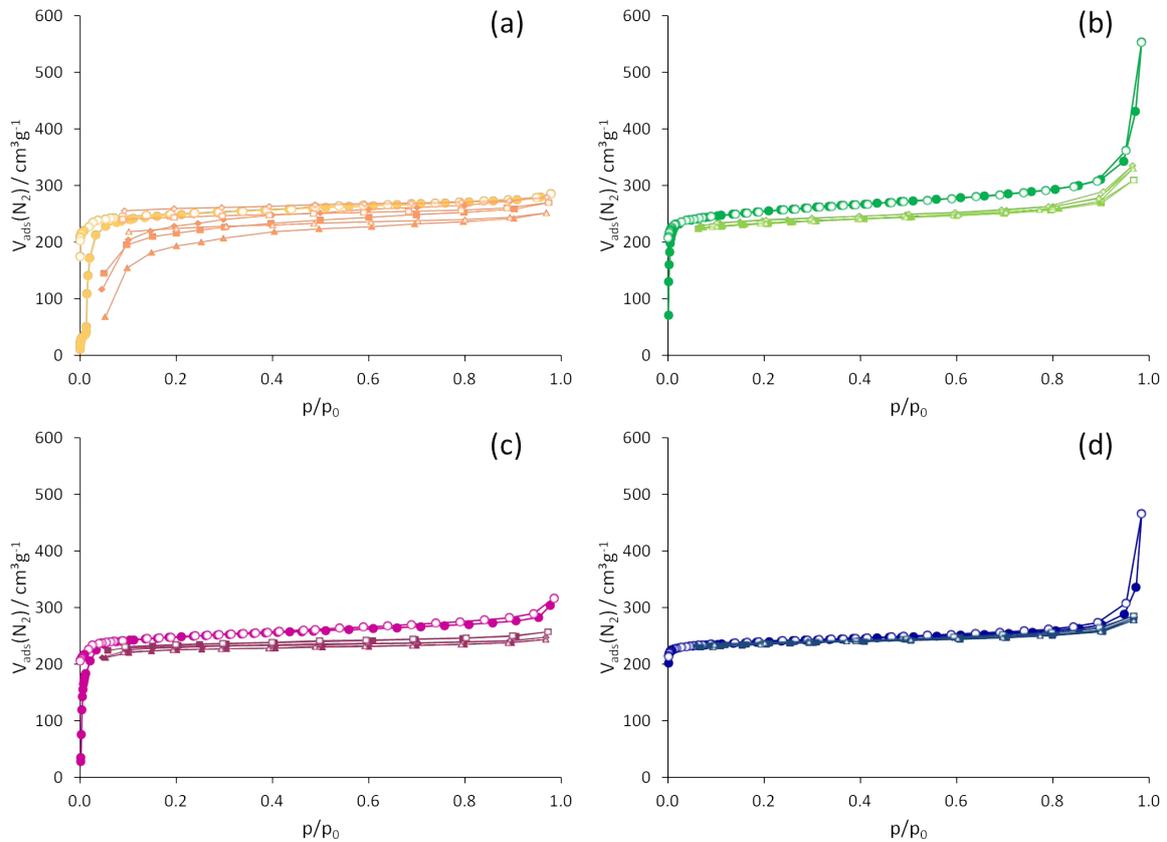


Abbildung 4.31.: Stickstoffphysorptionsisothermen von (a) DUT-30(Zn), (b) DUT-30(Ni), (c) DUT-30(Co), (d) DUT-30(Cu) sowie die Isothermen nach dem 1. (\diamond), 2. (\square) und 3. (\triangle) Resolvationszyklus bei -196°C .

Aufgrund der hydrophoben Eigenschaften von DUT-30 zeigen diese Verbindungen eine gewisse Stabilität gegenüber Feuchtigkeit. So können die Proben über mehrere Wochen an Luft gelagert werden, ohne einen merklichen Verlust an Kristallinität oder spezifischer Oberfläche. Allein die kinetischen Phasen **K** können unter diesen Bedingungen nicht bewahrt werden. Die zusätzlichen Lösungsmittelmoleküle, welche die Verzerrung der Struktur verursachen, werden abgegeben und es bildet sich die thermodynamische Phase **T**. In Abbildung 4.32 sind die Pulverdiffraktogramme der Phasen **K**, **T** und **A** sowie deren Äquivalente nach der zweiwöchigen Lagerung an Luft von allen vier Verbindungen dargestellt. Auch die spezifische Oberfläche

4 Ergebnisse und Diskussion

der Verbindungen wird nicht durch die Lagerung an Luft beeinträchtigt. Sowohl die kinetische Phase **K**, die thermodynamische Phase **T**, als auch die aktivierte Phase **A** der Verbindungen zeigen nach zwei Wochen an Luft eine ebenso hohe Stickstoffkapazität wie zuvor (Abbildung B.9).

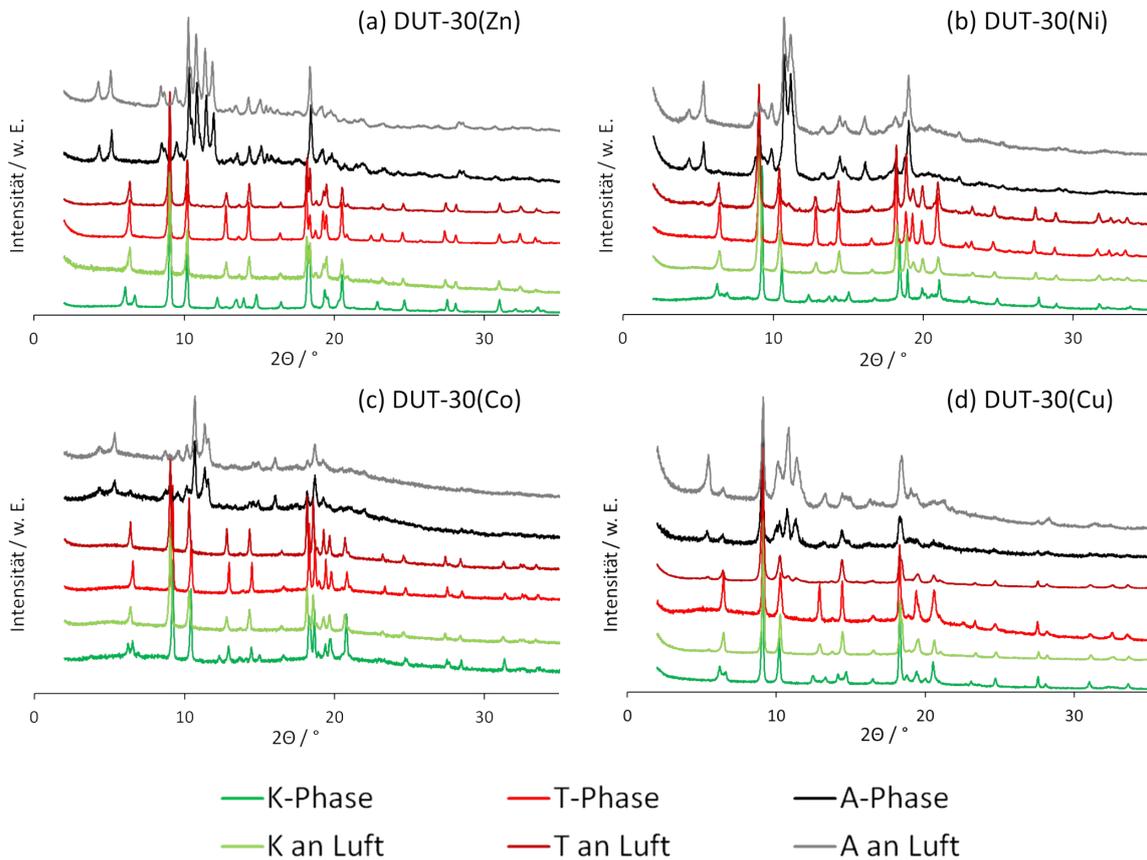


Abbildung 4.32.: Röntgenpulverdiffraktogramme zu Stabilitätstests an Luft der Phasen **K**, **T** und **A** von (a) DUT-30(Zn), (b) DUT-30(Ni), (c) DUT-30(Co) und (d) DUT-30(Cu).

Im weiteren Verlauf der Stabilitätstests wurden Proben der verschiedenen Phasen in Wasser gegeben und fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die anschließenden Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigten, dass erneut eine strukturelle Umwandlung stattgefunden hat und die wasseradsorbierten Phasen **W** gebildet wurden, welche jedoch nicht in die entsprechenden aktivierten Phasen **A** (150°C, Vakuum) transformiert werden konnten. DUT-30(Zn) ließ sich durch Austauschen des Wassers mit DMF wieder in die Phase **T** über-

führen. Wie schon die Wasseradsorption vermuten ließ, ist die Rückgewinnung der thermodynamischen Phasen der Nickel-, Cobalt- und Kupferverbindungen nicht möglich, da es zu einer Zersetzung der Netzwerke kommt (Abbildung 4.33).

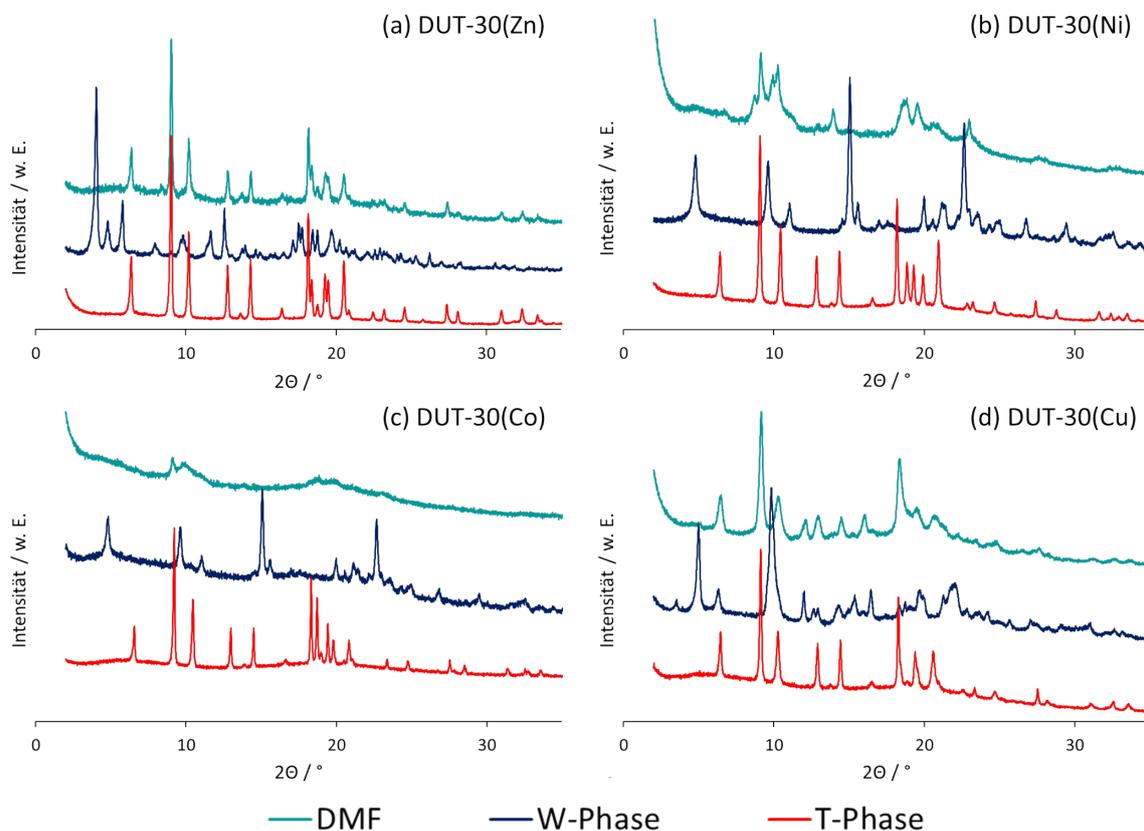


Abbildung 4.33.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Phasen **T**, **W** sowie mit DMF ausgetauschte Proben der **W**-Phasen von (a) DUT-30(Zn) (b) DUT-30(Ni) (c) DUT-30(Co) (d) DUT-30(Cu).

Die wasseradsorbierten Phasen **W** zeigen lediglich eine sehr geringe Stickstoffkapazität (DUT-30(Zn): $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, DUT-30(Ni): $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, DUT-30(Co): $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, DUT-30(Cu): $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ($p/p_0 = 0.1 - 0.3$)), da aus diesen nicht direkt (150°C im Vakuum) die aktivierten Phasen dargestellt werden können.

Die thermogravimetrische Analyse der Phase **W** von DUT-30(Zn) zeigt, dass ca. 0.5 Moleküle H_2O pro Formeleinheit nach der Aktivierung in der Struktur enthalten sind. Des Weiteren ist die Restmasse 2.2 % höher als die berechnete, sodass die Probe bereits ZnO bzw. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ enthalten muss (Abbildung 4.34). Demzufolge wird auch DUT-30(Zn) während der Hydrata-

4 Ergebnisse und Diskussion

tion zersetzt, jedoch geht dieser Prozess im Vergleich zu DUT-30(Ni,Co,Cu) vermutlich sehr viel langsamer vor sich.

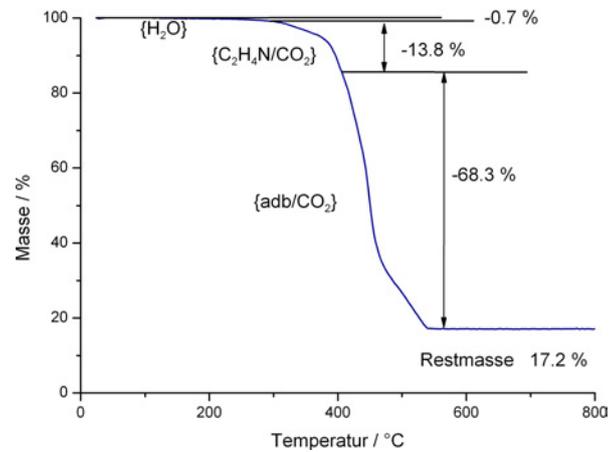


Abbildung 4.34.: Thermogravimetrie der Phase **W** von DUT-30(Zn) (**21**).

Durch den Austausch des Wassers mit *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und der anschließenden Aktivierung kann DUT-30(Zn) wieder in die aktivierte Phase überführt werden, zeigt jedoch eine etwas geringere spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche: $515 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) als vor der Behandlung mit Wasser (Abbildung 4.35).

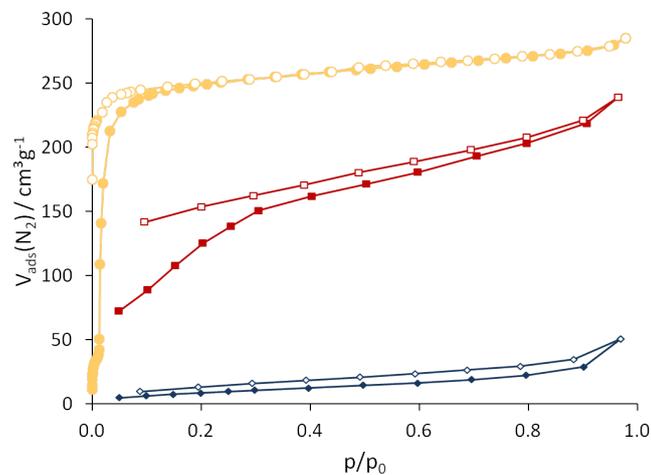


Abbildung 4.35.: Stickstoffphysisorptionsisothermen zu Stabilitätstests in Wasser von DUT-30(Zn). Gelb - **A**-Phase, blau - **W**-Phase bei 150°C aktiviert, rot - **W**-Phase mit DMF ausgetauscht und bei 150°C aktiviert.

Die Stickstoffphysisorptionsmessungen der mit *N,N*-Dimethylformamid (DMF) ausgetauschten **W**-Phasen von DUT-30(Ni,Co,Cu) zeigen, wie erwartet, dass die poröse Struktur der Verbindungen durch die Behandlung mit Wasser weitgehend zerstört wird. Die spezifischen Oberflächen liegen weit unter den Werten der unbehandelten Proben (DUT-30(Ni): $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, DUT-30(Co): $140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, DUT-30(Cu): $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ($p/p_0 = 0.1 - 0.3$)). Die zugehörigen Physisorptionsisothermen sind in Abbildung B.10 dargestellt.

4.1.6. Zusammenfassung zu DUT-30

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten konnten vier neue, isotypische metall-organische Gerüststrukturen des Layer-Pillar-Typs dargestellt werden. Diese Verbindungen erwiesen sich als hochflexibel und zeigten sehr starke strukturelle Änderungen während der De- und Resolvatation bzw. der Hydratation. Die am BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin) durchgeführten Untersuchungen mittels *in situ* PXRD- N_2 - bzw. CO_2 -Adsorption an DUT-30(Zn) (**21**) zeigten noch drei weitere Phasenänderungen während des Abkühlprozesses auf -196°C sowie während der Stickstoff- und Kohlenstoffdioxidadsorption. Somit konnten für diese Verbindung sieben verschiedene Phasen beobachtet werden.

Trotz der zweifachen Interpenetration der Netzwerke zeichnen sich die Materialien durch eine mikroporöse Struktur aus und besitzen eine spezifische Oberfläche von ca. $960 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Neben Stickstoff zeigten sie auch gute Adsorptionskapazitäten für andere Gase wie Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und *n*-Butan.

Des Weiteren besitzen diese Verbindungen stark hydrophobe Eigenschaften, wodurch eine gute Stabilität gegenüber Feuchtigkeit erreicht werden konnte und somit eine Anwendung unter atmosphärischen Bedingungen als Gasspeicher oder Adsorbens für flüchtige organische Substanzen denkbar ist.

4.2. Neue metall-organische Gerüstverbindungen mit H₂adc

Um neue poröse Koordinationspolymere zu erhalten, ist die in Kapitel 2.1 diskutierte Veränderung der Linkerstruktur, bei denen es bekannt ist, dass sie poröse Strukturen ausbilden, eine geeignete Variante. So kann, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, der Linker aufgeweitet werden, um größere Layer-Pillar-Strukturen zu erhalten. Des Weiteren kann die Kombination von bi- und trifunktionellen Linkern zu hoch porösen Materialien führen (Kapitel 2.3), wie die bereits erwähnten Verbindungen UMCM-1 [34] und -2 [36] sowie DUT-6 [37] oder MOF-210 [32]. Aufgrund des modularen Aufbaus der Gerüststrukturen können auch hier die organischen Anteile durch andere Linker ausgetauscht werden. Es ist jedoch zu beachten, dass entweder beide Linker in ihrer Größe angepasst werden müssen oder nicht die Länge sondern lediglich einzelne Substituenten der Linker verändert werden dürfen, um metall-organische Gerüstverbindungen zu erhalten, welche die gleiche Topologie wie die ursprüngliche Verbindung besitzen. Sind die Substituenten jedoch sehr groß oder kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, so kann es auch hier zur Ausbildung neuartiger Strukturen kommen.

Ein sehr sperriger Ligand ist 9,10-Anthracendicarbonsäure (**2**, H₂adc), der im Vergleich zu 1,4-Benzendicarbonsäure (H₂bdc) einen sehr viel höheren Platzbedarf hat. Da die Carboxylatgruppen den gleichen Abstand zueinander aufweisen wie in H₂bdc, sollten isoretikuläre Verbindungen aufgebaut werden können, wenn in der Porenstruktur genügend freier Raum verfügbar ist.

In der Literatur sind bereits einige Systeme mit diesem organischen Linkermolekül bekannt. Dazu zählen IRMOF-993 (Zn₄O(adc)₃, bisher nur aus theoretischen Berechnungen bekannt) [133], PCN-13 (Zn₄O(H₂O)₃(adc)₃) [83] sowie die Layer-Pillar-Verbindungen M₂(adc)₂(dabco) (M = Cu, Zn) [134] und Zn₂(adc)(2,2'-bipy)₄ [135]. Des Weiteren wurden verschiedene Koordinationspolymere dieses Liganden mit Nickel (Ni₃O(H₂O)₃(adc)₃, PCN-19) [136], Cadmium (z.B. Cd₂(adc)₂(bipy)(H₂O)₂) [137], Molybdän und Wolfram (M₂(^tBu-CO₂)₃₂(adc)₂), M = Mo, W) [138] synthetisiert.

Im Folgenden sollen die Synthese und Charakterisierung neuer metall-organischer Gerüstverbindungen mit Anthracen-9,10-dicarboxylat als organisches Linkermolekül vorgestellt werden.

4.2.1. Linkersynthese

Die Synthese des 9,10-Anthracendicarbonsäure-Linkers (**2**, H₂adc) erfolgte nach Vögtle et al. und ist in Abbildung 4.36 dargestellt [116]. 9,10-Dibromanthracen wird dabei mit *n*-Butyllithium bei -78°C lithiiert, wobei sich das grüne Lithiumsalz bildet. Dieses wird anschließend durch Einleiten von gasförmigem Kohlenstoffdioxid in die Reaktionslösung zu der gewünschten Carbonsäure umgesetzt. Durch die Zugabe von Salzsäure und der Umkristallisation aus Ethanol wird der Linker **2** (H₂adc) in reiner Form erhalten.

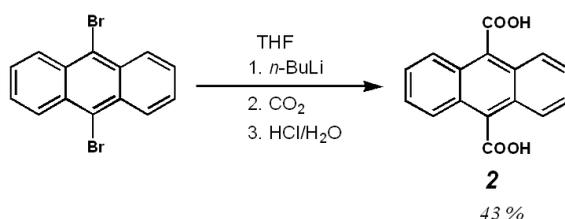


Abbildung 4.36.: Synthese von H₂adc (**2**).

4.2.2. Synthese und Kristallstruktur von Zn₂(adc)₂(def)₂ (**25**)

Die Synthese von Zn₂(adc)₂(def)₂ (**25**) erfolgte solvothermal mit H₂adc (**2**) und einem Überschuss an Zinknitrat-Tetrahydrat in *N,N*-Diethylformamid (DEF). Diese Reaktionsmischung wurde 48 Stunden auf 80°C erhitzt, wobei gelbe, nadelförmige Kristalle (Abbildung 4.37) entstanden, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eigneten. Die daraus bestimmte Struktur ist nachfolgend beschrieben.



Abbildung 4.37.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von Zn₂(adc)₂(def)₂.

Die Verbindung Zn₂(adc)₂(def)₂ (**25**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2/c* mit $a = 19.7377(15)$, $b = 10.9265(5)$, $c = 21.8370(17)$ Å und $\beta = 99.306(6)^\circ$. Wie auch bei DUT-

$30(\text{Zn})$ besteht die SBU aus - hier etwas verzerrten - Zn_2 -Paddle-Wheel-Einheiten (Abbildung 4.38), welche äquatorial mit dem adc-Linker besetzt sind und somit ein zweidimensionales Netzwerk aufspannen.

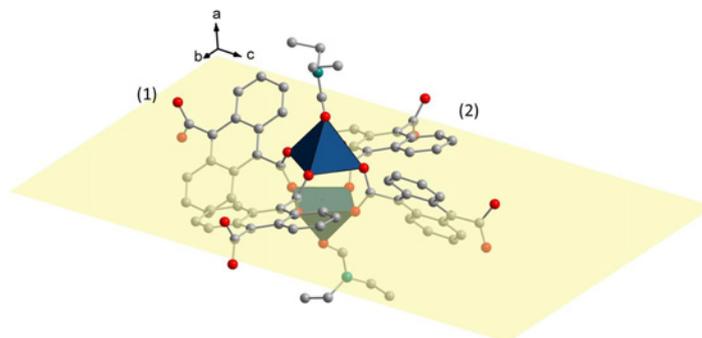


Abbildung 4.38.: Paddle-Wheel-Einheit von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**); C - grau, O - rot, N - türkis, Zn - blau. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber nicht dargestellt.

Diese Schichten stapeln sich in der Folge ABAB, wobei in Schicht A die adc-Linker (1) um 49.3° und die Linker (2) um 15.0° aus der bc -Ebene herausragen. In Schicht B erfolgt eine Verdrehung des Linkers (1) um 55.6° und des Linkers (2) um 6.3° aus der bc -Ebene.

In axialer Position befinden sich die Lösungsmittelmoleküle *N,N*-Diethylformamid (DEF), welche über das Sauerstoffatom an das Zinkatom koordinieren. Die Stapelung der Schichten

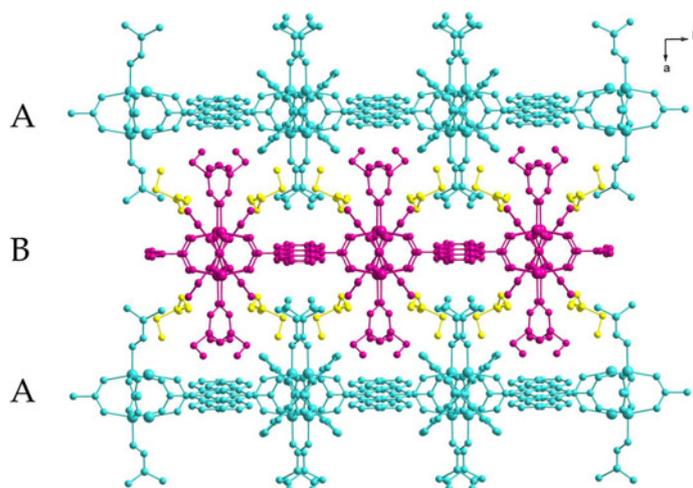


Abbildung 4.39.: Aufbau der Schichtstruktur von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) entlang der kristallographischen c -Achse. Die Schichten A sind türkis und B violett gekennzeichnet. Die freien Lösungsmittelmoleküle sind gelb markiert.

ist in Abbildung 4.39 gezeigt. Zwischen den Schichten befinden sich weitere DEF-Moleküle (ein Molekül pro Formeleinheit), welche mit dem Netzwerk eine dichte Packung bilden. Gerichtete Wechselwirkungen der DEF-Moleküle mit den Schichten können nicht beobachtet werden.

Eine frisch synthetisierte Probe $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das dabei erhaltene Diffraktogramm stimmt gut mit dem aus der Kristallstruktur berechnetem überein (Abbildung 4.40). Des Weiteren ist das Diffraktogramm der quasi-aktivierten Phase gezeigt. In dieser wurden die freien Lösungsmittelmoleküle durch Erhitzen auf 150°C im Vakuum entfernt. Gibt man anschließend DEF zu der aktivierten Probe und lässt diese einige Zeit stehen, kann eine Änderung der Reflexlagen beobachtet werden. Dies lässt jedoch vermuten, dass $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) nur teilweise in die lösungsmittelhaltige Phase zurückgeführt werden kann und somit ein Gemisch der beiden Phasen vorliegt.

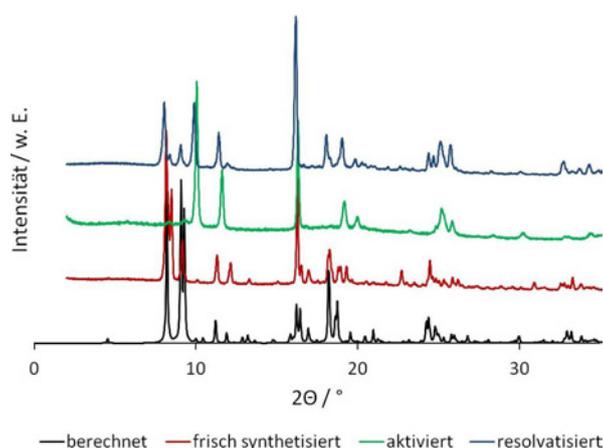


Abbildung 4.40.: Berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten, einer aktivierten und einer resolvatisierten Probe von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**).

Die Kombination von H_2adc mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ führt zu einer MOF-2 ($\text{Zn}_2(\text{bdc})_2$) [18] ähnlichen Struktur aus Zn_2 -Paddle-Wheel-Einheiten. Aufgrund des erweiterten π -Systems kommt es in **25** zu zusätzlichen $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen. Dadurch ist die Porenstruktur nahezu gänzlich dicht gepackt. Eine IRMOF-Struktur ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{adc})_3$, IRMOF-993) oder die Struktur von PCN-13 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{adc})_3$) [83] konnte auf diesem Wege nicht synthetisiert werden, da unter den gewählten Synthesebedingungen die Ausbildung einer Schichtstruktur scheinbar energetisch günstiger ist.

4.2.3. Synthese von Layer-Pillar-MOFs aus $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**)

Gibt man zu $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) in DEF gelöstes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) und lässt dieses Gemisch einige Zeit bei Raumtemperatur stehen, so kann aus dem zweidimensionalen Netzwerk durch nachträgliches Einbringen eines Pillarliganden ein dreidimensionales Netzwerk ($\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**)) erzeugt werden. Die in dieser Weise behandelten Kristalle sind in Abbildung 4.41 gezeigt.

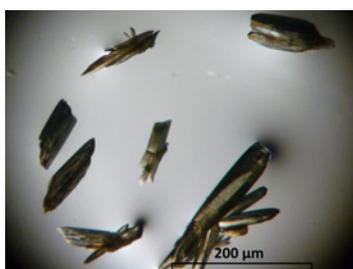


Abbildung 4.41.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$.

Diese Verbindung konnte bereits von Kitagawa et al. [134] synthetisiert werden. Hier wurden $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, H_2adc und Dabco in einem DMF/MeOH-Gemisch solvothermal umgesetzt und die dabei erhaltenen Kristalle mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht (Rgr. $I4/mcm$). In Abbildung 4.42 ist das aus der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm [134]a im Vergleich zu dem einer frisch synthetisierten Probe von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) dargestellt. Das Diffraktogramm des mittels Zweistufensynthese dargestellten $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) weist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Diffraktogramm auf. So konnte gezeigt werden, dass diese Verbindung auch durch nachträgliches Einbringen eines Pillarliganden ausgehend von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) synthetisiert werden kann.

Durch Entfernen des Lösungsmittels aus den Poren bei 150°C im Vakuum kann die aktivierte Phase der Verbindung **26** dargestellt werden, dessen Pulverdiffraktogramm ebenfalls in Abbildung 4.42 gezeigt ist. Außerdem kann die lösungsmittelhaltige Phase zurückgewonnen werden, indem eine Probe der aktivierten Phase von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) einige Tage in DMF bei Raumtemperatur aufbewahrt wird.

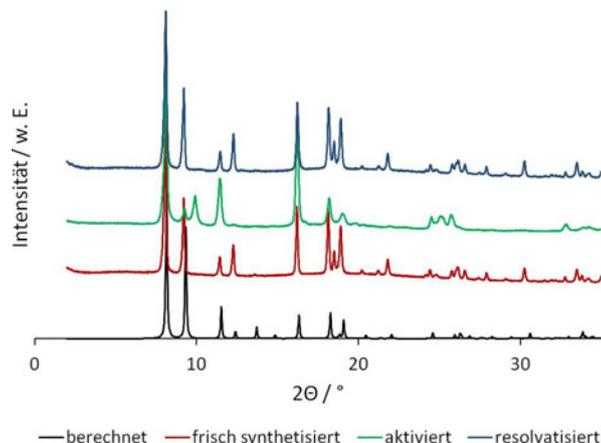


Abbildung 4.42.: Berechnetes Diffraktogramm [134]a im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten Probe, einer aktivierten Probe und einer resolventisierten Probe von Zn₂(adc)₂(dabco) (**26**).

Zn₂(adc)₂(bipy) (**27**)

In analoger Weise zu Verbindung **26** kann durch die Zugabe von 4,4'-Bipyridin in DEF gelöst Zn₂(adc)₂(bipy) (**27**) gebildet werden. Dies führt zu hellgelben Nadeln, die in Abbildung 4.43 dargestellt sind.



Abbildung 4.43.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von Zn₂(adc)₂(bipy).

Parallel zu diesen Studien wurden von Zhou et al. ähnliche Experimente durchgeführt und veröffentlicht [139]. Diese Arbeitsgruppe nutzte PCN-13 (Zn₄O(H₂O)₃(adc)₃) als Ausgangsstoff um darin 4,4'-Bipyridin einzubringen. Dabei entstand ein Gemisch aus Zn₂(adc)₂(bipy) (Rgr. *I4/mcm*) und PCN-131' (Zn₃O(DMF)(adc)₃(bipy)).

Das aus der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm ist in Abbildung 4.44 im Vergleich zu dem experimentellen Diffraktogramm einer frisch synthetisierten Probe von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**) gezeigt. Daraus ist zu erkennen, dass $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ als reine Phase dargestellt werden konnte, was bei der Synthesevariante von Zhou et al. nicht möglich war.

Des Weiteren kann die Synthese auch in einer Einstufenreaktion durchgeführt werden. Dabei erhält man ein weißes Pulver, welches das gleiche Reflexmuster aufweist, wie $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**), das aus **25** gewonnen wurde (Abbildung 4.44).

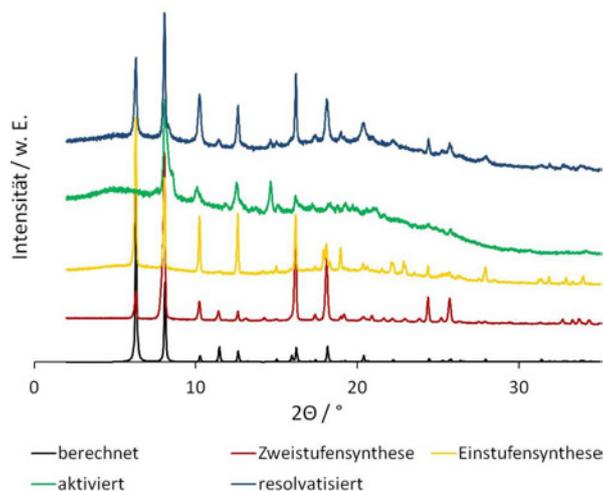


Abbildung 4.44.: Berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm [139] im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten Probe (zweistufig bzw. einstufig), einer aktivierten Probe und einer resolvatisierten Probe von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**).

Das Aktivieren durch Erhitzen im Vakuum ist bei dieser Verbindung nur bedingt möglich, da die Zersetzung der Struktur bereits bei ca. 200°C unter Normaldruck beginnt (s. Thermogravimetrieanalyse Kapitel 4.2.4). Im Vakuum wird die Verbindung bereits bei 150°C teilweise zersetzt, sodass das Lösungsmittel DEF auf diesem Wege nicht entfernt werden kann. Tauscht man jedoch das Lösungsmittel mehrmals mit Dichlormethan aus und aktiviert dann die Probe bei 50°C im Vakuum, kann die lösungsmittelfreie Phase der Verbindung erhalten werden. Dessen Diffraktogramm ist ebenfalls in Abbildung 4.44 gezeigt. Durch resolvatisieren der Probe mit DMF kann erneut die lösungsmittelhaltige Phase dargestellt werden.

4.2.4. Weitere Charakterisierung der Verbindungen 25-27

Adsorptionsverhalten

Um die Zugänglichkeit der Poren dieser Verbindungen zu testen, wurden verschiedene Gasadsorptionsexperimente an den aktivierten Phasen durchgeführt. Da in Verbindung **25** eine nahezu dichte Packung vorliegt, ist keine Gasaufnahme Kapazität des Materials zu erwarten. Die Layer-Pillar-Verbindungen **26** und **27** sollten hingegen eine permanente Porosität zeigen. Die Stickstoffphysisorptionsisothermen, welche in Abbildung 4.45 dargestellt sind, spiegeln diese Erwartungen zu großen Teilen wider.

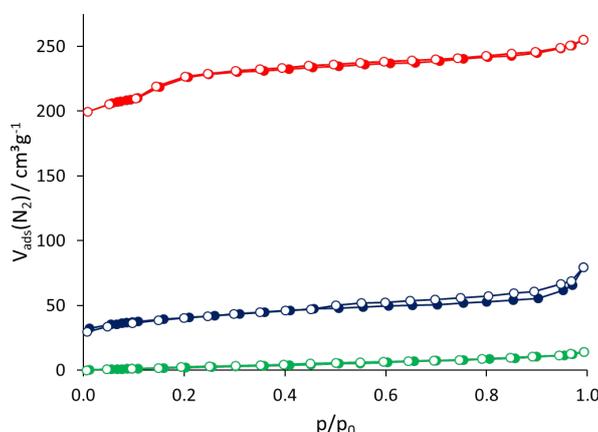


Abbildung 4.45.: Stickstoffphysisorptionsisothermen von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})$ (**25**) - grün, $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) - rot und $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**) - blau aufgenommen bei -196°C .

$\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) zeigt von diesen drei Verbindungen die höchste Stickstoffadsorptionskapazität, wobei eine spezifische Oberfläche von $790 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ mithilfe der Multipoint-BET-Methode im Bereich von $p/p_0 = 0.05 - 0.1$ und ein Porenvolumen von $0.38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei $p/p_0 = 0.9$ berechnet wurden. Dies ist im Vergleich zu $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ ($1450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [20]) eine stark reduzierte spezifische Oberfläche, was vermutlich auf den hohen Platzbedarf des adc-Linkers zurückzuführen ist. Aufgrund des längeren Säulenliganden 4,4'-Bipyridin wäre für $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**) eine höhere Oberfläche zu erwarten gewesen, da größere Kanäle gebildet werden sollten. Aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche ($150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $p/p_0 = 0.05 - 0.1$) und Porenvolumens ($0.08 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $p/p_0 = 0.9$) ist zu vermuten, dass trotz der milden

4 Ergebnisse und Diskussion

Aktivierungsbedingungen eine Teilzersetzung der Verbindung stattgefunden hat. Durch ein Aktivieren der Verbindung mittels überkritischem Kohlenstoffdioxid konnte keine Verbesserung der Adsorptionseigenschaften beobachtet werden. $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ zeigt, wie zu erwarten, kaum eine Gasspeicherkapazität für Stickstoff (spez. Oberfläche: $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $p/p_0 = 0.1 - 0.3$). Des Weiteren wurden Wasserstoffphysisorptionsisothermen bei -196°C für die Verbindungen **26** und **27** aufgenommen, welche in Abbildung 4.46 dargestellt sind. Wie auch bei der Stickstoffphysisorption zu beobachten ist, liegt die Gasadsorptionskapazität von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**) weit unter dem erwarteten Niveau. Bei 1 bar und -196°C kann das Material 0.33 Gew.-% Wasserstoff aufnehmen. Dies und die Tatsache, dass Adsorptions- und Desorptionsast im Bereich von 0.05 bis 0.2 bar nicht direkt übereinanderliegen, bestätigt, dass eine teilweise Zersetzung der Struktur während der Aktivierung stattgefunden haben muss. $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) hingegen zeigt eine Wasserstoffkapazität von 1.9 Gew.-% bei 1 bar und -196°C , welche auf einem Niveau mit $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ (2.0 Gew.-% [20]) liegt. Die beiden Isothermen der Verbindungen **26** und **27** zeigen ein Sättigungsplateau, sodass auch bei höheren Drücken keine nennenswerte Steigerung der Gaskapazität zu erwarten ist.

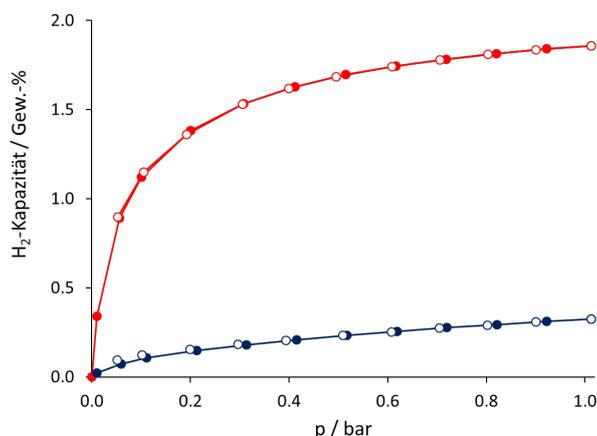


Abbildung 4.46.: Wasserstoffphysisorptionsisothermen von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) - rot und $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**) - blau bei -196°C .

Außerdem wurden CO_2 -Physisorptionsmessungen bei 0°C und -78°C an den Verbindungen **26** und **27** durchgeführt. Bei 0°C konnte für Verbindung **27** eine CO_2 -Kapazität von $30 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und für Verbindung **26** $90 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ erreicht werden. $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) zeigt somit eine mehr als doppelt so hohe Kapazität für CO_2 bei 0°C als $\text{Zn}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$ (**21**) mit $40 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Trotz der teilweisen Zersetzung von **27** kann für diese Verbindung eine CO_2 -

Aufnahme von $105 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei -78°C erreicht werden, wobei sich eine spezifische Oberfläche von $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Multipoint-BET-Methode $p/p_0 = 0.05-0.1$) und ein Porenvolumen von $0.21 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei $p/p_0 = 0.9$ ergibt. Die CO_2 -Speicherfähigkeit von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) wird im Vergleich zu $\text{Zn}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$ (**21**) bei -78°C nicht so stark erhöht. Hier kann lediglich ein Wert von $185 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ erreicht werden. Aus dieser Isotherme konnte eine spezifische Oberfläche von $830 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Multipoint-BET-Methode $p/p_0 = 0.05-0.1$) und ein Porenvolumen von $0.35 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ($p/p_0 = 0.9$) berechnet werden. Diese Werte stimmen gut mit den aus den Stickstoffisothermen berechneten Werten der Verbindung **26** überein, für $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**) konnten darüberhinaus noch höhere Werte bestimmt werden. Des Weiteren ist im Vergleich zu der DUT-30-Reihe bei beiden Verbindungen **26** und **27** keine Hysterese zu beobachten, was durch die starre Linkerstruktur begründet werden kann.

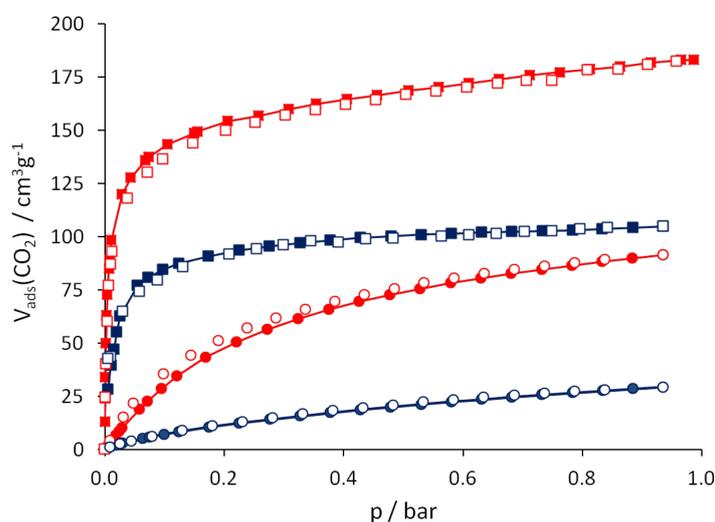


Abbildung 4.47.: CO_2 -Physisorptionsisothermen von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) - rot und $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**) - blau bei 0°C (○) und bei -78°C (□).

Stabilitätstests

Um die thermische Stabilität der Verbindungen **25** bis **27** zu testen, wurden diese mittels Thermogravimetrie (TG) untersucht. $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) ist bis ca. 230°C stabil. Dabei werden zunächst bis 190°C die freien Lösungsmittelmoleküle abgegeben. Die Abspaltung der koordinativ gebundenen DEF-Moleküle geht dann mit der Zersetzung der Struktur einher. Die TG-Kurve der Verbindung **25** ist in Abbildung 4.48 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

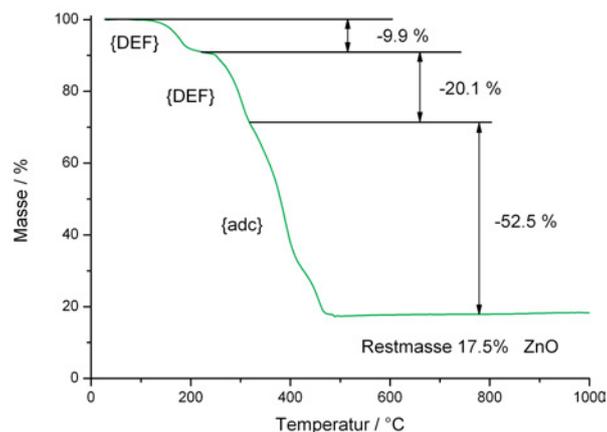


Abbildung 4.48.: Thermogravimetrische Analyse von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**).

Die thermogravimetrische Analyse der Verbindung **26** zeigt eine thermische Stabilität des Netzwerkes bis 300°C . Bis ca. 270°C erfolgt die Abgabe der Lösungsmittelmoleküle DEF und H_2O , welche durch Erhitzen ohne Zersetzung der Struktur aus den Poren entfernt werden können. Bei Temperaturen über 300°C kommt es zu einer Zersetzung der organischen Anteile, wodurch das Koordinationspolymer zerstört wird. Des Weiteren zeigte die Analyse der Verbindung **27**, dass die Entfernung des Lösungsmittels aus den Poren (bis ca. 270°C) fließend in die Zersetzung der organischen Bestandteile und somit des gesamten Netzwerkes übergeht. Dadurch ist es notwendig, das hochsiedende Lösungsmittel DEF durch leichter flüchtige Verbindungen auszutauschen, wodurch die Aktivierungstemperatur gesenkt werden kann (Abbildung 4.49, B.11).

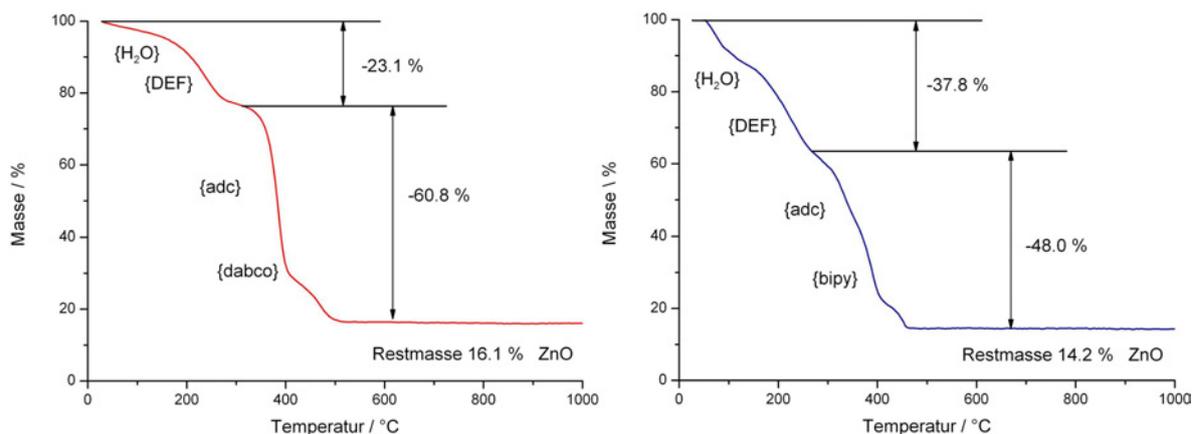


Abbildung 4.49.: Thermogravimetrische Analysen von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) - rot und $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**) - blau.

Weiterhin wurde die Resolvatisierbarkeit der Verbindungen **25** bis **27** getestet. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 gezeigt, können die Verbindungen **26** und **27** ohne größeren Verlust an Kristallinität in ihre lösungsmittelhaltigen Phasen überführt werden. Verbindung **25** hingegen zeigt zwar ein ähnliches Reflexmuster im Vergleich zu einer frisch synthetisierten Probe, jedoch liegt wahrscheinlich ein Gemisch aus beiden Phasen vor (vgl. Kapitel 4.2.2). Der Einfluss der Resolvatation auf die spezifische Oberfläche wurde lediglich für Verbindung **26** untersucht, da **25** keine permanente Porosität aufweist und **27** auch bei einmaligem Aktivieren unter milden Bedingungen bereits teilweise zersetzt wird. Die Stickstoffphysisorptionsisothermen der Verbindung **26** zeigen, dass das Material auch über mehrere Resolvatisierungszyklen seine Porosität nicht verliert (Abbildung 4.50).

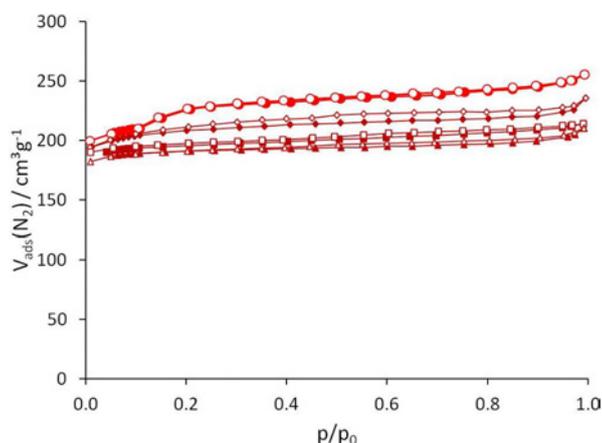


Abbildung 4.50.: Stickstoffphysisorptionsisotherme von **26** sowie die Isothermen nach dem 1. (\diamond), 2. (\square) und 3. (Δ) Resolvatationszyklus bei -196°C .

Außerdem wurden Untersuchungen zur Stabilität der Verbindungen **25** bis **27** gegenüber Luftfeuchte durchgeführt. Dazu wurden jeweils Proben der frisch synthetisierten als auch der aktivierten Verbindungen zwei Wochen an Luft gelagert und anschließend mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (**25-27**) bzw. Stickstoffphysisorptionsmessungen (**26**) untersucht. Die nicht aktivierte Form von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) zeigt eine hohe Sensibilität gegenüber Luftfeuchte. Die Struktur wird bei der Lagerung an Luft zersetzt. Interessanterweise verliert die aktivierte Phase von **25** ihre Kristallinität bei der Lagerung an Luft nicht (Abbildung 4.51). Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die freien DEF-Moleküle in der Struktur für die Zersetzung der Verbindung verantwortlich sind. Vermutlich kommt es durch den Austausch der Lösungsmit-

4 Ergebnisse und Diskussion

telmoleküle mit Wasser aus der Luft zu der beobachteten Zersetzung. Dahingegen bildet die aktivierte Struktur eine derart dichte Packung, dass diese keine Luftfeuchte adsorbieren kann und somit keine Zersetzung stattfindet bzw. diese nur sehr langsam vor sich geht.

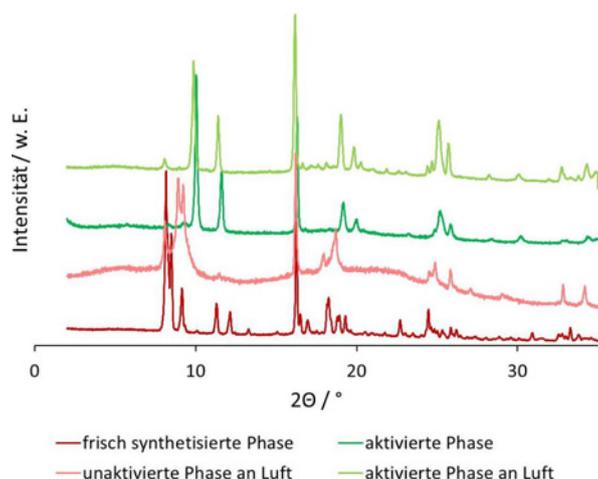


Abbildung 4.51.: Röntgenpulverdiffraktogramme zur Luftstabilität von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$.

Die Strukturen von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) und $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**) zeigen eine gute Resistenz gegenüber Luftfeuchte. Sowohl die aktivierten als auch die lösungsmittelhaltigen Phasen konnten über mehrere Wochen an Luft gelagert werden, ohne dass ein größerer Verlust an Kristallinität auftrat (Abbildung 4.52). Die aktivierte Phase von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**27**) transformiert jedoch aufgrund der Adsorption von Wasser aus der Luft langsam wieder zu der lösungsmittelhaltigen Struktur.

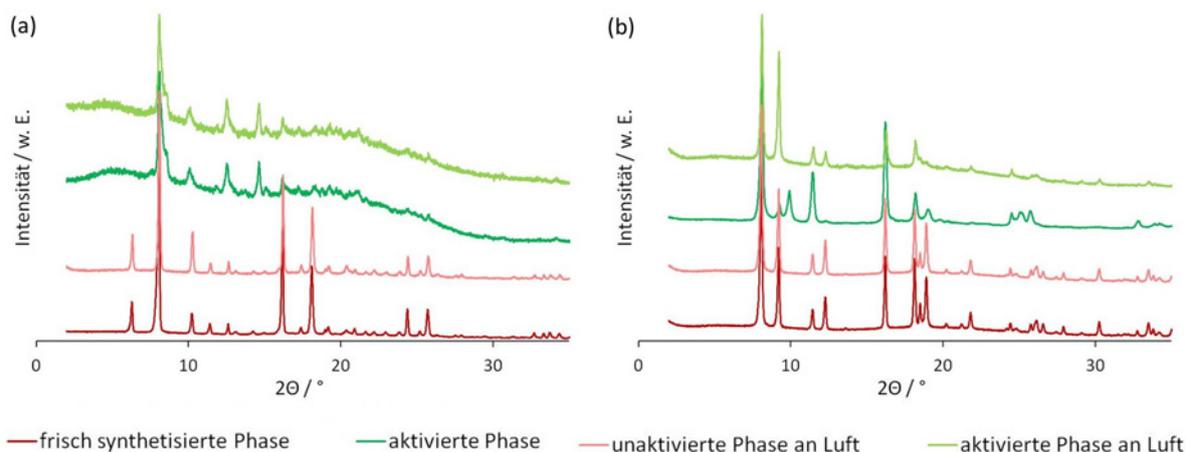


Abbildung 4.52.: Röntgenpulverdiffraktogramme zur Luftstabilität von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) und $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**).

Ein geringer Verlust an Porosität der Verbindung **26** ist lediglich für die aktivierte Phase zu bemerken. Die lösungsmittelhaltige Phase zeigt auch nach der Lagerung an Luft eine hohe Porosität (Abbildung B.12).

4.2.5. Synthese und Kristallstruktur der Verbindungen **28** und **29**

Um eine UCM-1 analoge Struktur zu synthetisieren, in der 1,4-Benzendicarboxylat (bdc) durch 9,10-Anthracendicarboxylat (adc) ersetzt ist, wurden H_2adc (**2**) und H_3btb (**8**) (1.15 : 1) mit einem Überschuss an Zinknitrat-Tetrahydrat solvothermal umgesetzt. Bei der Verwendung von reinem *N,N*-Diethylformamid (DEF) als Lösungsmittel konnte jedoch nur ein Gemisch aus $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) und MOF-177 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$, [31]) erhalten werden. Ersetzt man DEF durch ein DEF/NMP-Gemisch, (NMP - *N*-Methylpyrrolidon) so lassen sich weitere Phasen synthetisieren. Um die Abhängigkeit der Bildung der entsprechenden Phasen von dem Lösungsmittelgemisch zu untersuchen, wurde eine Reihe von Tests durchgeführt, wobei das DEF/NMP-Verhältnis in kleinen Schritten variiert und die erhaltenen Produkte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert wurden. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 4.53 dargestellt.

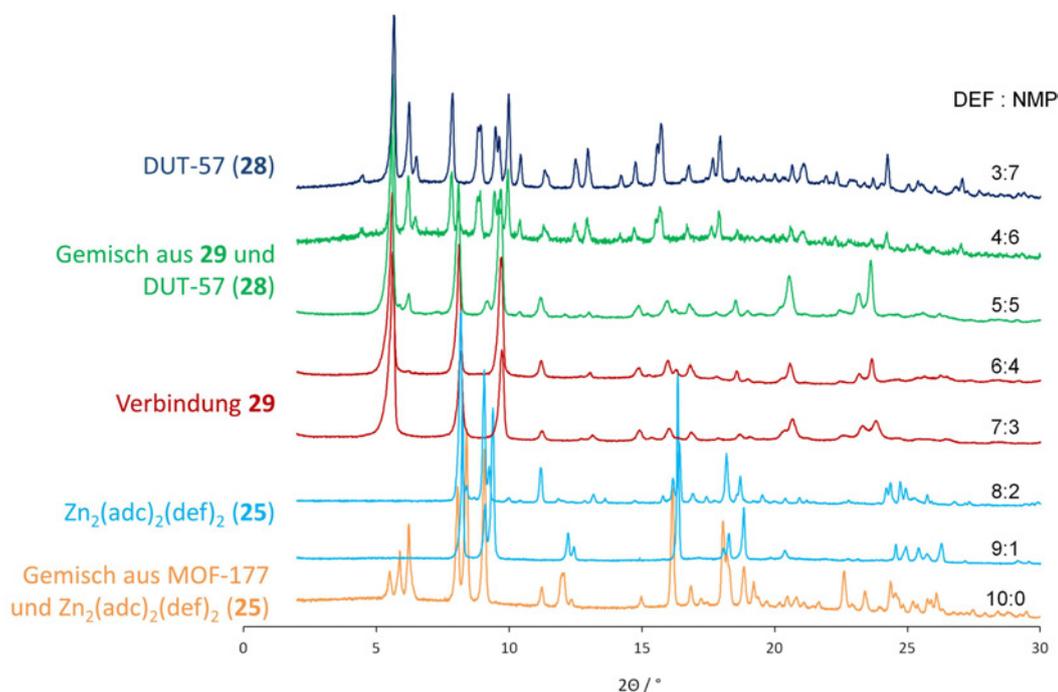


Abbildung 4.53.: Reflexmuster der Produkte nach der Umsetzung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ mit H_2adc und H_3btb bei verschiedenen DEF/NMP-Verhältnissen.

Bei der Verwendung eines DEF/NMP-Verhältnisses von 9:1 bis 8:2 kann $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**) in reiner Form gewonnen werden. MOF-177 ist im Diffraktogramm nicht zu erkennen. Durch Erhöhung des Lösungsmittelverhältnisses auf 7:3 bis 6:4 wird eine neue Phase, Verbindung **29**, erhalten. Der gebildete Feststoff ist in Abbildung 4.54a gezeigt. Durch eine Erhöhung der ursprünglichen Konzentration auf die doppelte Menge konnten Einkristalle erhalten werden (Abbildung 4.54b), deren Strukturlösung bisher noch nicht erfolgt ist, da mithilfe der derzeit zur Verfügung stehenden Laborröntengeräte keine verwertbaren Datensätze erhalten werden konnten.

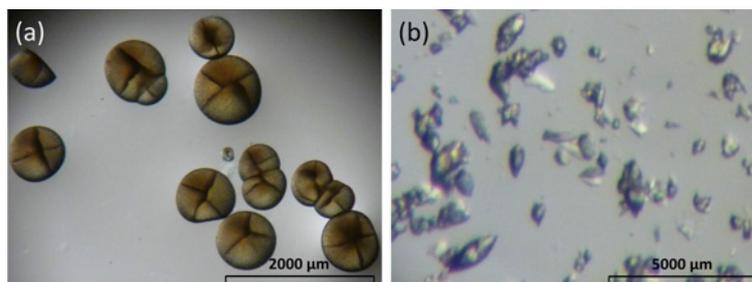


Abbildung 4.54.: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Verbindung **29**. Synthese bei (a) geringer Konzentration (b) erhöhter Konzentration.

Aufgrund der fehlenden Einkristallstrukturanalyse wurden andere Analysemethoden herangezogen, um ein Bild von der Struktur zu bekommen. Dafür wurde zunächst die NMR-Spektroskopie genutzt, um das Linkerverhältnis zu bestimmen. Die Verbindung **29** wurde somit zunächst in d_6 -DMSO mit etwas DCl aufgelöst, sodass die Liganden in gelöster Form vorliegen. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 4.55 bzw. B.13) sind sowohl die Signale von H_2adc (**2**) als auch von H_3btb (**8**) zu erkennen, sodass definitiv beide Linker in der zu untersuchenden Struktur vorliegen. Aufgrund der starken Überlagerung der Signale kann das Linkerverhältnis jedoch nicht exakt berechnet werden. Geht man davon aus, dass das zweite Signal von H_2adc , welches unter den Signalen von H_3btb liegt, denselben Integrationswert aufweist, so ergibt sich ein Verhältnis von ca. 1 : 0.33 (H_2adc : H_3btb). Nimmt man weiterhin an, dass Zn_4O^{6+} -Cluster als Knotenpunkte vorliegen, welche bei der Verwendung von NMP bevorzugt gebildet werden, so ergibt sich eine Zusammensetzung von $\text{Zn}_4\text{O}(\text{adc})_2(\text{btb})_{2/3}$. Ein derartiges Linkerverhältnis ist bei der Copolymerisation mit bi- und tridentaten Liganden bisher noch nicht bekannt, wobei sowohl eine *cis*- als auch eine *trans*-Konfiguration denkbar ist (vgl. Kapitel 2.3).

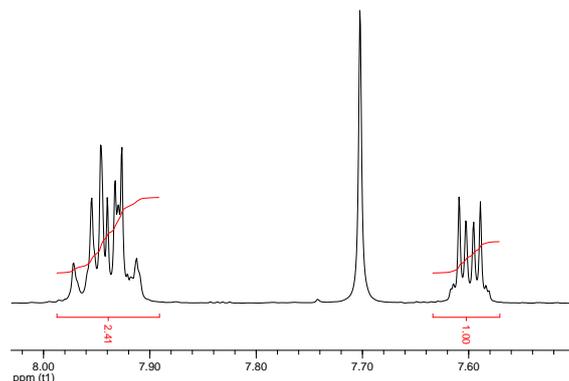


Abbildung 4.55.: Ausschnitt des NMR-Spektrums der Verbindung **29** in d_6 -DMSO.

Des Weiteren wurden Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindung **29** von einer frisch synthetisierten, einer aktivierten und einer resolvatisierten Probe aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.56 dargestellt. Während der Aktivierung kann lediglich eine geringe Strukturänderung beobachtet werden, welche sich durch die Veränderung der Reflexintensitäten äußert. Durch die Resolvatisierung mit DMF kann die Phasentransformation wieder umgekehrt werden und es bildet sich erneut die lösungsmittelhaltige Phase aus.

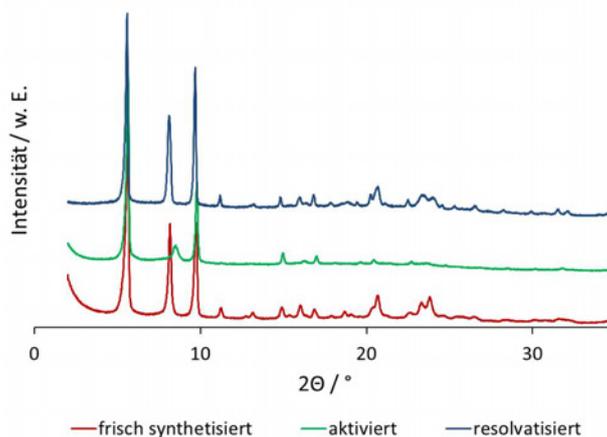


Abbildung 4.56.: Röntgenpulverdiffraktogramme einer frisch synthetisierten, einer aktivierten und einer resolvatisierten Probe der Verbindung **29**.

Mit den DEF/NMP-Verhältnissen 5:5 bis 4:6 konnten lediglich Phasengemische aus **29** mit einer weiteren Phase erhalten werden. Diese liegt ab einem Verhältnis von 3:7 in reiner Form vor

und wird im Folgenden als DUT-57 (**28**) bezeichnet. Die gebildeten Kristalle der Verbindung **28** sind in Abbildung 4.57 gezeigt. An diesen Kristallen wurde eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse durchgeführt, wobei die Struktur der Verbindung ermittelt werden konnte. Diese ist nachfolgend beschrieben.

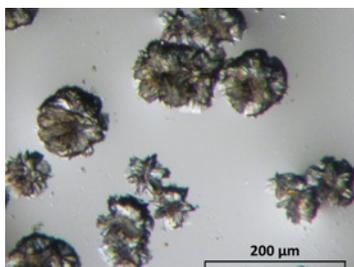


Abbildung 4.57.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von DUT-57 (**28**).

Die Kristalle von DUT-57 mit der Zusammensetzung $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Zn}_4\text{O}(\text{adc})_2(\text{btb})]$ (**28**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit $a = 30.579(6)$, $b = 18.676(4)$, $c = 21.142(4)$ Å und $\beta = 110.72(3)^\circ$.

Die SBU besteht aus einem Zn_4O^{6+} -Cluster, welcher jedoch nicht sechs Liganden bindet, sondern sieben (Abbildung 4.58). Dadurch kommt es zu einer negativen Ladung des Netzwerkes, welche wahrscheinlich durch das Ammoniumion Et_2NH_2^+ kompensiert wird. Dieses kann während der Synthese aus *N,N*-Diehtylformamid (DEF) *in situ* gebildet werden.

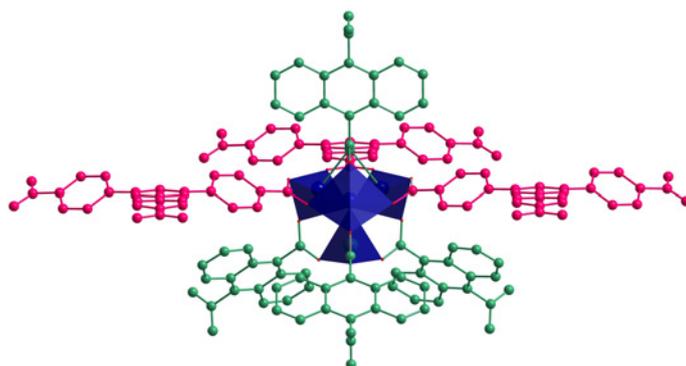


Abbildung 4.58.: SBU von DUT-57 (**28**) in Richtung der kristallographischen a -Achse. Zn_4O^{6+} -Cluster mit vier adc-Linkern (grün) und drei btb-Linkern (rot).

Wie in Abbildung 4.58 gezeigt, binden vier adc-Liganden in nahezu tetraedrischer Anordnung an den Zn_4O^{6+} -Cluster. Die drei btb-Liganden liegen in der ab -Ebene und bilden zueinander

versetzte hexagonale Schichten aus, die durch die adc-Linker miteinander verknüpft werden (Abbildung 4.59).

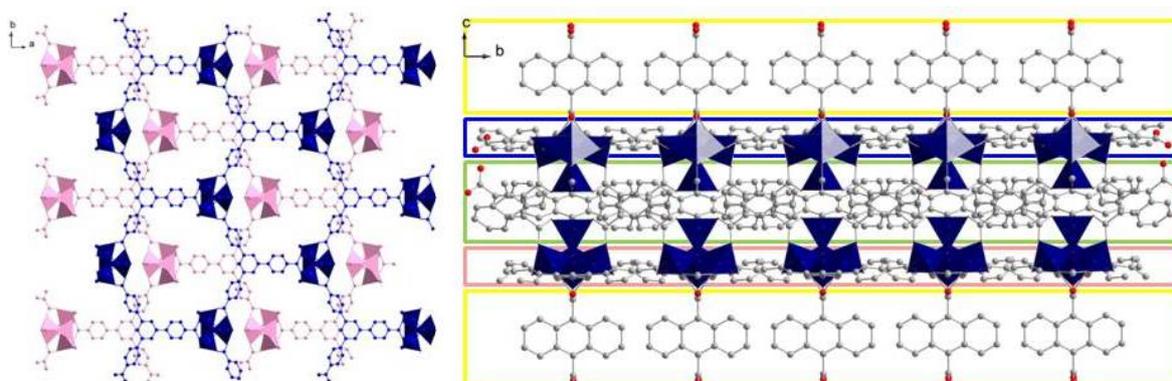


Abbildung 4.59.: *Links*: Hexagonale Schichten in **28** entlang der kristallographischen *c*-Achse, die H-Atome und adc-Liganden wurden der Übersicht halber entfernt; *Rechts*: Schichtstruktur in **28** entlang der kristallographischen *a*-Achse, adc - grün/gelb umrandet, btb - blau/rosa umrandet.

Entlang der kristallographischen *b*-Achse werden dadurch zwei Arten von Kanälen aufgespannt. Zum einen sind dies trigonale Kanäle mit Ausmaßen von $12.3 \times 16.1 \text{ \AA}$ sowie Kanäle mit einer rechteckigen Grundfläche, welche die Abmessungen von $12.2 \times 17.9 \text{ \AA}$ besitzen. Das mittels PLATON bestimmte Porenvolumen, welches für Lösungsmittelmoleküle frei zugänglich ist, beträgt 7305 \AA^3 (64.7%) bei einem Zellvolumen von 11293 \AA^3 .

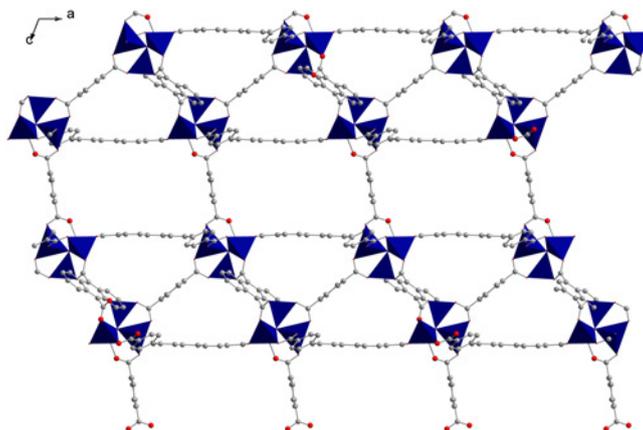


Abbildung 4.60.: Porenstruktur von **28** entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Topologisch kann die Verbindung **28** als **crs-d**-Netzwerk beschrieben werden. Die Struktur besteht aus zwei Arten von Knotenpunkten, den Zn_4O^{6+} -Clustern als 7-fach-Konnektoren und btb-Linkern als 3-fach-Knoten, welche im 1:1-Verhältnis vorliegen. Aus diesen bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk mit dem Punktsymbol $[4^3][4^9.6^{12}]$, welches in Abbildung 4.61 dargestellt ist.

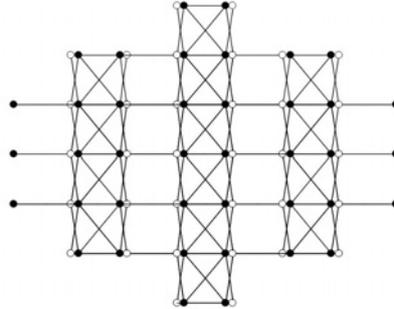


Abbildung 4.61.: Vereinfachte Darstellung des Netzwerkes von DUT-57 (**28**) entlang der kristallographischen a -Achse. Offene Symbole kennzeichnen die Zentren der btb-Linker, geschlossenen Kreise kennzeichnen die Zn_4O^{6+} -Cluster.

Das aus der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm stimmt gut mit dem experimentellen Diffraktogramm einer frisch synthetisierten Probe von DUT-57 überein. Dies ist in Abbildung 4.62 gezeigt. Die Aktivierung der Verbindung erfolgte durch Austauschen des Lösungsmittels.

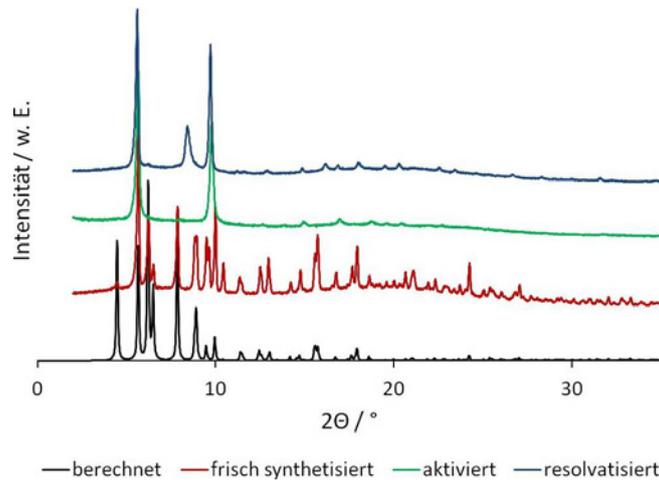


Abbildung 4.62.: Berechnetes Diffraktogramm im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten, einer aktivierten und einer resolvatisierten Probe von DUT-57 (**28**).

tels DEF mit wasserfreiem Aceton und anschließender Trocknung mit überkritischem Kohlenstoffdioxid. Das Reflexmuster der aktivierten Verbindung ist ebenfalls in Abbildung 4.62 dargestellt. Darin sind nur noch zwei sehr intensive Reflexe bei 5.6° und 9.7° zu erkennen, was eine starke Strukturänderung vermuten lässt. Durch resolvatisieren der Probe kann die Ausgangsstruktur jedoch nicht wieder hergestellt werden, sodass sich die Struktur während der Aktivierung irreversibel ändert und somit wahrscheinlich die Porenstruktur zerstört wird.

4.2.6. Weitere Charakterisierung der Verbindungen **28** und **29**

Adsorptionsverhalten

Um die Porosität der Verbindungen **28** und **29** zu untersuchen, wurden an den aktivierten Phasen Stickstoffphysisorptionsmessungen bei -196°C durchgeführt. Leider konnten für beide Verbindungen keine größeren Stickstoffaufnahmen (**28**: $28\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, **29**: $6\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, MP-BET-Methode im Bereich von $p/p_0 = 0.05\text{-}0.1$) beobachtet werden (Abbildung 4.63).

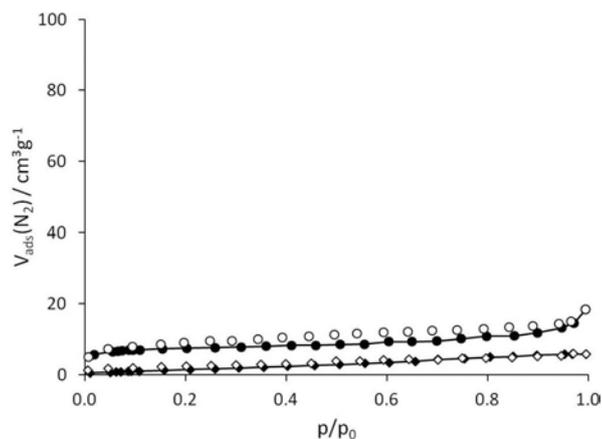


Abbildung 4.63.: Stickstoffphysisorptionsisothermen der Verbindungen **28** (\circ) und **29** (\diamond) bei -196°C . Die geschlossenen Symbole kennzeichnen die Adsorption, die offenen Symbole die Desorption.

Dies bestätigt die Vermutung, dass sich DUT-57 (**28**) während des Aktivierungsprozesses zersetzt, da die aus der Kristallstruktur geometrisch ermittelte spezifische Oberfläche sehr viel höher ist ($2397\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Die Struktur von **29** bleibt während der Aktivierung jedoch erhalten, sodass diese Verbindung wahrscheinlich keine permanente Porosität aufweist. Die im NMR-

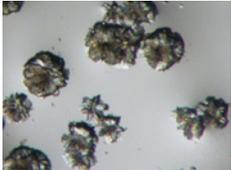
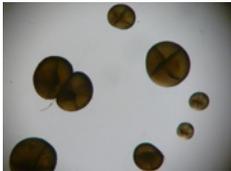
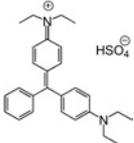
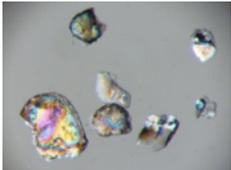
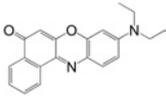
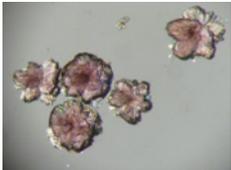
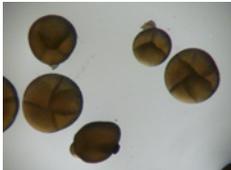
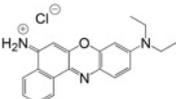
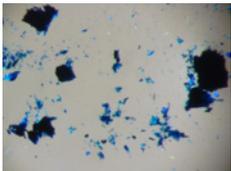
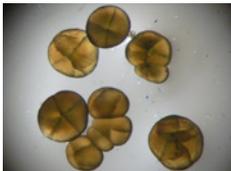
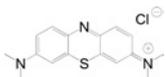
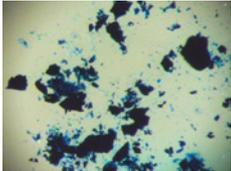
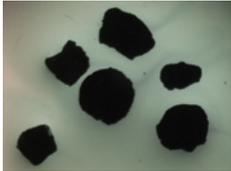
Spektrum der aktivierten Phase (gelöst in d_6 -DMSO und DCl) von **29** (Abbildung B.13) deutlich zu erkennenden Lösungsmittelsignale von DEF und NMP lassen darauf schließen, dass die Lösungsmittelmoleküle nicht vollständig aus der Struktur entfernt werden können. Aufgrund der Zersetzung von DUT-57 (**28**) während der Aktivierung wurden Flüssigphasenadsorptionsexperimente mit verschiedenen Farbstoffen mit unterschiedlichem Platzbedarf und Polarität durchgeführt, um die Porengröße und deren Zugänglichkeit zu testen. Durch die Farbänderung der Kristalle ist es möglich, die Aufnahme der Moleküle in das Netzwerk visuell zu verfolgen. Dies wurde ebenfalls für Verbindung **29** getestet, sodass die Porosität des Materials abgeschätzt werden kann. Zeigen die Verbindungen eine gute Zugänglichkeit für große Farbstoffmoleküle, so können sie trotz ihrer Empfindlichkeit bezüglich des Entfernens der Gastmoleküle Verwendung finden, da auch Anwendungen für metall-organische Gerüststrukturen denkbar sind, welche die aktivierten Phasen nicht benötigen (z.B. Katalyse in flüssiger Phase). Die Kristalle der Verbindungen **28** und **29** wurden mit DEF-Lösungen der Farbstoffe Isatin, Brillantgrün, Nilrot, Nilblau, Methylenblau, Rhodamin B, Fluorescein, Disperse Red 1 und 13, Food Red Nr. 2 sowie Brillantgelb versetzt. Nach zwei Tagen wurden die Kristalle aus der Farbstofflösung entfernt, mit etwas DEF gewaschen und durch die Betrachtung im Mikroskop auf Farbstoffaufnahme untersucht.

Verbindung **28** kann sehr gut Isatin, Nilrot, Nilblau, Methylenblau, Rhodamin B und Fluorescein sowie Disperse Red 1 und 13 in die Porenstruktur aufnehmen. Brillantgrün, Brillantgelb sowie Food Red Nr. 2 können nicht adsorbiert werden. Betrachtet man die Größe von Brillantgrün, so sollte dieses ebenfalls von der Struktur adsorbiert werden können. Da nach dem Adsorptionsexperiment die Kristalle jedoch nicht mehr ihre ursprüngliche Form zeigten, ist zu vermuten, dass eine Zersetzung des Netzwerkes aufgrund des Farbstoffes bzw. dessen Gegenions stattgefunden hat. Infolge des negativ geladenen Netzwerkes können positiv geladene Farbstoffe besonders gut adsorbiert werden (Nilblau, Methylenblau, Rhodamin B). Negativ geladene Moleküle, wie Brillantgelb oder Food Red Nr. 2 können nicht aufgenommen werden, was jedoch auch durch die Größenselektivität hervorgerufen werden kann.

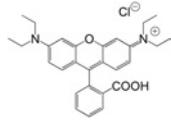
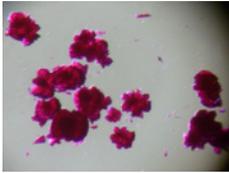
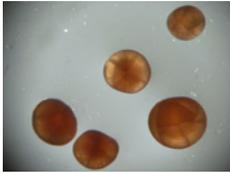
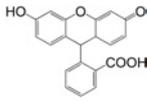
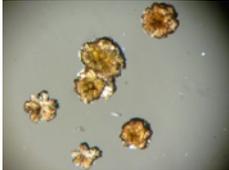
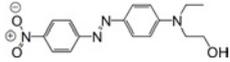
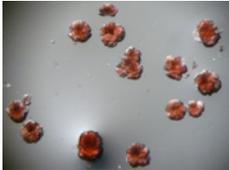
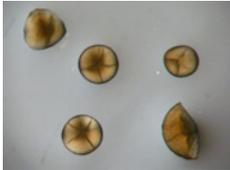
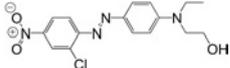
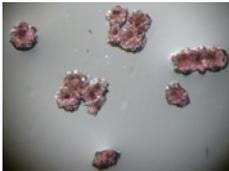
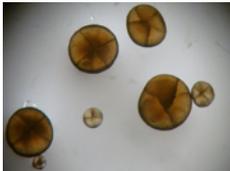
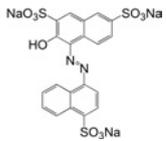
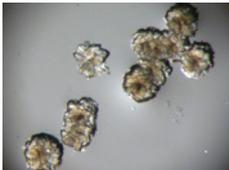
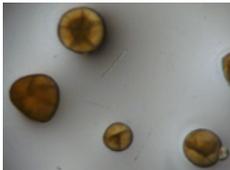
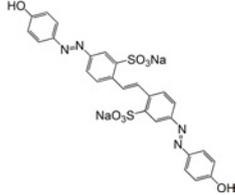
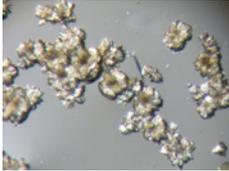
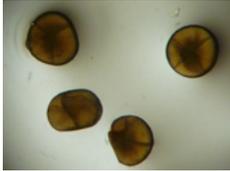
Verbindung **29** zeigt nur für wenige der getesteten Farbstoffe ein Aufnahmevermögen. So können Isatin, Brillantgrün, Methylenblau und in geringen Mengen Rhodamin B und Fluorescein aufgenommen werden. Folglich besitzt die Verbindung **29** geringere Porengrößen als Verbindung **28**. In Tabelle 4.1 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Kristalle von **28** und **29** bei den Farbstoffadsorptionsuntersuchungen zusammengestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.1.: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle der Verbindungen **28** (1:400) und **29** (1:40) nach der Adsorption verschiedener Farbstoffe.

Farbstoff	28	29	
ohne Farbstoff			
Isatin			
Brillantgrün			
Nilrot			
Nilblau			
Methylenblau			

4 Ergebnisse und Diskussion

Farbstoff	28	29
<p>Rhodamin B</p> 		
<p>Fluorescein</p> 		
<p>Disperse Red 1</p> 		
<p>Disperse Red 13</p> 		
<p>Food Red Nr. 2</p> 		
<p>Brillantgelb</p> 		

Stabilitätstests

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Verbindungen **28** und **29** mittels Thermogravimetrie durchgeführt, wodurch gleichzeitig der Lösungsmittelanteil in den Poren bestimmt werden konnte. Die graphischen Darstellungen der thermogravimetrischen Analysen sind in Abbildung 4.64 dargestellt. DUT-57 (**28**) zeigt hierbei einen Masseverlust von ca. 40 % aufgrund von Lösungsmittelabgabe bis 350°C. Da *N*-Methylpyrrolidon einen sehr hohen Siedepunkt besitzt (203°C), wird dieses erst bei über 200°C aus den Poren entfernt. Dadurch kommt es zu einem fließenden Übergang mit der Zersetzung der organischen Liganden und der damit einhergehenden Zerstörung der Netzwerkstruktur.

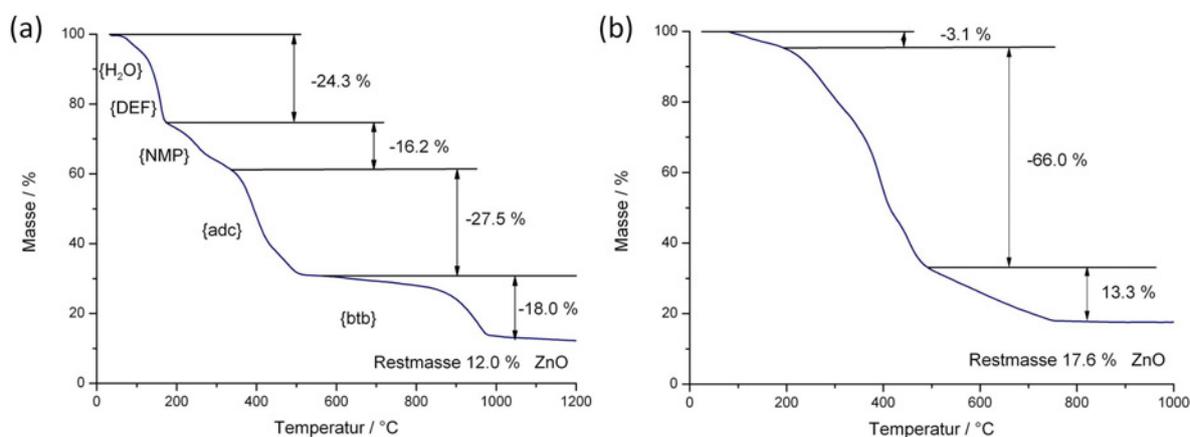


Abbildung 4.64.: Thermogravimetrische Untersuchungen der Verbindungen (a) **28** und (b) **29**.

In der graphischen Darstellung der thermogravimetrischen Untersuchung von Verbindung **29** sind nur wenige konkrete Stufen zu erkennen, da nur ein kleiner Anteil an Lösungsmittel (3.1 %) auf diese Weise bei Temperaturen bis 100°C entfernt werden kann. Wie im NMR-Spektrum der aktivierten Phase von Verbindung **29** zu erkennen ist, enthält das Material auch nach der Trocknung mit überkritischem Kohlenstoffdioxid einen großen Anteil sowohl an *N,N*-Diethylformamid (DEF) als auch an *N*-Methylpyrrolidon (NMP), welche vermutlich in die Poren eingeschlossen sind. Folglich kommt es bei der Entfernung dieser Lösungsmittelmoleküle gleichzeitig zur Zersetzung des Netzwerkes.

Außerdem wurden die zu untersuchenden Verbindungen auf ihre Luftstabilität geprüft. Hierfür konnten jedoch nur Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 4.65) herangezogen werden, da die Materialien in lösungsmittelfreier Form keine permanente Porosität aufweisen und somit Stickstoffphysisorptionsmessungen keine Aussagekraft besitzen. DUT-57 (**28**) zeigt nur eine geringe Luftstabilität, da nach zwei Wochen an Luft ein verändertes Reflexmuster beobachtet werden kann. Zwar verliert die Verbindung ihre Kristallinität nicht ganz, es tritt jedoch eine Strukturänderung ein, welche nach längerer Zeit zur vollständigen Zersetzung des Netzwerkes führen kann. Da die Kristallstruktur von DUT-57 (**28**) während der Aktivierung ohnehin schon zersetzt wird, ist keine weitere Strukturänderung zu erwarten, was durch das Pulverdiffraktogramm bestätigt wird.

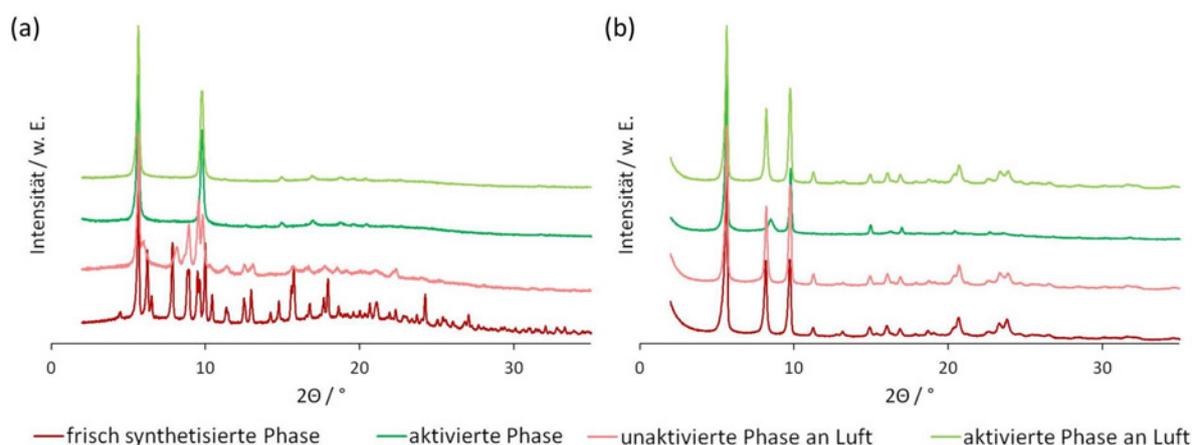


Abbildung 4.65.: Untersuchungen zur Luftstabilität der Verbindungen (a) **28** und (b) **29** mittels Röntgenpulverdiffraktometrie.

Eine frisch synthetisierte Probe der Verbindung **29** besitzt nach zwei Wochen an Luft noch immer dasselbe Reflexmuster wie zuvor. Des Weiteren kommt es bei der Lagerung einer aktivierten Probe von **29** an Luft zu einer Rücktransformation zu der lösungsmittelhaltigen Phase. Dies wird vermutlich durch die Adsorption von Wasser aus der Luft hervorgerufen. Somit zeigt Verbindung **29** eine sehr gute Luftstabilität.

4.2.7. Zusammenfassung zu adc-haltigen MOFs

In diesem Kapitel wurden fünf Strukturen auf der Basis des H₂adc-Linkers (**2**) vorgestellt. Die in DEF bevorzugt gebildete zweidimensionale Schichtstruktur Zn₂(adc)₂(def)₂ (**25**), welche aus Zn₂-Paddle-Wheel-Einheiten aufgebaut ist, konnte durch die Umsetzung mit verschiedenen Pillarliganden (Dabco, Bipy) in dreidimensionale Layer-Pillar-Strukturen mit permanenter Porosität (**26,27**) überführt werden. So können spezifische Oberflächen von bis zu 790 m²g⁻¹, Wasserstoffkapazitäten von 1.9 Gew.% und Kohlenstoffdioxidkapazitäten von 90 cm³g⁻¹ erreicht werden.

Des Weiteren konnten durch die Umsetzung des trigonalen 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyltribenzoat-Linkers (**8**) mit 9,10-Anthracendicarboxylat (**2**) als Co-Ligand zwei neue zinkbasierte poröse Koordinationspolymere erhalten werden. Die vollständige Entfernung des Lösungsmittels aus den Poren dieser Verbindungen führt jedoch zu einer Strukturtransformation, wodurch sich maximal spezifische Oberflächen von 28 m²g⁻¹ ergeben. Für DUT-57 (**28**) konnte aus der Kristallstruktur eine Oberfläche von 2397 m²g⁻¹ ermittelt werden, sodass Flüssigphasenadsorptionsexperimente an DUT-57 (**28**) und Verbindung **29** mit einer Reihe von Farbstoffmolekülen durchgeführt wurden. Somit konnte gezeigt werden, dass v.a. DUT-57 in der Lage ist auch größere Farbstoffmoleküle wie Rhodamin B in die Porenstruktur aufzunehmen.

Aufgrund der Sperrigkeit des adc-Linkers ist es möglich Durchdringungserscheinungen zu unterbinden, wodurch hochporöse metall-organische Gerüstverbindungen gebildet werden können.

4.3. Neue metall-organische Gerüstverbindungen mit H₃tcbpb

Wie in Kapitel 2.2 bereits erwähnt, können mit trigonalen Linkern wie 1,3,5-Benzentricarbonsäure (H₃btc) oder 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoesäure (H₃btb, **8**) hochporöse metall-organische Gerüststrukturen mit vielfältigen Topologien gebildet werden. Ein häufig verwendeter und sehr stabiler Vertreter ist HKUST-1 (Cu₃(btc)₂) [27], welches bereits kommerziell erhältlich ist. Die Struktur besteht aus Cu₂-Paddle-Wheel-Einheiten, welche durch den btc-Linker verknüpft sind und somit ein Netzwerk mit **tbo**-Topologie ausbilden.

Nutzt man statt dem sehr kleinen H₃btc die aufgeweitete Form H₃btb (**8**), so können verschiedene andere Strukturen dargestellt werden, die jedoch dieselben Bausteine enthalten. Das von Yaghi et al. synthetisierte MOF-14 (Cu₃(btb)₂(H₂O)₃) [28] besteht aus einem zweifach-interpenetrierten Netzwerk mit **pto**-Topologie. Des Weiteren gibt es das zu MOF-14 nicht-interpenetrierte Pendant DUT-34 bzw. MOF-143 ([Cu₂(H₂O)₂]₃(btb)₄, **pto**) [29, 30] sowie die interpenetrierte Verbindung DUT-33 ([Cu₂(py)_{1.5}(H₂O)_{0.5}]₃(btb)₄) mit **tbo**-Topologie [29].

Kombiniert man hingegen Zn₄O⁶⁺-Cluster mit dem trigonalen Linker H₃btb, so kann u.a. das hochporöse Netzwerk MOF-177 (Zn₄O(btb)₂, **qom**) gebildet werden [31]. Diese Verbindung zählt bis heute zu den Materialien mit den höchsten Wasserstoffkapazitäten (7.5 Gew.-%; 70 bar, -196°C; vgl. Kapitel 2.6.1). Des Weiteren führt die Umsetzung mit Nickelnitrat zu DUT-9 (Ni₅O₂(btb)₂) [41], einer komplexen Struktur mit bis dahin noch unbekannter Topologie und für nickelhaltige metall-organische Gerüstverbindungen ungewöhnlich hoher Porosität. Die spezifischen Oberflächen der btb-Strukturen reichen dabei bis 4500 m²g⁻¹ (MOF-177) [31]. Die Erweiterung des H₃btb-Linkers um eine Phenyleneinheit verspricht eine noch größere Anzahl an Möglichkeiten zur Bildung neuer Strukturen sowie eine höhere Speicherkapazität für verschiedene Gase. Die ersten metall-organischen Gerüstverbindungen auf der Basis dieses Linkers synthetisierten Zhou et al. [117]. Dabei handelt es sich um zwei Zinkverbindungen Zn₄(OH)₂(H₂O)₂(py)₂(tcbpb)₂ und Zn₈(OH)₄(tcbpb)₄, wobei letztere permanente Porosität aufweist. Des Weiteren wurden von Yaghi et al. die analogen Verbindungen zu MOF-177 (MOF-200) [32] sowie HKUST-1 (MOF-399) [140] synthetisiert. Außerdem konnte eine Aluminiumverbindung mit diesem aufgeweiteten Linker dargestellt werden [141].

Im nachstehenden Kapitel sollen die Synthese und Charakterisierung vier neuer poröser Koordinationspolymere auf der Basis von 1,3,5-Tri-(4'-carboxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)benzen (**3**, H₃tcbpb) vorgestellt werden.

4.3.1. Linkersynthese

Die Synthese des tridentaten Carboxylatlinkers 1,3,5-Tri(4'-carboxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)benzen (H₃tcbpb, **3**) kann auf zwei Wegen erfolgen. Die erste Synthesevariante nach Zhou et al. [117] ist in Abbildung 4.66 gezeigt.

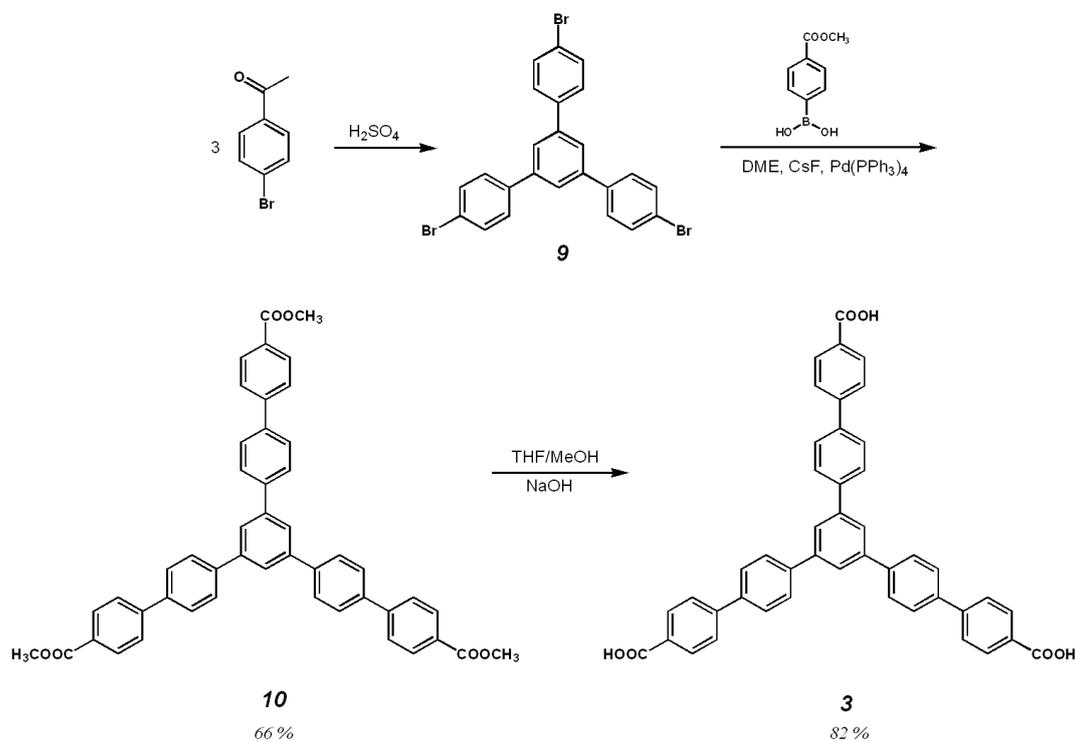


Abbildung 4.66.: Synthese von H₃tcbpb (**3**) mittels Suzuki-Kupplung.

Sie beginnt mit der Umsetzung von 4-Bromacetophenon in einer Schmelze aus *p*-Toluensulfonsäure nach Jia et al. [142]. Die dabei ablaufende Aldolkondensation führt zu einer Cyclisierung der Edukte und es resultiert 1,3,5-Tri-(4-bromphenyl)-benzen (**9**). Somit liegt bereits die trigonale Grundstruktur des Linkers vor. Diese erweitert man mit einem zusätzlichen Phenylring *via* Suzuki-Kupplung mit 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure, welche bereits in Kapitel 4.1.1 besprochen wurde. Durch die anschließende Verseifung des Methylesters mit Natronlauge in einem THF/Methanol-Gemisch erhält man den trifunktionellen Linker **3** [117].

Eine weitere Synthesevariante zur Darstellung von H₃tcbbp (**3**) wurde von Dienstmaier et al. [118] beschrieben und ist in Abbildung 4.67 dargestellt.

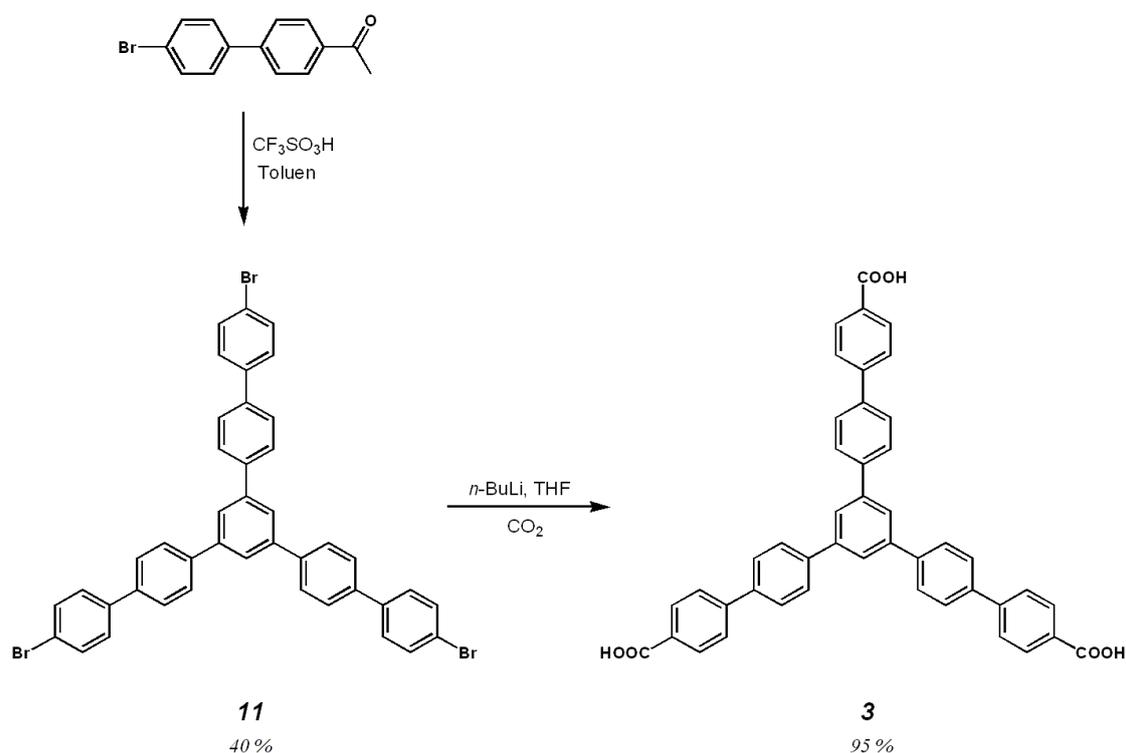


Abbildung 4.67.: Synthese von H₃tcbbp (**3**) mittels Trimerisierung.

Hier erzeugt man die trigonale Struktur der Verbindung durch die Trimerisierung von 4-Acetyl-4'-brombiphenyl mit Trimethansulfonsäure analog zur oben beschriebenen Synthese mit 4-Bromacetophenon. Die dadurch erhaltene Tribrom-Verbindung **11** kann dann mit *n*-Butyllithium lithiiert und anschließend durch Einleiten von Kohlenstoffdioxid in die Reaktionslösung carboxyliert werden, wodurch man den Linker **3** erhält. Diese Syntheseroute ist bei ähnlichen Ausbeuten der beiden Varianten zu bevorzugen, da sie nur zwei Synthesestufen beinhaltet und keine aufwändige Reinigung mittels Säulenchromatographie notwendig ist [118].

4.3.2. Synthese und Kristallstrukturen der Verbindungen 30-33

Durch die Umsetzung des trigonalen Linkers H₃tcbbp (**3**) mit verschiedenen Metallen bzw. Co-Linkern können vielfältige Strukturen erzeugt werden. Die Darstellung der in diesem Kapitel besprochenen metall-organischen Verbindungen auf der Basis von H₃tcbbp (**3**) sind in

Abbildung 4.68 schematisch dargestellt [143].

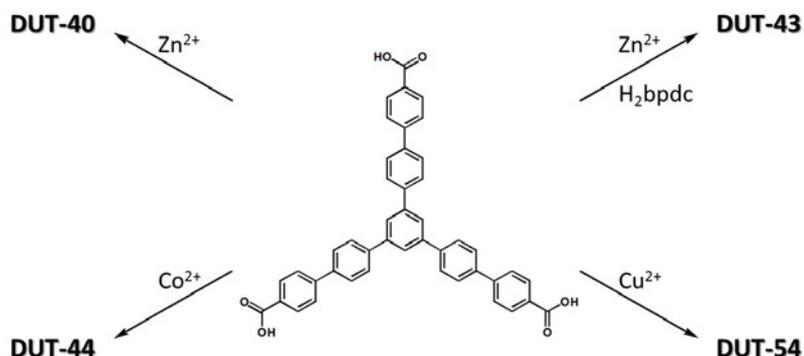


Abbildung 4.68.: Überblick zur Synthese neuer metall-organischer Gerüststrukturen auf der Basis von H_3tcbpb (**3**).

DUT-40 (**30**, $Zn_2(tcbpb)(H_2O)_2(NO_3)$)

Die Umsetzung von 1,3,5-Tri-(4'-carboxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)-benzen (**3**, H_3tcbpb) mit einem Überschuss an Zinknitrat-Tetrahydrat in *N,N*-Diethylformamid (DEF) und einigen Tropfen Essigsäure bei 100°C führt zur Bildung von stark verwachsenen gelben Nadeln (Abbildung 4.69). Die im Folgenden beschriebene Kristallstruktur wurde anhand dieser Kristalle mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt.



Abbildung 4.69.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von DUT-40.

Bei der Verbindung **30** (DUT-40) handelt es sich um ein zweidimensionales Koordinationspolymer, welches in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 19.834(4)$, $b = 42.111(8)$, $c = 12.913(3)$ Å und $\beta = 118.69(3)^\circ$ kristallisiert. Aufgrund der zweizähligen Drehachse, die die Struktur aufweist, enthält die asymmetrische Einheit exakt die Hälfte der Formeleinheit. Die SBU besteht aus zwei symmetrisch äquivalenten Zn-Atomen, welche eine $Zn_2(COO)_3$ -

Paddle-Wheel-Einheit bilden (Abbildung 4.70a). Derartige Metallcluster sind laut CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) bisher nur in sehr wenigen Verbindungen bekannt [144].

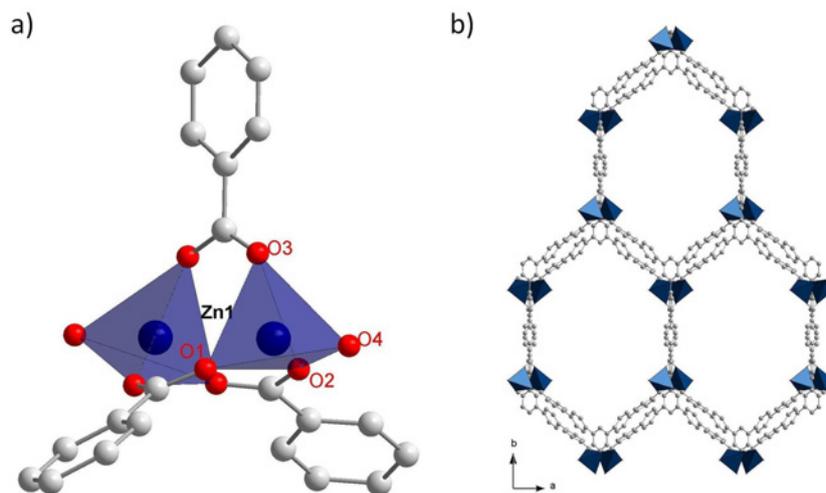


Abbildung 4.70.: a) SBU von DUT-40 (**30**) und b) Kristallstruktur von **30** entlang der kristallographischen *c*-Achse; C - grau, O - rot, Zn - blau, die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Die $\text{Zn}_2(\text{COO})_3$ -Paddle-Wheel-Einheiten werden durch die tcbpb-Linker verknüpft und bilden eine hexagonale 2D-Schichtstruktur aus. Die axialen Positionen der SBU sind durch Wassermoleküle besetzt. Zwischen den einzelnen Schichten kommt es zu schwachen $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen, sodass hexagonale Kanäle entlang der kristallographischen *c*-Achse ausgebildet werden (Abbildung 4.70b). Die Ausmaße belaufen sich dabei auf ca. $18 \times 26 \text{ \AA}$ (Abstand zwischen den Atommittelpunkten). Der mittels PLATON berechnete, für Lösungsmittelmoleküle zugängliche Freiraum beträgt 6416 \AA^3 (67 %), bei einem Zellvolumen von 9461 \AA^3 .

Das aus der Kristallstruktur von DUT-40 (**30**) berechnete Reflexmuster stimmt weitestgehend mit dem experimentellen Diffraktogramm überein, welches in Abbildung 4.71 gezeigt ist. Die Aktivierung der Verbindung **30** führt sowohl beim Erhitzen im Vakuum als auch beim Entfernen des Lösungsmittels mit überkritischem Kohlenstoffdioxid zu einer Zerstörung der Fernordnung in der Kristallstruktur, sodass ein nahezu röntgenamorphes Material vorliegt. Im Röntgenpulverdiffraktogramm äußert sich dies durch das Fehlen präziser Reflexe. Durch

Resolvatisieren der Verbindung mit DMF (als Dampf unter vermindertem Druck oder als flüssige Phase) kann die Fernordnung in der Kristallstruktur jedoch wieder hergestellt werden (Abbildung 4.71).

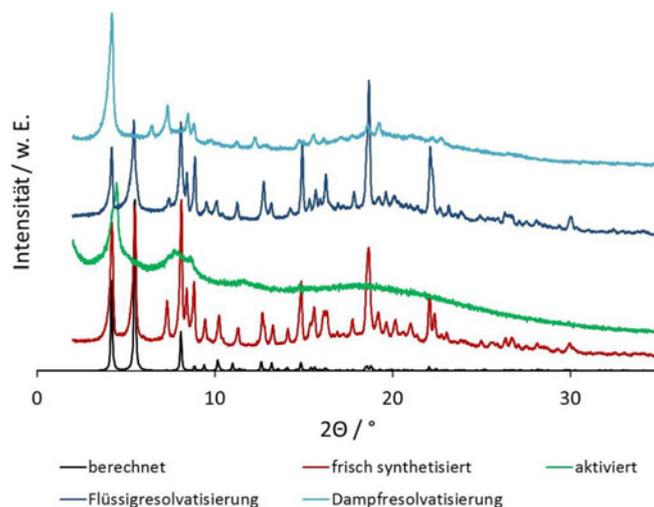


Abbildung 4.71.: Berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten, einer aktivierten und den resolvatisierten Proben von DUT-40 (**30**).

DUT-43 (31, $Zn_{10}(tcbpb)_5(bpdc)_2(NO_3)(def)_4$)

In analoger Weise zu DUT-40 (**30**) kann DUT-43 (**31**) durch die Umsetzung von H_3tcbpb (**3**) mit einem Überschuss an Zinknitrat-Tetrahydrat und 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (H_2bpdc) in DEF bei 85°C für 72 Stunden dargestellt werden. Die gebildeten farblosen Kristalle (Abbildung 4.72) wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht und die dabei bestimmte Kristallstruktur soll nachfolgend beschrieben werden.

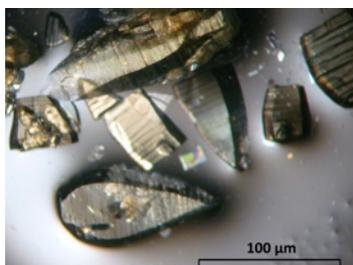


Abbildung 4.72.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von DUT-43.

Die Verbindung **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 23.934(5)$, $b = 41.860(8)$, $c = 45.532(9)$ Å und $\beta = 90.12(3)^\circ$. Die Struktur ist aus zwei Arten von Einheiten aufgebaut. Die erste Einheit ist eine wabenförmige 2D-Schichtstruktur, deren SBU aus trigonalen (Zn4/Zn5)-Paddle-Wheel-Einheiten besteht (Abbildung 4.73).

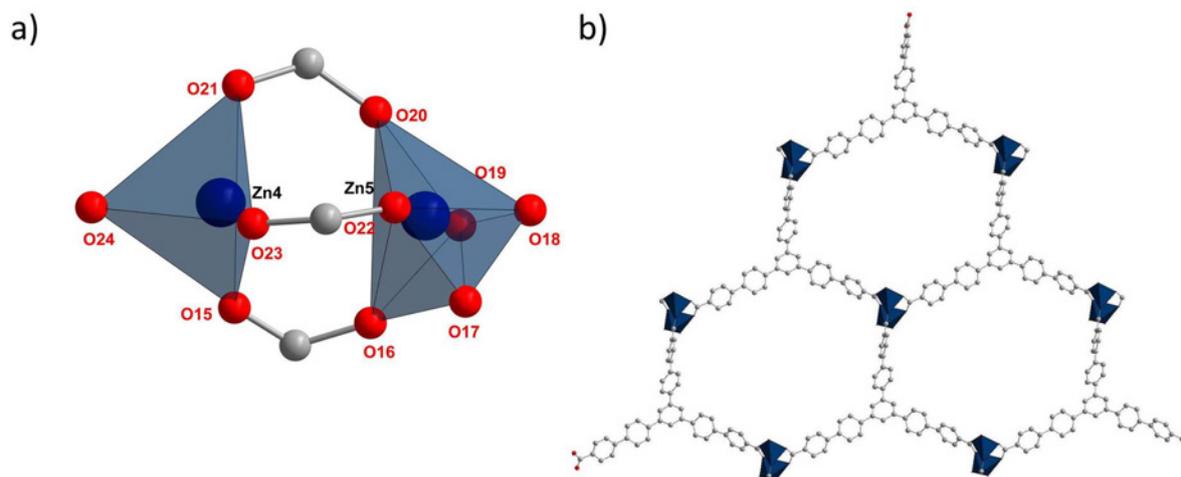


Abbildung 4.73.: a) SBU in der Einzelschicht von DUT-43 (**31**) und b) Struktur der Einzelschicht von **31** entlang der kristallographischen c -Achse; C - grau, O - rot, Zn - blau, die H-Atome wurden der Übersicht halber entfernt.

Die zweite Baueinheit ist eine Tripelschicht, bestehend aus drei wabenförmigen Schichten, welche durch den 4,4'-Biphenyldicarboxylatlinker (bpdc²⁻) verknüpft sind. Die SBUs in den äußeren Schichten sind (Zn1/Zn3)-Paddle-Wheel-Einheiten, wobei dessen Zn1-Atom über den bpdc-Linker zu je einem der Zn2-Atome der SBU in der mittleren Schicht verbunden ist (Abbildung 4.74a,b).

Die daraus resultierende dreidimensionale Porenstruktur der Verbindung **31** wird durch die mehrfache Verkettung der Tripelschichten und gleichzeitige Interpenetration der Einzel- und Tripelschichten erzeugt. Diese ist in Abbildung 4.74c gezeigt.

Die Koordinationssphäre von Zn3 wird durch ein Wassermolekül vervollständigt, ebenso Zn4, wodurch dieses eine verzerrt-trigonalpyramidale Umgebung erhält. Zn5 bindet drei zusätzliche Lösungsmittelmoleküle, sodass eine verzerrt-oktaedrische Ligandenkoordination gebildet wird. Das mit PLATON bestimmte Porenvolumen, welches für Lösungsmittelmoleküle zugänglich ist, beträgt 62.9 %.

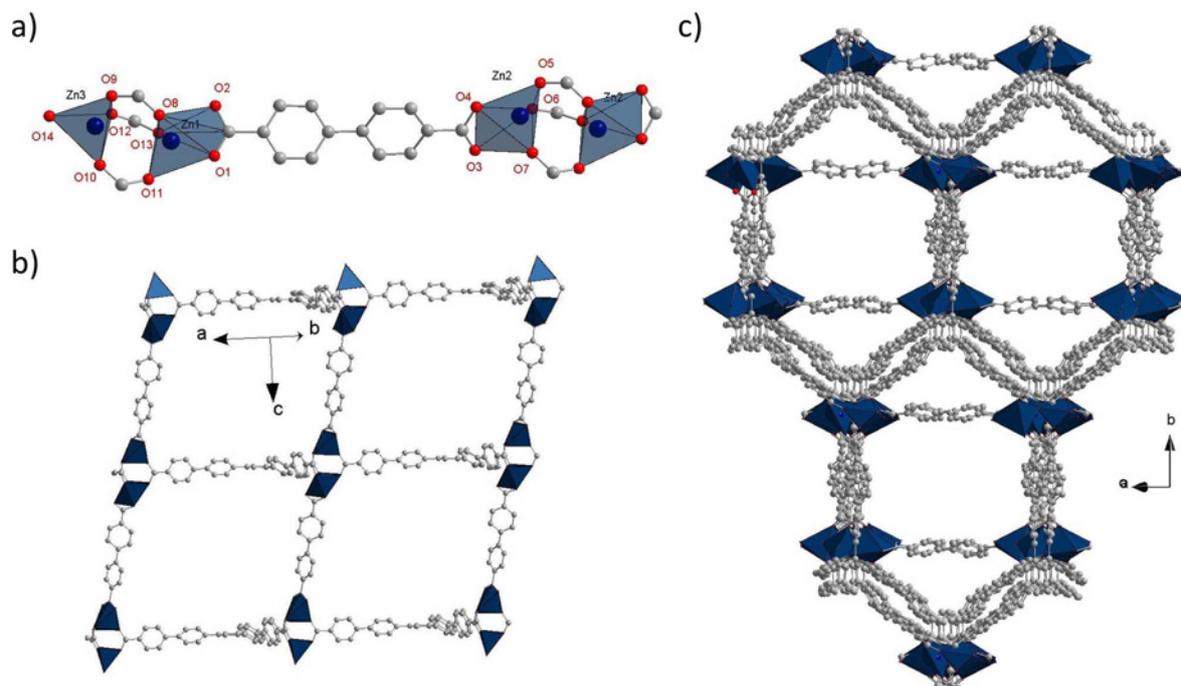


Abbildung 4.74.: a) SBUs der Tripelschicht von DUT-43 (**31**); b) Struktur der Tripelschicht von **31**; c) Packungsdiagramm von **31**; C - grau, O - rot, Zn - blau, die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Das aus der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm stimmt weitgehend mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm überein, welches von einer frisch synthetisierten Probe gemessen wurde. Ebenso wie DUT-40 (**30**) kann auch DUT-43 (**31**) weder durch Erhitzen im Vakuum noch mittels überkritischer Trocknung aktiviert werden, ohne dass die Fernordnung in der Kristallstruktur verloren geht. Durch die Resolvatisierung mit *N,N*-Dimethylformamid (DMF) (als Dampf oder Flüssigkeit) kann die Struktur jedoch wieder zurückgewonnen werden (Abbildung 4.75).

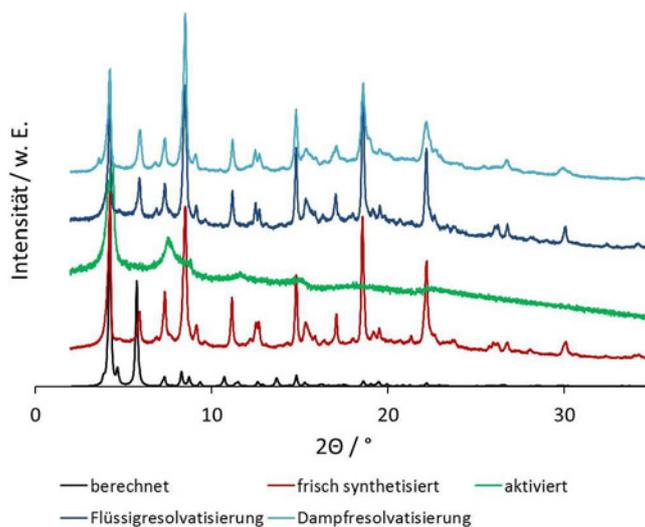


Abbildung 4.75.: Berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten, einer aktivierten und den resolvatisierten Proben von DUT-43 (**31**).

DUT-44 (32, $\text{Co}_2(\text{tcbpb})(\text{NO}_3)(\text{def})_2$)

Des Weiteren konnte eine cobalthaltige Verbindung mit H_3tcbpb (**3**) gewonnen werden. Die Umsetzung von H_3tcbpb mit einem Überschuss an Cobaltnitrat-Hexahydrat in DEF bei 120°C für 12 Stunden ergab violette Kristalle (Abbildung 4.76), deren Struktur mittels Röntgen-einkristallstrukturanalyse ermittelt werden konnte. Diese ist im Folgenden beschrieben.

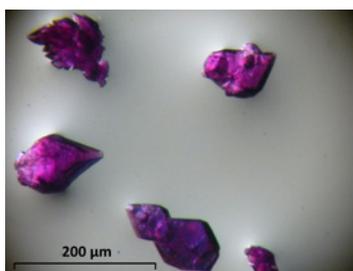


Abbildung 4.76.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von DUT-44.

Die Verbindung **32** (DUT-44) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 39.776(8)$, $b = 24.693(5)$, $c = 21.823(4)$ Å und $\beta = 117.94(3)^\circ$. Die SBU der Verbindung besteht aus zwei Cobaltatomen, die jeweils von sechs Sauerstoffatomen umgeben sind (Abbildung 4.77a). Co_2 besitzt eine nahezu oktaedrische Koordinationssphäre ($\text{Co}_2\text{-O}$ -Bindungslängen von

2.047(2)-2.122(2) Å und O-Co2-O-Bindungswinkel von 85.78(15)-94.46(11)°, die durch drei DEF-Moleküle vervollständigt wird. Dahingegen spannen die Sauerstoffe um Co1 ein stark verzerrtes Oktaeder auf. Dies ist dadurch begründet, dass sowohl eine Carboxylatgruppe des Linkers als auch ein NO₃⁻ zweizählig an dieses Co-Atom binden. Dadurch kommt es zu einer großen Spanne in den Bindungslängen (Co1-O 1.988(2)-2.296(3) Å) und Bindungswinkeln (O-Co1-O 57.87(13)-105.06(10)°). Die beiden Co-Atome sind über zwei μ -Carboxylatgruppen und ein Sauerstoffatom der dritten Carboxylatgruppe verknüpft.

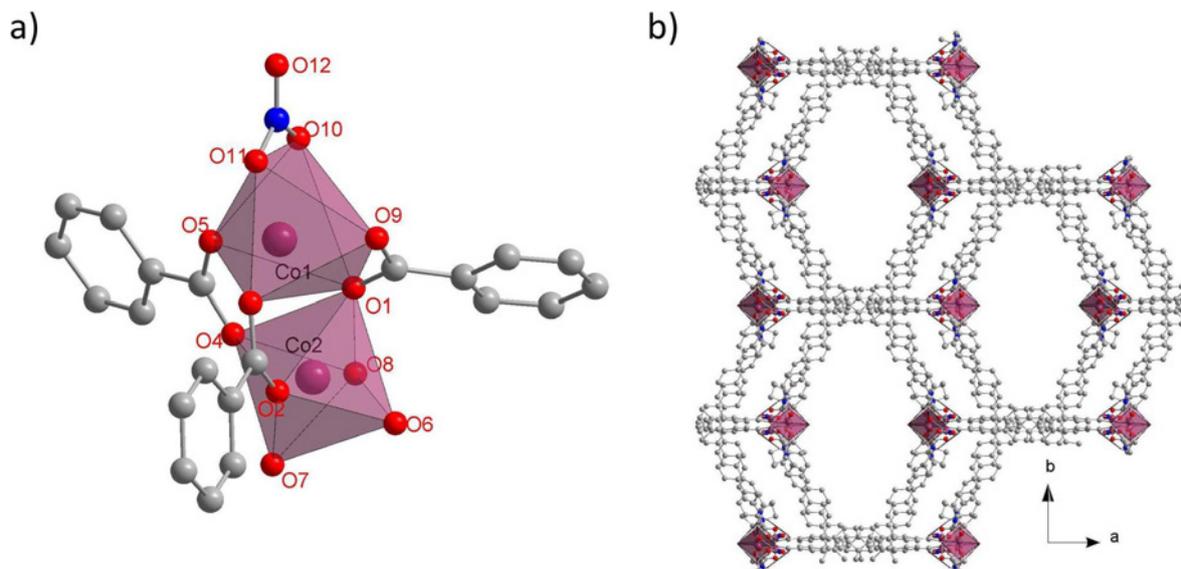


Abbildung 4.77.: a) SBU von DUT-44 (**32**) und b) Kristallstruktur von **32** entlang der kristallographischen *c*-Achse; C - grau, O - rot, Co - lila N - blau, die H-Atome wurden der Übersicht halber entfernt.

Die gebildeten zweidimensionalen Schichten liegen in der *ab*-Ebene, welche in Abbildung 4.77b dargestellt sind. Zwischen den Schichten kommt es zu schwachen C–H \cdots O, C–H \cdots π und $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen. Die so gebildete Kanalstruktur besitzt einen lösungsmittelzugänglichen Freiraum von 54.0 % (berechnet mit PLATON).

Diese Verbindung ist demnach analog zu der Verbindung DUT-27 (Co₂(btb)(NO₃)(def)₃) aufgebaut, welche ebenfalls aus einem zweikernigen Co-Cluster besteht und die beschriebene 2D-Wabenstruktur bildet [145].

Der Vergleich des berechneten Diffraktogramms mit dem von einer frisch synthetisierten Probe zeigt eine gute Übereinstimmung. Auch DUT-44 (**32**) kann, wie DUT-40 (**30**) und DUT-43

(**31**), nicht in einer lösungsmittelfreien Form erhalten werden, ohne die Fernordnung im Kristall zu zerstören. Diese kann hier jedoch nicht durch die Resolvatisierung mit DMF wieder hergestellt werden (Abbildung 4.78).

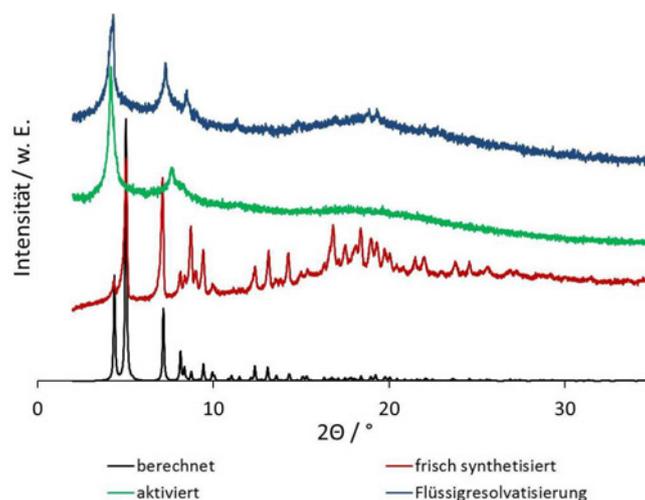


Abbildung 4.78.: Berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten, einer aktivierten und einer resolvatisierten Probe von DUT-44 (**32**).

DUT-54 ($Cu_2(Htcbbp)_2(H_2O)_2$, **33**)

Weiterhin führte die Umsetzung von H_3tcbbp (**3**) mit einem Überschuss an Kupfernitratt-Trihydrat zu einer neuen kupferhaltigen Verbindung. Die Synthese erfolgte solvothermal in einem Ethanol/Wasser-Gemisch bei 120°C für 48 Stunden. Wird zu dem Reaktionsgemisch Benzoesäure gegeben, erhält man nadelförmige Kristalle, welche in Abbildung 4.79 gezeigt sind. Die aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse ermittelte Struktur ist nachfolgend beschrieben.

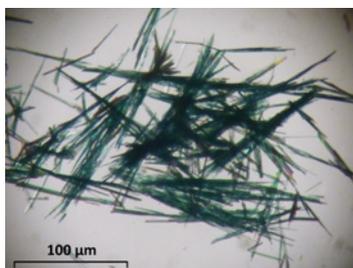


Abbildung 4.79.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von DUT-54.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindung **33** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 14.244(3)$, $b = 14.777(3)$, $c = 21.953(4)$ Å sowie $\alpha = 103.94(3)$, $\beta = 98.76(3)$ und $\gamma = 101.84(3)^\circ$. Die SBU von DUT-54 besteht aus zwei symmetrieäquivalenten Kupferatomen, die über vier Carboxylatgruppen verbrückt sind. Die axialen Positionen sind mit je einem Wassermolekül besetzt (Abbildung 4.80a). Je zwei der Carboxylatgruppen verbinden zwei benachbarte Paddle-Wheel-Einheiten, sodass eine eindimensionale Struktur ausgebildet wird, da die dritte Säurefunktion nicht deprotoniert vorliegt (Abbildung 4.79b).

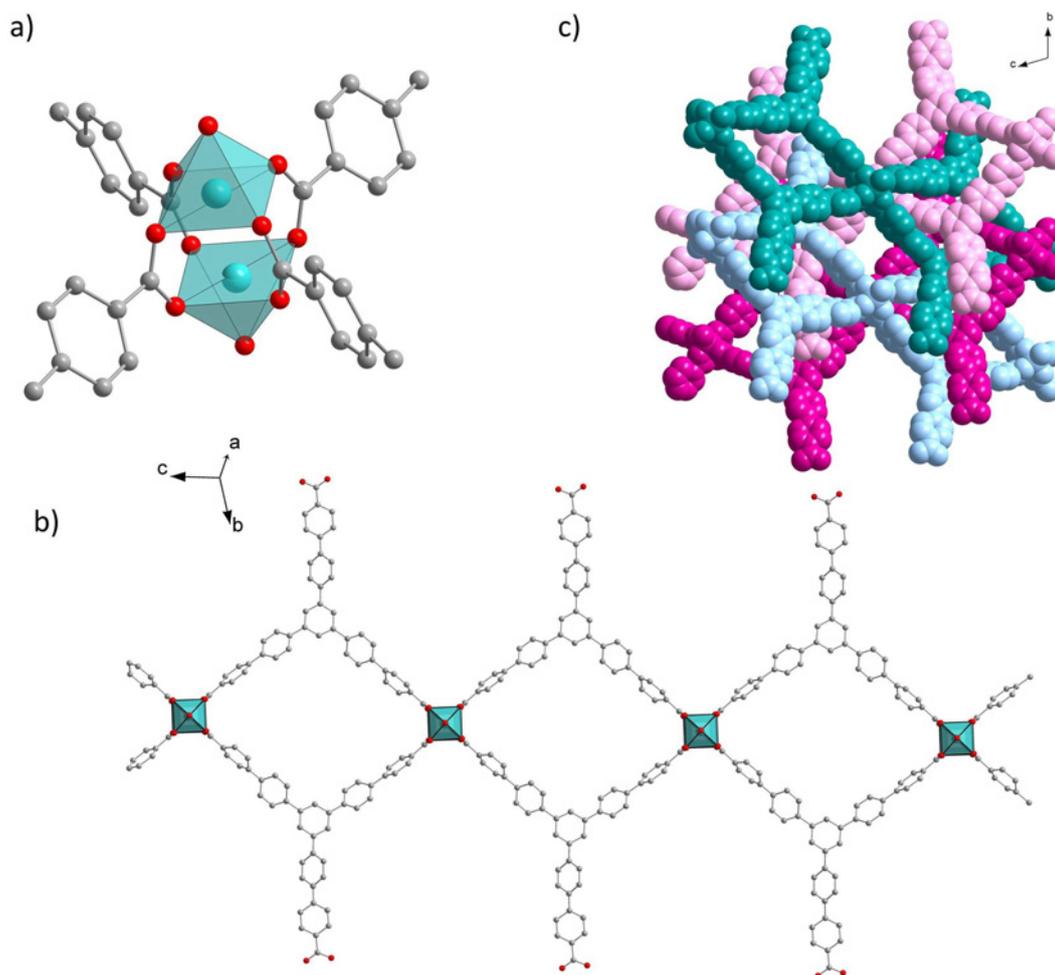


Abbildung 4.80.: (a) SBU von DUT-54 (**33**); (b) Einzelstrang von DUT-54; C - grau, O - rot, Cu - blau, die H-Atome wurden der Übersicht halber entfernt und (c) Interpenetration der Stränge von DUT-54 (**33**).

Die bei der Verbrückung gebildeten Öffnungen werden von je zwei weiteren Strängen interpenetriert, sodass die Struktur zwischen den Ketten lösungsmittelzugängliche Kanäle entlang der kristallographischen a -Achse bildet (Abbildung 4.80c). Diese zeigen die Ausmaße von 7.9 bis 14.8 Å (Atom-Atom-Abstand). Daraus ergibt sich ein für Lösungsmittelmoleküle zugänglicher Freiraum, welcher mittels PLATON auf 1123 Å³ (26.2 %) bei einem Zellvolumen von 4289 Å³ bestimmt wurde.

Das aus der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm stimmt sehr gut mit dem experimentellen Diffraktogramm einer frisch synthetisierten Probe überein. Das Reflexmuster bleibt auch bei der Aktivierung der Probe erhalten, wobei jedoch ein Farbumschlag des Materials von hellblau zu dunkelblau beobachtet werden kann, welcher wahrscheinlich durch die Abgabe der Wassermoleküle an den Paddle-Wheel-Einheiten verursacht wird.

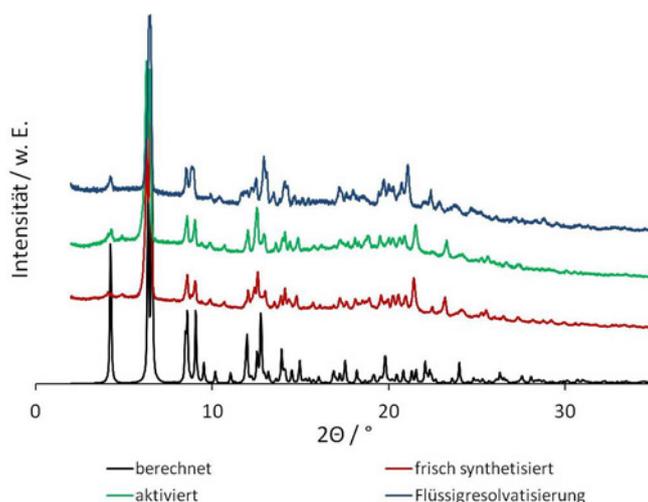


Abbildung 4.81.: Berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten, einer aktivierten und einer resolierten Probe von DUT-54 (**33**).

4.3.3. Topologie der Verbindungen 30-33

Die Topologie der Verbindungen **30** bis **32** entspricht der eines Wabennetzwerkes (6³). Im Fall von DUT-40 und DUT-44 besteht die Grundstruktur aus dreibindigen Knoten, die abwechselnd aus der Paddle-Wheel-Einheit und dem tcbpb-Linker bestehen. In Abbildung 4.82 sind diese durch schwarze bzw. weiße Kreise gekennzeichnet. Obwohl die beiden Strukturen derselben Raumgruppe ($C2/c$) angehören, unterscheiden sie sich doch in der Stapelung der

Schichten. In DUT-40 erfolgt die Stapelung der Schichten entlang $[10\bar{1}]$ und es sind sechs Schichten in einer Translationsperiode vorhanden. In DUT-44 sind die Schichten entlang $[001]$ gestapelt, wobei hier vier Schichten pro Translationsperiode enthalten sind.

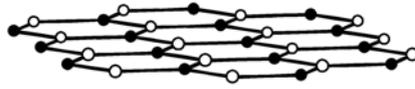


Abbildung 4.82.: Grundnetzwerk der Schichtstrukturen von DUT-40 und DUT-44. Die schwarzen Kreise zeigen die Zentren der Metallcluster und die weißen Kreise die Zentren der tcbpb-Linker.

Die Struktur von DUT-43 ist weitaus komplizierter als jene von DUT-40 und DUT-44. Hier liegen pro Translationsperiode entlang $[001]$ vier Wabennetzwerke vor, wie auch in DUT-40, und zusätzlich vier Tripelwabennetzwerke, welche (3,4,5)-verknüpft sind (Abbildung 4.83a). Des Weiteren ist die Abfolge der Symmetrieoperationen, die die Vierschicht-Stapelung ($ABCD$) entlang $[001]$ erzeugt, verschieden für die Einzel- und Tripelschichten ($A \xrightarrow{C_2(y)} B \xrightarrow{\bar{1}} C \xrightarrow{C_2(y)} D, A \xrightarrow{c(xz)} B \xrightarrow{\bar{1}} C \xrightarrow{c(xz)} D$). Die Tripelschichten werden aufgrund des bpdcl-Liganden gebildet, welcher die binukleare Zn-Einheit einer vorhandenen Schicht mit den beiden benachbarten Schichten verbindet. Letztlich sind die Tripelschichten untereinander verkettet und werden zusätzlich von mehreren Einzelschichten durchdrungen (Abbildung 4.83b). Diese Struktur gehört somit zu den wenigen Beispielen, in denen gleichzeitig eine Verkettung $[146]$ (zwischen den

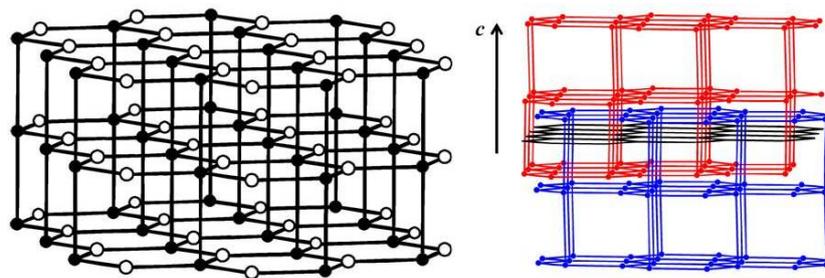


Abbildung 4.83.: a) Grundnetzwerk der Tripelschicht von DUT-43. Die schwarzen Kreise zeigen die Zentren der Zn-Cluster und die weißen Kreise die Zentren der tcbpb-Linker. b) Schematische Darstellung der Verkettung und Interpenetration in DUT-43. Verkettete Tripelschichten (rot und blau) und eine Einzelschicht (schwarz), die diese durchdringt.

Tripelschichten) und Interpenetration (zwischen den Tripel- und Einzelschichten) beobachtet werden kann.

Die Topologie der Verbindung **33** (DUT-54) kann nicht der Wabenstruktur zugeordnet werden. Unter Miteinbeziehung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den nicht-kordinierenden Carboxylfunktionen, ergibt sich für DUT-54 (**33**) eine dreidimensionale Struktur mit **tfk**-Topologie, welche aus sieben interpenetrierten Netzwerken besteht. Diese bestehen aus zwei Arten von Knotenpunkten. Zum einen handelt es sich um den dreibindigen tcbpb-Linker und zum anderen um einen vierbindigen Knoten, der durch die Cu₂-Paddle-Wheel-Einheit erzeugt wird. Diese Knotenarten weisen zueinander eine 2:1 Stöchiometrie auf. In Abbildung 4.84 ist die vereinfachte Struktur der Verbindung **33** dargestellt.

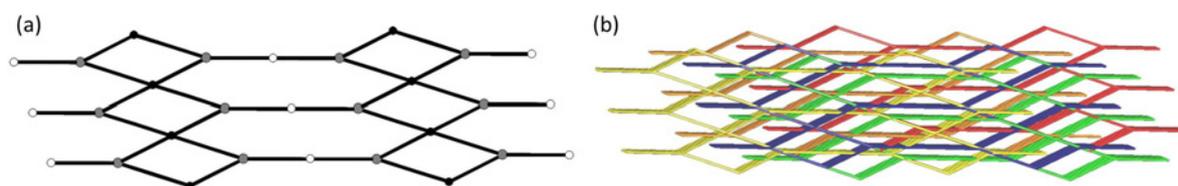


Abbildung 4.84.: (a) Einzelnetzwerk von DUT-54. Die schwarzen Kreise zeigen die Zentren der Cu-Cluster, die grauen Kreise die Zentren der tcbpb-Linker und die weißen Kreise die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Strängen. (b) Schematische Darstellung der Interpenetration von DUT-54.

4.3.4. Adsorptionseigenschaften der Verbindungen 30-33

Um die Porosität der Verbindungen zu überprüfen, wurden Stickstoffphysisorptionsmessungen bei -196°C durchgeführt. Die konventionelle Form der Aktivierung mittels Erhitzen im Vakuum führte bei den Verbindungen **30** - **32** zu Materialien, die keine nennenswerte Stickstoffkapazität aufwiesen. Aktiviert man die Proben mit überkritischem CO_2 , so adsorbieren diese bestimmte Mengen Stickstoff bei -196°C . Anhand der Isothermen können die spezifischen Oberflächen der aktivierten Verbindungen ermittelt werden. Die Verbindung **33** konnte durch Aktivieren bei 90°C im Vakuum in die lösungsmittelfreie Form überführt werden und deren spezifische Oberfläche wurde ebenfalls anhand der gemessenen Stickstoffphysisorptionsisotherme bei -196°C bestimmt (Abbildung 4.85).

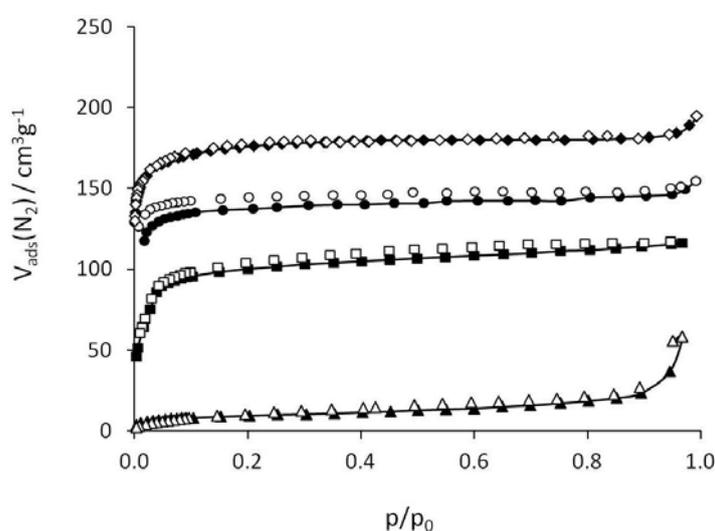


Abbildung 4.85.: Stickstoffphysisorptionsisothermen von DUT-40 (**30**, Δ), DUT-43 (**31**, \square), DUT-44 (**32**, \circ) und DUT-54 (**33**, \diamond) bei -196°C . Die geschlossenen Symbole kennzeichnen die Adsorption, die offenen Symbole die Desorption.

Die mit der Multipoint-BET-Methode berechneten Werte der spezifischen Oberflächen betragen $34\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für DUT-40, $397\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für DUT-43, $479\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für DUT-44 und $675\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Porenvolumen bei $p/p_0 = 0.9$: $0.28\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) für DUT-54. Die Werte der Oberflächen der Verbindungen **30-32** sind sehr viel kleiner als die, welche aus der Kristallstruktur geometrisch bestimmt wurden. Diese betragen für DUT-40 $2606\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, für DUT-43 $1932\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und für DUT-44 $1939\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Die aus der Stickstoffphysisorptionsisotherme berechnete spezi-

fische Oberfläche für DUT-54 (**33**) stimmt weitestgehend mit dem berechneten Wert überein ($565 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Die experimentell ermittelte spezifische Oberfläche ist etwas höher, was durch gerichtete Wechselwirkungen (z.B. des Quadrupolmoments in den Stickstoffmolekülen mit den freien Metallzentren) verursacht werden kann.

Die weiteren Physisorptionsmessungen wurden nur für DUT-54 (**33**) durchgeführt, da dessen Struktur bei der Aktivierung nicht zersetzt wird. Die Verbindung **33** scheint von der Struktur her geeignet zur Speicherung von Wasserstoff, da es sowohl koordinativ ungesättigte Metallzentren als auch schmale Poren besitzt und der organische Linker hohe Aromatizität aufweist. Die experimentell bestimmte Wasserstoffspeicherkapazität beträgt für DUT-54 1.12 Gew.-% bei 1 bar und -196°C (Abbildung 4.86a).

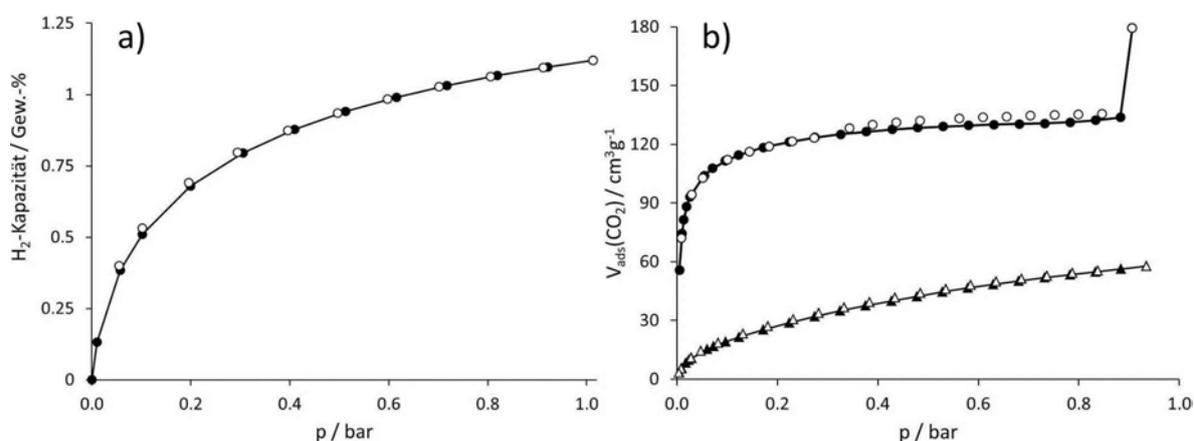


Abbildung 4.86.: (a) Wasserstoffphysorptionsisotherme von DUT-54 (**33**) bei -196°C . (b) CO_2 -Physorptionsisothermen von DUT-54 (**33**) bei 0°C (Δ) und -78°C (\circ). Die geschlossenen Symbole kennzeichnen die Adsorption, die offenen Symbole die Desorption.

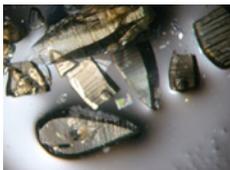
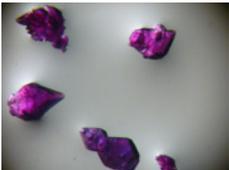
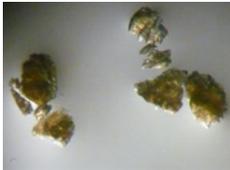
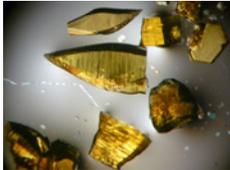
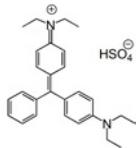
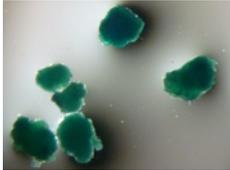
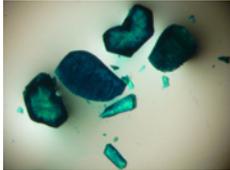
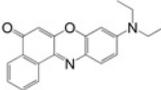
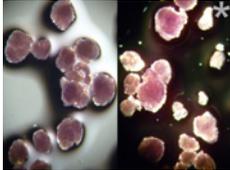
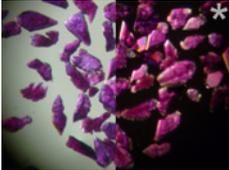
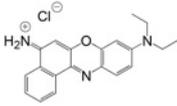
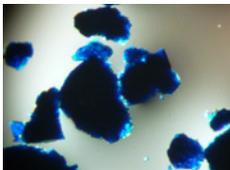
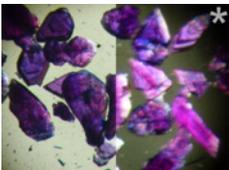
Des Weiteren wurden CO_2 -Physorptionsmessungen bei 0°C und bei -78°C durchgeführt, welche in Abbildung 4.86b dargestellt sind. Die CO_2 -Kapazität bei 0°C und 0.9 bar beträgt 10.2 Gew.-% (ca. $60 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Bei -78°C erreicht die CO_2 -Aufnahmefähigkeit des Materials ein Plateau, welches bei ca. $135 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (20.5 Gew.-%) liegt. Dies entspricht bei einer Stickstoffaufnahme von ca. $185 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ in etwa der erwarteten Kapazität für dieses Material. Die aus der CO_2 -Physorptionsisotherme ermittelte spezifische Oberfläche beträgt $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Multipoint-BET-Methode, $p/p_0 = 0.01 - 0.05$) und es konnte ein Porenvolumen

von $0.35 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ($p/p_0 = 0.9$) bestimmt werden. Diese Werte entsprechen weithin den aus der Stickstoffphysisorption berechneten Größen.

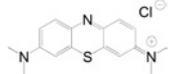
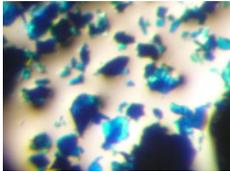
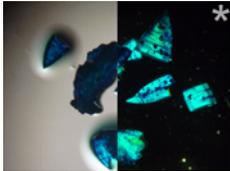
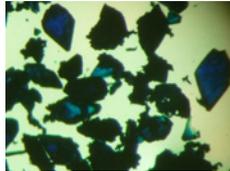
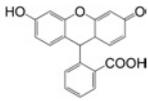
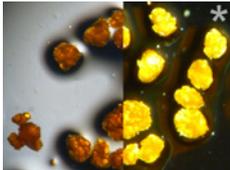
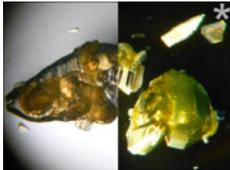
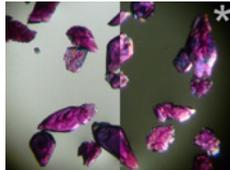
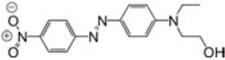
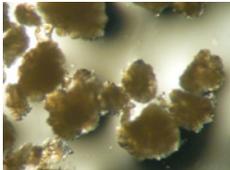
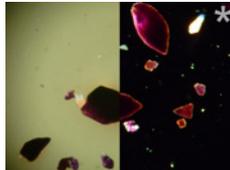
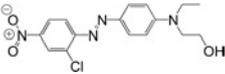
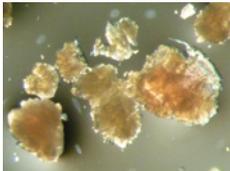
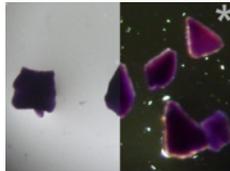
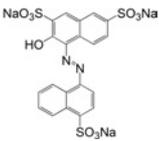
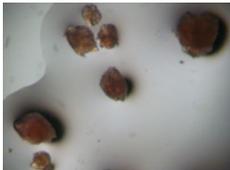
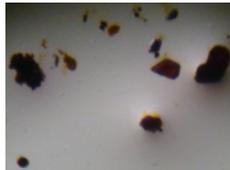
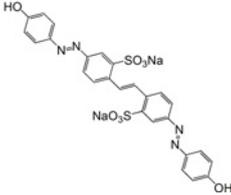
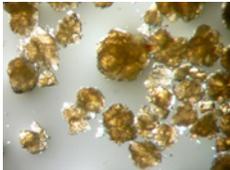
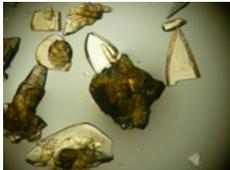
Wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt, werden in einigen Anwendungen (z.B. der heterogenen Katalyse in Flüssigphasen) die lösungsmittelfreien Phasen der Verbindungen nicht benötigt. In diesem Fall ist die Porengröße und deren Zugänglichkeit für die entsprechenden Reagenzien von Bedeutung. Um diese für die Verbindungen **30-32** abschätzen zu können, wurde die Adsorption verschiedener Farbstoffe mit unterschiedlichem Platzbedarf durchgeführt. Die Farbstoffadsorption bietet die Möglichkeit, anhand der Farbänderung der Kristalle visuell zu veranschaulichen, dass die Substanzen in das Netzwerk aufgenommen wurden. Des Weiteren kann die Größenlimitierung für die Substrate abgeschätzt werden, da eine große Vielfalt an Farbstoffen unterschiedlicher Größe und Polarität verfügbar ist. Für die Farbstoffadsorption an DUT-40, DUT-43 und DUT-44 wurden die Farbstoffe Isatin, Brillantgrün, Nilrot, Nilblau, Methylenblau, Fluorescein, Disperse Red 1, Disperse Red 13, Food Red Nr. 2 sowie Brillantgelb genutzt (Tabelle 4.2), welche in DMF bzw. DEF gelöst zu den entsprechenden Verbindungen gegeben wurden. Im Fall von DUT-40 konnten alle getesteten Farbstoffe in das Netzwerk aufgenommen werden. DUT-43 kann die Substanzen Isatin, Brillantgrün, Nilblau, Nilrot, Methylenblau, Fluorescein, Disperse Red 1, Disperse Red 13 und Brillantgelb in die Porenstruktur aufnehmen. Die Farbstoffadsorption an DUT-44 ist schwerer zu bewerten, da die cobaltbasierte Verbindung selbst eine intensive violette Farbe aufweist. Die Farbstoffe Brillantgrün, Nilrot, Nilblau und Methylenblau sind in der Lage, die Eigenfarbe der Verbindung zu überdecken, sodass für diese die Aufnahme in das Netzwerk gezeigt werden kann. Die weiteren Farbstoffe wurden entweder nicht adsorbiert oder werden durch die Farbe von DUT-44 überdeckt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.2.: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von DUT-40 (1:40), DUT-43 (1:800) und DUT-44 (1:400) nach der Adsorption verschiedener Farbstoffe; Die mit * gekennzeichneten Bilder wurden durch einen Polarisationsfilter aufgenommen.

Farbstoff	DUT-40	DUT-43	DUT-44	
ohne Farbstoff				
Isatin	<chem>O=C1C(=O)Nc2ccccc12</chem> 			
Brillantgrün	<chem>CCN(CC)C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)N(CC)C</chem> HSO_4^- 			
Nilrot	<chem>CCN(CC)c1ccc2c(c1)oc3c(=O)c4ccccc4n3c2=O</chem> 			
Nilblau	<chem>CCN(CC)c1ccc2c(c1)oc3c(N)cc(N)cc3n2</chem> Cl^- 			

4 Ergebnisse und Diskussion

Farbstoff	DUT-40	DUT-43	DUT-44
<p>Methylenblau</p> 			
<p>Fluorescein</p> 			
<p>Disperse Red 1</p> 			
<p>Disperse Red 13</p> 			
<p>Food Red Nr. 2</p> 			
<p>Brillantgelb</p> 			

4.3.5. Weitere Charakterisierung der Verbindungen 30-33

Um die thermische Stabilität der Verbindungen zu testen und den Lösungsmittelanteil in den Poren zu bestimmen, wurden Thermogravimetriemessungen an frisch synthetisierten Proben durchgeführt, welche in Abbildung 4.87 gezeigt sind. Bemerkenswert ist der sehr hohe Masseverlust von DUT-40 (47.3 %), DUT-43 (40.1 %) und DUT-44 (49.7 %) im Temperaturbereich von 25 bis 300°C. Es sind jedoch keine ausgeprägten Stufen in der Kurve zu erkennen, sodass vermutlich die Lösungsmittelfreisetzung direkt in die Zersetzung der Struktur übergeht. Dies begründet auch die Tatsache, dass diese Verbindungen nicht durch thermische Aktivierung in die lösungsmittelfreie Phase überführt werden können. Die Struktur von DUT-54 (**33**) besitzt nur sehr kleine Kanäle im Vergleich zu den Verbindungen **30-32**, sodass auch der Lösungsmittelanteil in der Verbindung **33** sehr viel kleiner ist (6.2 %). Ab 300°C beginnt bei allen vier betrachteten Materialien die Zersetzung der Struktur, wobei der organische Anteil oxidiert wird und als Restmasse die entsprechenden Metalloxide zurück bleiben.

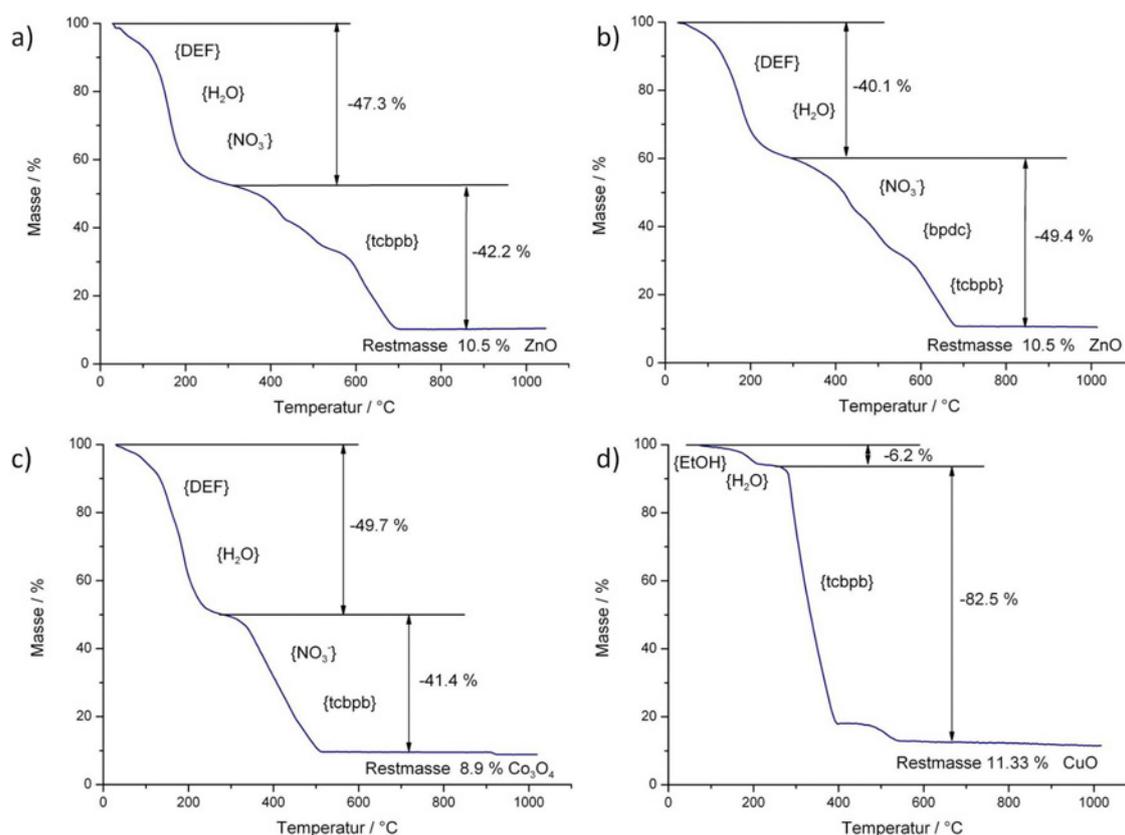


Abbildung 4.87.: Thermogravimetrische Messungen von a) DUT-40 (**30**), b) DUT-43 (**31**), c) DUT-44 (**32**) und d) DUT-54 (**33**).

4 Ergebnisse und Diskussion

Wie oben bereits gezeigt, können die Verbindungen **30-32** nicht aktiviert werden, ohne dass deren Strukturen kollabieren. Diese können jedoch durch Resolvatation über die Gasphase mit DMF oder durch suspendieren in DMF oder DEF wiedergewonnen werden. DUT-54 kann durch Erhitzen im Vakuum in die lösungsmittelfreie Form überführt werden, wobei ein Farbumschlag von hellblau zu dunkelblau zu beobachten ist (Abbildung 4.88). Dieser Effekt kann durch Aufnehmen von Luftfeuchte oder durch die Zugabe von Ethanol wieder umgekehrt werden.



Abbildung 4.88.: Farbänderung von DUT-54 durch Entfernen des Lösungsmittels aus der Verbindung **33**. *Links*: unaktivierte Probe; *Rechts*: aktivierte Probe.

Das Reflexmuster ändert sich bei der Aktivierung und anschließender Resolvatisierung nicht (Abbildung 4.81). Aktiviert man die resolvatisierte Probe erneut, kann wieder eine Stickstoffphysisorption durchgeführt werden. Diese zeigt, dass die Verbindung ohne einen größeren Verlust an Porosität über mehrere Zyklen aktiviert und resolvatisiert werden kann (Abbildung 4.89).

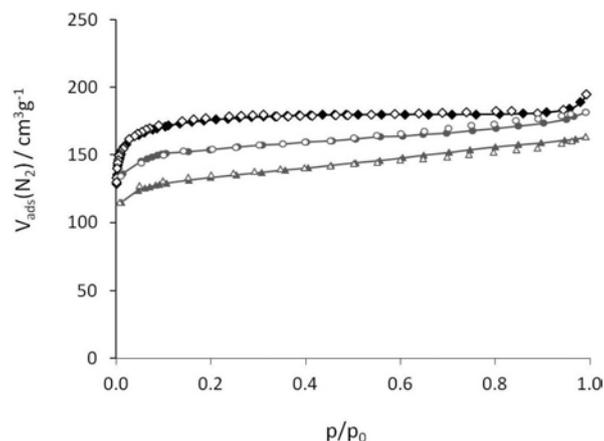


Abbildung 4.89.: Stickstoffphysisorptionsisothermen von DUT-54 (**33**) bei -196°C nach dem 1. Zyklus (\circ) und nach dem 2. Zyklus (Δ) der Resolvatation.

Weiterhin wurde die Stabilität von DUT-54 (**33**) gegenüber Luft untersucht. Hier zeigte sich, dass diese Verbindung unter atmosphärischen Bedingungen sehr schnell zersetzt wird. Zum einen verliert das Material seine Porosität und zum anderen kommt es zu einem Verlust an Kristallinität und einer Veränderung der Struktur, was durch die Änderung des Reflexmusters deutlich wird (Abbildung 4.90).

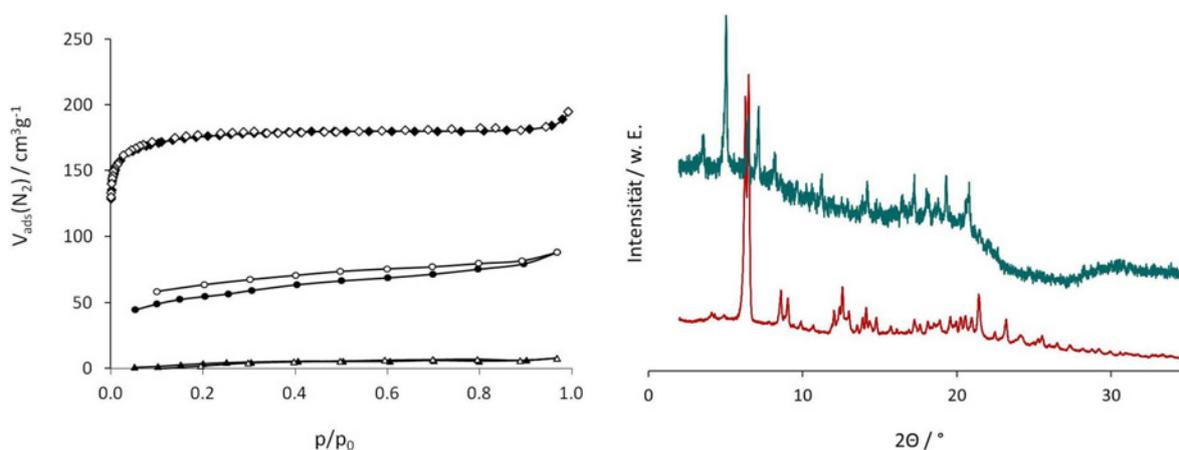


Abbildung 4.90.: *Links*: Verlust der Porosität von DUT-54 (**33**) durch die Lagerung an Luft für 30 min (\circ) bzw. 24 Stunden (Δ) gezeigt durch die Stickstoffphysisorption bei -196°C ; *Rechts*: Pulverdiffraktogramm einer frisch synthetisierten Probe von **33** und einer für 24 Stunden an Luft gelagerten Probe.

4.3.6. Zusammenfassung zu tcbpb-haltigen MOFs

In diesem Kapitel wurden vier neue poröse Koordinationspolymere (DUT-40 (**30**), DUT-43 (**31**), DUT-44 (**32**) und DUT-54 (**33**)) vorgestellt, welche auf dem trigonalen Linker H_3tcbpb basieren. Dabei konnten unter den verschiedenen Synthesebedingungen 1D, 2D und 3D-Strukturen gebildet werden. DUT-54 bildet eindimensionale Stränge aus, die durch Interpenetration eine mikroporöse Kanalstruktur formen können. DUT-40 und DUT-44 zeigen eine 2D-Wabenstruktur (6^3) und durch die Verwendung von H_2bpdc als Co-Liganden kann die außergewöhnliche Struktur von DUT-43 gebildet werden. Diese besteht aus Tripel- und Einzelschichten, welche sowohl durch Interpenetration als auch durch Verkettung ein dreidimensionales Netzwerk aufspannen.

Die Entfernung des Lösungsmittels aus den Poren führt bei DUT-40 (**30**), DUT-43 (**31**) und DUT-44 (**32**) zu einer strukturellen Änderung, sodass maximal eine spezifische Oberfläche von $480 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ erreicht werden kann, obwohl aus den Kristallstrukturen Oberflächen von ca. $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt wurden. Die eigentlichen Ausmaße der Poren dieser Verbindungen konnte durch die Adsorption großer Farbstoffmoleküle gezeigt werden. DUT-54 zeigt nach der Aktivierung im Vakuum eine spezifische Oberfläche von $675 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, was für eine aus eindimensionalen Strängen aufgebaute Struktur ein bemerkenswert hoher Betrag ist.

4.4. „Poren per Baukasten“

Der modulare Aufbau der metall-organischen Gerüststrukturen erlaubt die gezielte Synthese von Verbindungen sowie deren analoge Strukturen mit größeren Linkern. Das einfachste Beispiel dafür ist die IRMOF-Reihe. Diese beinhaltet isoretikuläre Verbindungen zu MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$), welches kubisch primitive Topologie aufweist [16]. Das heißt, dass diese Strukturen immer aus einem Zn_4O^{6+} -Cluster und einem linearen bidentaten Carboxylat-Linker aufgebaut sind. Ist der aufgespannte Hohlraum so groß, dass ein $\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6$ -Cluster in die Pore hineinpasst, kommt es zur Interpenetration, was zum Beispiel bei IRMOF-9, -11, -13 und -15 zu beobachten ist (Abbildung 2.2). Jedoch konnten die isotypen, nicht-interpenetrierten Strukturen ebenfalls dargestellt werden, indem verdünnte Syntheselösungen benutzt wurden. Bis heute werden immer wieder neue Verbindungen dieser Art von Koordinationspolymeren synthetisiert.

Auch mit trigonalen organischen Linkern ist eine derartige Reihe isoretikulärer Verbindungen möglich (siehe Kapitel 2.2). So konnten zum Beispiel die Analoga von MOF-177 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$), MOF-180 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bte})_2$, $\text{bte} = 4,4',4''$ -(benzen-1,3,5-triyl-tris(ethin-2,1-diyl))tribenzoat) und MOF-200 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{tcbpb})_2$) von Yaghi et al. [32] synthetisiert werden. Ebenso können substituierte trigonale Linker verwendet werden, um analoge Strukturen darzustellen. Dabei ist es möglich, dass die Substituenten aufgrund ihres Platzbedarfes oder durch elektronische Wechselwirkungen Verbindungen mit neuen Strukturen ausbilden und demnach nicht analog zu MOF-177 aufgebaut sind [67].

Durch die Verwendung von Co-Linkern ist die Synthese hochporöser Koordinationspolymere möglich (siehe Kapitel 2.3). Dabei lieferten die Arbeiten von Matzger et al. grundlegende Erkenntnisse [34, 36]. Die Entwicklung von UMCM-1 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})(\text{btb})_{4/3}$) zeigte, dass die Kombination von einem linearen mit einem trigonalen Linker im richtigen stöchiometrischen Verhältnis zu neuen porösen Koordinationspolymeren führen kann. Anders als bei Layer-Pillar-Verbindungen müssen hier jedoch beide Linker perfekt aufeinander abgestimmt sein, um eine derartige Struktur aufbauen zu können. Des Weiteren konnten die hochporösen Verbindungen DUT-6 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{ndc})(\text{btb})_{4/3}$) [37] und MOF-210 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bpdc})(\text{bte})_{4/3}$) [32] durch die Verwendung passender Co-Linker dargestellt werden.

Durch eine Computersimulation wurde ermittelt, dass eine zu DUT-6 analoge Struktur mit H_3tcbbp gebildet werden kann, indem man den bidentaten Butadien-Linker H_2bcbpd (**5**) als Co-Liganden verwendet. Die Entwicklung dieser Verbindung, im weiteren Verlauf DUT-60 (**35**) genannt, soll im Folgenden beschrieben werden.

4.4.1. Linkersynthese

Die Synthese von 1,4-Bi-(*p*-carboxyphenyl)buta-1,3-dien (H_2bcbpd , **5**) erfolgte nach der Vorschrift von Sankaran und Marvel [120]. Ausgehend von Methyltriphenylphosphoniumbromid, welches mit *n*-Butyllithium deprotoniert wird und somit das Methylen-triphenylphosphan bildet. Dieses wird dann zu Ethylformiat gegeben, wobei es zu einer Austauschreaktion nach einem S_N2_t -Mechanismus kommt und somit das stabilere Ylid **17** gebildet wird. *n*-Butyllithium ist hier im Unterschuss einzusetzen, da dieses andernfalls mit dem Ethylformiat reagieren kann und dadurch ungewünschte Nebenprodukte entstehen können.

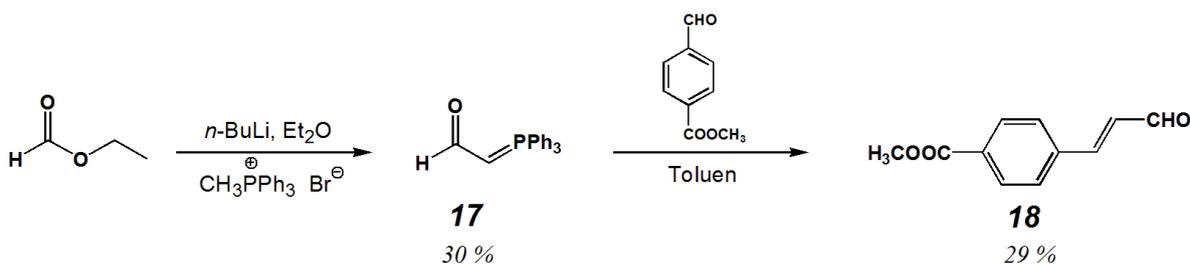


Abbildung 4.91.: Generierung des Wittig-Reagenzes und 1. Wittig-Reaktion.

Das auf diese Weise erzeugte Phosphoniumylid **17** kann mit 4-Formylbenzoesäuremethylester in einer Wittig-Reaktion zu 4-Carbomethoxycinnamaldehyd (**18**) umgesetzt werden, welche mit einer hohen Stereoselektivität abläuft. Wie in Abbildung 4.92 gezeigt, bildet das Phosphoniumylid bei der Reaktion mit dem entsprechenden Aldehyd durch eine [2+2]-Cycloaddition ein Oxaphosphetan. Stabile Phosphoniumylide, welche -M-Substituenten aufweisen, bilden das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer, labile Phosphoniumylide (z.B. R = Alkyl) bilden das *cis*-Isomer des Oxaphosphetans. Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es zu einer Cycloreversion, wobei Triphenylphosphinoxid und das (*E*)- bzw. (*Z*)-Alken gebildet werden. Dabei resultiert das (*E*)-Alken aus dem *trans*-Oxaphosphetan und das (*Z*)-Alken aus dem

cis-Oxaphosphetan. Da hier ein stabiles Phosphoniumylid vorliegt, erhält man ausschließlich die (*E*)-Konfiguration des Alkens **18** [124].

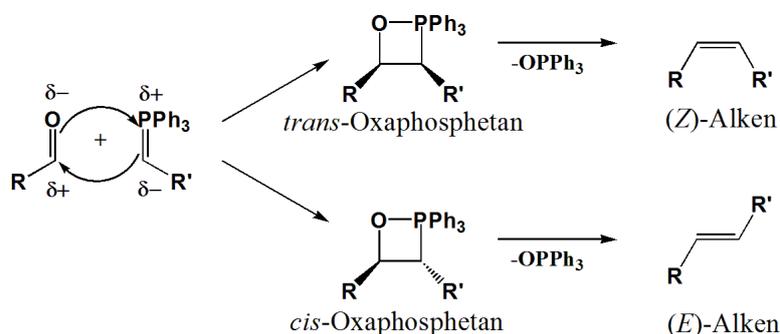


Abbildung 4.92.: Allgemeiner Mechanismus und Stereoselektivität der Wittig-Reaktion [124].

Die Erzeugung des Phosphoniumylids für die zweite Wittigreaktion erfolgt mittels Alkylierung von Triphenylphosphin mit 4-Brommethylbenzoesäuremethylester in Benzen (Abbildung 4.93). Dabei fällt das Phosphoniumylid **19** nach kurzer Zeit quantitativ aus.

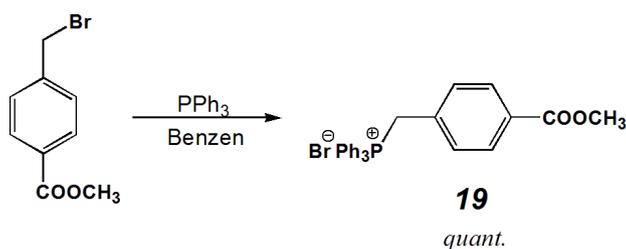


Abbildung 4.93.: Michaelis-Arbusov-Reaktion zur Generierung des Phosphorylids **19** für die 2. Wittig-Reaktion.

Dieses Ylid **19** kann dann in der zweiten Wittig-Reaktion mit dem oben beschriebenen Zimt-aldehyd **18** umgesetzt werden. Da hier das Phosphoniumylid jedoch nicht so stabil ist wie bei der ersten Wittig-Reaktion kann es sowohl zur Bildung des (*E,E*)- als auch des (*E,Z*)-Isomers kommen. Aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Verbindung **20** (Abbildung B.14) kann man jedoch annehmen, dass nur das gewünschte (*E,E*)-Isomer gebildet wurde. Anschließend kann der Methylester mit Natronlauge in Pyridin verseift werden und man erhält den Linker H_2bcpcb **5** in quantitativer Ausbeute.

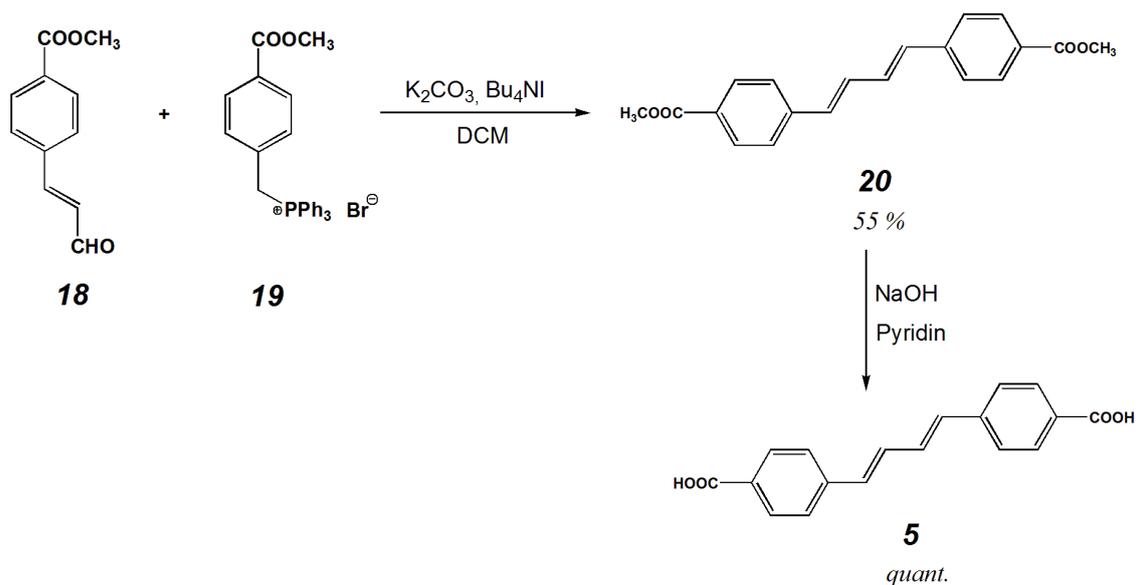


Abbildung 4.94.: 2. Wittig-Reaktion und Verseifung des Methylesters **20** zum Linker **5** H₂bcpbd.

4.4.2. Synthese und Kristallstruktur von DUT-47 (**34**)

Die Umsetzung von 1,4-Bi-(*p*-carboxyphenyl)buta-1,3-dien (H₂bcpbd, **5**) mit Zinknitrat-Tetrahydrat im Überschuss in DEF bei 100°C für 48 Stunden führt zur Bildung gelber Würfel, welche in Abbildung 4.95 dargestellt sind. Diese wurden mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht. Aufgrund der äußerst flexiblen Linkerstruktur konnten jedoch nur die Zn₄O(COO)₆-Cluster lokalisiert werden. Die Linkermoleküle wurden nachträglich durch eine entsprechende Modellierung in die Struktur eingepasst. Die Kristallstruktur ist nachfolgend beschrieben.

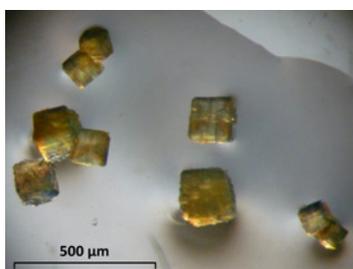


Abbildung 4.95.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von DUT-47.

DUT-47 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit $a = 21.690(0)$ Å. Dabei bestehen die Knotenpunkte aus Zn_4O^{6+} -Clustern, welche sechs Butadienliganden (**5**, in *cisoider* Konformation simuliert) oktaedrisch koordinieren (Abbildung 4.96a) und somit ein Netzwerk mit würfelförmigen Poren ausbilden. Diese Verbindung ist isoretikulär zu MOF-5, wobei hier Porengrößen mit einem Durchmesser von ca. 32 Å gebildet werden. Aufgrund der großen Freiräume in den Poren kommt es zu einer zweifachen Interpenetration der Netzwerke (Abbildung 4.96b), sodass die Porengröße auf ca. 12.5 Å im Durchmesser reduziert wird.

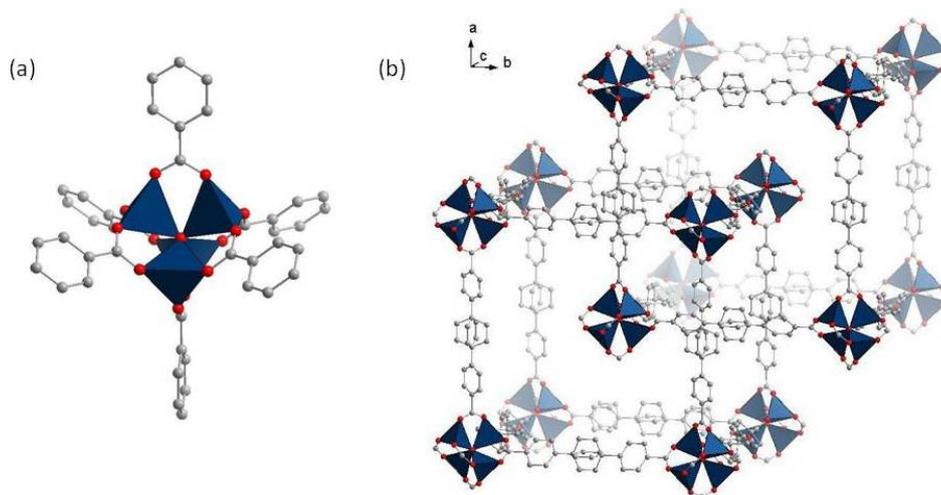


Abbildung 4.96.: a) SBU von DUT-47 (**34**) und b) interpenetrierte Netzwerke in DUT-47 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse. C - grau, O - rot, Zn - blau, die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Das aus der Kristallstruktur berechnete Reflexmuster stimmt gut mit dem experimentellen Diffraktogramm einer frisch synthetisierten Phase überein. Diese ist in Abbildung 4.97 zusammen mit dem Diffraktogramm einer aktivierten und einer resolvatisierten Probe dargestellt. Die aktivierte Phase zeigt ein stark verändertes Reflexmuster im Vergleich zu der frisch synthetisierten Probe. Die Intensität des Reflexes bei 4° nimmt stark zu während die weiteren Reflexe dem Anschein nach an Intensität verlieren. Durch Resolvatisieren der aktivierten Phase mit DEF kann die lösungsmittelhaltige Phase wiederhergestellt werden, sodass es sich bei DUT-47 vermutlich um eine flexible Struktur handelt, deren Verhalten mittels PXRD-*in situ*-Adsorption untersucht werden soll.

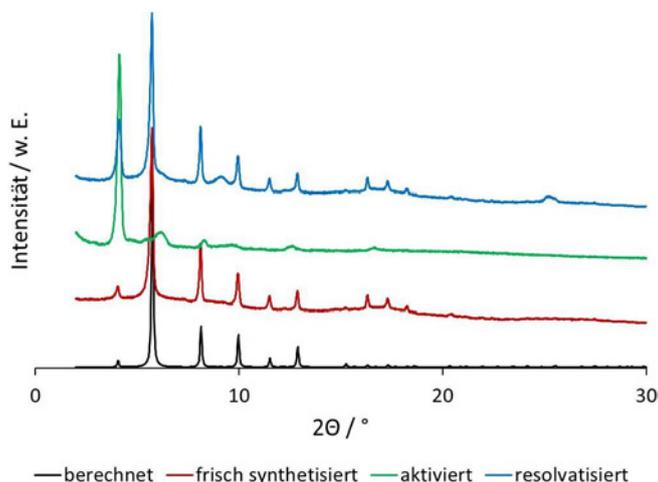


Abbildung 4.97.: Berechnetes Diffraktogramm im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten, einer aktivierten und einer resolvatisierten Probe von DUT-47 (**34**).

Diese Flexibilität des Netzwerkes rührt zum einen von der flexiblen Linkerstruktur her, welche durch die Butadien-Einheit bedingt ist. Diese kann sowohl eine *transoide* als auch eine *cisoide* Form annehmen. Des Weiteren kann es durch das Entfernen des Lösungsmittels aus den Poren sowohl zu einer Veränderung der Netzwerkstruktur [130] als auch zu Wechselwirkungen zwischen den beiden interpenetrierten Netzwerken kommen, sodass eine Änderung des Reflexmusters resultiert.

4.4.3. Synthese und Kristallstruktur von DUT-60 (**35**)

Durch die Umsetzung von H_2bcpb (**5**) und H_3tcpb (**3**) mit einem Überschuss an Zinknitrat-Tetrahydrat in *N,N*-Diethylformamid (DEF) auf solvothermale Weg konnte DUT-60 nicht dargestellt werden. Unter diesen Bedingungen konnte lediglich die Schichtstruktur DUT-40 ($\text{Zn}_2(\text{tcpb})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)$, **30**) erhalten werden, da nicht die für die DUT-60-Struktur benötigten Zn_4O^{6+} -Cluster gebildet wurden, sondern Zn_2 -Paddle-Wheel-Einheiten. Auch das Verwenden eines Gemisches aus DEF und NMP (*N*-Methylpyrrolidon), welches die Bildung von Zn_4O^{6+} -Clustern begünstigt, führte lediglich zu der Verbindung DUT-40 (**30**).

Die Gruppe um G. Férey zeigte, dass eine gezielte Synthese von bestimmten Verbindungen mit vorher festgelegten Strukturmotiven möglich ist. Dabei werden zunächst die gewünschten

Metallcluster dargestellt, welche man anschließend mit den entsprechenden organischen Linkern umsetzt. Diese Methode wird controlled SBU approach (CSA) - Methode zum kontrolliertem Strukturaufbau - genannt. Férey et al. synthetisierten im Jahr 2004 MIL-88(Fe) und MIL-89(Fe) aus dem im Voraus dargestellten trimeren Fe-Cluster (trimeres basisches Eisenacetat), welcher mit Fumarat bzw. Muconat umgesetzt wurde [147]. Bei der Nutzung dieser Methode liegt nicht nur der organische Linker in der Kristallstruktur der metall-organischen Gerüstverbindung unverändert vor, sondern auch der Metallcluster. Es werden lediglich die monodentaten Liganden durch multidentate Liganden ausgetauscht, wodurch das poröse Koordinationspolymer gebildet wird.

Mithilfe dieser Methode konnte auch die gewünschte Verbindung $\text{Zn}_4\text{O}(\text{bcpcb})(\text{tcbpb})_{4/3}$ (DUT-60, **35**) dargestellt werden, wobei Zn_4OAc_6 (basisches Zinkacetat) als Precursor eingesetzt wurde. Die Umsetzung erfolgte durch Zutropfen eines in DEF gelösten Gemisches aus H_2bcpcb (**5**) und H_3tcbpb (**3**) zu einer 0.1M Lösung aus Zn_4OAc_6 in DEF unter Schutzgas bei 100°C . Der zuerst gebildete weiße Niederschlag ist MOF-200, welcher nach spätestens 12 Stunden bei Raumtemperatur zu DUT-60 umgewandelt wird (Abbildung 4.98).

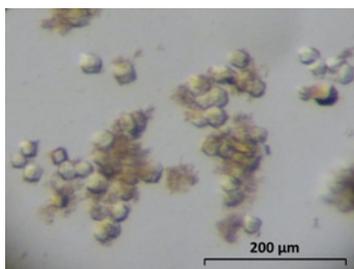


Abbildung 4.98.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von DUT-60.

Erhitzt man das Reaktionsgemisch nach der Linkerzugabe weiterhin für längere Zeit (bis zu 12 Stunden), kann die DUT-60-Phase nicht ausgebildet werden und es bleibt MOF-200 bestehen. Außerdem findet die Phasentransformation von MOF-200 zu DUT-60 nur bei der Verwendung des Zn_4O -Precursors im Überschuss statt, sodass dieser vermutlich notwendig ist, um die Umwandlung zu vollziehen. Eine spätere Zugabe des Precursor-Überschusses führt jedoch nicht mehr zur Änderung der vorhandenen Phasen. In Abbildung 4.99 ist ein schematischer Ablauf der Synthese von DUT-60 (**35**) dargestellt.

Mithilfe der Struktur, welche auf der Grundlage von DUT-6 [37] simuliert wurde, kann ein theoretisches Röntgenpulverdiffraktogramm berechnet und mit den experimentellen Daten ei-

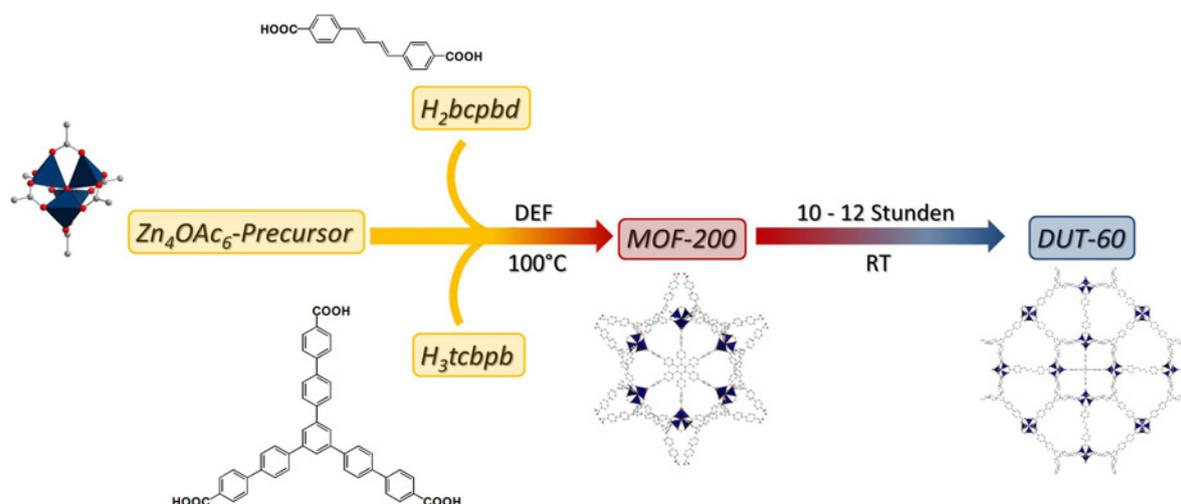


Abbildung 4.99.: Schematische Darstellung des Syntheseverlaufs von DUT-60 (**35**).

ner frisch synthetisierten Probe verglichen werden (Abbildung 4.100). Die Reflexmuster der beiden Diffraktogramme stimmen sehr gut überein, sodass die Kristallstruktur höchstwahrscheinlich der simulierten Struktur entspricht. Weiterhin wurde eine mithilfe überkritischem Kohlenstoffdioxids aktivierte Probe ebenfalls untersucht und zeigt ein nahezu identisches Reflexmuster im Vergleich zu dem Diffraktogramm einer lösungsmittelhaltigen Probe. Demzufolge kommt es auch durch die Resolvatisierung mit DEF nicht zu einer relevanten Änderung

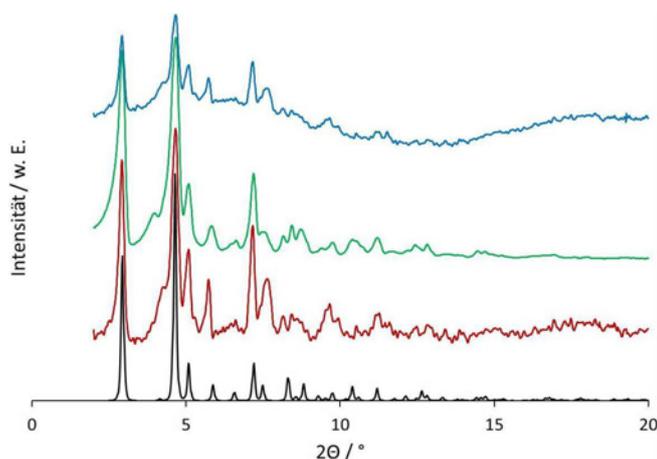


Abbildung 4.100.: Berechnetes Diffraktogramm (schwarz) im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten (rot), einer aktivierten (grün) und einer resolvatisierten Probe (blau) von DUT-60 (**35**).

des Reflexmusters. Es kann jedoch eine Abnahme der Reflexintensitäten und somit eine Verminderung der Kristallinität beobachtet werden, obgleich dies auch auf Spuren von Wasser im Lösungsmittel zurückgeführt werden kann. Alle Diffraktogramme dieser Verbindung sind in Abbildung 4.100 gezeigt.

Da das Diffraktogramm der simulierten Struktur sehr gut mit den experimentellen Röntgenpulverdiffraktogrammen der DUT-60-Proben übereinstimmt, soll nachfolgend die vermutlich vorliegende Kristallstruktur kurz beschrieben werden.

Wie auch in DUT-6 (vgl. Kapitel 2.3) ist DUT-60 eine Verbindung, welche aus Zn_4O^{6+} -Clustern aufgebaut ist und in einer kubischen Raumgruppe kristallisiert. Diese binden vier tridentate (hier: 1,3,5-Tri-(4'-carboxy(1,1'-biphenyl)-4-yl-)benzen, tcbpb (**3**)) und zwei bidentate Liganden (hier: 1,4-Bi-(*p*-carboxyphenyl)buta-1,3-dien, bcpbd (**5**)) in oktaedrischer Geometrie. Die bidentaten Butadien-Linker (**5**) sind dabei in *trans*-Konfiguration angeordnet (Abbildung 4.101).

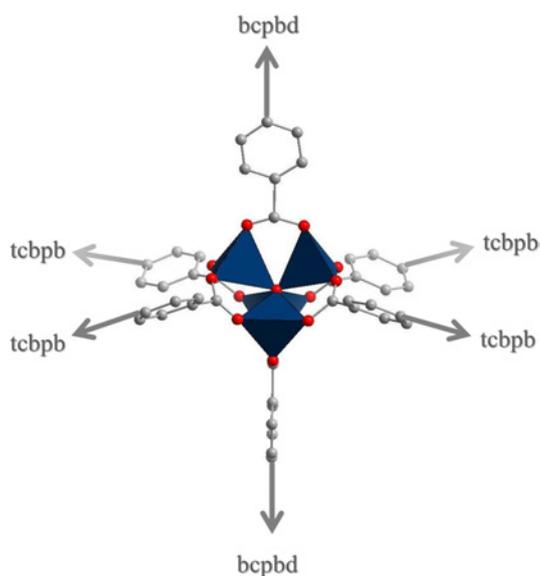


Abbildung 4.101.: Oktaedrischer Knoten in der Struktur von DUT-60 (**35**) mit vier tcbpb- und zwei bcpbd-Liganden in *trans*-Konfiguration. C -grau, O - rot, Zn - blau, die H-Atome wurden der Übersicht halber entfernt.

Aus zwölf dieser Zn_4O^{6+} -Knoten mit vier bidentaten und acht tridentaten Linkern wird eine zwölfflächige Pore mit einem Durchmesser von 36.9 bis 42.5 Å aufgebaut. Zwischen diesen großen Poren befinden sich kleinere Hohlräume mit Ausmaßen von 14.7 bis 27.2 Å, welche von vier Zn_4O^{6+} -Clustern mit zwei bidentaten und vier tridentaten Liganden begrenzt werden.

Diese beiden Arten von Poren, welche in der Struktur von DUT-60 vorliegen, sind in Abbildung 4.102 gezeigt.

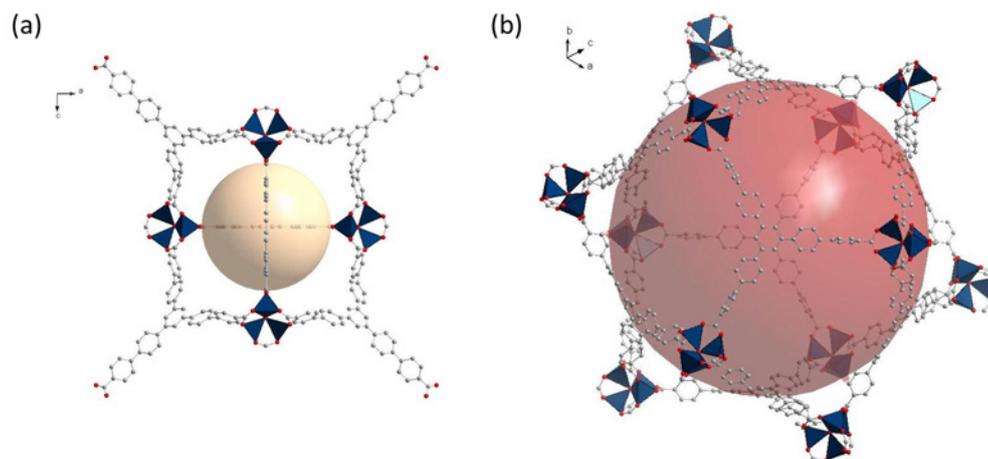


Abbildung 4.102.: a) Kleine Pore und b) große Pore in der Struktur von DUT-60 (**35**). C -grau, O - rot, Zn - blau, die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Die rote bzw. gelbe Kugel zeigt das zugängliche Porenvolumen.

Das so gebildete Netzwerk besitzt eine **pto**-ähnliche Topologie (**ith-d**), wobei die Struktur jedoch durch die Vernetzung mit dem linearen Linker stabilisiert wird. Dadurch kann auch eine Durchdringung mehrerer Netzwerke unterbunden werden und es resultiert eine hochporöse Struktur. Eine vereinfachte Darstellung des Netzwerkes von DUT-60 (**35**) ist in Abbildung 4.103 gezeigt, wobei auch die große und kleine Pore der Struktur gekennzeichnet sind.

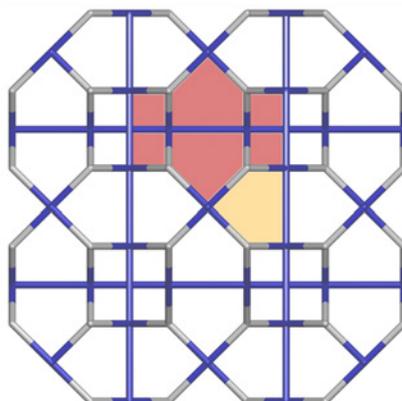


Abbildung 4.103.: Vereinfachte Darstellung des Netzwerkes von DUT-60 (**35**). Zn_4O^{6+} - blau, tcbpb - grau. Die große Pore ist rot, die kleine gelb hinterlegt.

4.4.4. Weitere Charakterisierung von DUT-47 (34) und DUT-60 (35)

Um die Porenzugänglichkeit der Verbindungen zu testen, wurde zunächst sowohl bei DUT-47 als auch bei DUT-60 das Lösungsmittel DEF mit wasserfreiem Aceton ausgetauscht und anschließend mit überkritischem CO₂ getrocknet. Die so gewonnenen aktivierten Phasen der Verbindungen zeigen permanente Porosität, welche durch Stickstoffphysisorptionsmessungen bei -196°C quantifiziert wurde.

Zunächst soll das Adsorptionsverhalten von DUT-47 (34) betrachtet werden. Die Stickstoffphysisorptionsisotherme der Verbindung bei -196°C ist in Abbildung 4.104 dargestellt, woraus eine spezifische Oberfläche von 2140 m²g⁻¹ mit der Singlepoint-BET-Methode ($p/p_0 = 0.3$) und ein totales Porenvolumen von 1.1 cm³g⁻¹ ($p/p_0 = 0.9$) ermittelt werden konnte. Aufgrund der Flexibilität der Struktur und des Butadien-Linkers (5) liegt hier keine eindeutige Typ I Isotherme vor, sondern es kann ein stufenförmiger Anstieg des adsorbierten Volumens beobachtet werden, sodass erst bei ca. $p/p_0 = 0.2$ das Sättigungsplateau erreicht wird. Infolge dieses Isothermenverlaufs konnte für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche lediglich die Singlepoint-BET-Methode herangezogen werden, da kein linearer Bereich bei der Auftragung von $\frac{1}{q_{ads}(p_0/p-1)}$ gegen p/p_0 ausgemacht werden konnte, welcher für die Bestimmung mittels Multipoint-BET-Methode geeignet gewesen wäre.

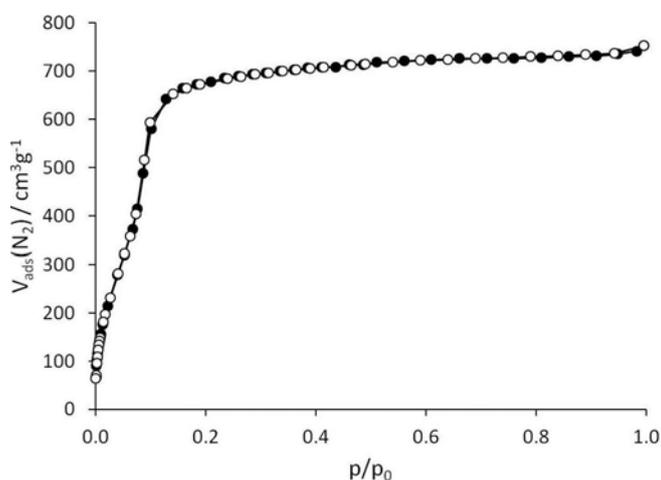


Abbildung 4.104.: Stickstoffphysisorptionsisotherme von DUT-47 bei -196°C. Der Adsorptionsast ist durch volle Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch leere.

Im Vergleich mit anderen Vertretern der IRMOF-Reihe wie IRMOF-1 bzw. MOF-5 ($S_{BET} = 3800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [15], IRMOF-6 ($S_{Langmuir} = 2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), IRMOF-12 ($S_{Langmuir} = 1750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) oder IRMOF-14 ($S_{Langmuir} = 1936 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [16], welche alle nicht interpenetriert vorliegen, zeigt DUT-47 eine sehr hohe spezifische Oberfläche. Zu IRMOF-15 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{tpdc})_3$, tpdc - *p*-Terphenyl-4,4''-dicarboxylat), welches ebenfalls eine zweifache Interpenetration zeigt und dessen Terphenyl-Linker (14.2 Å) eine ähnliche Größe hat wie der in DUT-47 (**34**) enthaltene Butadien-Linker (14.7 Å), existieren leider keine Angaben zum Adsorptionsverhalten.

Weiterhin wurde die Wasserstoffphysisorption von DUT-47 (**34**) bei -196°C untersucht, wobei eine Wasserstoffkapazität von 0.63 Gew.-% bei 1 bar ermittelt wurde. Dies ist im Vergleich zu IRMOF-1 bzw. MOF-5 ($\approx 13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, ca. 1.3 Gew.-%), IRMOF-9 ($\approx 11.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, ca. 1.1 Gew.-%) oder IRMOF-13 ($\approx 17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, ca. 1.7 Gew.-%) ein eher geringer Wert. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von DUT-47 bei der Entfernung des Lösungsmittels aus dem Netzwerk kann jedoch eine teilweise Zersetzung der Struktur aufgetreten sein, wodurch sich die Gasspeicherkapazität verringert.

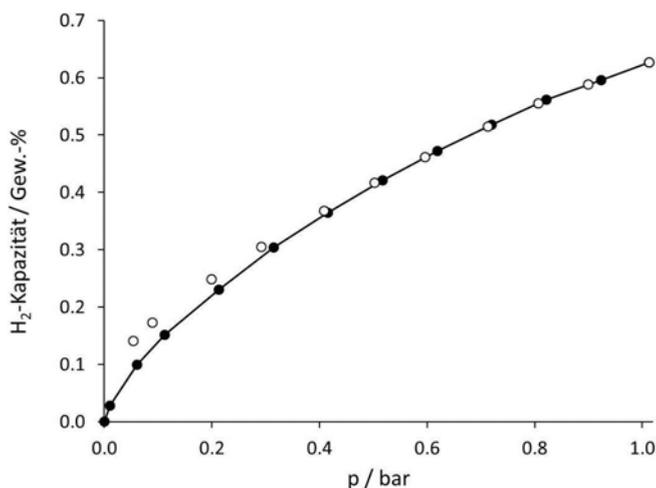


Abbildung 4.105.: Wasserstoffphysisorptionsisotherme von DUT-47 bei -196°C .

Außerdem wurde DUT-47 (**34**) bezüglich der Aufnahmefähigkeit von Kohlenstoffdioxid bei 0°C und -78°C untersucht (Abbildung 4.106). Bei 0°C kann die Verbindung nur sehr geringe Mengen des Treibhausgases CO_2 aufnehmen und erreicht dabei maximal 4.2 Gew.-% ($22.6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) bei 0.9 bar. Bei -78°C ist DUT-47 in der Lage, $237 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei 0.8 bar aufzunehmen, was ca. 32 Gew.-% entspricht. Bemerkenswert ist der Isothermenverlauf, welcher

ähnlich zu der Stickstoffphysisorptionsisotherme erst bei höheren Relativdrücken das Sättigungsplateau erreicht. Dies ist auch hier vermutlich auf die Flexibilität des Linkers und der Netzwerkstruktur zurückzuführen. Infolgedessen ist die Bestimmung der spezifischen Oberfläche aufgrund dieser Isotherme nur schwer möglich. Das Porenvolumen der Verbindung konnte jedoch bei $p/p_0 = 0.8$ berechnet werden und ergab $0.46 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Dies entspricht ungefähr der Hälfte des Porenvolumens, welches aus der Stickstoffisotherme berechnet wurde. So kann vermutet werden, dass während des Aktivierungs- oder Adsorptionsprozesses eine teilweise Zersetzung der Struktur stattgefunden hat. Ab einem Wert von $p/p_0 = 0.8$ setzt die Kondensation von Kohlenstoffdioxid ein.

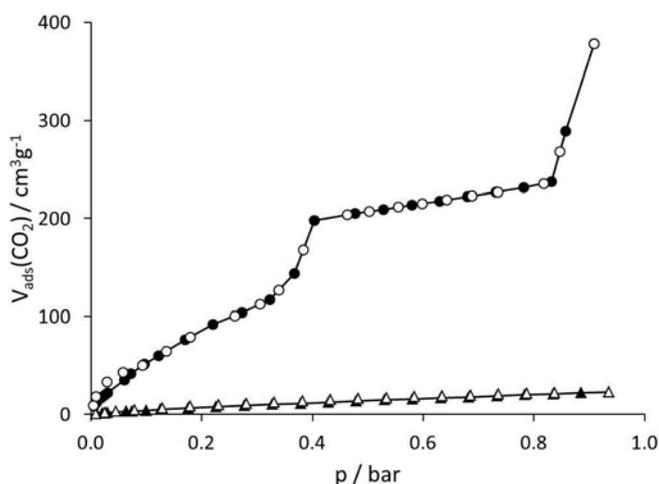


Abbildung 4.106.: Kohlenstoffdioxidphysisorptionsisothermen von DUT-47 (**34**) bei 0°C (Δ) und -78°C (\circ).

Die Porosität von DUT-60 (**35**) wurde ebenfalls mittels Stickstoffphysisorption bei -196°C überprüft, deren Isotherme in Abbildung 4.107 dargestellt ist. Da aufgrund der Topologie der Struktur keine Interpenetration auftreten kann, liegt hier eine äußerst hochporöse Struktur vor, welche eine spezifische Oberfläche von $6500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Singlepoint-BET-Methode bei $p/p_0 = 0.3$) bei einer Stickstoffaufnahme von $2300 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ besitzt. Außerdem konnte ein Porenvolumen von $3.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei $p/p_0 = 0.9$ ermittelt werden. Diese Werte gehören zu den Spitzenwerten der bisher bestimmten Werte für metall-organische Gerüststrukturen und liegen damit auf einer Höhe mit MOF-210 ($S_{\text{BET}} = 6240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $V_P = 3.6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) [32]. Lediglich der Bio-MOF-100 kann ein höheres Porenvolumen ($4.3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) und eine größere Stickstoffaufnahme ($2800 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) verzeichnen [38]. Andere hochporöse Materialien wie MOF-200 ($S_{\text{BET}} =$

4530 m^2g^{-1} , $V_P = 3.59 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) [32], DUT-6 ($S_{BET} = 4460 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $V_P = 2.02 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) [32, 37] oder UMCM-2 ($S_{BET} = 5200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $V_P = 2.32 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) [36] können diese Werte nicht erreichen.

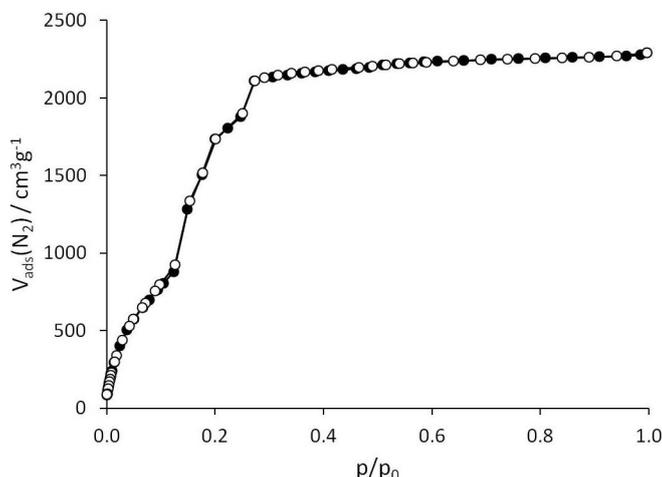


Abbildung 4.107.: Stickstoffphysisorptionsisotherme von DUT-60 bei -196°C . Der Adsorptionsast ist durch volle Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch leere.

Außerdem wurde die Speicherfähigkeit für Wasserstoff an DUT-60 (**35**) bei -196°C ermittelt. Im Niederdruckbereich bis 1 bar kann DUT-60 1.5 Gew.-% Wasserstoff aufnehmen (Abbildung 4.108). Da die Isotherme bei diesen Drücken kein Plateau erreicht, ist weiterhin eine Messung der Wasserstoffkapazität im Hochdruckbereich bei -196°C angebracht. Die Aufskalierung der Reaktionsmischungen führte zwar auch zu DUT-60, jedoch zeigten diese Chargen eine geringere spezifische Oberfläche (ca. $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) und demzufolge auch eine geringere Wasserstoffkapazität als erwartet (ca. 3.5 Gew.-% bei 100 bar, Abbildung B.15). Nimmt man an, dass sich die spezifische Oberfläche direkt proportional zu der Exzesswasserstoffkapazität verhält, so sind hier Werte größer 8.0 Gew.-% denkbar. Dies würde die Werte von DUT-6 (5.64 Gew.-% bei 50 bar) [37], MIL-101 (6.1 Gew.-% bei 60 bar) [148] oder MOF-200 ($\approx 73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 60 bar, ca. 6.8 Gew.-%) [32] übertreffen und befände sich ungefähr im Bereich der Wasserstoffkapazitäten von MOF-177 (7.5 Gew.-% bei 70 bar) [31] und MOF-210 ($86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 55 bar, ca. 7.9 Gew.-%) [32], was zu erwarten gewesen wäre.

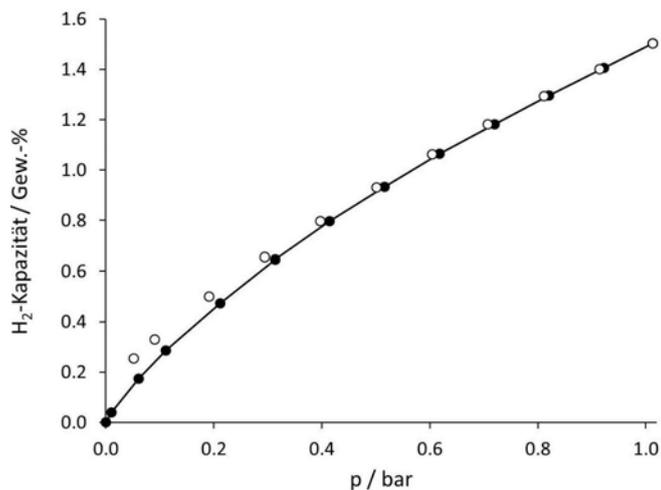


Abbildung 4.108.: Wasserstoffphysorptionsisotherme von DUT-60 (**35**) bei -196°C bis 1 bar. Der Adsorptionsast ist durch volle Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch leere.

Des Weiteren wurde die Speicherfähigkeit von DUT-60 (**35**) gegenüber Kohlenstoffdioxid getestet, da die Entfernung des Treibhausgases aus Abgasen bzw. der Atmosphäre von großem Nutzen für die Umwelt ist. Aus den Kohlenstoffdioxidphysorptionsisothermen kann die CO_2 -Speicherfähigkeit des Materials ermittelt werden, welche bei 0°C und 0.9 bar $31.4\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (5.8 Gew.-%) beträgt. Bei -78°C erreicht DUT-60 ein Sättigungsplateau bei ca. $660\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, was ca. 56.3 Gew.-% entspricht. Betrachtet man die Speicherfähigkeit anderer Materialien bei 0°C und 1 bar, so wird deutlich, dass DUT-60 für dieses Adsorptiv keine hohe Kapazität aufweist. Dadurch können jedoch Selektivitäten gegenüber anderen Gasen erwartet werden.

So ist zum Beispiel die selektive Aufnahme hydrophober Verbindungen denkbar, deren Adsorption anhand der Beispiolverbindung *n*-Butan bei 20°C unter dynamischen Bedingungen getestet wurde. Da DUT-60 eine äußerst hohe Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchte zeigt und bei dieser Messapparatur ein permanentes Arbeiten unter Schutzgas nicht möglich ist, konnte keine zufriedenstellende Isotherme aufgenommen werden. Aufgrund der Zersetzung der Gerüststruktur konnte lediglich eine Kapazität von ca. $4.0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (18.9 Gew.-%) erreicht werden (Abbildung B.16), obwohl hier Werte von über $20\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ erwartet wurden.

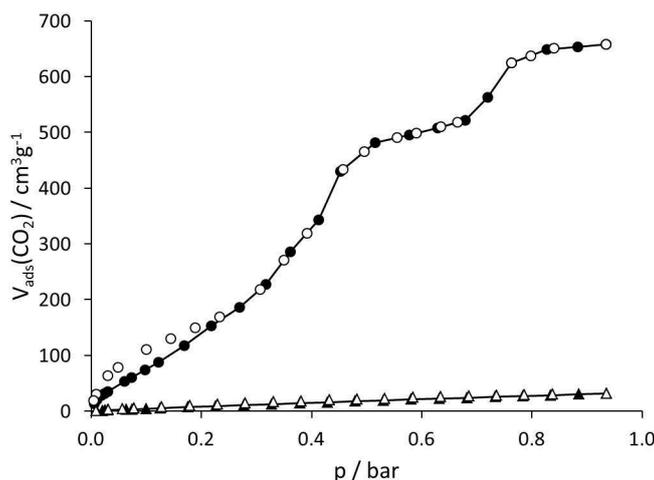


Abbildung 4.109.: Kohlenstoffdioxidphysorptionsisotherme von DUT-60 (**35**) bei 0°C (Δ) sowie bei -78°C (\circ). Der Adsorptionsast ist durch volle Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch leere.

Dies veranlasste die genauere Untersuchung der Luftstabilität dieser Verbindung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Stickstoffphysorptionsmessungen. Nach drei Stunden an Luft sind die Proben der aktivierten und frisch synthetisierten Phasen von DUT-60 (**35**) nahezu vollständig amorph, sodass also schon nach sehr kurzer Zeit die Zersetzung der porösen Struktur einsetzt. Dies wird auch durch die Stickstoffphysorption bestätigt. Eine aktivierte

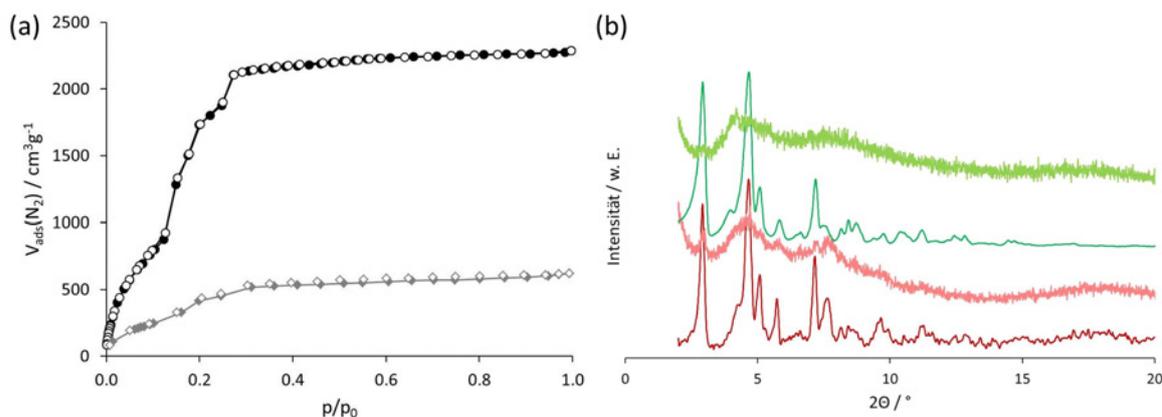


Abbildung 4.110.: Untersuchung zur Luftstabilität von DUT-60 (**35**) mittels (a) N₂-Physorption, frisch synthetisierte Probe - schwarz, an Luft - grau und (b) PXRD, frisch synthetisierte Probe - rot, aktivierte Probe - grün.

Probe der Verbindung **35** besitzt nach ca. einer halben Stunde an Luft nur noch eine spezifische Oberfläche von $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Dies entspricht noch etwa 25 % der ursprünglichen Oberfläche (Abbildung 4.110).

Um die thermische Stabilität sowie den Lösungsmittelgehalt der Verbindungen DUT-47 (**34**) und DUT-60 (**35**) zu ermitteln, wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt, deren graphische Darstellung in Abbildung 4.111 gezeigt ist. Beide Verbindungen zeigen eine markante Stufe, welche im Fall von DUT-47 (**34**) bei ca. 250°C erreicht ist und im Fall von DUT-60 (**35**) bei ca. 200°C . Bis dahin wird ein Masseverlust des Materials aufgrund der Abgabe von Lösungsmittelmolekülen aus den Poren beobachtet. Die Zersetzung des Netzwerkes von DUT-47 (**34**) beginnt bei 330°C , wobei der organische Bestandteil zu CO_2 und H_2O zersetzt wird und ZnO bleibt als Restmasse zurück. DUT-60 (**35**) hingegen ist bis ca. 380°C thermisch stabil. Oberhalb dieser Temperatur kann dann ebenfalls die Zersetzung der Linker beobachtet werden und es bildet sich ZnO , welches als Restmasse verbleibt.

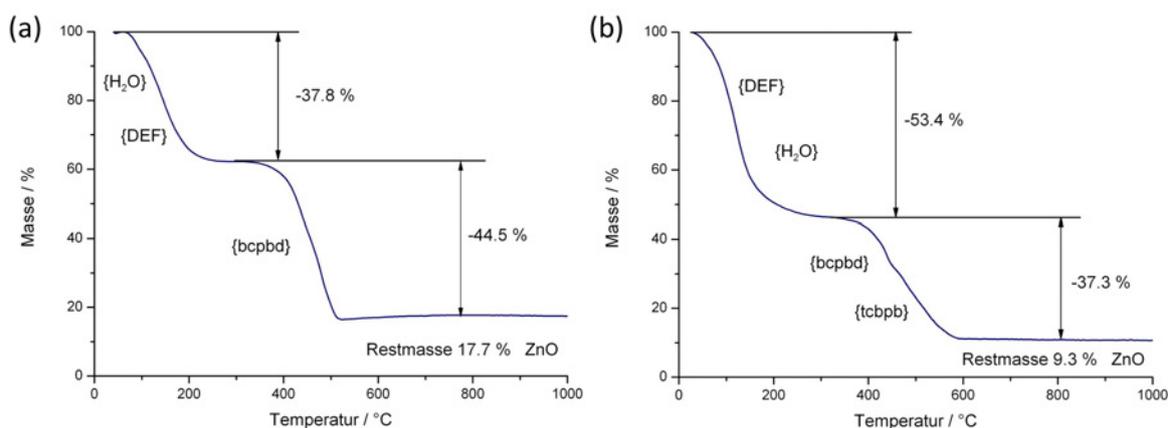


Abbildung 4.111.: Thermogravimetrische Analysen der Verbindungen DUT-47 (**34**) und DUT-60 (**35**).

4.4.5. Zusammenfassung zu „Poren per Baukasten“

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit wurden zwei neue Verbindungen vorgestellt, deren Strukturen bereits von analogen Verbindungen mit kleineren Linkern bekannt sind [16, 37]. Durch den modularen Aufbau der metall-organischen Gerüststrukturen können die Liganden gegen größere Moleküle ausgetauscht werden und man erhält isoretikuläre Koordinationspo-

lymere mit größeren Porensystemen. Dieses Prinzip wurde hier erfolgreich angewendet, wobei nicht nur die Darstellung des IRMOFs auf der Basis des Butadienlinkers **5** sondern auch die Synthese der zuvor simulierten Struktur von DUT-60 (**35**) aus dem bidentaten Butadienlinker **5** und dem tridentaten Linker **3** erfolgreich war. Die so erhaltenen Verbindungen zeigen mit $2140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (DUT-47) bzw. $6500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (DUT-60) sehr hohe spezifische Oberflächen und gute Wasserstoffkapazitäten (DUT-47: 0.63 Gew.-%, DUT-60: 1.5 Gew.-%). Thermisch sind die Materialien sehr stabil, jedoch besitzen sie eine hohe Sensitivität gegenüber Luftfeuchte, wodurch die Handhabung erschwert wird. Dennoch konnte mit der erfolgreichen Darstellung von DUT-60 gezeigt werden, dass es möglich ist, eine gewünschte Struktur synthetisch exakt nachzubilden, was bisher einzigartig auf dem Gebiet der metall-organischen Gerüststrukturen ist.

4.5. Neue chirale metall-organische Gerüstverbindungen auf der Basis von TADDOL

Die Synthese von enantiomerenreinen Verbindungen ist ein bedeutendes Gebiet der organischen Chemie. Vor allem in der Naturstoffsynthese ist es notwendig, enantiomerenreine Verbindungen erhalten zu können. Zum einen können diese durch Racematspaltung oder säulen-chromatographisch mithilfe einer chiralen stationären Phase getrennt werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die chirale Information bereits während der Synthese einzubringen, sodass ein Enantiomer bevorzugt gebildet wird. Die letzten beiden Varianten können mithilfe chiraler metall-organischer Gerüstverbindungen realisiert werden. Zum einen können diese als stationäre Phase in chiralen Säulen dienen und zum anderen ist es möglich, chirale MOFs als heterogene Katalysatoren in der enantioselektiven Katalyse einzusetzen. Dabei ist die katalytisch wirksame Substanz nicht nur immobilisiert sondern es kann meist auch eine Größen-selektivität beobachtet werden.

Die erste erfolgreiche enantioselektive Katalyse mithilfe eines chiralen porösen Koordinations-polymers wurde mit POST-1 ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{L} = 2,2\text{-Dimethyl-5-(pyridin-4-ylcarbamoyl)-[1,3]dioxolan-4-carbonsäure}$) durchgeführt [50]. Diese Verbindung ist in der Lage, die kinetische Umesterung von *rac*-1-Phenyl-2-propanol zu katalysieren. Des Weiteren wurde nach dem Prin-zip gearbeitet, bereits bekannte Katalysatoren aus der homogenen Katalyse zu modifizieren und in poröse Koordinationspolymere einzubauen. Vorreiter auf diesem Gebiet der chiralen metall-organischen Gerüststrukturen sind Wenbin Lin und dessen Mitarbeiter. Sie führten um-fangreiche Studien zur Synthese und katalytischen Wirkung von BINOL-basierenden MOFs durch (BINOL = 1,1'-Bi-2-naphthol), welche die Addition von Diethylzink an Aldehyde mit *ee*-Werten von bis zu 95 % katalysieren können [59] - [65]. Ebenso konnten Hupp et al. den be-kannten Jacobsen-Katalysator modifizieren und zum Aufbau eines chiralen Netzwerkes mit der Zusammensetzung $\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{JK})$ nutzen, welches in der asymmetrischen Olefinepoxidierung eine noch bessere katalytische Aktivität zeigt als die bisher verwendeten homogenen Kataly-satoren [58].

Im folgenden Kapitel soll die Synthese und Charakterisierung einer neuen chiralen metall-organischen Gerüststruktur auf der Basis eines modifizierten TADDOL-Grundgerüsts be-schrieben werden. TADDOL-Verbindungen werden in der homogenen Katalyse für verschie-

dene Reaktionen, wie z.B. Diels-Alder-Reaktionen [149], [2+2]-Cycloadditionen [150], Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden [151], asymmetrische Methylierungen bzw. Reduktionen mit Me_2Zn [152] oder asymmetrische Hydrocyanierungen von Aldehyden [153], genutzt. Die Synthese einer metall-organischen Gerüstverbindung auf der Basis eines modifizierten TADDOL-Grundgerüsts kann somit eine Verbindung ergeben, welche in der heterogenen Katalyse für viele verschiedene Reaktionen eingesetzt werden kann.

4.5.1. Linkersynthese

Die Synthese des TADDOL-Grundgerüsts erfolgte nach Seebach et al. [122] aus Acetophenon, dessen Umsetzung in Abbildung 4.112 gezeigt ist. Zunächst wurde Acetophenon in das Dimethylketal **12** überführt. Die Reaktion in Methanol mit Trimethoxymethan verläuft mit annähernd quantitativer Ausbeute und dient zur Erleichterung des nächsten Syntheseschrittes. Bei diesem wird die chirale Information in Form von (+)-L-Weinsäuredimethylester eingebracht.

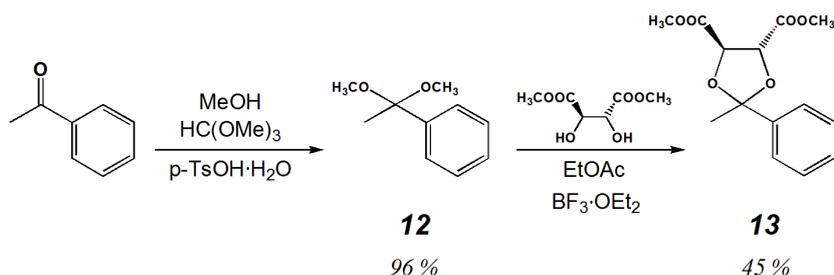
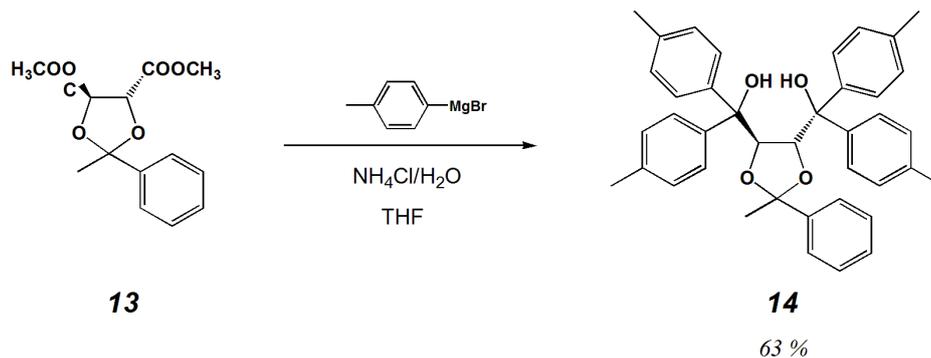


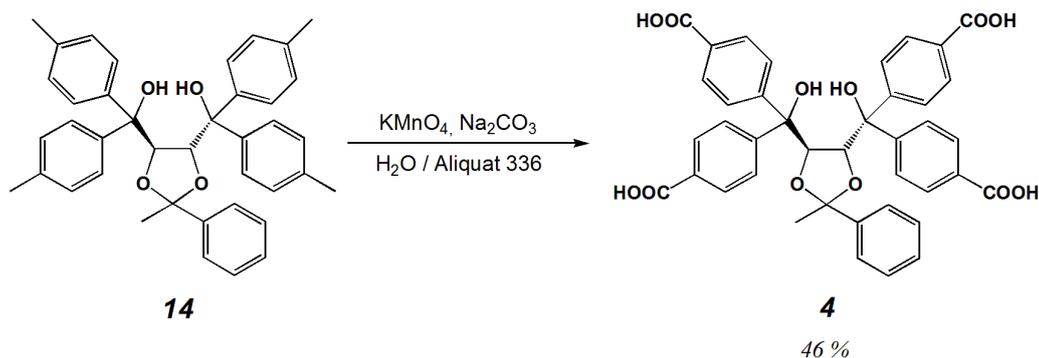
Abbildung 4.112.: Synthese des Weinsäureketals **13** als TADDOL-Vorstufe [122].

Das Dimethylketal **12** wird hier zu dem Weinsäureketal **13** umgesetzt, wobei diese Reaktion - auch aufgrund des Chelateffektes - mit guten Ausbeuten abläuft [122].

Wie in Abbildung 4.113 gezeigt, wird das Weinsäureketal **13**, in Anlehnung an die Synthesen von Beck et al. [123], mit dem Grignardreagenz aus 4-Bromtoluen und Mg-Spänen versetzt. Dadurch kommt es zu einer zweimaligen Reaktion mit der Carbonylgruppe, sodass je zwei *p*-Tolyl-Reste an das entsprechende C-Atom geknüpft werden und ein tertiärer Alkohol aus jeder Estergruppe resultiert [123].

Abbildung 4.113.: Grignard-Reaktion zur Gewinnung des TADDOLs **14**.

Im letzten Syntheseschritt (Abbildung 4.114) werden die in Allylstellung befindlichen Methylgruppen mithilfe von Kaliumpermanganat im basischen Milieu oxidiert. Da **14** nicht wasserlöslich ist, wird eine Phasentransferkatalyse mit der Tetraalkylammoniumverbindung Aliquat 336 (Starks-Katalysator, MeNR_3Cl , $\text{R} = n\text{-Octyl}$ bzw. $n\text{-Cetyl}$) durchgeführt. Das gebildete Tetracarboxylat **4** ist nach der Aufarbeitung in der wässrigen Lösung und kann durch die Zugabe von Salzsäure ausgefällt werden.

Abbildung 4.114.: Oxidation des TADDOLs **14** zu dem H_4 taddol-Linker (**4**).

4.5.2. Synthese und Struktur der Verbindung DUT-39 (**36**)

Die Synthese von DUT-39 erfolgte durch die Umsetzung von H_4 taddol (**4**) mit einem Überschuss an Zinknitrat-Tetrahydrat in DEF unter solvothermalen Bedingungen (120°C , 48 Stunden). Um die Kristallinität zu verbessern, wurden zu dem Reaktionsgemisch einige Tropfen Ameisensäure gegeben, sodass gelbe würfelförmige Kristalle entstanden (Abbildung 4.115).

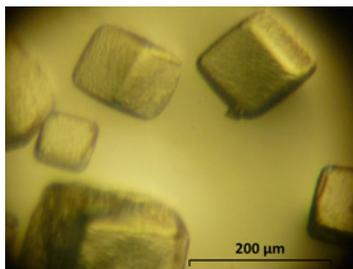


Abbildung 4.115.: Lichtmikroskopische Aufnahme einiger Kristalle von DUT-39.

Leider führte die Einkristallstrukturanalyse bisher nicht zur Lösung der Kristallstruktur, da eine Zersetzung der Kristalle sehr schnell vonstatten ging und die Verbindung trotz der Verwendung von Ameisensäure als Modulator keine gute Kristallinität aufwies (Blasenbildung). In Abbildung 4.116 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm einer frisch synthetisierten Probe und einer aktivierten Probe, welche mit einem Zusatz von Ameisensäure synthetisiert wurden, dargestellt. Diese unterscheiden sich nur in geringem Maße. Darum ist anzunehmen, dass sich die Struktur von DUT-39 während des Aktivierungsprozesses wahrscheinlich kaum ändert. Dies ist umso verwunderlicher, da das Netzwerk mithilfe eines sehr flexiblen Linkers aufgebaut ist. Die Änderungen der Struktur während der Aktivierung, welche durch die Abweichungen

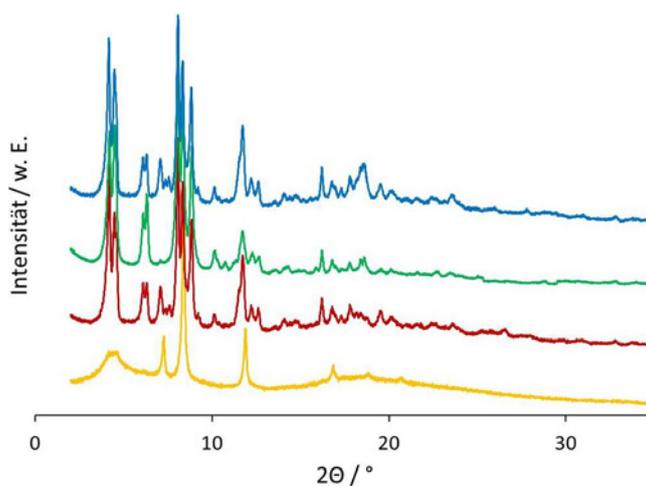


Abbildung 4.116.: Röntgenpulverdiffraktogramm einer frisch synthetisierten Probe ohne Modulator (orange) im Vergleich mit den Diffraktogrammen einer frisch synthetisierten Probe mit Modulator (rot), einer aktivierten (grün) und einer resolvisierten Probe (blau) von DUT-39 (**36**).

in den Reflexmustern deutlich wird, sind durch Resolvatation mit DEF weitestgehend reversibel. Des Weiteren ist ein Röntgenpulverdiffraktogramm einer Probe gezeigt, welche ohne den Zusatz von Ameisensäure dargestellt wurde. Hier wird deutlich, dass, ohne den Zusatz des Modulators, die Verbindung eine äußerst schlechte Kristallinität aufweist.

Da die Kristallstruktur nicht gelöst werden konnte, wurde die Verbindung mithilfe anderer Analysemethoden untersucht, welche Hinweise auf die vorliegende Struktur geben könnten. Die wichtigste Information aus der Kristallstruktur wäre das Vorhandensein der freien OH-Gruppen, die notwendig sind, um DUT-39 in der enantioselektiven Katalyse einsetzen zu können. Da es möglich ist, diese auch mittels Infrarotspektroskopie nachzuweisen, wurden die gemessenen IR-Spektren auf charakteristische Schwingungen der OH-Gruppen überprüft. Dabei sollten im Bereich von 3600 bis 3200 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$) eine breite Bande und im Bereich von 1410 bis 1260 cm^{-1} ($\delta(\text{OH})$) eine weitere Bande auftreten. [113]. Da die Bande der OH-Deformationsschwingung auch von anderen Signalen überlagert werden kann, sollte vor allem die Bande der OH-Valenzschwingung erkennbar sein. Diese ist im IR-Spektrum einer frisch synthetisierten Probe nicht zu vernehmen, jedoch kann im Spektrum der aktivierten Verbindung eine sehr breite Bande in diesem Bereich beobachtet werden (Abbildung 4.117).

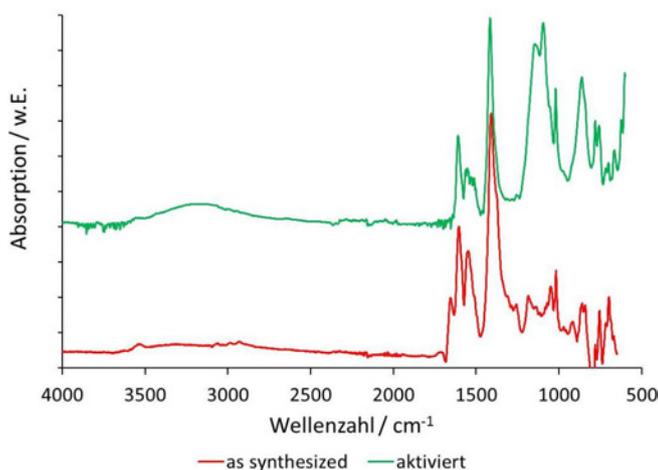


Abbildung 4.117.: Infrarotspektren einer frisch synthetisierten Probe (rot) und einer aktivierten Probe (grün) von DUT-39 (**36**).

Eine Möglichkeit zum Schutz der OH-Gruppen wurde von Cohen et al. entwickelt, wobei die OH-Gruppen mit 2-Nitrobenzylbromid verethert werden. Nach der Synthese des metall-

organischen Netzwerkes werden diese Schutzgruppen durch die Bestrahlung mittels UV-Licht wieder entfernt [154]. Versuche mithilfe des so geschützten Linkers führten zwar zu einer Verbindung mit gleichem Reflexmuster, jedoch bestehen Zweifel in der Vollständigkeit der angebrachten Schutzgruppen (Nachweis mittels Elementaranalyse und NMR, siehe Kapitel B.4). Somit ist es möglich, dass die Bildung derselben Phase nur stattfinden konnte, weil nicht alle OH-Gruppen geschützt vorlagen und mithilfe der ungeschützten Linkermoleküle die Ausbildung des Koordinationspolymers erfolgte.

Da jedoch metall-organische Gerüststrukturen mit unkoordinierten funktionellen Gruppen wie $-\text{NH}_2$ oder $-\text{OH}$ auch ohne Schutzgruppen synthetisiert werden konnten und die OH-Valenzschwingung im IR-Spektrum erkennbar ist, soll im Folgenden davon ausgegangen werden, dass die OH-Gruppen unkoordiniert vorliegen.

4.5.3. Weitere Charakterisierung von DUT-39 (36)

Adsorptionsverhalten

Um die Porenzugänglichkeit von DUT-39 (36) zu testen, wurden Stickstoffphysisorptionsmessungen bei -196°C durchgeführt. Diese zeigten, dass DUT-39 eine mikroporöse Verbindung mit einer spezifischen Oberfläche von $3000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Multipoint-BET-Methode im Bereich von $p/p_0 = 0.05-0.1$) und einem Porenvolumen von $1.23\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei $p/p_0 = 0.9$ ist. Die Stickstoffphysisorptionsisotherme ist in Abbildung 4.118 dargestellt. Wird die Probe auf herkömmlichem Weg im Vakuum bei 150°C aktiviert, so besitzt sie zwar ebenfalls permanente Porosität, jedoch verfügt das Material hier lediglich über eine spezifische Oberfläche von $1550\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $0.67\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ($p/p_0 = 0.9$).

Die so ermittelte spezifische Oberfläche von DUT-39 übertrifft alle bisher bekannten chiralen metall-organischen Gerüstverbindungen, deren Struktur auch nach der Entfernung des Lösungsmittels intakt ist. Einige Beispiele sind das BINOL-basierte $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{L}_3$ ($S_{\text{BET}} = 601\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, L - (*R*)-6,6'-dichlor-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-bipyridin) [63], $\text{Zn}_4\text{O}(\text{D}_2\text{tcppda})_{1.5}$ ($S_{\text{Langmuir}} = 2095\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [155], $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{Zn}_3(\text{tatb})_2(\text{HCOO})]$ ($S_{\text{Langmuir}} = 1100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [156] oder $\text{Zn}((Z)\text{-dhpe})$ ($S_{\text{BET}} = 870\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [157].

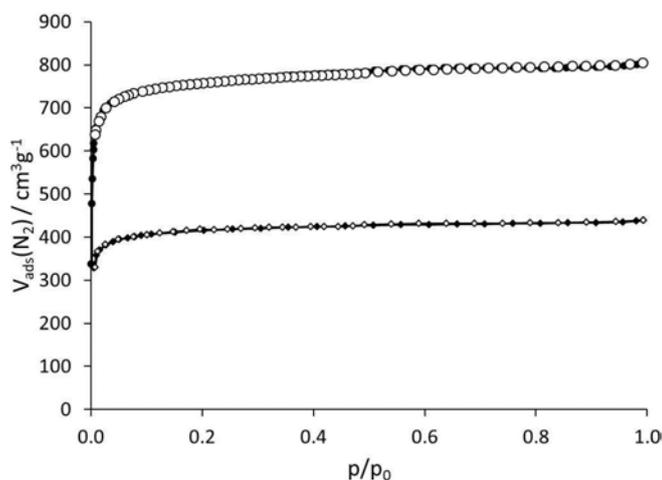


Abbildung 4.118.: Stickstoffphysisorptionsisothermen von DUT-39 (**36**) bei -196°C ; überkritisch getrocknete Probe (\circ), bei 150°C im Vakuum aktivierte Probe (\diamond). Der Adsorptionsast ist durch volle Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch leere.

Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche und der rein mikroporösen Struktur wurden weitere Adsorptionsexperimente mit verschiedenen Gasen vollzogen. Zunächst wurden Wasserstoffphysisorptionsmessungen bei -196°C durchgeführt. Aktiviert man das Material auf herkömmlichem Weg, so zeigt dieses eine Wasserstoffkapazität von 1.0 Gew.-% bei 1 bar und -196°C . Für die mit überkritischem Kohlenstoffdioxid getrocknete Probe kann im Bereich bis 1 bar eine gute Wasserstoffkapazität (1.45 Gew.-%) beobachtet werden. Da die Isotherme kein Plateau erreicht, wurde weiterhin eine Messung im Hochdruckbereich durchgeführt. Dabei erreicht das Material eine Wasserstoffkapazität von 4.64 Gew.-% bei 40 bar.

Diese Werte liegen weit über den für chirale metall-organische Gerüstverbindungen bisher bekannten Wasserstoffkapazitäten, wie z.B. für $\text{Ni}_3(L\text{-tmta})_2(4,4'\text{-bipy})_4$ (2.0 Gew.-% bei 11.2 bar) [158], $\text{Zn}_4\text{O}(D_2\text{tcppda})_{1.5}$ ($8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, ca. 0.79 Gew.-% bei 1 bar und -196°C) [155] oder $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{Zn}_3(\text{tatb})_2(\text{HCOO})]$ (1.3 Gew.-% bei 1 bar und -196°C) [156].

Der Vergleich der Exzesshochdruck-Wasserstoffspeicherkapazitäten mit anderen Materialien, wie DUT-6 (5.64 Gew.-% bei 50 bar) [37] oder MIL-101 (6.1 Gew.-% bei 60 bar) [148], zeigt, dass die Speicherfähigkeit von DUT-39 hier nicht weit zurückliegt. An die Werte für MOF-177 (7.5 Gew.-% bei 70 bar) [31], MOF-200 ($\approx 73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 60 bar, ca. 6.8 Gew.-%) [32] oder MOF-210 ($86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 55 bar, ca. 7.9 Gew.-%) [32] reicht die chirale Verbindung jedoch nicht heran.

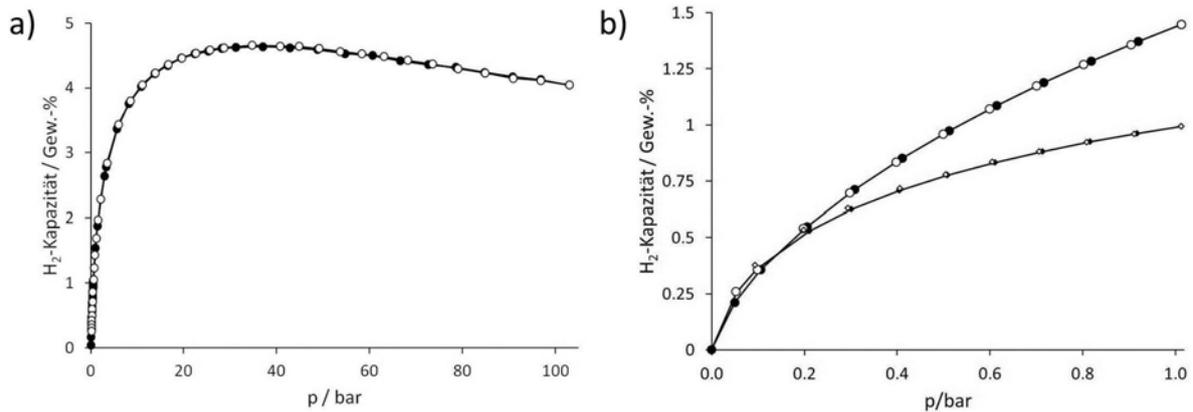


Abbildung 4.119.: (a) Gibbs-Exzesswasserstoffphysisorptionsisotherme von DUT-39 (**36**) im Hochdruckbereich bei -196°C und (b) Wasserstoffphysisorptionsisothermen von DUT-39 (**36**) bei -196°C bis 1 bar; überkritisch getrocknete Probe (\circ), bei 150°C im Vakuum aktivierte Probe (\diamond). Der Adsorptionsast ist durch volle Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch leere.

Die Speicherung von Methan ist, genauso wie die Wasserstoffspeicherung, von besonderem Interesse, da diese als Energieträger z.B. in der Verkehrsindustrie genutzt werden können (vgl. Kapitel 2.6.1). Hier wurde die Methanadsorption jedoch hauptsächlich durchgeführt, um die Aufnahmefähigkeit hydrophober Substanzen zu testen. DUT-39 erreicht dabei eine Exzessmethankapazität von $166.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 85 bar, welches demnach eine deutlich höhere

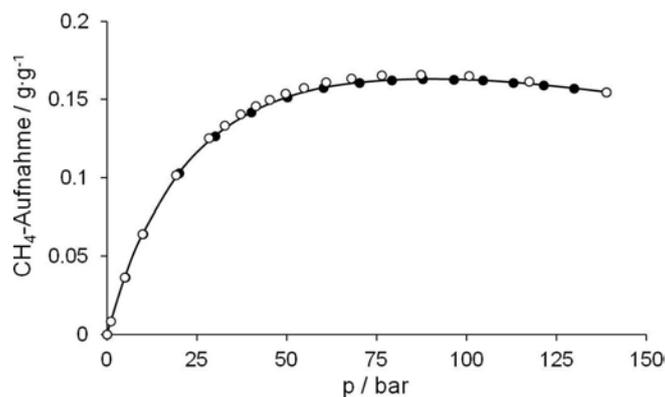


Abbildung 4.120.: Gibbs-Exzessmethanphysisorptionsisotherme einer überkritisch getrockneten Probe von DUT-39 (**36**) bei 25°C . Der Adsorptionsast ist durch volle Symbole gekennzeichnet, der Desorptionsast durch leere.

Speicherfähigkeit aufweist als $\text{Cu}_2(\text{btc})_3$ ($160 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$, ca. $120 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 35 bar) [159] oder andere chirale Verbindungen, wie $\text{Ni}_3(L\text{-tmta})_2(4,4'\text{-bipy})_4$ ($77.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, ca. $56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 27.5 bar und 25°C) [158].

Die Exzessmethanspeicherfähigkeiten von DUT-6 ($230 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 100 bar) [37] und MIL-101 ($239 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 80 bar) [160] sowie MOF-200 ($234 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 80 bar) [32] oder MOF-210 ($264 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 80 bar) [32] können jedoch nicht erreicht werden.

Außerdem wurde eine *n*-Butanphysisorptionsisotherme bei 20°C und Atmosphärendruck unter dynamischen Bedingungen aufgenommen, um die Zugänglichkeit des Netzwerkes für hydrophobe Verbindungen zu untersuchen. Basierend auf der Physisorptionsisotherme von DUT-39 konnte eine Kapazität von $8.96 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (34.2 Gew.-%) ermittelt werden. Das Material ist also in der Lage, größere Mengen hydrophober Verbindungen aufzunehmen (vgl. $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ($3.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)) [132] und erreicht somit Werte, welche im Bereich der *n*-Butankapazität hochporöser Verbindungen, wie z.B. MIL-101 ($11.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) [132] oder DUT-9 ($0.70 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, $12.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) [41] liegen. Andere chirale Verbindungen wurden nicht auf die Speicherfähigkeit von *n*-Butan untersucht.

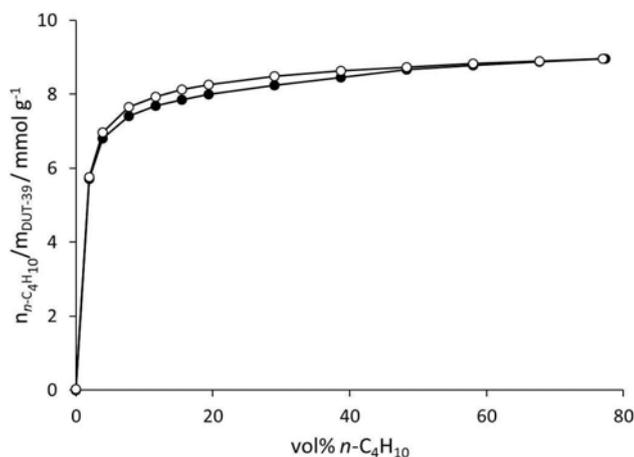


Abbildung 4.121.: *n*-Butanphysisorptionsisotherme einer überkritisch getrockneten Probe von DUT-39 (**36**) bei 20°C .

Des Weiteren wurden Kohlenstoffdioxidphysisorptionsmessungen bei 0°C und -78°C durchgeführt. DUT-39 speichert bei 0°C lediglich $46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (8.3 Gew.-%), jedoch kann durch die Absenkung der Temperatur auf -78°C die Speicherfähigkeit um das zehnfache gesteigert werden und man erreicht eine Kapazität von $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, was ca. 50 Gew.-% entspricht. Die

CO₂-Physisorptionsisotherme bei -78°C erreicht somit ähnliche Werte wie die Stickstoffphysisorption bei -196°C. Hier wird jedoch eine zu höheren Drücken verschobene Aufnahme des Adsorptivs beobachtet, sodass das Plateau erst bei $p/p_0 = 0.3$ erreicht wird. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche ($2150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Mutlipoint-BET-Methode, $p/p_0 = 0.1-0.25$) und des Porenvolumens ($0.97 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei $p/p_0 = 0.9$) der Verbindung anhand der CO₂-Physisorptionsisotherme ergab Werte, welche sehr gut mit den Berechnungen, die anhand der Stickstoffisotherme durchgeführt wurden, übereinstimmen. Im Vergleich mit anderen chiralen Verbindungen zeigt DUT-39 bei höheren Temperaturen keine außergewöhnlich hohe CO₂-Kapazität ($\text{Ni}_3(\text{L-tmta})_2(4,4'\text{-bipy})_4$, $45.3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (8.9 Gew.-%) [158] bzw. $\text{Zn}((Z)\text{-dhpe})$, $1.96 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, $\approx 9 \text{ Gew.-%}$ [157] bei 1 bar und 25°C). Jedoch ist die Speicherfähigkeit bei tieferen Temperaturen (-78°C) im Vergleich zu anderen chiralen Verbindungen ($\text{Zn}((Z)\text{-dhpe})$, $\approx 225 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $\approx 30.5 \text{ Gew.-%}$ [157]) signifikant höher.

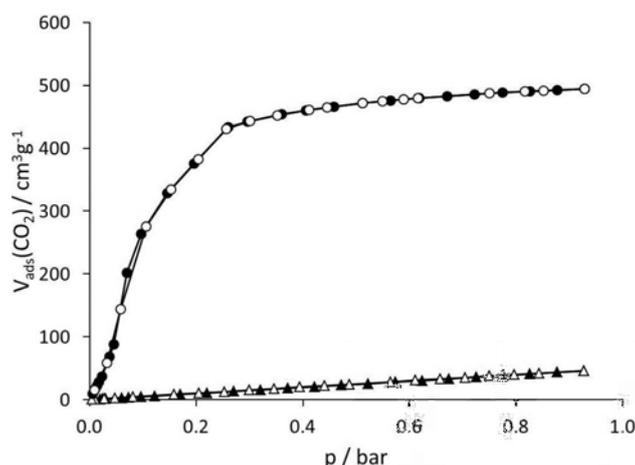


Abbildung 4.122.: Kohlenstoffdioxidphysisorptionsisothermen von DUT-39 (**36**) bei 0°C (Δ) und -78°C (\circ) einer überkritisch getrockneten Probe.

Stabilitätstests

Um die thermische Stabilität von DUT-39 (**36**) zu testen und um dessen Lösungsmittelanteil in den Poren zu bestimmen, wurde eine thermogravimetrische Analyse an einer frisch synthetisierten Probe durchgeführt. Diese ist in Abbildung 4.123 dargestellt. Im Bereich zwischen 25°C und 300°C ist ein sehr hoher Masseverlust, (46.1 %) aufgrund der Lösungsmittelentfernung

4 Ergebnisse und Diskussion

aus den Poren zu beobachten. Nach einer sehr ausgeprägten Stufe beginnt die thermische Zersetzung des Netzwerkes ab ca. 400°C, sodass also ein thermisch sehr stabiles Netzwerk vorliegt.

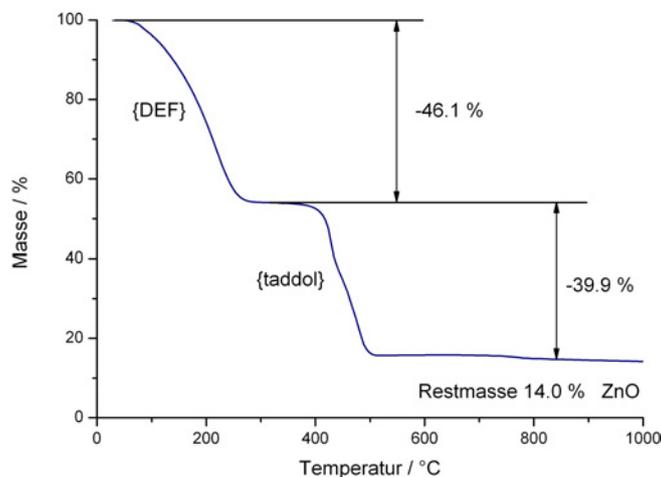


Abbildung 4.123.: Thermogravimetrische Analyse einer Probe von DUT-39 (36).

Zudem wurde die Luftstabilität von DUT-39 (36) untersucht, wobei eine aktivierte Probe der Verbindung 36 eine Woche an Luft gelagert wurde. Die anschließenden Untersuchungen mittels Stickstoffphysisorption zeigten, dass DUT-39 ohne einen Verlust an Porosität an Luft gelagert werden kann (Abbildung 4.124a). Des Weiteren wurden die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie erhaltenen Reflexmuster der Proben verglichen. Auch hier konnte keine Veränderung

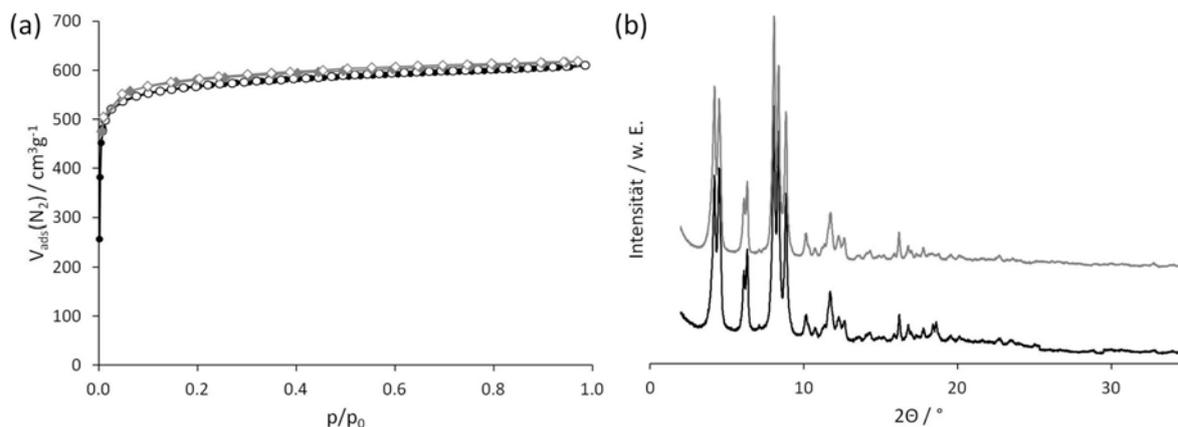


Abbildung 4.124.: Untersuchung zur Luftstabilität von DUT-39 (36) mittels (a) Stickstoffphysisorption und (b) Röntgenpulverdiffraktometrie. Aktivierte Probe - schwarz, aktivierte Probe nach einer Woche an Luft - grau.

der Struktur oder ein Verlust an Kristallinität beobachtet werden (Abbildung 4.124b). Somit konnte gezeigt werden, dass DUT-39 eine hohe Stabilität gegenüber Luftfeuchte besitzt.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass die lösungsmittelfreie Form von DUT-39 (**36**) durch die Behandlung mit DMF oder DEF ohne einen Verlust an Kristallinität wieder in die lösungsmittelhaltige Form überführt werden kann (Abbildung 4.116). Zudem ist es möglich, die Verbindung über mehrere Zyklen zu aktivieren und erneut zu resolvatieren, ohne dass ein signifikanter Rückgang der Porosität zu beobachten ist (Abbildung 4.125). Da die Proben bei 150°C im Vakuum aktiviert wurden, kann jedoch lediglich eine spezifische Oberfläche von 1550 m²g⁻¹ erreicht werden.

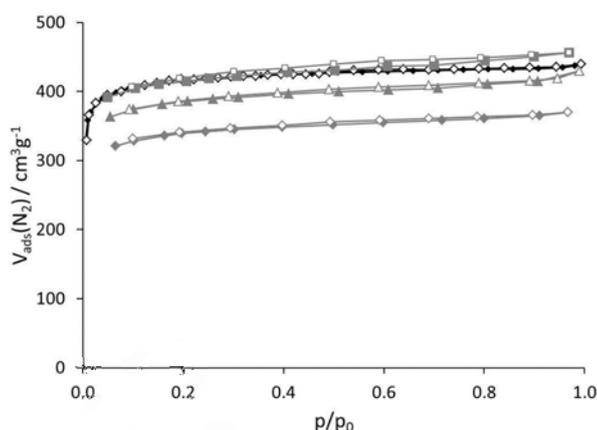


Abbildung 4.125.: Stickstoffphysisorptionsisothermen von DUT-39 (aktiviert bei 150°C - \diamond , schwarz) im Vergleich mit den Isothermen des 1. (\square), 2. (Δ) und 3. (\diamond) Resolvationszyklus (grau).

4.5.4. Anwendung von DUT-39 (**36**) in der heterogenen Katalyse

Um DUT-39 (**36**) als Katalysator in der heterogenen Katalyse nutzen zu können, müssen zunächst katalytisch aktive Zentren erzeugt werden. Dies geschieht durch die postsynthetische Umsetzung der Verbindung mit einer Lösung aus Ti(O^{*i*}Pr)₄ in wasserfreiem Dichlormethan. Aufgrund der unbekanntenen Kristallstruktur konnte das Reagenz jedoch nicht in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis zugesetzt werden. Die Reaktion der Titanverbindung mit den chiralen OH-Gruppen des TADDOL-Linkers führt, analog zu den BINOL-Verbindungen [63], zu (TADDOLat)Ti(O^{*i*}Pr)₂ (DUT-39-Ti). Die Struktur des Netzwerkes

kann auch während der Reaktion mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bewahrt werden (Abbildung 4.126) und die elementaranalytische Untersuchung der Verbindung zeigte, dass eine Veränderung der Zusammensetzung stattgefunden hat, welche wahrscheinlich auf die Bildung des TADDOLats zurückzuführen ist.¹

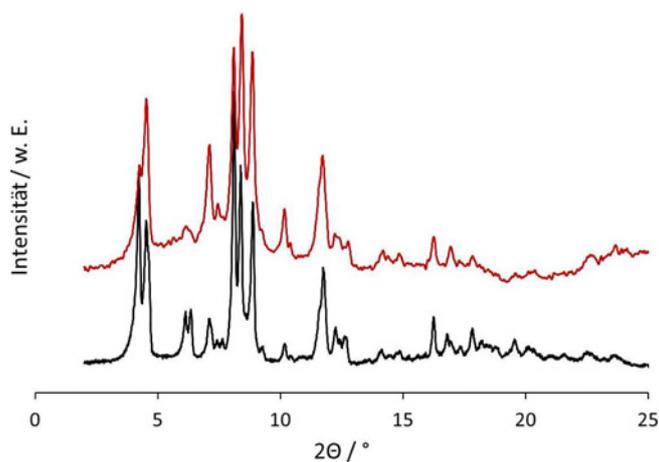


Abbildung 4.126.: Röntgenpulverdiffraktogramm einer Probe von DUT-39 (schwarz) im Vergleich mit einem Diffraktogramm von DUT-39·Ti (rot).

Diese Verbindung kann nun, wie auch TADDOL, als Katalysator für verschiedene Reaktionen genutzt werden. Dies sind z.B. Diels-Alder-Reaktionen [149], [2+2]-Cycloadditionen [150], asymmetrische Methylierungen bzw. Reduktionen mit Me_2Zn [152] oder asymmetrische Hydrocyanierungen von Aldehyden [153]. In Abbildung 4.127 sind einige Beispielreaktionen dargestellt, an denen die katalytische Aktivität von DUT-39·Ti sowie die Enantioselektivität der Reaktionen untersucht werden kann. Dies konnte aus Zeitgründen nicht so umfangreich wie gewünscht durchgeführt werden, sodass in dieser Arbeit nicht näher darauf eingegangen werden soll.

¹ DUT-39: Gef.: % C 44.41 % H 2.72
DUT-39·Ti: Gef.: % C 41.90 % H 3.94

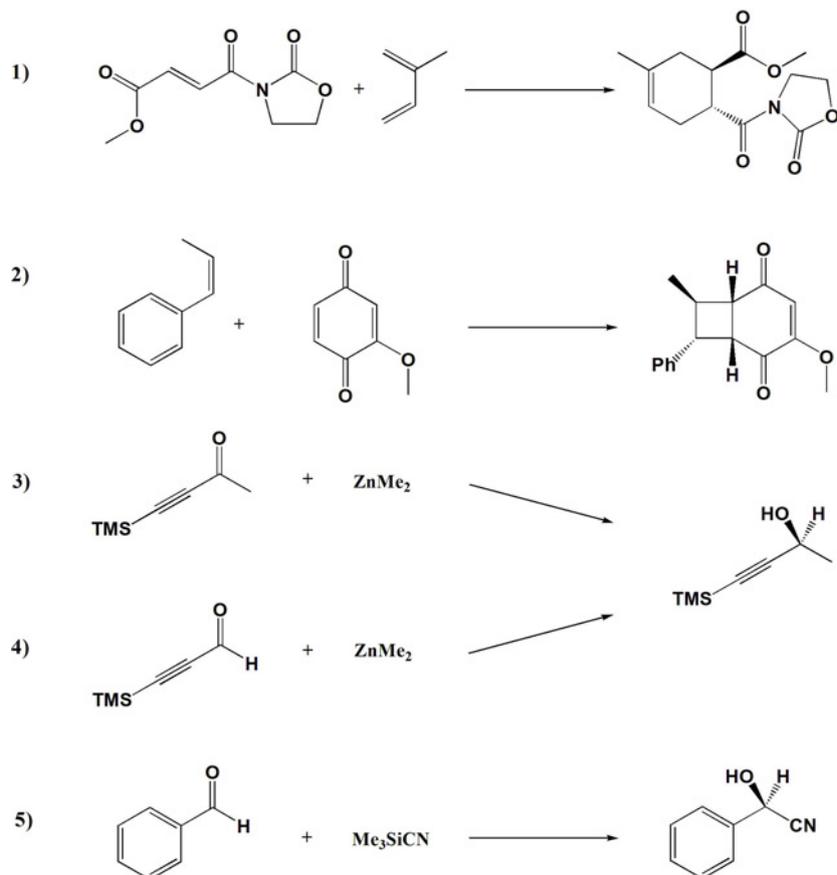


Abbildung 4.127.: Mögliche Testreaktionen zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von DUT-39-Ti. (1) Diels-Alder-Reaktion, (2) [2+2]-Cycloaddition, (3) asymmetrische Methylierung, (4) asymmetrische Reduktion, (5) asymmetrische Hydrocyanierung.

4.5.5. Zusammenfassung zu TADDOL-basierenden MOFs

In diesem Kapitel wurde die Synthese und Modifizierung des aus der homogenen enantioselektiven Katalyse bekannten TADDOL-Katalysators sowie dessen Umsetzung zu einer metallorganischen Gerüstverbindung beschrieben. Neben der Synthese erfolgte eine umfangreiche Charakterisierung dieser neuen chiralen metallorganischen Gerüststruktur auf der Basis des chiralen TADDOL-Linkers (4). Diese Verbindung zeigt eine für chirale Koordinationspolymere bisher unbekannt hohe Porosität ($S_{BET} = 3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $V_P = 1.23 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) sowie gute Aufnahmefähigkeiten für Wasserstoff (1.45 Gew.-% bei -196°C und 1 bar; 4.64 Gew.-% bei

-196°C und 40 bar) und hydrophobe Verbindungen wie Methan ($166.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) und *n*-Butan ($8.96 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 34.2 Gew.-%). Durch die Modifizierung der metall-organischen Gerüststruktur mithilfe von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ kann die katalytisch aktive Spezies DUT-39-Ti gebildet werden, welche in der heterogenen enantioselektiven Katalyse Anwendung finden könnte, z.B. für Diels-Alder-Reaktionen, [2+2]-Cycloadditionen, asymmetrische Methylierungen bzw. Reduktionen mit Me_2Zn oder asymmetrische Hydrocyanierungen von Aldehyden. Vor allem die gute Stabilität gegenüber Luftfeuchte und die hohe thermische Stabilität machen diese Verbindung zu einem attraktiven Kandidaten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zielstellung der durchgeführten Studien war die Entwicklung neuer hochporöser Materialien durch die Verwendung aufgeweiteter Linkermoleküle. Hierfür wurden verschiedene Synthesestrategien verfolgt. Zum einen wurde die Ausbildung von Layer-Pillar-Strukturen auf der Basis von Anthracen-Linkern genutzt, um poröse und sehr stabile metall-organische Gerüstverbindungen darzustellen. Außerdem wurden aufgeweitete trigonale Linkermoleküle verwendet, um hochporöse Koordinationspolymere zu synthetisieren. Die Nutzung der Co-Polymerisation von bi- und tridentaten Liganden zur Erzeugung hochporöser Materialien stellte die dritte Synthesestrategie dar.

Zudem wurde die Synthese chiraler poröser Koordinationspolymere durch die Nutzung des modifizierten TADDOL-Katalysators als chirale organische Komponente verfolgt, um somit einen heterogenen Katalysator für die enantioselektive Katalyse zu gewinnen. Ein Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die verschiedenen Synthesestrategien erfolgreich angewendet werden. Durch die Umsetzung des, mittels Suzuki-Kupplung synthetisierten, bidentaten Linkers 4,4'-Anthracen-9,10-diylidibenzoesäure (H_2adb , **1**) und dem Säulenligand 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) mit verschiedenen Metallsalzen konnte eine neue Reihe von Layer-Pillar-Verbindungen (DUT-30) dargestellt werden. Aufgrund des modularen Aufbaus der porösen Koordinationspolymere war es möglich, vier isotype Verbindungen von DUT-30 ($M_2(adb)_2(dabco)$) mit Zink, Nickel, Cobalt und Kupfer auf solvothermale Weg zu synthetisieren. Diese bestehen aus M_2 -Paddle-Wheel-Einheiten ($M = Zn, Ni, Co, Cu$), welche die bidentaten Carboxylat-Linker in einer Ebene zu einem (4,4)-Netz verknüpfen. Der Säulenligand Dabco besetzt die axialen Positionen der Paddle-Wheel-Einheiten und verknüpft somit die $M_2(adb)_2$ -Schichten untereinander, sodass ein dreidimensionales Netzwerk mit **pcu**-Topologie entsteht. Aufgrund des großen Freiraumes in der Struktur kommt es zu einer zweifachen Interpenetration der Netzwerke.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Tabelle 5.1.: Übersicht zu den in dieser Arbeit untersuchten metall-organischen Gerüstverbindungen.

Bezeichnung	Nummer	Zusammensetzung	S_{BET}^1 in m^2g^{-1}	Porenvol. in cm^3g^{-1}	Bemerkung
DUT-30(Zn)	21	$\text{Zn}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$	960	0.43	interpenetriert
DUT-30(Ni)	22	$\text{Ni}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$	960	0.48	interpenetriert
DUT-30(Co)	23	$\text{Co}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$	960	0.43	interpenetriert
DUT-30(Cu)	24	$\text{Cu}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$	905	0.42	interpenetriert
	25	$\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2 \cdot \text{DEF}$	15	0.02	Schichtstruktur
	26	$\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$	790	0.38	
	27	$\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$	150	0.08	
DUT-57	28	$[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Zn}_4\text{O}(\text{adc})_2(\text{btb})$	28 (2397)	0.04	negativ geladenes Netzwerk
	29	$\text{Zn}(\text{adc})_x(\text{btb})_y$	6	0.01	
DUT-40	30	$\text{Zn}_2(\text{tcbpb})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)$	34 (2606)	0.04	Schichtstruktur
DUT-43	31	$\text{Zn}_{10}(\text{tcbpb})_5(\text{bpdc})_2(\text{NO}_3)(\text{def})_4$	397 (1932)	0.18	interpenetriert und verkettet
DUT-44	32	$\text{Co}_2(\text{tcbpb})(\text{NO}_3)(\text{def})_2$	479 (1939)	0.24	Schichtstruktur
DUT-54	33	$\text{Cu}_2(\text{Htcbpb})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	675 (565)	0.28	siebenfach interpenetriert
DUT-47	34	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{bcabd})_3$	2140	1.10	interpenetriert
DUT-60	35	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{bcabd})(\text{tcbpb})_{4/3}$	6500	3.50	hochporös!
DUT-39	36	k. A.	3000	1.23	chiral

Die gebildeten Strukturen zeigen infolge der Interpenetration sowie des aufgeweiteten Linkers eine äußerst hohe Flexibilität, sodass verschiedene Phasen der Verbindungen gefunden werden konnten. Dazu zählen die nach der solvothermalen Synthese aus DMF erhaltene kinetische Phase **K**, die durch Trocknen unter milden Bedingungen erhaltene thermodynamische Phase **T** sowie die aktivierte Phase **A**, welche durch vollständiges Entfernen der Lösungsmittelmoleküle aus den Poren erhalten werden kann. Durch das Austauschen des Lösungsmittels in den Poren mit Wasser kann außerdem die wasseradsorbierte Phase **W** gewonnen werden. Die

¹Die in Klammern angegebenen Werte zeigen die aus den Kristallstrukturen geometrisch bestimmten spezifischen Oberflächen.

Untersuchung der Phase **A** von DUT-30(Zn) (**21**) mittels PXRD-*in situ*-Adsorption führte zu der Entdeckung von drei weiteren Phasen, der durch Abkühlung auf -196°C im Vakuum erhaltenen Cryo-Phase **V**, der stickstoffadsorbierten Phase **N** sowie der kohlenstoffdioxidadsorbierten Phase **C**. Somit konnten für DUT-30(Zn) (**21**) sieben verschiedene Phasen gefunden werden.

Mithilfe der aktivierten Phasen **A** der DUT-30-Reihe wurde die Zugänglichkeit der Porensysteme für verschiedene Gase (N₂, H₂, CO₂, *n*-Butan, H₂O) untersucht. Aus den Stickstoffphysisorptionsisothermen wurden die spezifischen Oberflächen für die Verbindungen ermittelt. Diese betragen für die Zn-, Ni- und Co-Verbindung (**21-23**) 960 m²g⁻¹ und für DUT-30(Cu) (**24**) 905 m²g⁻¹. Aufgrund der Flexibilität der Verbindungen liegen hier keine normalen Typ I Isothermen vor, sondern es kann der sogenannte „Gate-Pressure“-Effekt beobachtet werden. Dieser ist typisch für poröse Koordinationspolymere der dritten Generation, welche durch Entfernen bzw. Einbringen von Gastmolekülen ihre Struktur ändern. Weiterhin wurden die Kapazitäten für Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und *n*-Butan untersucht. Diese zeigten, dass die DUT-30-Verbindungen (**21-24**) gute Speicher für Wasserstoff im Niederdruckbereich bis 1 bar sind (0.58 - 1.12 Gew.-%). Außerdem können sie 30 - 50 cm³g⁻¹ Kohlenstoffdioxid bei 0°C und 0.9 bar aufnehmen. Um die Speicherfähigkeit von sehr hydrophoben Verbindungen zu untersuchen, wurden *n*-Butanadsorptionsmessungen bei 20°C durchgeführt. Diese zeigten, dass die DUT-30-Verbindungen (**21-24**) sich sehr gut als Speichermaterial für hydrophobe Verbindungen eignen, da hier eine Aufnahme von bis zu 3.5 mmol·g⁻¹ bei 77 Vol.-% *n*-Butan beobachtet werden konnte, was auch auf einen hydrophoben Charakter der Verbindungen selbst schließen lässt. Dies konnte durch die Untersuchung der Verbindungen mittels Wasserphysisorptionsmessungen bestätigt werden.

Aufgrund der starken Hydrophobizität der DUT-30-Familie sind diese Verbindungen sehr resistent gegenüber Luftfeuchte und können ohne einen Verlust an Kristallinität oder Porosität über mehrere Wochen unter atmosphärischen Bedingungen gelagert werden. Die Behandlung mit Wasser führte bei DUT-30(Ni,Co,Cu) zur Zersetzung der Strukturen. DUT-30(Zn) zeigt jedoch auch hier eine gute Resistenz und kann über mehrere Stunden in Wasser gelagert werden, was jedoch zu einem Rückgang der Porosität führt.

Aufgrund der sehr guten Stabilität gegenüber Luftfeuchte und der hohen Speicherfähigkeit für hydrophobe Verbindungen sind diese Materialien prädestiniert zur Entfernung von Schadstof-

fen, wie z.B. organischen Lösungsmitteldämpfen, aus der Luft. Für potentielle Anwendungen sind hier jedoch weitere Untersuchungen notwendig. Des Weiteren steht die nähere Erforschung der Flexibilität der Verbindungen sowie die damit einhergehende Strukturänderung noch aus. Weiterhin konnte die Synthesestrategie, welche die Ausbildung von Layer-Pillar-Strukturen nutzt, auch auf Verbindungen mit dem Linker Anthracen-9,10-dicarbonsäure (H_{2adc} , **2**) ausgeweitet werden. Der kurze, aber sehr sperrige Linker kann durch die Lithiierung und anschließende Carboxylierung von 9,10-Dibromanthracen erhalten werden. Die solvothermale Umsetzung von H_{2adc} (**2**) mit Zinknitrat führt dann zu der Verbindung $Zn_2(adc)_2(def)_2$ (**25**), bei der es sich um eine Schichtstruktur mit nahezu dichter Packung handelt. Diese besteht aus Zn_2 -Paddle-Wheel-Einheiten, welche, ebenso wie in DUT-30(Zn), in den äquatorialen Positionen an den Dicarboxylat-Linker binden und somit ein (4,4)-Netz aufspannen. Die axialen Positionen sind hier mit Lösungsmittelmolekülen (*N,N*-Diethylformamid, DEF) besetzt, um die Koordinationssphäre des Metalls zu vervollständigen. Diese können durch nachträgliches Einbringen von Säulenliganden, wie z.B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) oder 4,4'-Bipyridin (Bipy), ersetzt werden, wodurch sich die dreidimensionalen Layer-Pillar-Strukturen **26** und **27** erzeugen lassen.

Die lösungsmittelfreien Phasen der Verbindungen wurden mittels Stickstoffphysisorptionsmessungen auf ihre Porenzugänglichkeit getestet. Wie zu erwarten war, zeigte Verbindung **25** keine Adsorptionseigenschaften und für $Zn_2(adc)_2(dabco)$ (**26**) konnte eine spezifische Oberfläche von $790\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ermittelt werden. Für $Zn_2(adc)_2(bipy)$ (**27**) wurde lediglich eine spezifische Oberfläche von $150\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt, da die Struktur während des Aktivierungsprozesses teilweise zersetzt wird. Zudem wurden die Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidkapazitäten für $Zn_2(adc)_2(dabco)$ (**26**) ermittelt, wobei sehr gute Werte erreicht werden konnten. Die Wasserstoffkapazität für **26** beträgt 1.9 Gew.-% bei -196°C und 1 bar und das Material kann $90\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ Kohlenstoffdioxid bei 0°C und 0.9 bar aufnehmen.

Wie auch die DUT-30-Reihe, zeigen die Layer-Pillar-Verbindungen **26** und **27** eine sehr gute Stabilität gegenüber Luftfeuchte und können somit über längere Zeit unter atmosphärischen Bedingungen gelagert werden.

Aufgrund der sehr guten Speicherfähigkeiten und der Stabilität der Verbindung **26** sollten weitere Untersuchungen der Strukturen angestrebt werden. Außerdem erscheint die Synthese isoretikulärer Verbindungen mit weiteren Metallen erfolgversprechend, um ein optimales Speichermaterial zu erhalten.

Eine weitere Synthesestrategie zur Erzeugung hochporöser Materialien nutzt die Verwendung von Co-Linkern für die Erzeugung der Koordinationspolymere [32, 34, 36, 37]. Hier war in der Vergangenheit vor allem die Kombination von bi- und tridentaten Linkermolekülen erfolgreich. Nutzt man als bidentaten Vertreter 9,10-Anthracendicarbonsäure (H_2adc , **2**), so eignet sich 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyltribenzoessäure (H_3btb , **8**) als tridentater Co-Linker. Die solvothermale Umsetzung der beiden Linker in verschiedenen Gemischen aus *N,N*-Diethylformamid (DEF) und *N*-Methylpyrrolidon (NMP) führte zu zwei neuen porösen Koordinationspolymeren **28** und **29**, welche sowohl den *adc*- als auch *btb*-Linker enthalten. Leider war es nur möglich die Kristallstruktur von Verbindung **28** zu lösen. Diese besteht aus Zn_4O^{6+} -Clustern, welche vier *adc*-Linker und drei *btb*-Linker binden. Aufgrund der sieben koordinierten Liganden ist das Netzwerk negativ geladen. Die drei *btb*-Linker bilden hexagonale Schichtstrukturen aus, welche durch die vier *adc*-Linker verknüpft sind. Dadurch entsteht eine Porenstruktur mit **crs-d**-Topologie, welche zwei verschiedene Porenarten aufweist.

Während des Aktivierungsprozesses wird die Struktur von Verbindung **28** zersetzt, sodass nur eine sehr geringe Stickstoffmenge adsorbiert werden kann. Die geometrische Kalkulation aus der Kristallstruktur ergab jedoch, dass die Verbindung eine spezifische Oberfläche von $2397 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ besitzt. Auch Verbindung **29** zeigt kaum eine Stickstoffaufnahme, jedoch bleibt hier die Struktur der Verbindung während der Aktivierung intakt, sodass vermutlich das Lösungsmittel nicht vollständig aus den Poren entfernt werden kann. Aufgrund dessen wurden Flüssigphasenadsorptionsexperimente mit verschiedenen Farbstoffmolekülen an den Verbindungen **28** und **29** durchgeführt, um die eigentliche Porengröße abschätzen zu können. Dies zeigte, dass sowohl Verbindung **28** als auch **29** große Farbstoffmoleküle aufnehmen können.

Um das Adsorptionsverhalten der Verbindung **29** zu verstehen, sind weitere Versuche notwendig. Zudem sollten erneut Kristallisationsversuche unternommen werden, um Kristalle zu erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind und somit die Kristallstruktur der Verbindung aufgeklärt werden kann. Außerdem sollten weitere Untersuchungen bezüglich des Anwendungspotentials dieser Verbindungen durchgeführt werden.

Auch die Verwendung von trigonalen Linkern kann zur Synthese hochporöser Koordinationspolymere genutzt werden [31, 32]. Dies wurde anhand des Linkers 1,3,5-Tri-(4'-carboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl)benzen (H_3tcbpb , **3**) erprobt. Dieser kann mittels Suzuki-Kupplung von 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure an die Vorstufe 1,3,5-Tri-(4-bromphenyl)-benzen oder

durch die Trimerisierung von 4-Acetyl-4'-brombiphenyl erzeugt werden. Die in der zweiten Variante entstehende Bromverbindung wird anschließend lithiiert und carboxyliert, wodurch ebenfalls der Linker H₃tcbpb (**3**) erhalten wird. Die Umsetzung des Linkers mit Zinknitrat bzw. Cobaltnitrat führte zu den hexagonalen Schichtstrukturen DUT-40 (**30**) und DUT-44 (**32**), welche über zweikernige Metallcluster verbunden sind. DUT-43 (**31**) besteht ebenfalls aus einer derartigen hexagonalen Schichtstruktur. Die Verwendung von Biphenyldicarbonsäure (H₂bpdc) als Co-Linker ermöglicht jedoch eine teilweise Verknüpfung der Schichten, sodass hier Tripelschichten ausgebildet werden, die sich gegenseitig interpenetrieren und zusätzlich von einer Einzelschicht durchdrungen werden. Außerdem konnte durch die Umsetzung des tridentaten Linkers H₃tcbpb mit Kupfernitrat die Struktur von DUT-54 (**33**) gebildet werden. In dieser werden nur zwei der drei Carboxylgruppen an die Paddle-Wheel-Einheit gebunden, sodass eindimensionale Stränge geformt werden. Die dritte Carboxylgruppe bindet über Wasserstoffbrückenbindungen an eine unkoordinierte Carboxylgruppe des nächsten Stranges. Außerdem kommt es zu einer gegenseitigen Durchdringung der Stränge, wodurch eine dreidimensionale Struktur mit **tfk**-Topologie entsteht, welche Kanäle entlang der kristallographischen *a*-Achse aufweist.

Während des Aktivierungsprozesses wird die Fernordnung der Kristalle der Verbindungen **30-32** zerstört und so konnten spezifische Oberflächen von maximal 479 m²g⁻¹ ermittelt werden. Die aus den Kristallstrukturen geometrisch bestimmten spezifischen Oberflächen liegen jedoch deutlich höher (DUT-40 (**30**): 2606 m²g⁻¹, DUT-43 (**31**): 1932 m²g⁻¹, DUT-44 (**32**): 1939 m²g⁻¹), sodass auch hier Flüssigphasenadsorptionsexperimente mit Farbstoffen durchgeführt wurden, um die Porenzugänglichkeit der Verbindungen zu untersuchen. Diese zeigten, dass alle drei Verbindungen in der Lage sind, auch große Farbstoffmoleküle aufzunehmen. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Strukturen der Verbindungen **30** und **31** wieder hergestellt werden können. Die Aktivierung von DUT-54 (**33**) führte nicht zur Zersetzung der Struktur, sodass die Porosität der Verbindung mittels Stickstoffphysisorption bei -196°C ermittelt werden konnte. Dies ergab eine spezifische Oberfläche von 675 m²g⁻¹. Außerdem wurden die Kapazitäten für Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid überprüft, welche für Wasserstoff 1.12 Gew.-% bei -196°C und 1 bar und für CO₂ 60 cm³g⁻¹ bei 0°C und 0.9 bar betragen.

Weitere Untersuchungen zu den Vorgängen in der Struktur während der Aktivierung bzw. Resolvatisierung könnten wichtige Erkenntnisse für die richtige Aktivierungsprozedur vermitteln.

Die Synthesestrategie zur Erzeugung hochporöser metall-organischer Gerüstverbindungen mithilfe von Co-Linkern wurde bereits für die adc-MOFs erfolgreich eingesetzt. Um jedoch gezielt ein hochporöses und stabiles Material erzeugen zu können, wurde eine Struktur simuliert, welche isoretikulär zu DUT-6 [37] ist. Sie beruht auf dem bereits erwähnten tridentaten Linker 1,3,5-Tri-(4'-carboxy-(1,1'-biphenyl)-4-yl)-benzen (H_3tcbpb , **3**) und dem bidentaten Linker 1,4-Bi-(*p*-carboxyphenyl)-buta-1,3-dien (H_2bcpbd , **5**), welcher exakt die richtige Länge aufweist, um diese aufgeweitete Struktur mit H_3tcbpb auszubilden. Die Synthese des Butadienlinkers **5** erfolgte über eine zweifache Wittigreaktion, wodurch der benötigte Linker mit moderater Ausbeute erhalten werden konnte. Die Umsetzung des Butadienlinkers **5** allein mit Zinknitrat führte zu der auf Zn_4O^{6+} -Clustern beruhenden kubischen IRMOF-Struktur DUT-47 (**34**). Diese zeigt ein flexibles Verhalten während der Aktivierung und besitzt eine spezifische Oberfläche von $2140\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Außerdem wurde die Wasserstoff- (0.63 Gew.-% bei -196°C und 1 bar) und Kohlenstoffdioxidkapazität ($23\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei 0°C und 0.9 bar) für diese Verbindung bestimmt.

Durch die Umsetzung von basischem Zinkacetat mit einem Gemisch der beiden Linker konnte die zuvor simulierte Struktur, DUT-60 (**35**), erfolgreich synthetisiert werden. Diese besteht aus Zn_4O^{6+} -Clustern, welche ein Netzwerk mit **ith-d**-Topologie aufspannen. Diese **pto**-ähnliche Struktur wird durch den linearen Linker stabilisiert, wodurch gleichzeitig eine Interpenetration mehrerer Netzwerke verhindert werden kann. Die Struktur besteht aus zwei verschiedenen großen Poren, deren Zugänglichkeit mittels Stickstoffphysisorptionsmessungen ermittelt wurde. Aus der Isotherme konnte eine spezifische Oberfläche von $6500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $3.5\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ berechnet werden, welche zu den höchsten jemals für poröse Koordinationspolymere ermittelten Werte gezählt werden können.

Weitere Untersuchungen sollen die Speicherfähigkeit von DUT-60 für *n*-Butan sowie für Wasserstoff und Methan im Hochdruckbereich prüfen. Außerdem ist, trotz der bereits durch die Simulation bekannten Struktur, die Ermittlung der Kristallstruktur anhand von Röntgengitterkristallstrukturanalysen angestrebt. Weiterhin sollte erprobt werden, ob die gewünschte Struktur ebenfalls über eine solvothermale Synthese dargestellt werden kann und ob eine derartige Synthese auch mit anderen Metallen durchführbar ist.

Ein weiterer Bereich der vorliegenden Arbeit galt der Entwicklung eines neuen chiralen und porösen Koordinationspolymers, welches in der heterogenen enantioselektiven Katalyse einge-

setzt werden kann. Dafür wurde der aus der homogenen Katalyse bekannte TADDOL-Linker mit Carboxylgruppen modifiziert, sodass sich ein tetradentater Linker ergibt. Durch die solvothermale Umsetzung dieses Linkers mit Zinknitrat konnte die Verbindung DUT-39 (**36**) erhalten werden. Aufgrund der schlechten Kristallinität der Verbindung war es bisher nicht möglich, geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse zu gewinnen. Jedoch zeigt die Verbindung hervorragende Werte bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens für verschiedene Gase. Die Standardmethode zur Überprüfung der Porosität der Verbindung mittels Stickstoffphysorption bei -196°C ergab eine spezifische Oberfläche von $3000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $1.23\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ mit einer perfekten Typ I Isotherme. Dies sind die mit Abstand höchsten Werte, welche jemals für chirale metall-organische Gerüstverbindungen ermittelt wurden.

Außerdem ist die Verbindung in der Lage, auch andere Gase wie Wasserstoff (1.45 Gew.-% bei 1 bar, 4.64 Gew.-% bei 40 bar und -196°C), Methan ($166.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 85 bar und 25°C) oder *n*-Butan ($8.96\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (34.2 Gew.-%) bei 20°C und 77 Vol.-%) in großen Mengen zu adsorbieren. Des Weiteren ist die hohe Stabilität der Verbindung äußerst bemerkenswert. Die Verbindung ist nicht nur thermisch sehr stabil (bis 400°C) sondern kann auch über längere Zeit unter atmosphärischen Bedingungen, ohne einen nennenswerten Verlust an Kristallinität oder Porosität, gelagert werden. Dies macht die Verbindung zu einem attraktiven Kandidaten für die heterogene enantioselektive Katalyse.

Zukünftige Untersuchungen sollten die Aufklärung der Kristallstruktur verfolgen, um somit die Synthese der katalytisch aktiven Titanspezies zu optimieren, welche dann für verschiedene Testreaktionen genutzt werden kann. Zudem kann auch die Verwendung anderer Metalle oder die Nutzung eines Amin-modifizierten TADDOLs für die Synthese weiterer poröser Koordinationspolymere auf der Basis des TADDOLs herangezogen werden.

A. Literaturverzeichnis

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [2] F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 769.
- [3] E. Robens, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 763.
- [4] (a) www.iza-structure.org. (b) M. M. J. Treacy, K. H. Randall, S. Rao, J. A. Perry, D. J. Chadi, *Z. Krist.* **1997**, 212, 768.
- [5] (a) M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 768. (b) J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4989. (c) P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. M. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230. (d) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675.
- [6] (a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166. (b) M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445. (c) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268.
- [7] S. Kaskel, (Eds.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp) Porous Metal-Organic Frameworks in *Handbook of Porous Solids*, Vol. 2; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2002**, 1190.
- [8] L. R. MacGillivray, *Metal-Organic Frameworks*, Wiley-VCH: Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [9] G. Férey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 170A, 66.
- [10] (a) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666. (b) D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3154. (c) B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520. (d) K. L. Mulfort,

A. Literaturverzeichnis

- O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 276. (e) P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325. (f) S. Biswas, M. Grzywa, H. P. Nayek, S. Dehnen, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2009**, 6487.
- [11] (a) D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 32. (b) A. Car, C. Stropnik, K.-V. Peinemann, *Desalination* **2006**, *200*, 424. (c) S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2458.
- [12] (a) A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284. (b) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248. (c) J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- [13] (a) P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974. (b) J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8376.
- [14] (a) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571. (b) H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [15] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176.
- [16] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi *Science* **2002**, *295*, 469.
- [17] S. Kaskel, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, 53.
- [18] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391.
- [19] (a) M. E. Braun, C. D. Steffek, J. Kim, P. G. Rasmussen, O. M. Yaghi, *Chem. Commun.*, **2001**, 2532. (b) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571. (c)
- [20] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033.
- [21] S. Shimomura, S. Kitigawa, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 5537.
- [22] (a) G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guegan, *Chem.*

A. Literaturverzeichnis

- Commun.* **2003**, 2976. (b) P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6774.
- [23] D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 335, 50.
- [24] K. Seki, *Chem. Commun.* **2001**, 1496.
- [25] H. Wang, J. Getzschmann, I. Senkowska, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 116, 653.
- [26] N. Klein, C. Herzog, M. Sabo, I. Senkowska, J. Getzschmann, S. Paasch, M. R. Lohe, E. Brunner, S. Kaskel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 11778.
- [27] (a) K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 81.
(b) S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148.
- [28] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, 291, 1021.
- [29] N. Klein, I. Senkowska, I. A. Baburin, R. Grünker, U. Stoeck, M. Schlichtenmayer, B. Streppel, U. Müller, S. Leoni, Michael Hirscher, S. Kaskel *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13007.
- [30] H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9147.
- [31] (a) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523. (b) A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494. (c) H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3197.
- [32] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, 329, 424.
- [33] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7751.
- [34] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 677.
- [35] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15005.
- [36] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4184.

A. Literaturverzeichnis

- [37] N. Klein, I. Senkovska, K. Gedrich, U. Stoeck, A. Henschel, U. Mueller, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9954.
- [38] J. An, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. Pohl, J. I. Yeh, N. L. Rosi, *Nature Comm.* **2012**, DOI: 10.1038/ncomms1618.
- [39] (a) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, 309, 2040. (b) S. H. Jhung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Féreyand, J.-S. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 121.
- [40] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Coté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, 103, 10186.
- [41] K. Gedrich, I. Senkovska, N. Klein, U. Stoeck, A. Henschel, M. R. Lohe, I. A. Baburin, U. Müller, S. Kaskel *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1.
- [42] W. Lin, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2486.
- [43] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1248.
- [44] M. J. Zaworotko, B. Moulton, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629.
- [45] T. Ezuhara, K. Endo, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3279.
- [46] C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5158.
- [47] D. Bradshaw, T. J. Prior, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6106.
- [48] Z. Lin, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4880.
- [49] J. Zhang, S. M. Chen, T. Wu, P. Y. Feng, X. H. Bu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12882.
- [50] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, 404, 982.
- [51] M.-H. Zeng, B. Wang, X.-Y. Wang, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7069.
- [52] J. Zhang, Y.-G. Yao, X. Bu, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5083.

A. Literaturverzeichnis

- [53] (a) R. Vaidhyanathan, D. Bradshaw, J. N. Rebilly, J. P. Barrio, J. A. Gould, N. G. Berry, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 6495. (b) M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 1287.
- [54] J. P. Barrio, J.-N. Rebilly, B. Carter, D. Bradshaw, J. Bacsá, A. Y. Ganin, H. Park, A. Trewin, R. Vaidhyanathan, A. I. Cooper, J. E. Warren, M. J. Rosseinsky, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4521.
- [55] B. Wisser, Y. Lu, C. Z. Janiak, *Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1189.
- [56] D. N. Dybtsev, M. P. Yutkin, D. G. Samsonenko, V. P. Fedin, A. L. Nuzhdin, A. A. Bezrukov, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, O. S. Subbotin, V. R. Belosludov, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10348.
- [57] D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin and K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 916.
- [58] S. H. Cho, B. Q. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563.
- [59] O. R. Evans, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10395.
- [60] H. L. Ngo, A. Hu, W. Lin, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2004**, 215, 177.
- [61] A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 6000.
- [62] A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11490.
- [63] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8940.
- [64] C.-D. Wu, L. Zhang, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7278.
- [65] L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 838.
- [66] K. Gedrich, I. Senkovska, I. A. Baburin, U. Müller, O. Trapp, S. Kaskel, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4440.
- [67] K. Gedrich, M. Heitbaum, A. Notzon, I. Senkovska, R. Fröhlich, J. Getzschmann, U. Müller, F. Glorius, S. Kaskel, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2099.
- [68] (a) Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12368. (b) Z. Wang, S. M.

A. Literaturverzeichnis

- Cohen *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4699. (c) S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen *Inorg Chem.* **2009**, 48, 7341.
- [69] M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H. J. Choi, M. H. Hyun, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7524.
- [70] U.S. Department of Energy, Zielstellungen für bordeigene Wasserstoffspeichersysteme: Der aktuelle R&D Blickpunkt ist auf die Zielstellungen 2015 gerichtet mit der Möglichkeit die endgültigen Ziele zu erreichen (http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/current_technology.html).
- [71] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 45, 7358.
- [72] K. W. Chapman, P. J. Chupas, E. R. Maxey, J. W. Richardson, *Chem. Commun.* **2006**, 4013.
- [73] (a) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1304. (b) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666.
- [74] S. Ma, D. Sun, M. W. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1858.
- [75] (a) B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4745. (b) M. Dinca, A. F. Yu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8904. (c) C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug, S. Bordiga, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1337.
- [76] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3896.
- [77] T. Sagara, J. Klassen, J. Ortony, E. Ganz, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 014701.
- [78] M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16876.
- [79] (a) M. Hirscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 581. (b) M. Hirscher, B. Panella, B. Schmitz, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 129, 335. (c) M. Hirscher, B. Panella, *Scr. Mater.* **2007**, 56, 809. (d) M. Hirscher, B. Panella, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 538.

A. Literaturverzeichnis

- [80] T. Burchell, R. R. Judkins, M. Rogers, *PCT Int. Appl.* **2000**.
- [81] T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2004**, 20, 2683.
- [82] M. Kondo, M. Shimamura, S.-I. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1288.
- [83] S. Ma, X.-S. Wang, C. D. Collier, E. S. Manis, H.-C. Zhou *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8499.
- [84] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1012.
- [85] (a) M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3827. (b) A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 4192.
- [86] (a) S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5854. (b) K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 81. (c) A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 4192.
- [87] (a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michall, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727. (b) M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wison, K. S. Suslick, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 118. (c) W. Smithenry, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7719.
- [88] (a) A. D. Burrows, K. Casser, M. F. Mahon, J. E. Warren, *Dalton Trans.* **2007**, 2499. (b) V. D. Vreshch, A. N. Chernega, J. A. K. Howard, J. Sieler, K. V. Domasevitch, *Dalton Trans.* **2003**, 1707.
- [89] T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4112.
- [90] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4144.
- [91] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6., aktualisierte Auflage, Vieweg und Teubner Verlag, Wiesbaden, **2009**.
- [92] W. Kabsch, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 795.
- [93] G. M. Sheldrick, *XPREF*, 2005/2; Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA: 2005.
- [94] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.

A. Literaturverzeichnis

- [95] (a) A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372. (b) A. L. Patterson, *Z. Krist.* **1935**, 90, 517.
- [96] D. Harker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 70.
- [97] D. Sayre, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 60.
- [98] J. Karle, H. A. Hauptman, *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 181.
- [99] (a) P. Van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, A46, 194. (b) A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2008.
- [100] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2009**, D65, 148.
- [101] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode - Eine Einführung*, 5., neubearbeitete Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden, **1994**.
- [102] T. Dueren, F. Millange, G. Ferey, K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 15350.
- [103] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 1. Auflage, Springer Verlag, Dordrecht, **2004**.
- [104] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 2221.
- [105] G. Brezesinski, H.-J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, **1993**.
- [106] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
- [107] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [108] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1059.
- [109] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 160, 49.
- [110] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4786.
- [111] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294.
- [112] I. Senkowska, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 112, 108.

A. Literaturverzeichnis

- [113] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2005**.
- [114] Y.-H. Kim, H.-C. Jeong, S.-H. Kim, K. Yang, S.-K. Kwon, *Adv. Funct. Mat.* **2005**, *15*, 1799.
- [115] S. Ma, D. Sun, P. M. Forster, D. Yuan, W. Zhuang, Y.-S. Chen, J. B. Parise, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4616.
- [116] U. Herrmann, B. Tümmeler, G. Maass, P. K. T. Mew, F. Vögtle, *Biochemistry* *1984*, *23*, 4059.
- [117] D. Sun, Y. Ke, T. M. Mattox, S. Parkin, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7566.
- [118] J. F. Dienstmaier, K. Mahata, W. M. Heckl, M. Schmittel, M. Lackinger, *Langmuir* **2010**, *26*, 10708.
- [119] J. Lu, Y. Tao, M. D'iorio, Y. Li, J. Ding, M. Day, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2442.
- [120] V. Sankaran, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.* **1979**, *17*, 3949.
- [121] Farbenfabriken Bayer AG *GB694688A*, **1953**.
- [122] D. Seebach, R. E. Marti, T. Hintermann, *Helv. Chim. Acta* *1996*, *79*, 1710.
- [123] A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. La Vecchia, *Chimia* **1991**, *45*, 238.
- [124] H.G.O. Becker, *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.
- [125] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 3521.
- [126] (a) B. Chen, S. Ma, E. J. Hurtado, E. B. Lobkovsky, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8490. (b) M. Xue, S. Ma, Z. Jin, R. M. Schaffino, G.-S. Zhu, E. B. Lobkovsky, S.-L. Qiu, B. Chen, B. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6825.
- [127] S. Ma, D. Sun, P. M. Forster, D. Yuan, W. Zhuang, Y.-S. Chen, J. B. Parise, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4616.
- [128] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

- [129] I. M. Hauptvogel, R. Biedermann, I. Senkowska, N. Klein, A. Cadiau, D. Wallacher, R. Feyerherm, S. Kaskel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8367.
- [130] S. Bureekaew, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, R. Hirose, J. Kim, K. Kato, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7660.
- [131] (a) P. Küsgens, M. Rose, I. Senkowska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325. (b) S. Biswas, M. Grzywa, H. P. Nayek, S. Dehnen, I. Senkowska, S. Kaskel, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2009**, 6487.
- [132] N. Klein, A. Henschel, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 238.
- [133] (a) T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2004**, *20*, 2683. (b) J. K. Schnobrich, K. Koh, K. N. Sura, A. J. Matzger *Langmuir* **2010**, *26*, 8, 5808.
- [134] (a) D. Tanaka, S. Horike, S. Kitagawa, M. Ohba, M. Hasegawa, Y. Ozawa, K. Toriumi *Chem. Commun.* **2007**, 3142. (b) T. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, S. Kitagawa, *Macromolecules* **2008**, *41*, 87. (c) N. Yanai, T. Uemura, N. Uchida, S. Bracco, A. Comotti, P. Sozzani, T. Kodani, M. Koh, T. Kanemura, S. Kitagawa *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8021. (d) K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8057.
- [135] J.-J. Wang, C.-S. Liu, T.-L. Hu, Z. Chang, C.-Y. Li, L.-F. Yan, P.-Q. Chen, X.-H. Bu, Q. Wu, L.-J. Zhao, Z. Wang, X.-Z. Zhang, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 681.
- [136] S. Ma, J. M. Simmons, D. Yuan, J.-R. Li, W. Weng, D.-J. Liu, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 4049.
- [137] C.-S. Liu, J.-J. Wang, Z. Chang, L.-F. Yan, X.-H. Bu, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 1833.
- [138] M. J. Byrnes, M. H. Chisholm, D. F. Dye, C. M. Hadad, B. D. Pate, P. J. Wilson, J. M. Zaleski, *Dalton Trans.* **2004**, *4*, 523.
- [139] Q. Gao, Y. Xie, J.-R. Li, D.-Q. Yuan, A. A. Yakovenko, J.-H. Sun, H.-C. Zhou, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 281.
- [140] H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9147.

A. Literaturverzeichnis

- [141] D. Saha, R. Zacharia, L. Lafi, D. Cossement, R. Chahine, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 5100.
- [142] Y. Zhao, J. Li, C. Li, K. Yin, D. Yea, X. Jia, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1370.
- [143] I. M. Hauptvogel, R. Grönker, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4172.
- [144] F. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 380.
- [145] P. Wollmann, M. Leistner, U. Stoeck, R. Grönker, K. Gedrich, N. Klein, O. Throl, W. Grählert, I. Senkovska, F. Dreisbach, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5151.
- [146] L. Carlucci, G. Ciani and D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 247.
- [147] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6286.
- [148] M. Latroche, S. Suble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jhung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8227.
- [149] K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5340.
- [150] T. A. Engler, M. A. Letavic, R. Iyengar, K. O. LaTessa, J. P. Reddy, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2391.
- [151] S. Bruns, G. Haufe, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 1563.
- [152] N. Oguni, N. Satoh, H. Fuji, *Syn. Lett.* 1995, 1043.
- [153] H. Minamikawa, S. Hayakawa, T. Yamada, N. Iwasawa, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 4379.
- [154] K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9730.
- [155] D. Sun, D. J. Collins, Y. Ke, J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3768.
- [156] D. Sun, Y. Ke, D. J. Collins, G. A. Lorigan, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2725.
- [157] P. Kanoo, R. Haldar, S. T. Cyriaca, T. K. Maji, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11038.
- [158] Z. Chen, X. Liu, C. Zhang, Z. Zhang, F. Liang, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1911.

A. Literaturverzeichnis

- [159] H. Wu, J. M. Simmons, Y. Liu, C. M. Brown, X.-S. Wang, S. Ma, V. K. Peterson, P. D. Southon, C. J. Kepert, H.-C. Zhou, T. Yildirim, W. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5205.
- [160] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jhung, G. Férey, *Langmuir* **2008**, 24, 7245.
- [161] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786.
- [162] V. A. Blatov, *IUCr CompComm. Newslett.* **2006**, 7, 4.

B. Ergänzende Abbildungen

B.1. Eine neue Familie von Layer-Pillar-MOFs (DUT-30)

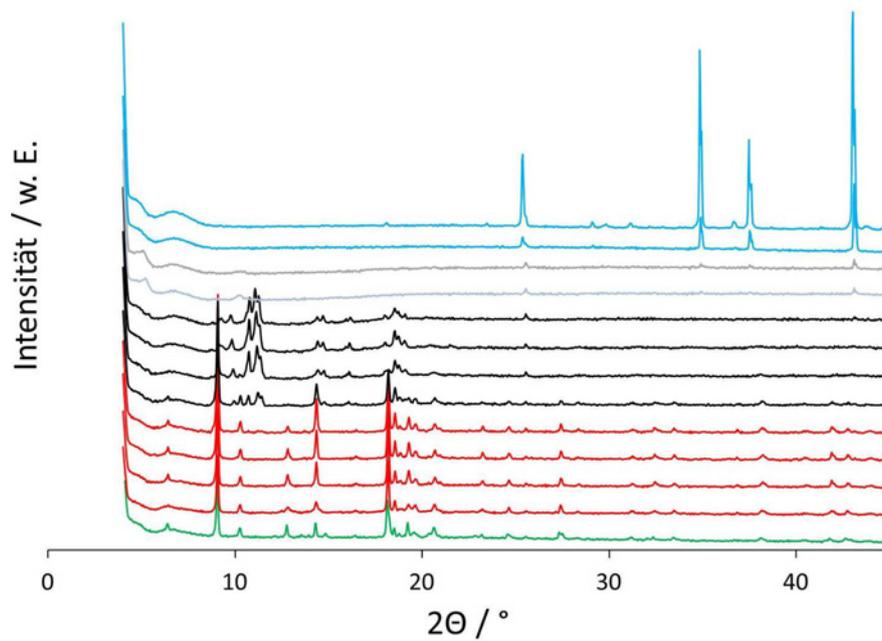


Abbildung B.1.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Phasentransformation von DUT-30(Co) (**23**) während des Aufheizprozesses: **K** (grün, 30°C), **T** (rot, 50 - 110°C), **A** (schwarz, 130 - 290°C), amorphe Phase (grau, 310 - 330°C) und Co_3O_4 (hellblau, 350 - 750°C).

B Ergänzende Abbildungen

In den untenstehenden Abbildungen kennzeichnen die farbigen Rauten die Punkte in der Isotherme, an denen die Diffraktogramme aufgenommen wurden.

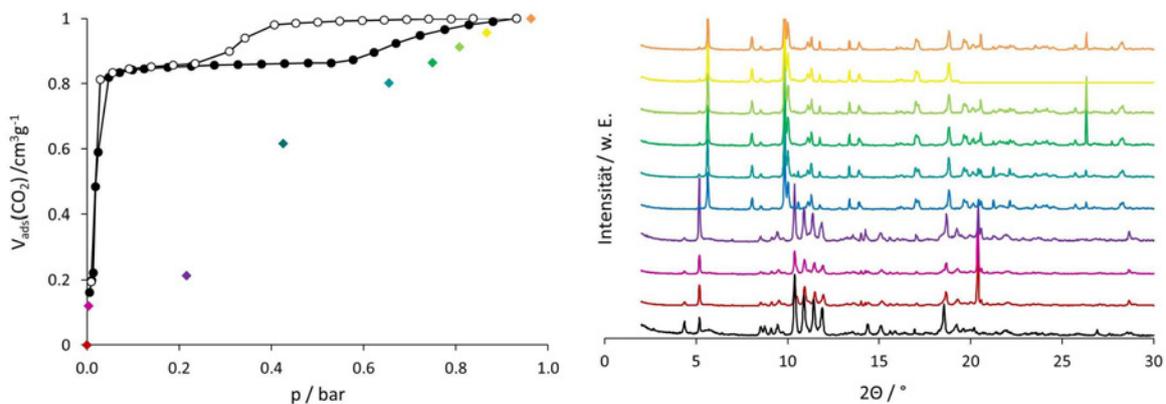


Abbildung B.2.: *Links*: CO₂-Physisorptionsisotherme und *rechts*: Änderung des Reflexmusters von DUT-30(Zn) während der Adsorption von CO₂ bei -78°C

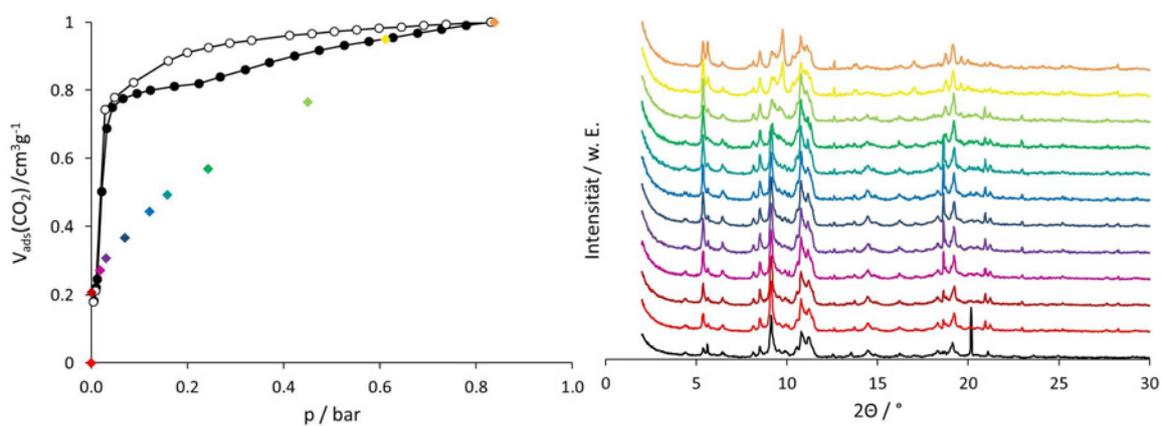


Abbildung B.3.: *Links*: CO₂-Physisorptionsisotherme und *rechts*: Änderung des Reflexmusters von DUT-30(Ni) während der Adsorption von CO₂ bei -78°C

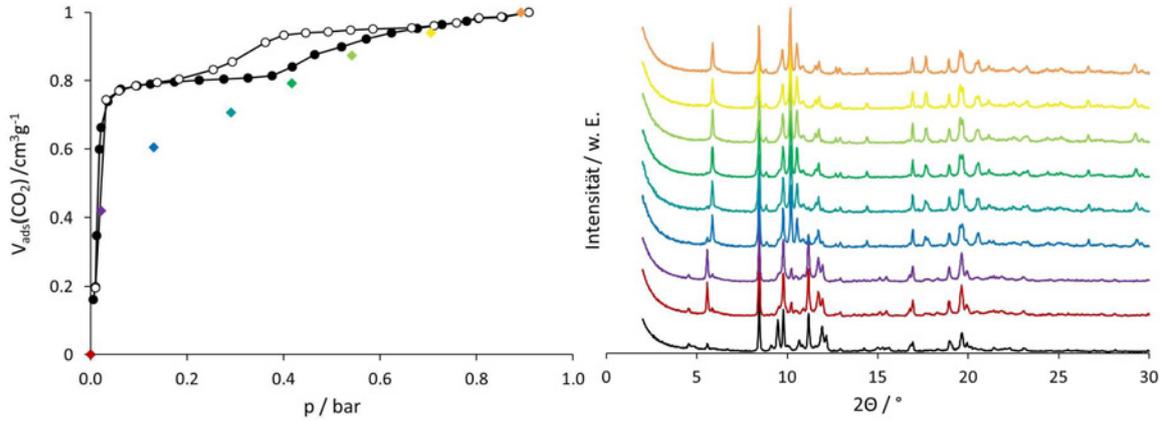


Abbildung B.4.: *Links*: CO₂-Physisorptionsisotherme und *rechts*: Änderung des Reflexmusters von DUT-30(Co) während der Adsorption von CO₂ bei -78°C

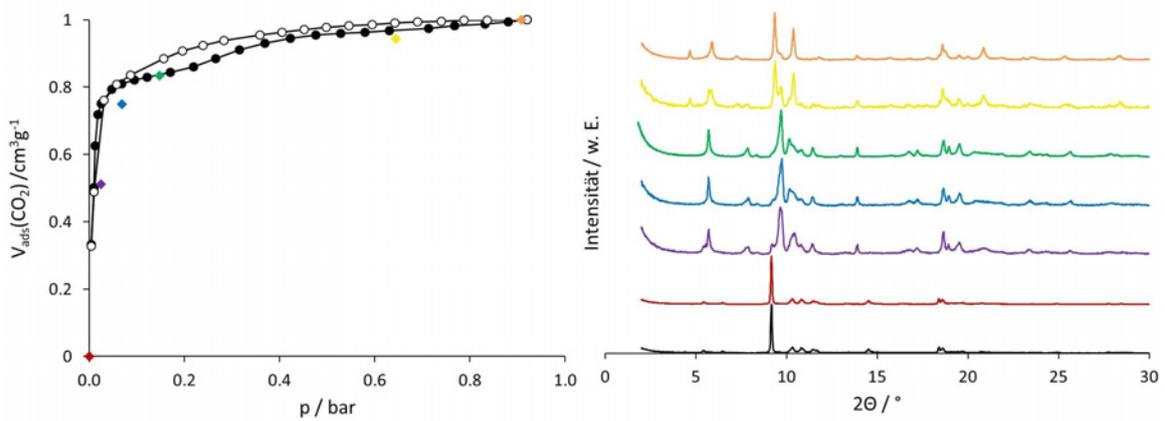


Abbildung B.5.: *Links*: CO₂-Physisorptionsisotherme und *rechts*: Änderung des Reflexmusters von DUT-30(Cu) während der Adsorption von CO₂ bei -78°C

B Ergänzende Abbildungen

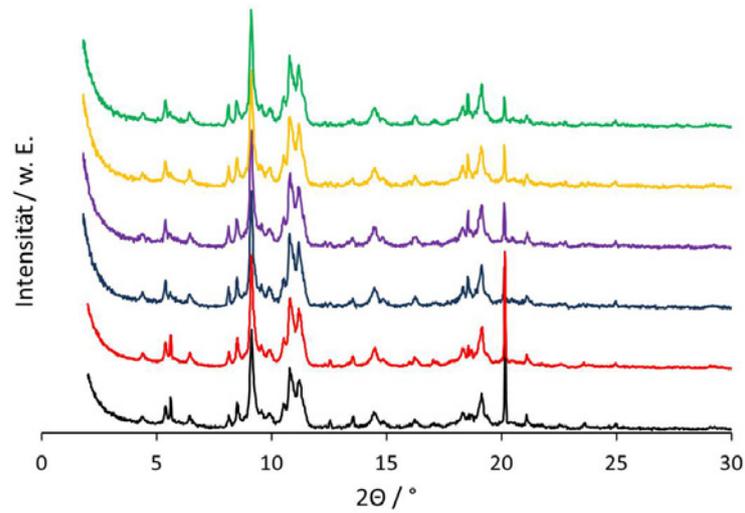


Abbildung B.6.: Änderung des Reflexmusters von DUT-30(Ni) während des Evakuierungsprozesses.

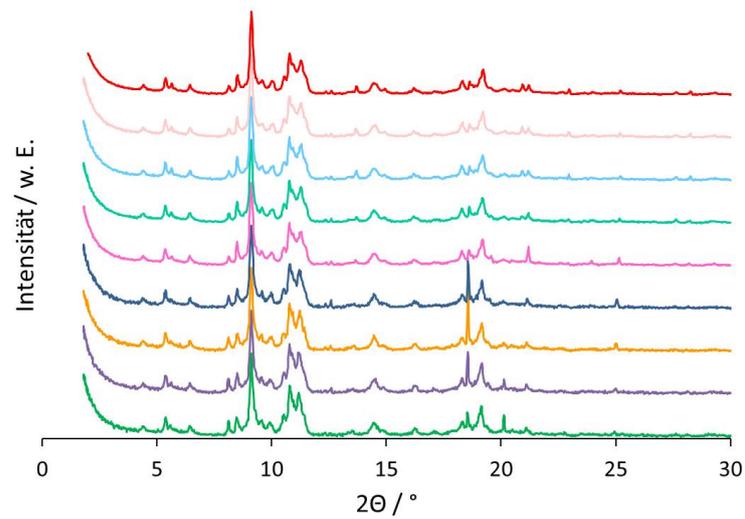


Abbildung B.7.: Änderung des Reflexmusters von DUT-30(Ni) während der Abkühlung von Raumtemperatur (grün) auf -78°C (rot).

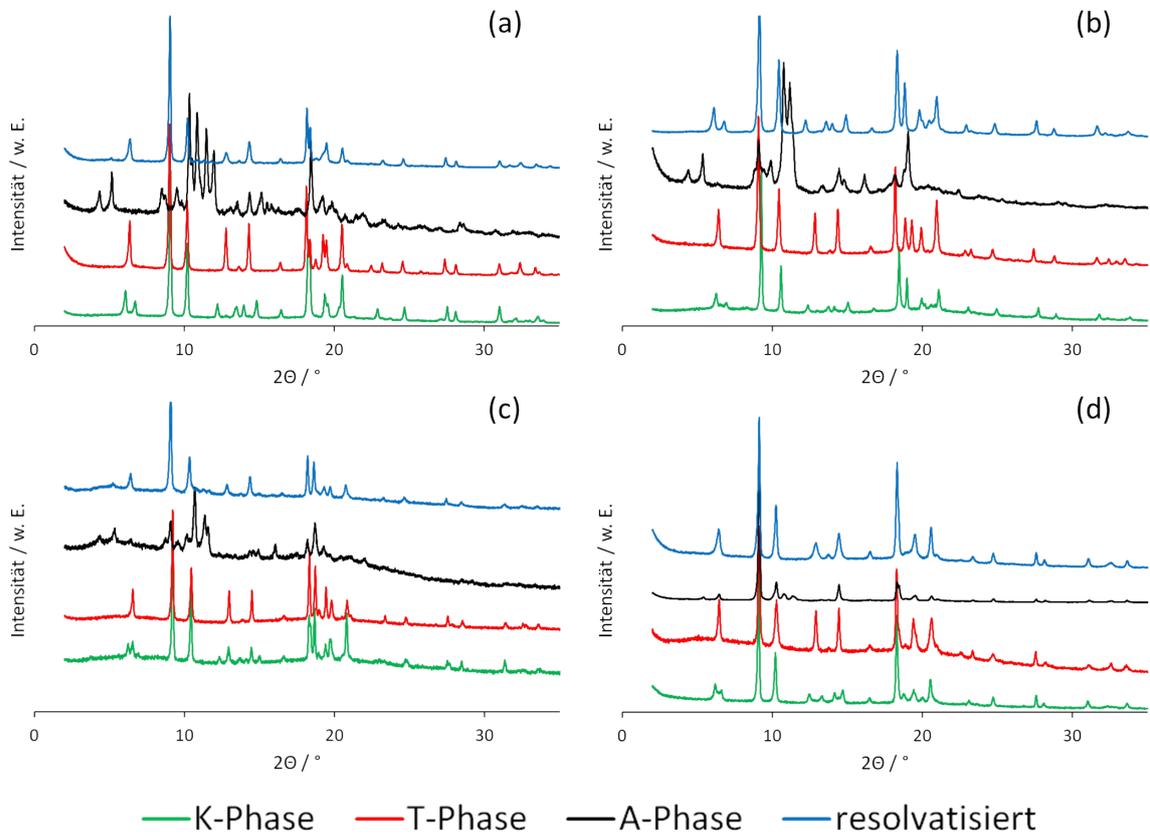


Abbildung B.8.: PXRD-Messungen von (a) DUT-30(Zn), (b) DUT-30(Ni), (c) DUT-30(Co) und (d) DUT-30(Cu).

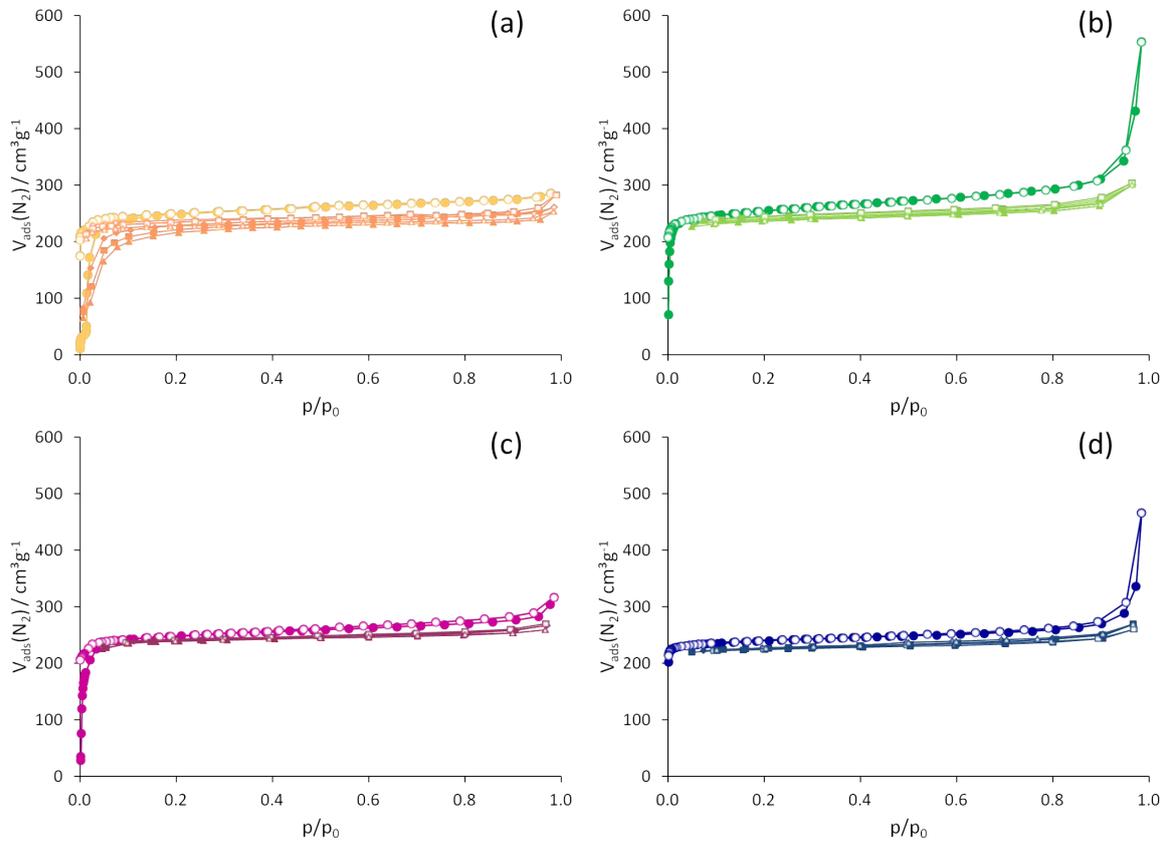


Abbildung B.9.: Stickstoffphysisorptionsisothermen von (a) DUT-30(Zn) (b) DUT-30(Ni) (c) DUT-30(Co) (d) DUT-30(Cu) sowie die Isothermen nach Lagerung an Luft der Phasen **K** (\diamond), **T** (\square) und **A** (\triangle) bei -196°C .

B Ergänzende Abbildungen

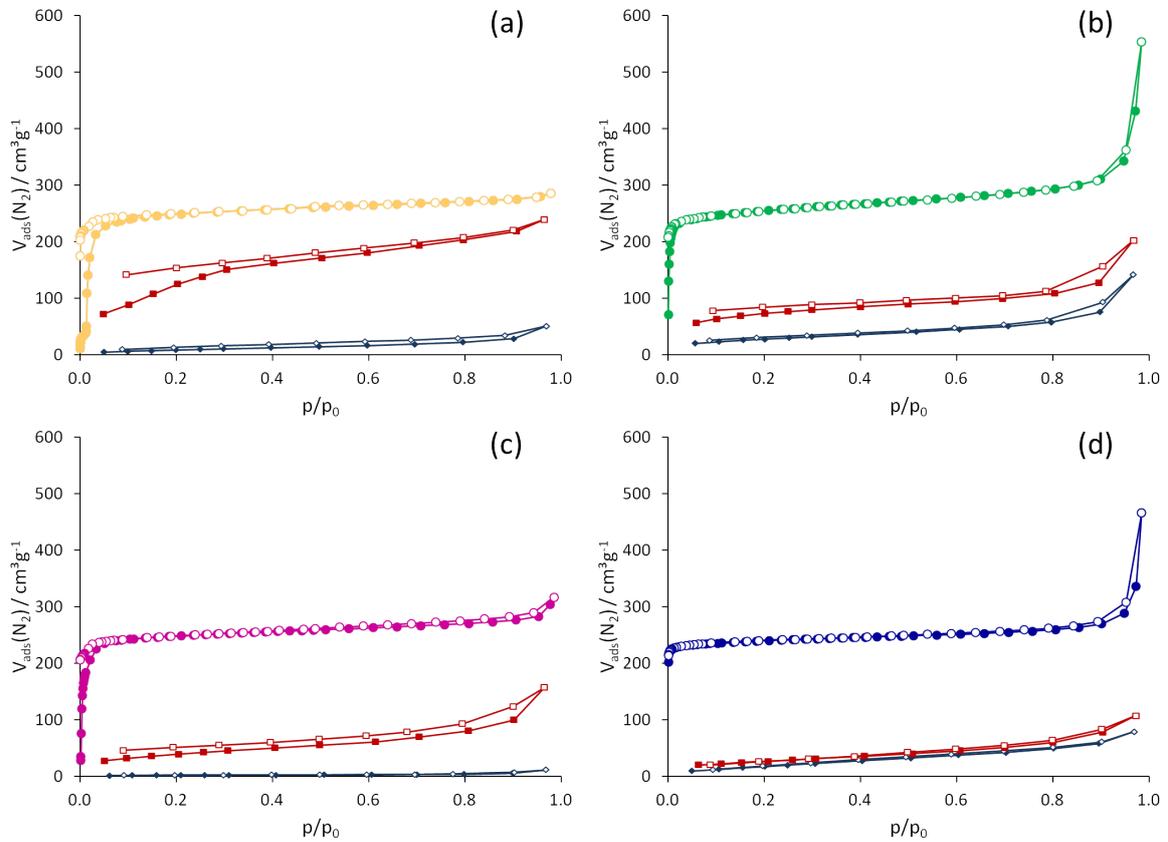


Abbildung B.10.: Stickstoffphysisorptionsisothermen zu den Stabilitätstests in Wasser von (a) DUT-30(Zn) **A** - gelb (b) DUT-30(Ni) **A** - grün (c) DUT-30(Co) **A** - lila (d) DUT-30(Cu) **A** - dunkelblau bei -196°C . Hellblau - **W**-Phasen bei 150°C aktiviert, rot - **W**-Phasen mit DMF ausgetauscht und bei 150°C aktiviert.

B.2. Neue metall-organische Gerüstverbindungen mit H₂adc

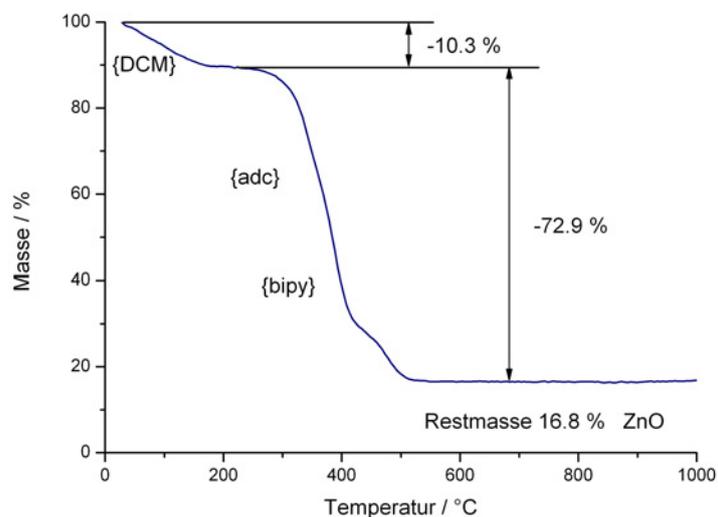


Abbildung B.11.: Thermogravimetrische Analyse einer mit Dichlormethan ausgetauschten Probe von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{bipy})$ (**27**).

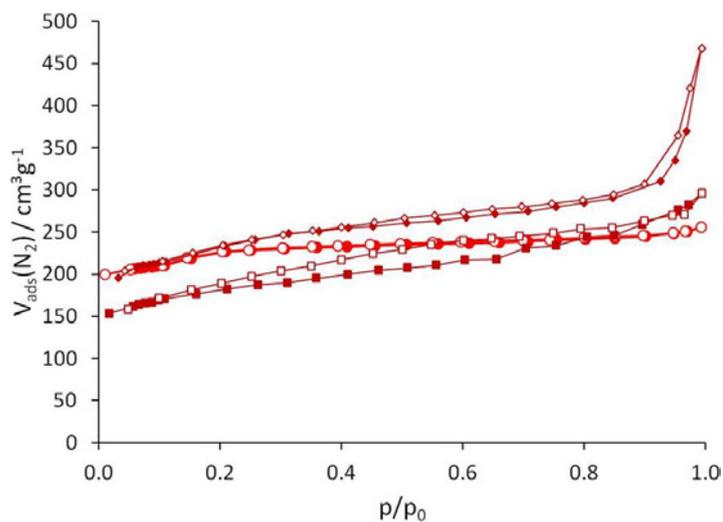


Abbildung B.12.: Stickstoffphysisorptionsisotherme von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})$ (**26**) (○) sowie die Isothermen nach der Lagerung an Luft einer aktivierten (□) und einer lösungsmittelhaltigen Probe (◇) bei -196°C .

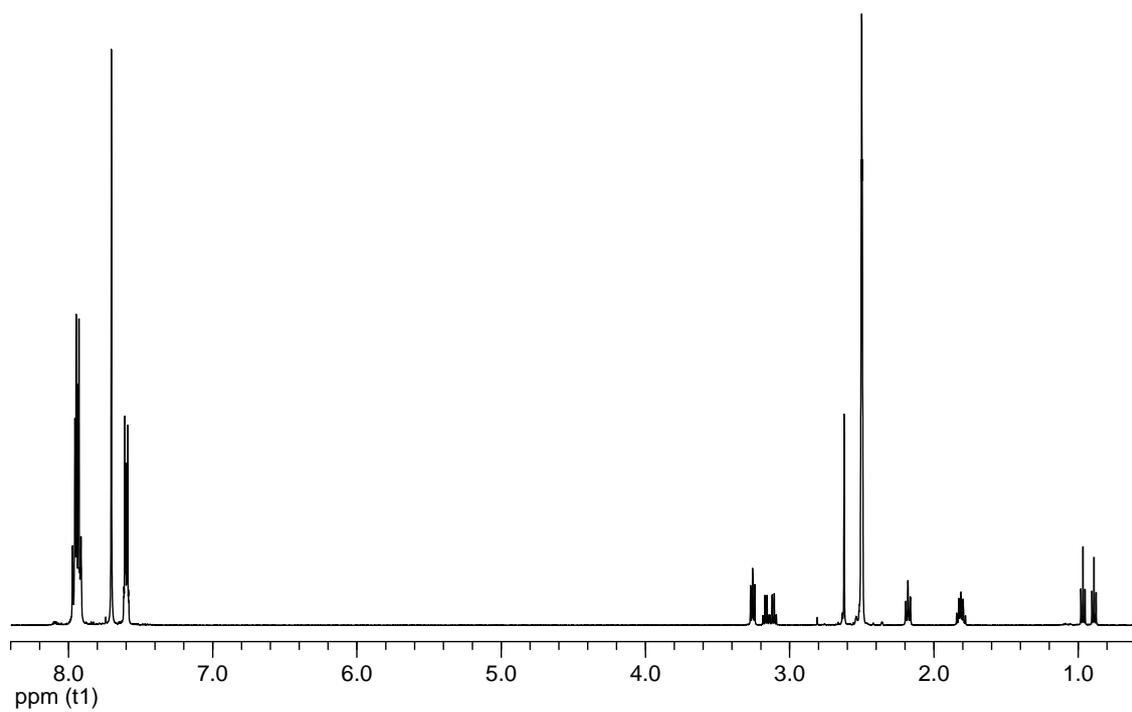


Abbildung B.13.: NMR-Spektrum der Verbindung **29** in d_6 -DMSO.

B.3. „Poren per Baukasten“

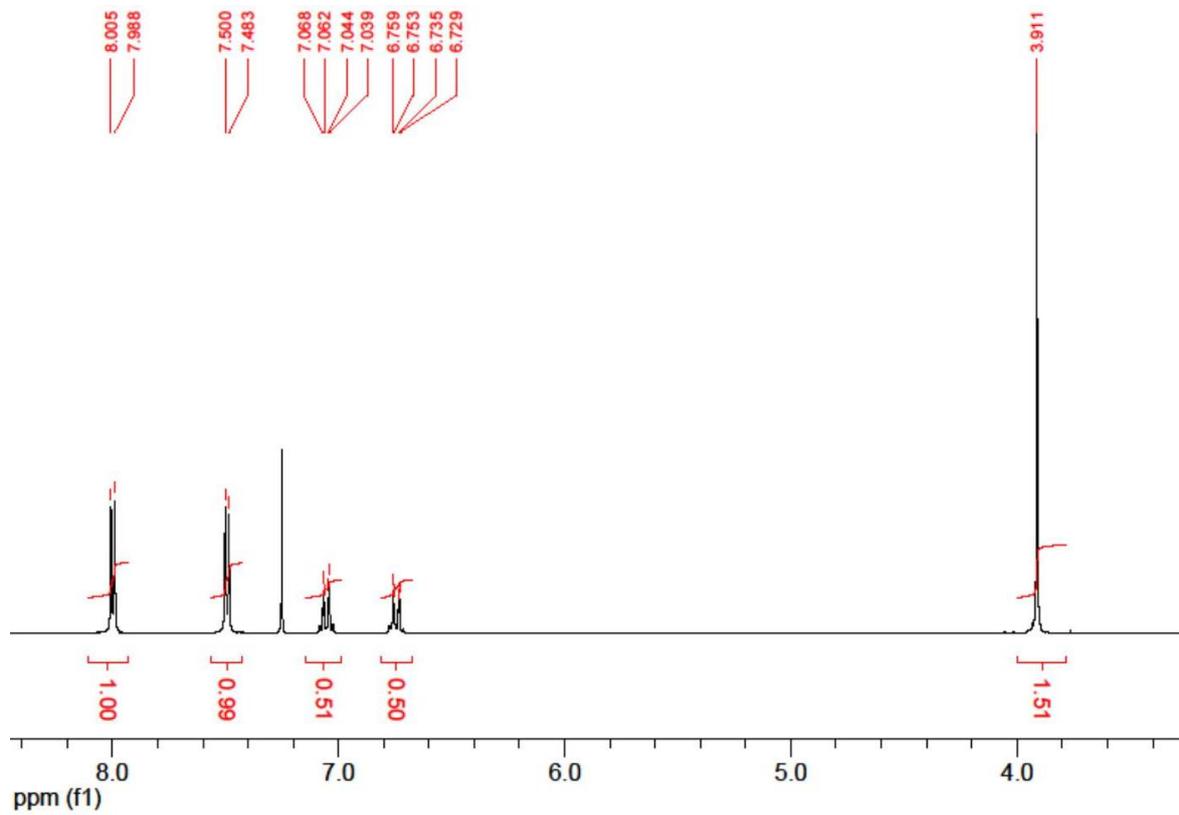


Abbildung B.14.: NMR-Spektrum des Esters **17** in CDCl_3 .

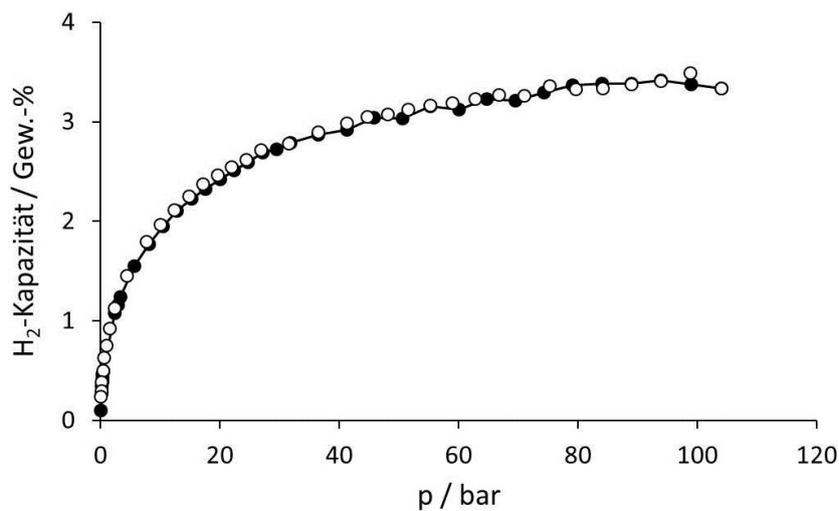


Abbildung B.15.: Gibbs-Exzesswasserstoffphysorptionsisotherme von DUT-60 (**38**) im Hochdruckbereich bei -196°C .

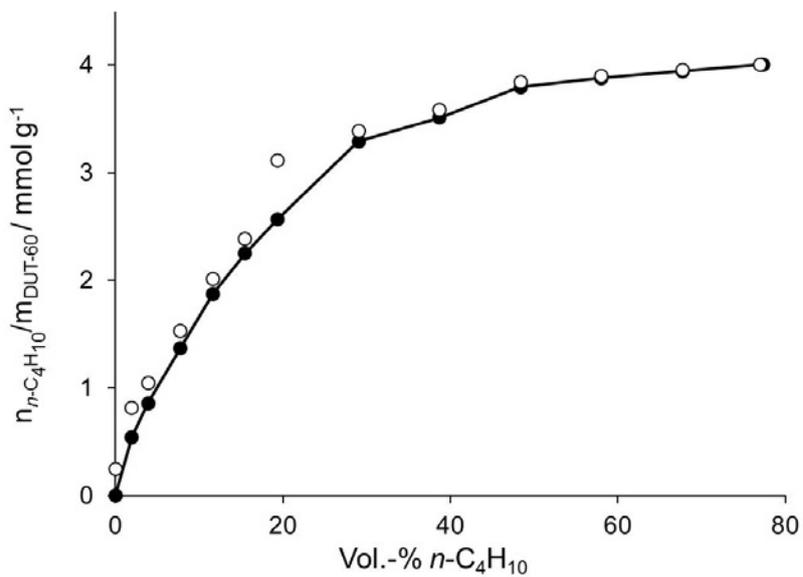


Abbildung B.16.: *n*-Butanadsorption an DUT-60 bei 20°C unter dynamischen Bedingungen.

B.4. Neue chirale metall-organische Gerüstverbindung auf der Basis von TADDOL

Elementaranalyse: C₅₄H₄₂N₂O₁₆ (974.92 g/mol)
Ber.: % C 66.53 % H 4.34 % N 2.87
Gef.: % C 66.24 % H 4.88 % N 0.66

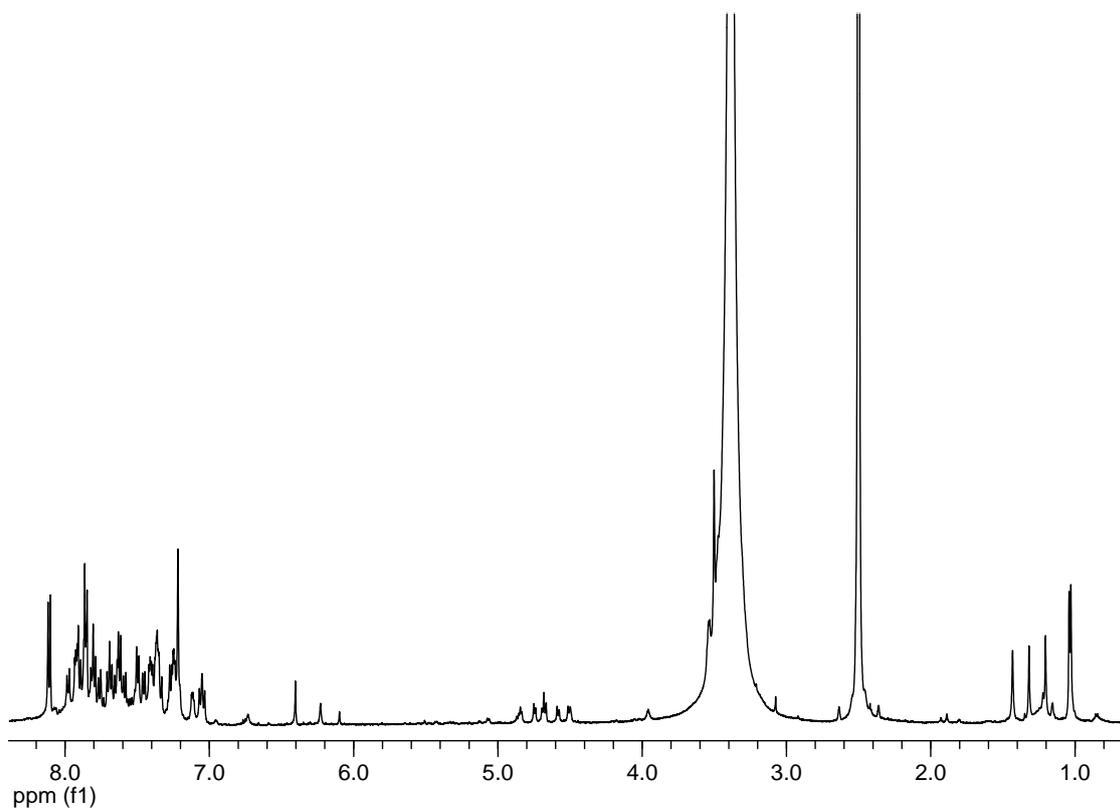


Abbildung B.17.: NMR-Spektrum des geschützten TADDOL-Linkers 4 in d₆-DMSO.

C. Tabellarische Auflistungen

C.1. Verwendete Chemikalien

Liste verwendeter Feinchemikalien

Chemikalie	Bezogen von
Acetophenon (> 98 %)	Fluka
4-Acetyl-4'-brombiphenyl (97 %)	Alfa Aesar
Aliquat 336	Aldrich / Alfa Aesar
Ameisensäure (\geq 98 %)	Riedel-de-Haën
Ammoniumchlorid (99.5 %)	Grüssing
4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyltribenzoat (8)	eigene Synthese
Benzoessäure (99 %)	ACROS Organics
Benzophenon (p.A.)	ACROS Organics
BF ₃ ·OEt ₂ (98 %)	Aldrich
4,4'-Biphenyldicarbonsäure (97 %)	Aldrich
4,4'-Bipyridin, wasserfrei (98 %)	ACROS Organics
Brillantgelb	Feinchemikalie K.-H. Kallies
Brillantgrün	FERAK Laborat GmbH Berlin(West)
4-Brombenzoessäuremethylester (98 %)	Aldrich
4-Brommethylbenzoessäuremethylester	Fluorochem
4-Bromtoluen (98 %)	Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan (2.5M)	Aldrich
4-Carbomethoxybenzaldehyd	Fluorochem
Calciumchlorid, wasserfrei	Grüssing

C Tabellarische Auflistungen

Chemikalie	Bezogen von
Cäsiumfluorid (99 %)	Aldrich
Cobaltnitrat-Hexanitrat (99 %)	ChemPur
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (97 %)	ACROS Organics
9,10-Dibromanthracen (98 %)	ABCR / Aldrich
9,10-Dibromanthracen (96 %)	ACROS Organics
Disperse Red 1 (95 %)	Aldrich
Disperse Red 13	Aldrich
Essigsäure (100 %)	AnalaR NORMAPUR / VWR
Ethylformiat (≥ 98 %)	ACROS Organics
Fluorescein (95 %)	Aldrich
Food Red Nr. 2	TCI
Isatin	Altbestand
Kaliumcarbonat (99.5 %)	Grüssing
Kaliumhydroxid (85 %)	Grüssing
Kaliumpermanganat (99 %)	Grüssing
Kieselgel 60, 0.063-0.200 mm	Merck
Kupfernitratt-Trihydrat (98 %)	Sigma-Aldrich
Magnesium-Späne (≥ 99 %)	Riedel-de-Haën
Magnesiumsulfat, wasserfrei (99 %)	Grüssing
4-Methoxycarbonylphenylboronsäure	Fluorochem
Methylenblau	Merck
Methyltriphenylphosphoniumbromid (98 %)	ACROS Organics
Natrium	Riedel-de-Haën
Natriumcarbonat (99.5 %)	Grüssing
Natriumchlorid (99.5 %)	AnalaR NORMAPUR
Natriumhydroxid (99 %)	Grüssing
Natriumhydrogencarbonat (99 %)	Grüssing
Nickelnitrat-Hexahydrat (98 %)	Riedel-de-Haën / Sigma-Aldrich
Nilblau	ABCR / Alfa Aesar
Nilrot	eigene Synthese

C Tabellarische Auflistungen

Chemikalie	Bezogen von
2-Nitrobenzylbromid (98 %)	ABCR
Salpetersäure (≥ 65 %)	Sigma-Aldrich
Salzsäure (p.A., 37 %)	Merck / Sigma-Aldrich
Schwefelsäure (≥ 95 %)	Fisher Scientific
Schwefflige Säure	Sigma-Aldrich
Paratone-N-Öl	Hampton Research Corp.
Pd(PPh ₃) ₄ (99.9 %)	ABCR
Phosphorpentoxid (≥ 98.5 %)	Riedel-de-Haën / Sigma-Aldrich
Rhodamin B (97 %)	Fluka
Tetrabutylammoniumiodid (98 %)	ACROS Organics
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure (97.5 %)	ACROS Organics
1,3,5-Tri-(4-bromphenyl)-benzen (9 , 55 %)	eigene Synthese
Triethylborat (99 %)	Sigma-Aldrich
Trifluoressigsäure (99 %)	ACROS Organics
Trifluormethansulfonsäure	Fluorochem
Trimethoxymethan, wasserfrei (99.8 %)	Aldrich
Triphenylphosphin (99 %)	Acros
(+)-L-Weinsäuredimethylester (99 %)	Aldrich
Zinkacetat, basisch	Pormat UG
Zinknitrat-Tetrahydrat (≥ 98.5 %)	Merck

C Tabellarische Auflistungen

Liste verwendeter Gase

Gas	Bezogen von
Argon (99.996 %)	Air Liquide
<i>n</i> -Butan (99.95 %)	Linde
Methan (99.5 %)	GasCom
Kohlenstoffdioxid (≥ 99.7 %)	Air Liquide
Kohlenstoffdioxid (flüssig, 99.995 %)	Air Liquide
Stickstoff (99.999 %)	Air Liquide
Wasserstoff (99.999 %)	Air Liquide

Liste verwendeter Lösungsmittel

Die Lösungsmittel Aceton (Biesterfeld), Aceton, wasserfrei (Merck), Benzen (Sigma-Aldrich), Benzen, wasserfrei (Sigma-Aldrich), Chloroform (Biesterfeld), Chloroform-d1 (Deutero / Aldrich), Dichlormethan (DCM, Acros Organics), Dichlormethan, wasserfrei (VWR), Diethylether (VWR), *N,N*-Diethylformamid (DEF, BASF; Sigma-Aldrich), 1,2-Dimethoxyethan (DME, Merck-Schuchardt), *N,N*-Dimethylformamid (DMF, p. A.; Applichem, Sigma-Aldrich), *N,N*-Dimethylformamid (DMF, Biesterfeld), Dimethylsulfoxid-d₆ (99.9 %, DMSO, Deutero), Ethanol (Sigma-Aldrich), Ethanol, abs. (VWR), Ethylacetat (Biesterfeld), *n*-Hexan (Biesterfeld), Methanol (Biesterfeld, VWR), *N*-Methylpyrrolidon (Sigma-Aldrich), *n*-Pentan (Biesterfeld), Pyridin (J. T. Baker), Tetrahydrofuran (VWR, Biesterfeld), Tetrahydrofuran, wasserfrei (VWR), Toluol (Biesterfeld), Toluol, wasserfrei (VWR) wurden, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Die Trocknung von Diethylether erfolgte unmittelbar vor der Verwendung über Natrium mit Benzophenon, welches anschließend refluxiert und abdestilliert wurde. Ethylacetat wurde direkt vor der Verwendung mit dem gleichen Volumen 5 %-iger Sodalösung gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und anschließend destilliert. Methanol wurde über Nacht über Mg-Spänen gelagert, refluxiert und unmittelbar vor der Verwendung abdestilliert [124]. Das Entgasen von Tetrahydrofuran (THF) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) erfolgte direkt vor der Verwendung durch eine 30 minütige Behandlung im Ultraschallbad.

N,N-Diethylformamid (DEF) wurde über 20 g Phosphorpentoxid je Liter über Nacht gerührt, refluxiert, abdestilliert und unter Argon gelagert.

C.2. Röntgeneinkristallstrukturanalysen

C.2.1. Me₂adb (7)

Ein Kristall von Me₂adb (7) wurde der Mutterlauge entnommen, unter polarisiertem Licht ausgewählt, in Paratone-N-Öl überführt und in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0.3 mm aufgenommen. Die Daten wurden an einem STOE IPDS Einkristalldiffraktometer gesammelt, das mit Mo K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, Feinfokus, Hochvakuum-Röntgenröhre, Graphitmonochromator) betrieben wurde. Die Aufnahme des Datensatzes erfolgte bei Raumtemperatur. Zunächst wurden einige hundert zufällig ausgewählte Reflexe gesammelt und daraus die Zellparameter bestimmt. Die Sammlung des vollständigen Datensatzes wurde anschließend mit einem optimierten Geräteaufbau durchgeführt und die erhaltenen Rohdaten mit Lorentz- und Polarisationskorrektur integriert. Letztlich wurde der Datensatz auf systematische Auslöschungen überprüft und daraus die Raumgruppe bestimmt. Die Elementarzelle wurde mit den integrierten Daten verfeinert. Das anfängliche Strukturmodell wurde mithilfe des „Charge-Flipping“-Algorithmus bestimmt [161]. Die Lagen der noch fehlenden Atome wurden anschließend durch eine Differenz-Fouriersynthese lokalisiert. Zur Strukturverfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Grundlage von F^2 des Programms ShelXL [94] verwendet. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und anschließend als „reitende“ Atome verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffe der Verbindung wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Tabelle C.2.: Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung von 4,4'-Anthracen-9,10-diylidibenzoesäuredimethylester (Me₂adb, **7**).

	Me ₂ adb (7)
Empirische Formel	C ₃₀ H ₂₂ O ₄
Formelgewicht	446.48 g·mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellparameter	<i>a</i> = 9.3858(17) Å <i>b</i> = 15.6894(16) Å <i>c</i> = 7.5523(11) Å <i>β</i> = 93.544(13)°
Volumen	1110.0(3) Å ³
Z	2
berechnete Dichte	1.336 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.088 mm ⁻¹
F(000)	468
Kristallgröße	0.5 x 0.15 x 0.15 mm ³
<i>θ</i> range for data collection	2.53 bis 25.45°
h,k,l-Bereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Gemessene Reflexe	4707
Unabhängige Reflexe	1940 [<i>R</i> _{int} = 0.0428]
Vollständigkeit bis <i>θ</i> _{max}	94.5 %
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F ²
Daten/Restraints/Parameter	1940/0/155
Goodness-of-fit gegen F ²	1.055
Finale R Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0541, <i>wR</i> ₂ = 0.1101
R Indizes (alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0853, <i>wR</i> ₂ = 0.1222
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.162 und -0.126 e Å ⁻³

C.2.2. DUT-30(Zn) (**K**) und **T**

Die Kristalle von DUT-30(Zn) **K** und DUT-30(Zn) **T** wurden der Mutterlauge entnommen, unter polarisiertem Licht ausgewählt, in Paratone-N-Öl überführt und in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0.3 mm aufgenommen. Die Daten wurden an einem STOE IPDS II (**K**) bzw. an einem Bruker APEX II (**T**) Einkristalldiffraktometer gesammelt, welche beide mit Mo K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Feinfokus, Hochvakuum-Röntgenröhre, Graphitmonochromator) betrieben wurden. Die Datensätze der Phasen **K** und **T** wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Zunächst wurden einige hundert zufällig ausgewählte Reflexe gesammelt und daraus die Zellparameter bestimmt. Die Sammlung des vollständigen Datensatzes wurde anschließend mit einem optimierten Geräteaufbau durchgeführt und die erhaltenen Rohdaten mit Lorentz- und Polarisationskorrektur integriert. Anschließend wurden die Datensätze auf systematische Auslöschungen überprüft und daraus die Raumgruppe bestimmt. Mit den integrierten Daten konnte dann die Elementarzelle verfeinert werden. Das anfängliche Strukturmodell wurde mithilfe des „Charge-Flipping“-Algorithmus bestimmt [161] und die Lagen der noch fehlenden Atome durch eine Differenz-Fouriersynthese lokalisiert. Zur Strukturverfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Grundlage von F^2 des Programms ShelXL [94] verwendet, die Wasserstoffatome geometrisch positioniert und anschließend als „reitende“ Atome verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffe des Netzwerkes wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Durch Anwendung des Programms SQUEEZE [99] des PLATON-Programmpakets wurde ein neuer Satz Intensitäten generiert und somit der Intensitätsbeitrag der fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle eliminiert.

C Tabellarische Auflistungen

Tabelle C.3.: Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung von DUT-30(Zn) (**21**) **K** und **T**.

	DUT-30(Zn) (21) K	DUT-30(Zn) (21) T
Empirische Formel	C ₆₂ H ₄₄ N ₂ O ₈ Zn ₂	C ₆₂ H ₄₄ N ₂ O ₈ Zn ₂
Formelgewicht	537.87 g·mol ⁻¹	537.87 g·mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Tetragonal
Raumgruppe	<i>Fmmm</i> (Nr. 69)	<i>I4/mmm</i> (Nr. 139)
Zellparameter	<i>a</i> = 9.6349(9) Å <i>b</i> = 26.235(3) Å <i>c</i> = 28.821(4) Å	<i>a</i> = 19.5316(8) Å <i>c</i> = 9.6779(3) Å
Volumen	7285.3(15) Å ³	3692.0(2) Å ³
Z	8	4
berechnete Dichte	0.981 g·cm ⁻³	0.993 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.701 mm ⁻¹	0.691 mm ⁻¹
F(000)	2216	1108
Kristallgröße	0.5 x 0.15 x 0.15 mm ³	0.22 x 0.16 x 0.06 mm ³
θ range for data collection	1.41 bis 25.79°	2.09 bis 25.99°
h,k,l-Bereich	-8 ≤ h ≤ 11 -22 ≤ k ≤ 31 -31 ≤ l ≤ 34	-19 ≤ h ≤ 24 -23 ≤ k ≤ 24 -10 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	4345	13141
Unabhängige Reflexe	1879 [<i>R</i> _{int} = 0.0579]	1063 [<i>R</i> _{int} = 0.0694]
Vollständigkeit bis θ_{max}	96.5 %	99.8 %
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F ²	kleinste Fehlerquadrate gegen F ²
Daten/Restraints/Parameter	1879/0/111	1063/9/72
Goodness-of-fit gegen F ²	0.944	0.926
Finale R Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0600, <i>wR</i> ₂ = 0.1365	<i>R</i> ₁ = 0.0396, <i>wR</i> ₂ = 0.1142
R Indizes (alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0888, <i>wR</i> ₂ = 0.1458	<i>R</i> ₁ = 0.0443, <i>wR</i> ₂ = 0.1166
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.909 und -0.632 e Å ⁻³	0.317 und -0.375 e Å ⁻³

C.2.3. DUT-30(Co) (23)

Ein Kristall von DUT-30(Co) wurde der Mutterlauge entnommen und mit etwas Lösungsmittel in eine Glaskapillare ($\varnothing = 0.3$ mm) überführt. Die Daten wurden mittels Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0.88561$ Å) an der Beamline 14.2 des Joint Berlin-MX Laboratory am Elektronenspeicherring BESSY-II des Helmholtz-Zentrums Berlin gesammelt. Die Detektion erfolgte mit einem MX-225-CCD-Detektor. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe des Programms XDS indiziert, integriert und skaliert [92]. Der Datensatz der Verbindung wurde bei Raumtemperatur aufgenommen und die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm ShelX [94], wobei direkte Methoden verwendet wurden. Zur Strukturverfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Grundlage von F^2 des Programms ShelXL [94] verwendet, die Wasserstoffatome geometrisch positioniert und anschließend als „reitende“ Atome verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffe des Netzwerkes wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Aufgrund des hohen Anteils an fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen in der untersuchten Struktur, wurde mithilfe des Programms SQUEEZE [100] des PLATON-Programmpakets ein neuer Satz Intensitäten generiert und somit der Intensitätsbeitrag der Lösungsmittelmoleküle eliminiert.

C Tabellarische Auflistungen

Tabelle C.4.: Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung von $\text{Co}_2(\text{adb})_2(\text{dabco})$ (**23**) *T*.

	DUT-30(Co) (23) <i>T</i>
Empirische Formel	$\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_8$
Formelgewicht	$1062.85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	295(2) K
Wellenlänge	0.88561 \AA
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	<i>I4mmm</i> (Nr. 139)
Zellparameter	$a = 19.522(3) \text{ \AA}$ $c = 9.5663(19) \text{ \AA}$
Volumen	$3645.8(11) \text{ \AA}^3$
Z	2
berechnete Dichte	$0.968 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.895 mm^{-1}
F(000)	1096
Kristallgröße	$0.13 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$
θ range for data collection	6.73 bis 34.09°
h,k,l-Bereich	$0 \leq h \leq 24$ $1 \leq k \leq 24$ $0 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	1738
Unabhängige Reflexe	939 [$R_{int} = 0.0197$]
Vollständigkeit bis θ_{max}	82.3 %
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	939/0/68
Goodness-of-fit gegen F^2	1.106
Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0498,$ $wR_2 = 0.1439$
R Indizes (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0512,$ $wR_2 = 0.1462$
Maximale und minimale Restelektronendichte	1.002 und $-0.902 \text{ e \AA}^{-3}$

C.2.4. $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (25)

Ein Kristall von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (25) wurde der Mutterlauge entnommen, unter polarisiertem Licht ausgewählt, in Paratone-N-Öl überführt und in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0.3 mm aufgenommen. Die Daten wurden an einem STOE IPDS II Einkristalldiffraktometer gesammelt, das mit Mo K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Feinfokus, Hochvakuum-Röntgenröhre, Graphitmonochromator) betrieben wurde. Die Aufnahme des Datensatzes erfolgte bei Raumtemperatur. Zunächst wurden einige hundert zufällig ausgewählte Reflexe gesammelt und daraus die Zellparameter bestimmt. Die Sammlung des vollständigen Datensatzes wurde anschließend mit einem optimierten Geräteaufbau durchgeführt und die erhaltenen Rohdaten mit Lorentz- und Polarisationskorrektur integriert. Nach der Überprüfung des Datensatzes auf systematische Auslöschungen wurde daraus die Raumgruppe bestimmt. Die Elementarzelle wurde mit den integrierten Daten verfeinert. Mithilfe des „Charge-Flipping“-Algorithmus wurde das anfängliche Strukturmodell bestimmt [161] und anschließend die Lagen der noch fehlenden Atome durch eine Differenz-Fouriersynthese lokalisiert. Zur Strukturverfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Grundlage von F^2 des Programms ShelXL [94] verwendet, die Wasserstoffatome geometrisch positioniert und anschließend als „reitende“ Atome verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffe des Netzwerkes wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die enthaltenen Gastmoleküle (ein DEF-Molekül pro Formeleinheit) konnten lokalisiert werden.

Tabelle C.5.: Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung von $\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2$ (**25**).

	$\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{def})_2 \cdot \text{DEF}$ (25)
Empirische Formel	$\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{Zn}_2$
Formelgewicht	962.63 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2/c$ (Nr. 13)
Zellparameter	$a = 19.7377(15)$ Å $b = 10.9265(5)$ Å $c = 21.8370(17)$ Å $\beta = 99.306(6)^\circ$
Volumen	4647.5(5) Å ³
Z	4
berechnete Dichte	1.376 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	1.094 mm^{-1}
F(000)	2000
Kristallgröße	0.2 x 0.15 x 0.12 mm ³
θ range for data collection	1.86 bis 26.07°
h,k,l-Bereich	$-23 \leq h \leq 24$ $-12 \leq k \leq 13$ $-23 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	22714
Unabhängige Reflexe	8715 [$R_{int} = 0.0768$]
Vollständigkeit bis θ_{max}	98.8 %
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	8715/51/576
Goodness-of-fit gegen F^2	0.944
Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0475,$ $wR_2 = 0.0927$
R Indizes (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1052,$ $wR_2 = 0.1018$
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.465 und -0.742 e Å ⁻³

C.2.5. DUT-57 (28)

Ein Kristall von DUT-57 wurde der Mutterlauge entnommen und mit etwas Lösungsmittel in eine Glaskapillare ($\varnothing = 0.3$ mm) überführt. Die Daten wurden mittels Synchrotronstrahlung an der Beamline 14.2 des Joint Berlin-MX Laboratory am Elektronenspeicherring BESSY-II des Helmholtz-Zentrums Berlin gesammelt, welches mit einem Einkreisgoniometer ausgestattet ist. Die Detektion erfolgte mit einem MX-225-CCD-Detektor. Die Messung wurde bei Raumtemperatur mit der monochromatisierten Strahlung mit $\lambda = 0.88561$ Å durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe des Programms XDS indiziert, integriert und skaliert [92]. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm ShelX [94], wobei direkte Methoden verwendet wurden. Zur Strukturverfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Grundlage von F^2 des Programms ShelXL [94] verwendet. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und anschließend als „reitende“ Atome verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffe des Netzwerkes wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Aufgrund des hohen Anteils an fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen wurde mithilfe des Programms SQUEEZE [100] des PLATON-Programmpakets ein neuer Satz Intensitäten generiert und somit der Intensitätsbeitrag der Lösungsmittelmoleküle eliminiert. Die Topologie der Netzwerke konnte mit dem Programmpaket TOPOS ermittelt werden [162].

Tabelle C.6.: Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung von DUT-57 (**28**).

	DUT-57 (28)
Empirische Formel	$C_{59}H_{31}O_{15}Zn_4$
Formelgewicht	1241.32 g·mol ⁻¹
Temperatur	296(2) K
Wellenlänge	0.88561 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Zellparameter	$a = 30.579(6)$ Å $b = 18.676(4)$ Å $c = 21.142(4)$ Å $\beta = 110.72(3)$ °
Volumen	11293(4) Å ³
Z	4
berechnete Dichte	0.730 mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.572 mm ⁻¹
F(000)	2500
Kristallgröße	0.12 x 0.10 x 0.08 mm ³
θ range for data collection	1.28 bis 36.90°
h,k,l-Bereich	$-38 \leq h \leq 38$ $-22 \leq k \leq 21$ $-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	45599
Unabhängige Reflexe	13045 [$R_{int} = 0.0838$]
Vollständigkeit bis θ_{max}	85.8 %
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	13045/120/376
Goodness-of-fit gegen F^2	1.108
Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0603,$ $wR_2 = 0.1815$
R Indizes (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0670,$ $wR_2 = 0.1895$
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.840 und -0.962 e Å ⁻³

C.2.6. Die Verbindungen **30** bis **33**

Die Kristalle der Verbindungen **30** bis **33** wurden der Mutterlauge entnommen und mit etwas Lösungsmittel in eine Glaskapillare ($\varnothing = 0.3$ mm) überführt. Die Daten wurden mittels Synchrotronstrahlung an der Beamline 14.2 des Joint Berlin-MX Laboratory am Elektronenspeicherring BESSY-II des Helmholtz-Zentrums Berlin gesammelt, welches mit einem Einkreisgoniometer ausgestattet ist. Die Detektion erfolgte mit einem MAR225 CCD Flächendetektor. Für alle Messungen wurde die monochromatisierte Strahlung mit $\lambda = 0.88561$ Å verwendet. Die Bilder wurden mittels ϕ -scan Technik mit einer Schrittweite von $\Delta\phi = 1^\circ$ gesammelt. Die so erhaltenen Daten wurden mithilfe des Programms XDS indiziert, integriert und skaliert [92]. Die Datensätze der Verbindungen **30** bis **33** wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Aufgrund der niedrigen Absorptionskoeffizienten, wurden keine Absorptionskorrekturen durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm ShelX [94], wobei direkte Methoden verwendet wurden. Zur Strukturverfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Grundlage von F^2 des Programms ShelXL [94] verwendet. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und anschließend als „reitende“ Atome mit $U_{iso}(\text{H}) = 1.5U_{iso}(\text{C})$ und $U_{iso}(\text{H}) = 1.2U_{iso}(\text{C})$ verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffe der Netzwerke wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Aufgrund des hohen Anteils an fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen in allen untersuchten Strukturen wurde mithilfe des Programms SQUEEZE [100] des PLATON-Programmpakets ein neuer Satz Intensitäten generiert und somit der Intensitätsbeitrag der Lösungsmittelmoleküle eliminiert. Die Topologie der Netzwerke wurde mit dem Programmpaket TOPOS analysiert [162].

C Tabellarische Auflistungen

Tabelle C.7.: Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung von DUT-40 (**30**) und DUT-43 (**31**).

	DUT-40 (30)	DUT-43 (31)
Empirische Formel	C ₄₅ H ₂₇ O ₈ Zn ₂	C ₂₇₃ H ₁₉₅ N ₄ O ₅₂ Zn ₁₀
Formelgewicht	826.41 g·mol ⁻¹	5017.03 g·mol ⁻¹
Temperatur	296(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.88561 Å	0.88561 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
Zellparameter	<i>a</i> = 19.834(4) Å <i>b</i> = 42.111(8) Å <i>c</i> = 12.913(3) Å <i>β</i> = 118.69(3) °	<i>a</i> = 23.934(5) Å <i>b</i> = 41.860(8) Å <i>c</i> = 45.532(9) Å <i>β</i> = 90.12(3) °
Volumen	9461(3) Å ³	45617(16) Å ³
Z	4	4
berechnete Dichte	0.580 mg·m ⁻³	0.731 mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.952 mm ⁻¹	0.558 mm ⁻¹
F(000)	1684	10308
Kristallgröße	0.09 x 0.07 x 0.05 mm ³	0.12 x 0.09 x 0.07 mm ³
<i>θ</i> range for data collection	2.09 bis 36.79°	1.22 bis 30.60°
h,k,l-Bereich	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -53 ≤ <i>k</i> ≤ 53 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -48 ≤ <i>k</i> ≤ 47 -52 ≤ <i>l</i> ≤ 52
Gemessene Reflexe	47983	132373
Unabhängige Reflexe	10707 [<i>R</i> _{int} = 0.0838]	32809 [<i>R</i> _{int} = 0.0584]
Vollständigkeit bis <i>θ</i> _{max}	87.2 %	90.4 %
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F ²	kleinste Fehlerquadrate gegen F ²
Daten/Restraints/Parameter	10707/0/252	32809/0/1534
Goodness-of-fit gegen F ²	0.845	1.129
Finale R Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0703, <i>wR</i> ₂ = 0.1866	<i>R</i> ₁ = 0.0911, <i>wR</i> ₂ = 0.2671
R Indizes (alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.1311, <i>wR</i> ₂ = 0.2089	<i>R</i> ₁ = 0.1066, <i>wR</i> ₂ = 0.2840
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.871 und -0.410 e Å ⁻³	1.236 und -1.797 e Å ⁻³

C Tabellarische Auflistungen

Tabelle C.8.: Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung von DUT-44 (**32**) und DUT-54 (**33**).

	DUT-44 (32)	DUT-54 (33)
Empirische Formel	C ₅₅ H ₄₉ Co ₂ N ₃ O ₁₂	C ₄₅ H ₂₇ CuO ₇
Formelgewicht	1061.83 g·mol ⁻¹	743.21 g·mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K	296(2) K
Wellenlänge	0.88561 Å	0.88561 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	<i>a</i> = 39.776(8) Å <i>b</i> = 24.693(5) Å <i>c</i> = 21.823(4) Å	<i>a</i> = 14.244(3) Å <i>b</i> = 14.777(3) Å <i>c</i> = 21.953(4) Å
	β = 117.94(3) °	α = 103.94(3) β = 98.76(3) γ = 101.84(3)
Volumen	18936(6) Å ³	4289.1(15) Å ³
Z	8	4
berechnete Dichte	0.745 mg·m ⁻³	1.151 mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.386 mm ⁻¹	0.996 mm ⁻¹
F(000)	4400	1528
Kristallgröße	0.15 x 0.12 x 0.09 mm ³	0.09 x 0.07 x 0.05 mm ³
θ range for data collection	1.56 bis 30.60°	2.26 bis 36.55°
h,k,l-Bereich	-42 ≤ h ≤ 41 -28 ≤ k ≤ 28 -25 ≤ l ≤ 25	-13 ≤ h ≤ 16 -14 ≤ k ≤ 19 -27 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	57847	17542
Unabhängige Reflexe	13628 [R _{int} = 0.0344]	13211 [R _{int} = 0.0427]
Vollständigkeit bis θ_{max}	90.4 %	60.4 %
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F ²	kleinste Fehlerquadrate gegen F ²
Daten/Restraints/Parameter	13628/8/650	13211/0/943
Goodness-of-fit gegen F ²	1.094	1.104
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0705, <i>w</i> R ₂ = 0.2161	R ₁ = 0.0898, <i>w</i> R ₂ = 0.2652
R Indizes (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0794, <i>w</i> R ₂ = 0.2259	R ₁ = 0.1387 <i>w</i> R ₂ = 0.2864
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.917 und -0.389 e Å ⁻³	1.166 und -0.819 e Å ⁻³

C.2.7. DUT-47 (37)

Ein Kristall der Verbindung DUT-47 (37) wurde der Mutterlauge entnommen und mit etwas Lösungsmittel in eine Glaskapillare ($\varnothing = 0.3$ mm) überführt. Die Daten wurden mittels Synchrotronstrahlung an der Beamline 14.2 des Joint Berlin-MX Laboratory am Elektronenspeicherring BESSY-II des Helmholtz-Zentrums Berlin gesammelt, welches mit einem Einkreisgoniometer ausgestattet ist. Die Detektion erfolgte mit einem MAR225 CCD Flächendetektor. Für die Messung wurde die monochromatisierte Strahlung mit $\lambda = 0.88561$ Å verwendet. Die Bilder wurden mittels ϕ -scan Technik mit einer Schrittweite von $\Delta\phi = 1^\circ$ gesammelt. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe des Programms XDS indiziert, integriert und skaliert [92]. Der Datensatz von DUT-47 (37) wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm ShelX [94], wobei direkte Methoden verwendet wurden. Aufgrund der äußerst flexiblen Struktur des Linkers, konnten bei der Strukturlösung lediglich die $\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6$ -Cluster lokalisiert werden. Die Linker wurden durch eine entsprechende Modellierung in die Struktur eingepasst. Die markierten Werte (*) basieren lediglich auf dem Zn_4O -Anteil. Da aufgrund der hohen Flexibilität der Butadien-Einheit die Streubeiträge des Linkers zu großen Teilen keinen Atomkoordinaten zugeordnet werden konnten und auch die Streubeiträge des in den Poren vorhandenen Lösungsmittels nicht entfernt wurden, resultieren erhöhte R- bzw. wR_2 -Werte.

Tabelle C.9.: Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung von DUT-47 (**37**).

	DUT-47 (37)
Empirische Formel	$C_{54}H_{36}O_{13}Zn_4$
Formelgewicht	1154.42 g·mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.88561 Å
Kristallsystem	Kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Zellparameter	$a = 21.690(0)$ Å
Volumen	10207(77) Å ³
Z	1
berechnete Dichte	1.965 mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	5.032 mm ⁻¹
F(000)	48160
Kristallgröße	0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³
θ range for data collection	1.56 bis 18.85°
h,k,l-Bereich	$2 \leq h \leq 39$ $0 \leq k \leq 27$ $0 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	2742
Unabhängige Reflexe	1587 [$R_{int} = 0.0115$]
Vollständigkeit bis θ_{max}	96.0 %
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F ²
*Daten/Restraints/Parameter	1587/16/45
*Goodness-of-fit gegen F ²	5.262
*Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.2605,$ $wR_2 = 0.5737$
*R Indizes (alle Reflexe)	$R_1 = 0.3013,$ $wR_2 = 0.6192$
*Maximale und minimale Restelektronendichte	2.464 und -2.734 e Å ⁻³

Publikationen

Zeitschriftenbeiträge

I. M. Hauptvogel, A. Schwarzer, E. Weber

„1-Bromo-2-(bromomethyl)naphthalene“

Acta Cryst., Section E **2007**, *E63*, o2106.

I. M. Hauptvogel, W. Seichter, E. Weber

„Unusual mixed solvent supramolecular crystal framework formed of a new tecton-like tetracarboxylic building block“

Supramolecular Chem. **2011**, *23*, 398.

I. M. Hauptvogel, R. Biedermann, I. Senkovska, N. Klein, A. Cadiau, D. Wallacher, R. Feyherm, S. Kaskel

„Flexible and hydrophobic Zn-based metal-organic framework“

Inorg. Chem. **2011**, *50*, 8367.

I. M. Hauptvogel, V. Bon, R. Grünker, I. A. Baburin, I. Senkovska, U. Müller, S. Kaskel

„A family of 2D and 3D coordination polymers involving a trigonal tritopic linker“

Dalt. Trans. **2012**, 41, 4172.

Konferenzteilnahmen - Posterbeiträge

I. M. Hauptvogel, R. Biedermann, N. Klein, I. Senkovska, D. Wallacher, R. Feyerherm,
S. Kaskel

„*In situ* adsorption on a highly flexible Zn-based metal-organic framework“

2nd Joint BERII and BESSY II Users Meeting

09. - 10. Dezember 2010, Berlin

I. M. Hauptvogel, R. Biedermann, N. Klein, I. Senkovska, D. Wallacher, R. Feyerherm,
S. Kaskel

„A new highly flexible and hydrophobic Zn-based metal-organic framework“

23. Deutsche Zeolith-Tagung

02. - 04. März 2011, Erlangen

I. M. Hauptvogel, R. Biedermann, N. Klein, I. Senkovska, D. Wallacher, R. Feyerherm,
S. Kaskel

„A new highly flexible and hydrophobic Zn-based metal-organic framework“

9th International Symposium on the Characterization of Porous Solids

05. - 08. Juni 2011, Dresden

I. Senkovska, V. Bon, N. Klein, R. Grünker, I. M. Hauptvogel, P. Müller, U. Müller, S. Kaskel
„Single crystal structure determination of highly porous metal-organic frameworks using syn-
chrotron radiation“

3rd Joint BERII and BESSY II Users Meeting

01. - 02. Dezember 2011, Berlin

Versicherung und Erklärung

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 entnommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Stefan Kaskel im Zeitraum von Dezember 2007 bis Mai 2012 angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 15. Juni 2011 an.

Dresden, 15.08.2012