

**Synthese metallorganischer Gerüstverbindungen und
poröser Polymere für den Einsatz in der Katalyse,
Sensorik und Stofftrennung**

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. Georg Nickerl
geboren am 02.12.1981 in Dresden**

Eingereicht am 21.05.2014

Die Dissertation wurde in der Zeit von 10/2009 bis 09/2013
im Institut für Anorganische Chemie angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. Stefan Kaskel

Prof. Dr. Alexander Eychmüller

Tag der Verteidigung: 20.08.2014

Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Stefan Kaskel für die wissenschaftliche Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen bei der Verfolgung eigener Ideen während meiner Promotion.

Ein weiterer großer Dank geht an Dr. Irena Senkovska, die jederzeit ein offenes Ohr hatte und immer bereit war, verschiedenste Probleme zu diskutieren.

Mein Dank geht auch an Dr. Volodymyr Bon für die Lösung kristallographischer Probleme.

Dr. Matthias Leistner vom Fraunhofer IWS sei gedankt für die zahlreichen Schwefelwasserstoff-Durchbruchsmessungen.

Dr. Ken Sakaushi möchte ich für die sehr interessante Zusammenarbeit und interkulturellen Gespräche danken.

Florian Wisser danke ich für die Aufnahme zahlreicher IR-Spektren.

Dr. Ulrich Burkhardt danke ich für die Durchführung der röntgenspektroskopischen Messungen sowie für die Hilfe bei deren Auswertung.

Dr. Ulrich Stoeck sei gedankt für die bereichernde Kommunikation zu wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Fragestellungen.

Ein großer Dank geht an meine studentischen Hilfskräfte Christel Kutzscher, Nadja Dittmann und Erik Troschke für die Hilfe im Labor.

Für die sehr gute Atmosphäre im Büro 488, das stets Quelle zahlreicher ausgezeichneten Ideen war danke ich Dr. Franz Schmidt, Dr. Benjamin Schumm, Dr. Lars Borchardt, Dr. Martin Lohe und deren Nachfolgern.

Dem gesamten AK Kaskel und den weiteren Arbeitskreisen am Institut für Anorganische Chemie sei für die angenehme Arbeitsatmosphäre gedankt.

Meiner gesamten Familie danke ich für die Unterstützung während der letzten Jahre.

Mein letzter und größter Dank geht an Esther.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation.....	1
2	Stand der Forschung.....	3
2.1	Metallorganische Gerüstverbindungen.....	3
2.1.1	Metalle der Platingruppe in metallorganischen Gerüstverbindungen.....	7
2.1.2	Zirkoniumbasierte metallorganische Gerüstverbindungen.....	11
2.1.3	Stabilität von metallorganischen Gerüstverbindungen.....	14
2.2	Poröse Polymere.....	19
2.2.1	Kovalente Triazin-Polymernetzwerke.....	21
3	Experimenteller Teil.....	24
3.1	Charakterisierungsmethoden.....	24
3.1.1	Röntgendiffraktometrie.....	24
3.1.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	26
3.1.3	Physisorptionsmessungen.....	28
3.2	Geräte und Messparameter.....	32
3.3	Verwendete Chemikalien.....	36
3.4	Verwendete Gase für Physisorptionsmessungen.....	38
3.5	Synthese verwendeter Linker und Monomere.....	39
3.6	Synthese metallorganischer Gerüstverbindungen und poröser Polymere.....	43
3.7	Katalyse und postsynthetische Modifizierung.....	47
3.7.1	Katalysen an DUT-82.....	47
3.7.2	Metallinsertion in UiO-67(bipy).....	47
3.7.3	Oxidation und Reduktion der Tetrazineinheit in UiO-66(dhtz) und UiO-66(tz).....	48
3.7.4	Katalysen an NHC-CTF_I.....	49
3.8	Kristallographische Daten.....	50
4	Ergebnisse und Diskussion.....	54
4.1	Synthese und Charakterisierung von DUT-82 und DUT-83, zwei metallorganischen Gerüstverbindungen basierend auf der zweikernigen Rhodium-Schauflerradeinheit....	54
4.1.1	Synthese und Struktur von DUT-82 und DUT-83.....	54
4.1.2	Adsorptionseigenschaften von DUT-82 und DUT-83.....	58
4.1.3	Katalytische Untersuchungen an DUT-82.....	63
4.2	Postsynthetische Insertion von Metallsalzen in eine metallorganische Gerüstverbindung bestehend aus dem $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ -Cluster und 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat.....	66
4.2.1	Synthese und Struktur von UiO-67(bipy).....	66

4.2.2	Postsynthetische Insertion von Metallsalzen in UiO-67(bipy) und Schwefelwasserstoffdurchbruchmessungen an Metallsalz@UiO-67(bipy).....	70
4.3	Einbringung des Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-2,3-dicarboxylats in das UiO-66 Netzwerk und der Einsatz als Sensor für oxidierende Spezies.....	76
4.3.1	Synthese und Charakterisierung von UiO-66(dhtz).....	76
4.3.2	Einsatz von UiO-66(dhtz) als Sensor für oxidierende Spezies.....	78
4.4	Einsatz von N-Donorgruppen zur Synthese stabiler metallorganischer Gerüstverbindungen.....	81
4.4.1	2,5-Pyrazindicarboxylat als Linker in metallorganischen Gerüstverbindungen	81
4.4.2	Einsatz von bifunktionellen Benzamidinen zur Synthese metallorganischer Gerüstverbindungen.....	82
4.5	Funktionalisierte Triazin-Polymernetzwerke.....	85
4.5.1	Imidazoliumsalze als Monomer für poröse Triazin-Polymernetzwerke.....	85
4.5.2	Spirobiindan als Monomer für poröse Triazin-Polymernetzwerke	89
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	95
6	Literatur.....	98

Abkürzungsverzeichnis

apbdc	2-(((6-(aminomethyl)pyridin-2-yl)methylen)amino)terephthalat
atpdc	2'-amino-1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-dicarboxylat
bda	Benz-1,4-diamidin
bdc	1,4-Benzendicarboxylat
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bipdb	4,4'-([2,2'-Bipyridin]-5,5'-diyl)dibenzoat
bipy	2,2'-Bipyridine-5,5-dicarboxylat
btc	1,3,5-Benzentricarboxylat
btb	4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoat
bpdc	Biphenyl-4,4'-dicarboxylat
COF	Covalent Organic Framework
CPO	Coordinatin Polymer of Oslo
CTF	Covalent Triazin Framework
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DEF	<i>N,N</i> -Diethylformamid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dhtz	Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat
dicb	4,4'-Diisocyanobiphenyl
dicbp	1,4-Diisocyanobenzen
dmeda	Dimethylethylendiamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DUT	Dresden University of Technology
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (dt.: energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EOF	Element Organic Framework
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
GCMS	Gaschromatograph mit angeschlossenem Massenspektrometer
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
HPC	Hypercrosslinked Polymer
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (dt.: Hochleistungsflüssigchromatographie)

Abkürzungsverzeichnisverzeichnis

H ₄ tccp	5,10,15,20-tetra(carboxyphenyl)porphyrin
iapdc	2-(((6-((Diisopropyl)aminomethyl)pyridin-2-yl)methylen)amino)terephthalat
IR	Infrarot
IRMOF	isoretikulare MOFs
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
M	Metall
mbi	3,3'-Methylenbis(1-(4-benzoat)-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium)chlorid
mc	Methacrylat
MIL	Material Institut Lavoisier
MOF	Metal-Organic Framework (dt.: metallorganische Gerüstverbindung)
muc	(<i>E,E</i>)-Muconat
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (dt.: kernmagnetische Resonanz)
OFC	Organic Framework by Cyclotrimerization
PAF	Porous Aromatic Framework
pdc	2,5-Pyrazindicarboxylat
pbdc	2-((Pyridin-2-yl)methylen)amino)terephthalat
PIM	Polymer intrinsischer Mikroporosität
ppdc	2-Phenylpyridin-5,4'-dicarboxylat
PPN	Porous Polymer Network
py	4,4'-Bipyridin
pymo	Hydroxypyrimidin
SBU	Secondary Building Unit (dt.: sekundäre Baueinheit)
tnps	Tetra(4-(7-norbornadienyl)phenyl)silan
tz	1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarboxylat
UiO	University of Oslo
UV	ultraviolett
vis	visible (dt.: sichtbar)
w. E.	willkürliche Einheiten
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy (dt.: Röntgenabsorptionsspektroskopie)
XANES	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction (dt.: Röntgenbeugung)
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

1 Motivation

Die Katalyse spielt eine zentrale Rolle in vielen Bereichen der chemischen Industrie. So kommen Katalysatoren bei der Synthese von Massenchemikalien wie Ammoniak und Salpetersäure, für die Agrarindustrie oder bei der Prozessierung von Erdöl und -gas zur Gewinnung wichtiger Grundchemikalien und Treibstoffe zum Einsatz. Aber auch die Synthese von Folge- und Endprodukten wie z. B. Polymeren für die Kunststoffindustrie oder Feinchemikalien für medizinische Produkte ist ohne Katalysatoren kaum denkbar.¹ Katalysatoren können unter anderem in heterogene und homogene Systeme eingeteilt werden. Neben homogenen Katalysatoren, die hohe Selektivitäten und hohe Umsatzraten vereinen, besitzen Feststoffkatalysatoren verschiedene Vorteile wie die einfache Abtrennung des Katalysators vom Produkt am Ende der Reaktion. Somit ist zum einen das Produkt nicht mit Katalysator verunreinigt und zum anderen werden das Recycling des Katalysators und der Einsatz in weiteren Reaktionszyklen erleichtert. Aus ökologischer und ökonomischer Sicht werden heterogene Varianten von Katalysatoren somit bevorzugt eingesetzt.²

Eine häufig verwendete Klasse von Katalysatoren sind Platinmetalle, welche sowohl in metallischer Form als auch als Metallkomplexe zum Einsatz kommen. Rhodiumverbindungen werden beispielsweise als Katalysator in Hydroformylierungsreaktionen, einem industriell wichtigen Prozess zur Darstellung von Aldehyden aus Olefinen und Synthesegas, eingesetzt.³ Aufgrund der hohen Preise von Platinmetallen ist die Heterogenisierung und anschließendes Recycling dieser Katalysatoren besonders erstrebenswert.

Ein weiterer wichtiger industrieller Prozess neben der Katalyse ist die Adsorption von Stoffen zur Speicherung bzw. die selektive Adsorption zur Trennung von Stoffgemischen. Eine besondere Rolle bei der Adsorption zur Stoffspeicherung nehmen Gase ein, die als Energieträger fungieren wie beispielsweise Wasserstoff und Methan. Ein oft diskutiertes Projekt in diesem Zusammenhang ist das sogenannte Wasserstoffauto. Gerade für eine mobile Anwendung ist eine Speicherung von Wasserstoff bei niedrigen Drücken und möglichst nicht zu tiefen Temperaturen unerlässlich.⁴

Selektive Adsorption kann auch zur Trennung von Stoffgemischen genutzt werden. Das Anwendungsspektrum reicht dabei von der Aufreinigung von Gasgemischen durch gezielte Adsorption von giftigen Komponenten aus einem Gasgemisch, beispielsweise in Atemschutzmasken von Rettungskräften, bis hin zur Trennung von racemischen Gemischen zur Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen.⁵

Die Gemeinsamkeit der auf den ersten Blick so unterschiedlichen Prozesse Adsorption und heterogener Katalyse ist, dass sie an Oberflächen ablaufen. Große Oberflächen begünstigen diese Prozesse und führen zu höheren Adsorptionsvolumina bzw. höheren Umsatzraten. Poröse

Materialien zeichnen sich durch hohe spezifische Oberflächen bzw. hohe spezifische Porenvolumina aus. Dies macht sie zu geeigneten Kandidaten für die Gasspeicherung bzw. -trennung und die heterogene Katalyse, die Hauptanwendungsgebiete poröser Materialien. So kommen z. B. beim „fluid catalytic cracking“, einem der wichtigsten Prozesse der Petrochemie, bei dem schwere Erdölfraktionen in wertvollere Produkte umgewandelt werden, als Katalysatoren hauptsächlich poröse Mitglieder der Materialklasse der Zeolithe zum Einsatz.⁶ Neben den Zeolithen sind Aktivkohlen eine seit langer Zeit etablierte Gruppe poröser Materialien, die unter anderem in Filtermaterialien zum Einsatz kommen. Neuere Klassen umfassen geordnete mesoporöse Silika- und Kohlenstoffmaterialien.⁷

Um die Anwendung von porösen Materialien hinsichtlich der eben genannten Anwendungsfelder zu optimieren, ist es von entscheidender Bedeutung sie hinsichtlich ihrer Anwendung maßzuschneidern. Dies bedeutet, sowohl Größe und Geometrie als auch die Funktionalität der Pore gezielt einstellen zu können. Eine relativ junge Klasse hochporöser Materialien, bei der das Maßschneidern der Poren möglich ist, ist die der metallorganischen Gerüstverbindungen [engl. Metal-Organic Frameworks (MOFs)]. Durch ihren modularen Aufbau aus Knoten und Linkern lassen sich die Poren von MOFs durch geschickte Wahl dieser Bausteine gezielt gestalten. Dadurch haben MOFs ein breites Anwendungsspektrum. So können sie hinsichtlich hoher spezifischer Oberflächen und Porenvolumina optimiert werden, was zu Rekordwerten in der Gasspeicherung unter den porösen Materialien führte. Beispielsweise besitzt MOF-210 eine spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller (BET) von $6240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.⁸ Katalytisch aktive Metallzentren können entweder in Form der Knoten oder nachträglich inseriert werden. Homochirale Netzwerke lassen sich auf verschiedenen Wegen synthetisieren und können sowohl in der Katalyse als auch der enantioselektiven Stofftrennung eingesetzt werden. Metallorganische Gerüstverbindungen eignen sich darüber hinaus als Sensormaterialien und als Systeme, die medizinische Wirkstoffe aufnehmen und kontrolliert abgeben können.⁹

In dieser Arbeit sollen poröse Materialien für bestimmte Aufgaben maßgeschneidert werden. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Integration der katalytisch aktiven Rhodium-Schaufelradeinheit in einen MOF mit dem Ziel die Rhodium-Schaufelradeinheit in einen Fetstoffkatalysator zu überführen. Im zweiten Teil der Arbeit sollen Metallsalze postsynthetisch in ein stabiles MOF eingebracht werden, um die Adsorptionskapazität des MOFs für Schwefelwasserstoff zu erhöhen. Weiterhin soll ein bekanntes MOF postsynthetisch so modifiziert werden, dass es als Sensor für oxidierende Gase fungiert. In einem weiteren Teil werden Strategien zur Synthese neuartiger stabiler MOFs getestet. Der abschließende Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Einbau katalytisch aktiver bzw. chiraler Gruppen in poröse Polymere durch Funktionalisierung der entsprechenden Monomere.

2 Stand der Forschung

2.1 Metallorganische Gerüstverbindungen

Metallorganische Gerüstverbindungen sind eine recht junge Klasse poröser Materialien, deren Entstehung auf die annähernd zeitgleiche Veröffentlichung von HKUST-1 (HKUST - Hong Kong University of Science and Technology) durch Chui und Mitarbeiter¹⁰ und MOF-5 durch Yaghi und Mitarbeiter¹¹ im Jahr 1999 zurückgeht. MOFs bestehen aus Knoten, welche aus Metalloxoclustern oder Metallionen gebildet werden, die durch multifunktionelle Liganden, sogenannte Linker, zu einem Netzwerk verbunden werden. In MOF-5 sind die Knoten $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Cluster und die verbrückenden Linker Terephthalatdianionen (bdc) (Abb. 1). Das vierfach verbrückende Sauerstoffatom des $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Clusters ist tetraedrisch von den Zinkatomen umgeben. Entlang der Kanten dieses Tetraeders koordinieren die Carboxylatgruppen sechs verschiedener Terephthalat-Linker verbrückend je zwei Zinkatome. Der $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Cluster ist somit oktaedrisch von den Terephthalatanionen umgeben. Aufgrund dieser oktaedrischen Umgebung des Clusters und der Bifunktionalität und Linearität der Terephthalatdianionen kommt es zum Aufbau eines kubischen Netzwerks. Dieses Netzwerk schließt Poren mit einem Durchmesser von 15,1 Å bzw. 11,0 Å ein. MOF-5 wird typischerweise in Lösung synthetisiert, sodass diese Poren nach der Synthese Lösungsmittelmoleküle enthalten. Diese Lösungsmittelmoleküle können mittels Vakuum unter Erhalt der Netzwerkstruktur aus den Poren entfernt werden, wodurch ein Netzwerk mit zugänglichen leeren Poren generiert wird. Stickstoffphysisorptionsmessungen bei 77 K ergeben für MOF-5 eine spezifische BET-Oberfläche von 3800 m²g⁻¹ und ein spezifisches Porenvolumen von 1,55 cm³g⁻¹.

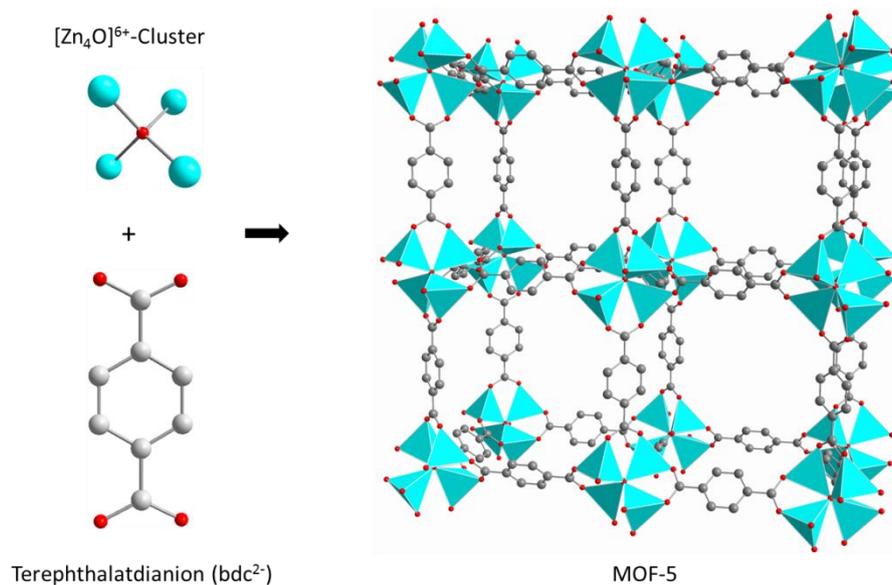


Abbildung 1: Das Zusammensetzen der Bausteine $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Cluster und Terephthalatdianion ergibt das dreidimensionale Netzwerk MOF-5. Zn: hellblau, O: rot, C: grau, H: nicht dargestellt.

Neben der hohen Porosität ist das modulare Design das herausragende Merkmal von MOFs. Es wurde erstmals von Yaghi und Mitarbeitern mit der Synthese und Charakterisierung der IRMOF-Reihe (IRMOF - isorecticular MOF) nachgewiesen.¹² Dabei wurden aromatische lineare Dicarboxylate unterschiedlicher Länge bzw. verschieden funktionalisierte Terephthalate mit $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Clustern zu MOFs gleicher Netzwerktopologie kombiniert. Durch diese Kombination können z. B. sowohl die Porengröße als auch die Porenfunktionalität gezielt eingestellt bzw. vorausgesagt werden. Telfer und Mitarbeiter konnten beispielsweise eine chirale Modifizierung vornehmen¹³, während durch Yaghi und Mitarbeiter sogar Metallkomplexe integriert werden konnten.¹⁴ Ein limitierender Faktor ist allerdings die Interpenetration zweier gleicher Netzwerke, wenn die Poren des ersten Netzwerkes groß genug sind, dass sie ein zweites gleiches Netzwerk beherbergen können. Neben Größe und Form der Linker kann weiterhin die Art der funktionellen Gruppen, welche die Metallknoten koordinieren, variiert werden. Die am häufigsten anzutreffende Gruppe ist die der Carboxylate. Carboxylate sind von einer Vielzahl molekularer metallorganischer Komplexe bekannt und synthetisch gut zugänglich. Sie bieten weiterhin den Vorteil, dass sie, wie z. B. bei MOF-5, aufgrund der einfach negativen Ladung pro Carboxylatgruppe die positive Ladung der Cluster ausgleichen können und somit meist zu einem neutralen Netzwerk führen. Dadurch müssen keine Gegenionen, die zu einer Verminderung der Porosität führen können, in das Netzwerk eingelagert werden. Zusätzlich zu den Carboxylaten, die Sauerstoffatome als Donoratome enthalten, gibt es aber eine Reihe weiterer Donoratome, die Metalle koordinieren können wie beispielsweise Stickstoff oder Schwefel. Besonders Stickstoff wird in Form von tertiären Aminen bzw. Pyridinen zur Gerüstsynthese genutzt.¹⁵ Eine sehr wichtige Bedeutung erlangten neutrale bifunktionelle Liganden auf Stickstoffbasis als Säulenliganden, um neutrale Schichten zu stapeln. N-Donoratome finden aber auch in Form von Pyrazolaten Anwendung, die in Analogie zu den Carboxylaten einfach negativ geladen sind und sich somit zur Synthese neutraler Netzwerke eignen.¹⁶ Neben der ausschließlichen Koordination einer funktionellen Gruppe besteht auch die Möglichkeit, dass zwei benachbarte funktionelle Gruppen, z. B. eine Carboxylat- und eine Hydroxylgruppe, gemeinsam an der Koordination des Clusters beteiligt sind.¹⁷

Neben den Linkern kann auch der Cluster bzw. die sekundäre Baueinheit [engl. secondary building unit (SBU)] variiert werden, welche sich aus Cluster und den daran koordinierenden Carboxylatgruppen zusammensetzt. Die Einführung des Begriffs der SBU ist daher wichtig, da gleiche Cluster durch verschiedene Koordination unterschiedliche SBUs ausbilden können.¹⁸ Neben der oktaedrischen $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6]$ -SBU in MOF-5 bildet Zink noch eine Reihe weiterer SBUs, z. B. die Schaufelradeinheit¹⁹ und mehrkernige SBUs,²⁰ die allerdings seltener vorkommen. Die erwähnte Schaufelradeinheit ist eine SBU, die von einigen Metallen, unter anderem Kupfer,¹⁰ Nickel,²¹ Chrom,²² Ruthenium,²³ Molybdän,²⁴ Eisen²⁵ und Rhodium²⁶ gebildet wird und ein sehr

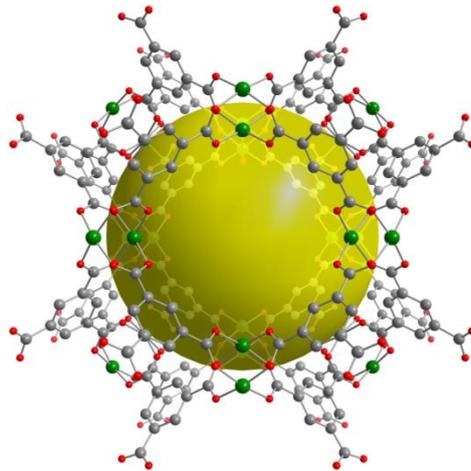


Abbildung 2: Ausschnitt der Struktur von HKUST-1. Gut zu erkennen ist die Kupfer-Schaukelradeinheit. Die gelbe Kugel veranschaulicht die große Pore. Cu: grün, O: rot, C: grau, H: nicht dargestellt.

wichtiges Strukturmotiv darstellt. Bei der Schaukelradeinheit werden zwei Metallatome verbrückend von vier Carboxylaten koordiniert (Abb. 2). Je nach Art des Metalls kann es dabei auch zu Wechselwirkungen und Ausbildung von Bindungen zwischen den Metallatomen kommen. Axial ist eine Koordinationsstelle des Metalls offen zugänglich.

Integriert man die Schaukelradeinheit in einen MOF mit Terephthalatdianionen als Linker, analog zu MOF-5, so werden neutrale (4,4)-Schichten erhalten. Werden diese Schichten allerdings verbunden, kommt man zu Netzwerkverbindungen.¹⁹ Bei der Stapelung kommt der axialen Position an den Metallzentren eine wichtige Rolle zu. Sie sind Lewis-sauer und bieten somit eine weitere Koordinationsstelle, an die nukleophile, multifunktionelle Liganden wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) in $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ binden können und die Schichten stapeln.²⁷ Die Metalle in diesen Verbindungen besitzen allerdings eine geschlossene Koordinationssphäre und sind nicht mehr zugänglich.

Eine weitere Möglichkeit, die Schaukelradeinheit in ein dreidimensionales Netzwerk zu integrieren, bietet die Verwendung trifunktioneller Linker. HKUST-1 besteht beispielsweise aus einer Kupfer-Schaukelradeinheit und bildet aufgrund der trifunktionellen Trimesat-Linker ein dreidimensionales Netzwerk mit zugänglichen Metallzentren in axialer Position nach Aktivierung. Das Vorhandensein dieser Lewis-sauren Metallzentren in HKUST-1 konnte u.a. in verschiedenen katalytischen Reaktionen genutzt werden.²⁸ Auch bei der Adsorption bilden diese Metallzentren oft die primären Adsorptionsplätze mit der höchsten Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkung und Adsorptionsenthalpie.²⁹

Durch Kombination der Linker und Cluster können gezielt bestimmte Netzwerke generiert werden. Allerdings können die unterschiedlichen Bausteine nicht frei miteinander kombiniert werden. Typischerweise wird der Linker in seiner gewünschten Form als Edukt in der MOF-Synthese verwendet, während die Bildung des Clusters bzw. der SBU gewöhnlich in Lösung geschieht und somit schwerer zu kontrollieren ist. Sie ist abhängig von vielen

Syntheseparameteren wie verwendetem Lösungsmittel, Synthesetemperatur, Konzentration und Verhältnis der Edukte usw. Darüber hinaus hängt die Bildung der SBU maßgeblich von der Art der funktionellen Gruppe der Linker ab. Nichtsdestotrotz werden bestimmte Cluster bzw. SBUs von einigen Metallen bevorzugt gebildet und lassen somit eine Vorhersage über das zu erwartende Netzwerk zu. Dies führt dazu, dass man MOFs für die jeweilige Anwendung „designen“ kann.

Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen ist ein Hauptanwendungsgebiet von MOFs die Speicherung von Gasen.³⁰ Hierbei ist besonders die Speicherung von Gasen wie Methan oder Wasserstoff, welche als Energieträgern fungieren, von Interesse.³¹ Die definierte Porenstruktur von MOFs kann auch zur Trennung von Stoffgemischen dienen.³² Neben dem Prinzip des Größenausschlusseffekts durch gezieltes Einstellen der Porengröße besteht auch die Möglichkeit der Einbringung funktioneller Gruppen in das Netzwerk, welche durch substratspezifische Interaktion zu einer Stofftrennung führen. Ein weiteres sehr breites Anwendungsfeld ist der Einsatz von MOFs in der heterogenen Katalyse.³³ Besitzen MOFs ungesättigte und zugängliche Metallzentren, können diese als katalytisch aktives Zentrum wirken.²⁸ Es ist aber auch möglich, über die Linker katalytisch aktive Zentren in das MOF zu integrieren. Dabei kann der Linker an sich katalytisch aktiv sein³⁴ oder durch Postfunktionalisierung in eine katalytisch aktive Spezies überführt werden.³⁵ Aufgrund des hohen Porenvolumens können MOFs auch als Trägermaterial für katalytisch aktive Spezies, wie Metallnanopartikel dienen.³⁶ Bei der Anwendung von metallorganischen Gerüstverbindungen als Sensor kann, in Analogie zur Anwendung in der Katalyse, der aktive Part sowohl der Linker als auch der metallische Knoten sein. Häufig werden fluoreszierende Gerüstverbindungen, beispielsweise hervorgerufen durch den Einbau von Lanthanoiden als knotenbildende Metalle, als Sensormaterial verwendet. Durch Adsorption eines Analyten kommt es zum Quenchen der Fluoreszenz, was als Signal detektiert wird.³⁷

Obwohl MOFs ein breites Anwendungsfeld bedienen, werden sie aktuell selten im industriellen Maßstab angewendet. Dies ist zum einen auf die thermische und chemische Instabilität zurückzuführen sowie auf die bis heute recht hohen Materialkosten.

2.1.1 Metalle der Platingruppe in metallorganischen Gerüstverbindungen

Zu den Platinmetallen gehören neben Platin Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium und Osmium. Obwohl diese Metalle bzw. deren Metallkomplexe herausragende katalytische Eigenschaften in einer Vielzahl von Reaktionen besitzen, sind bisher wenige MOFs bekannt, die auf diesen Metallen beruhen. Eine Integration der Platinmetalle in MOFs hat den Vorteil, die oftmals homogenen Katalysatoren in heterogene zu überführen, was zu einer leichteren Abtrennung des Katalysators nach Beendigung der Reaktion führt und somit auch eine Wiederverwendung des Katalysators begünstigt. Weiterhin liegt das Metall im MOF hochdispers vor. Dadurch kommt es zu einer optimalen Nutzung der Metallzentren in der Katalyse, wodurch die eingesetzte Menge an Metall reduziert werden kann. Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Integration von Platinmetallen in metallorganische Gerüstverbindungen. Sie können das knotenbildende Metall darstellen und damit integraler Bestandteil der Netzwerkstruktur sein (Tab. 1). Weiterhin können sie postsynthetisch in das Netzwerk eingebracht werden (Tab.2). Dazu werden geeignete funktionelle Gruppen benötigt, die Metalle koordinieren um diese permanent an das Netzwerk zu binden. Eine Integration als metallische Nanopartikel ist ebenfalls möglich. Dabei wird das MOF lediglich als Trägermaterial genutzt.

In den 1980er und 90er Jahren wurden multifunktionelle Isocyanide mit einer Reihe von Platinmetallen wie Ruthenium,^{38,39} Palladium,^{40,41} Platin,^{40,41} Iridium⁴² und Rhodium^{42,43} umgesetzt. Leider wurden die erhaltenen Polymere nicht ausreichend hinsichtlich ihrer Struktur untersucht, sodass keine Aussagen über die chemische Umgebung der Metalle möglich sind. Lediglich die katalytische Aktivität eines Großteils der Polymere in Hydrierungsreaktionen von Alkenen lässt auf die Zugänglichkeit der Metalle schließen.

Mori und Mitarbeiter synthetisierten mehrere MOFs basierend auf Rhodium und verschiedenen Carboxylatliganden wie Porphyrintetracarboxylat, Terephthalat oder Fumarat.⁴⁴⁻⁴⁶ Die erhaltenen Verbindungen wurden nicht hinsichtlich ihrer Struktur untersucht, jedoch postulierte Mori die Präsenz einer Schaufelradeinheit, da diese von molekularen Rhodiumcarboxylatkomplexen wie Rhodium(II)-acetat bekannt ist. Die Koordinationspolymere zeigten katalytische Aktivität in Wasserstoffaustauschreaktionen, was mittels Isotopenmarkierung untersucht und nachgewiesen wurde. Weiterhin konnte die Hydrierung von Alkenen erfolgreich durchgeführt werden. 2012 konnten Mori und Mitarbeiter eine Rhodium-Schaufleradeinheit in ein bimetallisches MOF, das neben Rhodium Zink bzw. Kupfer enthält, integrieren.⁴⁷ Katalytische Untersuchungen wurden an diesem System allerdings nicht durchgeführt.

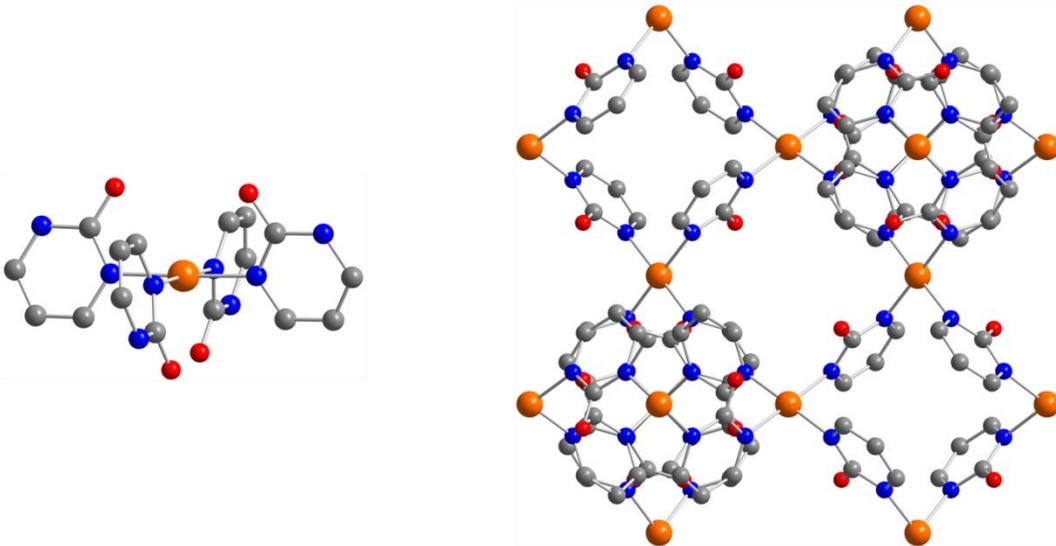


Abbildung 3: Chemische Umgebung des zentralen Palladiumatoms (links) und Blick entlang a (rechts) in $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$. Pd: orange, O: rot, N: blau, C: grau, H: nicht dargestellt.

2006 stellten Navarro und Mitarbeiter mit der Verbindung $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ (pymo - Pyrimidinolat) das erste kristalline MOF auf Basis eines Platinmetalls vor.⁴⁸ $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ besteht aus quadratisch planar umgebenen Palladiumionen, die ausschließlich von den Stickstoffatomen der Linker koordiniert werden (Abb. 3). Das resultierende dreidimensionale Netzwerk besitzt die **sod** Topologie und eine spezifische BET-Oberfläche von $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Weiterhin konnten für die Adsorption von Wasserstoff an $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ hohe volumetrische Adsorptionsdichten und hohe Adsorptionsenthalpien von $8\text{--}9 \text{ kJmol}^{-1}$ erreicht werden. Dies wird unter anderem auf die zugänglichen Palladiumzentren zurückgeführt, da die isostrukturelle kupferbasierte Verbindung eine niedrigere Adsorptionskapazität von $0,86 \text{ Gew.}\%$, gegenüber $1,29 \text{ Gew.}\%$ im Fall von $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$, für Wasserstoff aufweist.⁴⁹ Aufgrund der freien Koordinationsstellen am Palladium bietet sich $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ als Katalysator an. Die Gruppe von Corma bestätigte diese Vermutung und nutzte $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ als heterogenen Katalysator in Suzuki–Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen sowie Hydrierungs- und Oxidationsreaktionen.⁵⁰ Dabei konnte neben guten Umsatzraten auch ein größenselektives Verhalten festgestellt werden. Ab einer gewissen Größe konnte kein Umsatz in Hydrierungsreaktionen festgestellt werden, was darauf schließen lässt, dass das Substrat aufgrund seiner Größe nicht in das MOF eindringen und somit nicht umgesetzt werden konnte. In weiterführenden Untersuchungen der katalytischen Hydrierung von 1-Okten mittels $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ wurde von Klemm und Mitarbeitern allerdings eine Zersetzung des Netzwerkes und eine Bildung von Palladium-Nanopartikeln festgestellt, was eine Verwendung über mehrere Zyklen ausschließt.^{51,52}

Tabelle 1: MOFs, deren knotenbildendes Metall ein Platinmetall ist.

Metall	MOF	Katalyse	Referenz
Pd	[Pd(2-pymo) ₂] _n	Hydrierung, Oxidation	48
Ru	Ru ₃ (btc) ₂ Cl _x (OH)1.5 _x	-	23
Rh	[RhCl(CO)(1,4-dicb)]	Hydrierung	42
Pd	[Pd(4,4'-dicbp) _x]	Hydrierung	40
Pt	[Pt(4,4'-dicbp) _x]	Hydrierung	40
Pd	[PdCl ₂ (4,4'-dicbp)]	Hydrierung	40
Pt	[PtCl ₂ (4,4'-dicbp)]	Hydrierung	40
Rh	[RhCl(4,4'-dicbp) ₂]	Hydrierung	43
Ru	[RuCl ₂ (1,4-dicb) ₂]	Hydrierung	38
Ru	[RuCl ₂ (1,4-dicb) ₃]	Hydrierung	38
Ir	[Ir(dicb) ₂ Cl]	-	42
Rh	Rh ₂ (tnps)(BF ₄) ₂	Hydrierung	57

pymo: 2-Pyrimidinolat; btc: 1,3,5-Benzentricarboxylat; dicb: 1,4-Diisocyanobenzol; dicbp: 4,4'-Diisocyanobiphenyl; tnps: Tetra(4-(7-norbornadienyl)phenyl)silan

2008 konnte Palladium als Teil der Linkerstruktur in ein MOF integriert werden. Zwei Moleküle Pyridin-3,5-dicarbonsäure koordinieren mit der Pyridinfunktionalität an Palladium(II)-chlorid, wodurch eine tetrafunktionelle Carbonsäure entsteht. Das zentrale Palladiumatom ist quadratisch planar umgeben. Diese Carbonsäure wurde mit Zink(II)-nitrat zu einer Netzwerkverbindung umgesetzt, von der aber nur die Struktur bekannt ist.⁵³ Ein analoges Prinzip führte zu Verbindungen mit Palladium und Platin und Kobalt.⁵⁴ 2011 konnten Fischer und Mitarbeiter eine gemischt valente Ruthenium-Schauflerradeinheit in ein MOF einbauen, das isoretikulär zu HKUST-1 ist.²³ Gemischt valent bedeutet, dass die beiden Rutheniumatome der Schauflerradeinheit verschiedene Oxidationsstufen von +II und +III besitzen. Um die Neutralität der Verbindung zu gewährleisten, ist pro Schauflerradeinheit ein Chlorid- oder Hydroxylanion zugegen. Die Verbindung besitzt eine spezifische BET-Oberfläche von 704 m²g⁻¹. Katalytische Untersuchungen wurden mit dieser Verbindung nicht durchgeführt, obwohl die Schauflerradeinheit das Vorhandensein zugänglicher Rutheniumzentren vermuten lässt.

Außer den Carboxylaten können auch Olefine an Platinmetalle koordinieren. Einer der ersten Organometallkomplexe, das von Zeise entdeckte und nach ihm benannte Zeisesalz, besteht aus einem zentralen Platinatom, das von drei Chloratomen und einem Molekül Ethen koordiniert wird.^{55,56} 2012 stellten Kaskel und Mitarbeiter ein poröses Polymer namens DUT-37 (DUT – Dresden University of Technology) vor, welches Rhodiumatome durch multifunktionelle Olefinliganden miteinander zu einem Netzwerk verknüpft.⁵⁷ Röntgenabsorptionspektroskopische Untersuchungen ergaben, dass DUT-37 aus einzelnen

Tabelle 2: Postsynthetisch mit Platinmetallen funktionalisierte MOFs und deren katalytische Anwendung.

Metall	MOF	Katalyse	Referenz
Ru	Al(OH)(bipy)	Oxidation	61
Pt	Al(OH)(bipy)	photokatalytische Wasserspaltung	60
Pd	Al(OH)(bipy)	-	59
Pd	Y ₂ (bipy) ₃ (H ₂ O) ₁₂	Suzuki-Kupplung	67
Ir	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (bipdb) ₆	Oxidation	68
Ir	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (bipy) _{6-x} (bpdc) _x	Oxidation, Henry-Reaktion	69
Ru	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (bipy) _{6-x} (bpdc) _x	Henry-Reaktion	69
Rh	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (apbdc)	Hydrierung	62
Pd	Cd _{1,25} (H _{1,5} tccp)H ₂ O(DMF) ₂	Oxidation	70
Pd	[Cu ₂ (mbi) ₂ (MeOH) ₂](NO ₃) ₄ H ₂ O	Suzuki-Kupplung	71
Pd	(Zn ₄ O) ₃ (pbdc) ₃ (btb) ₄	Oxidation, Reduktion	72
Ir	(Zn ₄ O)(iapdc) ₃	reduktive Aminierung	73
Ir	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (iapdc) ₆	reduktive Aminierung	73
Ir	Zn ₂ (ppdc) ₂ (dabco)	N-Alkylierung	74
Ir	Zn ₂ (ppdc) ₂ (py)	N-Alkylierung	74

bipy: 2,2'-Bipyridine-5,5-dicarboxylat; bipdb: 4,4'-([2,2'-Bipyridin]-5,5'-diyl)dibenzoat; bpdc: Biphenyl-4,4'-dicarboxylat; apbdc: 2-(((6-(aminomethyl)pyridin-2-yl)methylen)amino)terephthalat; H₄tccp: 5,10,15,20-tetra(carboxyphenyl)porphyrin, mbi: 3,3'-Methylenbis(1-(4-benzoat)-1H-imidazol-3-ium)chlorid; pbdc: 2-((Pyridin-2-yl)methylen)amino)terephthalat; iapdc: 2-(((6-((Diisopropyl)aminomethyl)pyridin-2-yl)methylen)amino)-terephthalat; ppdc: 2-Phenylpyridin-5,4'-dicarboxylat; py: 4,4'-Bipyridin.

Rhodiumatomen besteht, die von zwei Nobornadiengruppen koordiniert werden. Das besondere an DUT-37 im Gegensatz zu metallorganische Gerüstverbindungen ist die Metall-Kohlenstoff-Bindung. Zur Unterscheidung wird DUT-37 daher als organometallisches Netzwerk bezeichnet. Katalytische Untersuchungen an DUT-37 zeigten Aktivität in der Transferhydrierung von Styrol. Eine weitere Methode, Platinmetalle in ein MOF einzubringen, ist die postsynthetische Funktionalisierung. Dabei wird der Linker einer bekannte Netzwerkstruktur so modifiziert, dass er Metalle permanent binden kann. Meist wird dazu eine chelatisierende Gruppe genutzt, um eine möglichst stabile Bindung zu den postsynthetisch insertierten Metallen zu gewährleisten und ein Herauswaschen zu minimieren. Die Molekülgestalt von Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (H₂bpdc) und 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure (H₂bipy) ist sehr ähnlich, sodass sich metallorganische Gerüstverbindungen, die die Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als Linker besitzen relativ leicht mit der chelatisierenden Bipyridineinheit funktionalisieren lassen unter der Voraussetzung, dass die Bipyridineinheit während der Netzwerksynthese nicht mit den knotenbildenden Metallatomen reagiert. So konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen, wie für Al(OH)(bpdc) (DUT-5)⁵⁸ ein analoges Netzwerk mit Bipyridinfunktionalitäten erhalten werden. Verschiedene Arbeitsgruppen nutzten Al(OH)(bipy), um unterschiedliche Platinmetalle

zu integrieren.⁵⁹ Xu und Mitarbeiter integrierten einen Platinkomplex postsynthetisch in das Netzwerk und konnten Pt@Al(OH)(bipy) erfolgreich in der photokatalytischen Erzeugung von Wasserstoff einsetzen.⁶⁰ Die nachträgliche Bildung eines Rutheniumkomplexes in diesem MOF führte zu einem Katalysator, der in der Oxidation verschiedener Alkohole hohe Aktivität zeigte.⁶¹ Ein Grund, warum dieses Netzwerk von so vielen Gruppen zur postsynthetischen Funktionalisierung genutzt wurde, könnte die hohe Stabilität des zu MIL-53 (MIL - Material Institut Lavoisier) isoretikulären Netzwerkes sein (vgl. Kapitel 2.1.3).

2013 führten Corma und Mitarbeiter eine mehrstufige Postfunktionalisierung an aminfunktionalisierten Derivaten von UiO-66 (UiO - University of Oslo) und UiO-67 durch.⁶² Im ersten Schritt der Postfunktionalisierung wurde die Amingruppe zu einem Pincer-Liganden umgesetzt, welcher im zweiten Schritt in entsprechende Rhodium- bzw. Iridiumkomplexe überführt wurde. Die resultierenden Materialien konnten erfolgreich in Hydrierungen sowie Knoevenagel-Hydrierung-Kaskadenreaktionen eingesetzt werden. Auch bei dieser postsynthetischen Funktionalisierung wurde auf Netzwerke zurückgegriffen, die für ihre hohe Stabilität bekannt sind.

Sollen die Metalle nicht in Form molekularer Komplexe, sondern als Nanopartikel in der Katalyse eingesetzt werden, können MOFs als Trägermaterialien genutzt werden. Für die Integration von Nanopartikeln eignen sich besonders MOFs mit im Vergleich zu den Poren kleinen Porenöffnungen, um ein Auswaschen der Partikel aus dem Netzwerk zu minimieren. Um solche Nanopartikel@MOF-Materialien herzustellen, wird typischerweise der Metallpräkusor in das MOF infiltriert und dort zu Nanopartikeln umgesetzt. Beispielsweise konnten Palladium-Nanopartikel unter anderem in MOF-5 und MIL-101 inkooptiert und für die katalytische Hydrierung von Alkenen genutzt werden.^{36, 63-66}

2.1.2 Zirkoniumbasierte metallorganische Gerüstverbindungen

2008 stellten Lillerud und Mitarbeiter mit der UiO-Serie die ersten Vertreter zirkoniumbasierter MOFs vor.⁷⁵ Zentraler Bestandteil dieser metallorganischen Gerüstverbindungen ist der oktaedrische $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster (Abb. 4). Die Zirkoniumatome bilden die Ecken des Oktaeders und die Flächen des Oktaeders werden alternierend von Sauerstoffatomen bzw. Hydroxygruppen besetzt. Die Carboxylatgruppen koordinieren die Zirkoniumatome verbrückend entlang der Kanten des Oktaeders. Die Zirkoniumatome in einem solch idealen Netzwerk besitzen eine achtfache quadratisch antiprismatische Koordination und somit eine geschlossene Koordinationssphäre. Durch Aktivierung bei Temperaturen von mindestens 150 °C wird der $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster dehydratisiert und unter Abgabe von zwei Molekülen Wasser in einen $[\text{Zr}_6\text{O}_6]^{12+}$ -Cluster umgewandelt.⁷⁶ Das Netzwerk bleibt während dieses Vorgangs intakt. Allerdings verringert sich die Koordinationszahl der Zirkoniumatome von acht auf sieben,

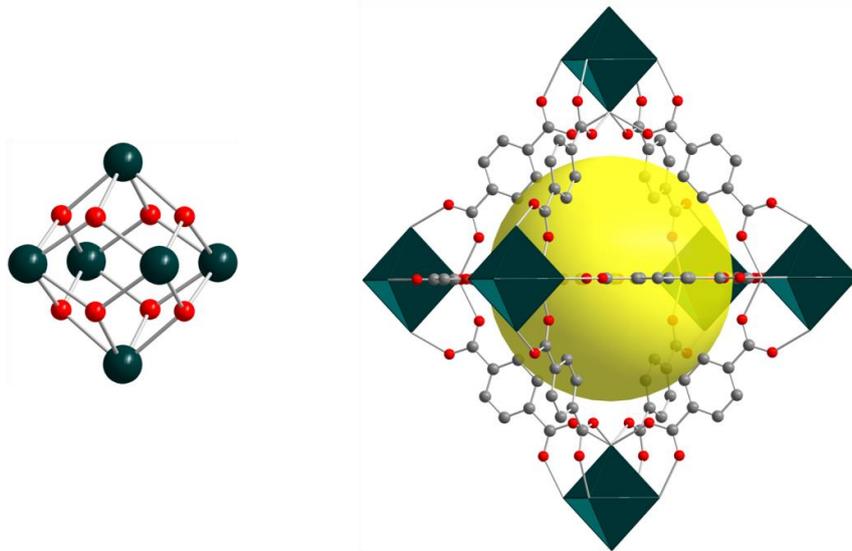


Abbildung 4: $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster (links) und große oktaedrische Pore (rechts) von UiO-66. Die gelbe Kugel veranschaulicht die große, oktaedrische Pore. Zr: grün, O: rot, C: grau, H: nicht dargestellt. Die grünen Oktaeder im rechten Bild stellen die $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster dar.

wodurch die Zirkoniumatome eine freie Koordinationsstelle besitzen. In ersten Arbeiten wurde der $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster mit linearen bifunktionellen Linkern unterschiedlicher Länge verbrückt, was zu einer Reihe von isoretikulären Netzwerken mit **fcu** Topologie führte. Diese Netzwerke zeichnen sich analog zur kubisch dichtesten Packung durch zwölfache Umgebung eines Clusters und durch Ausbildung eines Netzwerkes aus, welches oktaedrische und tetraedrische Poren enthält. Die Porengröße wird dabei durch die Länge des Linkers bestimmt und ist somit variierbar. Die Verwendung des Terephthalatdicarboxylates in UiO-66 führt zu einem Durchmesser der größeren oktaedrischen Pore von 7,9 Å und einer Größe des triangulären Porenfensters von 4,16 Å (Abb. 4). Die spezifische BET-Oberfläche beträgt $1069 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. UiO-66 besitzt eine hohe thermische Stabilität bis 375 °C in Luft und ist auch stabil gegenüber Wasser, was den $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster zu einer interessanten Baueinheit macht. Eine nähere Untersuchung der Synthese durch Behrens und Mitarbeiter zeigte, dass der Einsatz sogenannter Modulatoren einen positiven Einfluss auf Porosität und Kristallinität der UiO-Phasen ausübt.⁷⁷ Modulatoren sind monofunktionelle Carbonsäuren, die in Konkurrenz zu den Linkern an den $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster binden, und somit die Kristallisationsgeschwindigkeit verringern und dadurch zu einer verbesserten Kristallisation des Netzwerkes beitragen. Durch den Einsatz von Modulatoren konnte ein Einkristall der Phase $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{atpdc})_6$ (atpdc - 2'-amino-1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-dicarboxylat) gewonnen werden und damit erstmals eine röntgenographische Einkristallstrukturanalyse an Zirkonium-MOFs durchgeführt werden, nachdem die Struktur von UiO-66 aus Pulverdaten gelöst und die Strukturen von UiO-67 und UiO-68 lediglich postuliert wurden. Da die Modulatoren analog zu den Linkern an den Cluster binden können, kommt es zur partiellen und ungeordneten Verdrängung der Linker durch die Modulatoren und somit zu sogenannten Linkerdefektstellen. Diese Linkerdefektstellen können durch Variation der

eingesetzten Menge an Modulator gezielt eingestellt werden. Die fehlenden Linker führen unter anderem zu größeren Poren und verbessern damit die Porosität der Materialien, was zu höheren Oberflächen in der Stickstoffphysisorption führt.⁷⁸ Weiterhin können die Modulatoren nach der Synthese durch thermische Behandlung vom Cluster entfernt werden. Die so generierten freien Metallstellen konnten als katalytisch aktive Zentren in der Meerwein-Reduktion genutzt werden.⁷⁹ Durch den Einsatz von Modulatoren konnte nicht nur eine verbesserte Kristallinität bekannter Phasen erreicht werden, sondern es führte auch zur Synthese neuer Phasen aufbauend auf SBUs mit niedrigerer Koordinationszahl. Trotz gleicher Cluster kommt es zur Ausbildung anderer SBUs indem Modulatoren Koordinationsplätze am Cluster geordnet besetzen und sich dadurch die Koordinationszahl von Linkern pro Cluster verringert.^{18,80,81} Durch die hohe Komplexität des Clusters ist der Einsatz des vorgebildeten $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Clusters, der komplett mit Monocarbonsäuren umgeben ist, als Metallpräkursor teilweise von Vorteil. Ferey und Mitarbeiter konnten zeigen, dass der Präkursor $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{mc})_{12}$ (mc - Methacrylat) anstelle von Zirkonium(IV)chlorid zur Synthese von $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{muc})_6$ (muc - (*E,E*)-Muconat) genutzt werden kann.⁸² Die geschickte Wahl des Zirkonium-Präkursors und Linkers sowie die Zugabe eines Modulators in der entsprechenden Konzentration ermöglichte die Synthese einer Reihe isoretikulärer Netzwerkstrukturen auf Grundlage der zwölffach umgebenden $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{COO})_{12}$ -SBU. Durch Einsatz verschieden substituierter Terephthalate⁸³ bzw. deren postsynthetischer Funktionalisierung⁸⁴ in Zusatz zu der Verwendung verschieden langer linearer Linker mit unterschiedlichen Funktionalitäten⁸⁵ konnte anhand dieser MOF-Gruppe einmal mehr das modulare Design von MOFs nachgewiesen werden. So konnten MOFs basierend auf dem $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster für verschiedene Anwendungen maßgeschneidert werden. Durch Ersetzen des Terephthalat-Linkers durch 2,5-Dimercaptotherterephthalat konnte ein UiO-66 Netzwerk mit einer hohen Anzahl zugänglicher Thiolgruppen generiert werden, welches in der Adsorption von Quecksilber(II)-Ionen aus wässriger und salpetersaurer Lösung zum Einsatz kam.⁸⁶ Weiterhin konnten mehrere zu UiO-66 isoretikuläre Netzwerke durch nachträgliche Insertion von Edelmetallen in aktive Katalysatoren überführt werden (siehe Kapitel 2.1.1). Neben dem modularen Aufbau zeichnet Zirkonium-MOFs ihre hohe thermische und chemische Stabilität aus (siehe auch Kapitel 2.1.3). Diese Annahme wurde unter anderem von Walton und Mitarbeitern angezweifelt.⁸⁷ Die Gruppe konnte zwar für UiO-66 eine hohe Stabilität nachweisen, stellte aber auch fest, dass die Stabilität vom verwendeten Linker beeinflusst wird.

Cohen und Mitarbeiter konnten zeigen, dass es zu einem Austausch der Linker kommt, wenn UiO-66 in eine Lösung gegeben wird, die substituierte Terephthalat-Linker enthält. Das resultierende Material ist ein Netzwerk mit der Struktur von UiO-66, das Terephthalat-Linker und substituierte Terephthalat-Linker enthält.⁸⁸ Die Menge an ausgetauschtem Linker ist dabei

abhängig von Temperatur und verwendetem Lösungsmittel. So konnten Funktionalitäten wie 2-Azidoterephthalat in UiO-66 integriert werden, die auf normalem Weg aufgrund der thermischen Belastung während der Synthese nicht in UiO-66 eingebaut werden konnten. Die Entdeckung der Gruppe von Cohen beweist allerdings auch, dass das Netzwerk während des Linkeraustauschs seine Struktur und damit seine Kristallinität und Porosität behält. Es steht offensichtlich im dynamischen Gleichgewicht mit der überstehenden Lösung und verhält sich somit wie ein schwerlösliches Salz. Cohen bezeichnete UiO-66 daher als stabil aber nicht inert, wobei inert laut der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) als „stabil und unreaktiv“ definiert ist.⁸⁹

2.1.3 Stabilität von metallorganischen Gerüstverbindungen

Obwohl MOFs ausgezeichnete Eigenschaften wie hohe spezifische Oberflächen und Porenvolumina besitzen, ist ihr industrieller Gebrauch stark eingeschränkt, was unter anderem auf die geringe chemische und thermische Stabilität zurückzuführen ist. Idealerweise sollten MOFs unter verschiedenen Bedingungen sowohl Kristallinität als auch Porosität bei konstanter Masse beibehalten. Die meisten MOFs zeigen jedoch eine sehr geringe Stabilität, vor allem gegenüber Hydrolyse.

Ein Großteil der Linker besteht ausschließlich aus kovalent miteinander verbundenen Atomen und besitzt somit eine hohe chemische Stabilität. Innerhalb der SBU kommt es jedoch zur Ausbildung von koordinativen Bindungen zwischen dem Cluster und den Carboxylgruppen, die meist schwächer sind als die kovalente Bindungen der Linkermoleküle. Der Netzwerkkollaps startet demzufolge meist mit der Zersetzung der SBU. Im Umkehrschluss bedeutet somit die Stabilisierung von MOFs fast zwangsweise die Stabilisierung der SBU. Eine Variante der Stabilisierung ist die Integration einer SBU in das MOF, welche auf starken Wechselwirkungen beruht und somit stabil gegenüber dem Angriff von Wasser ist. Eine weitere Möglichkeit ist die sterische Abschirmung vermeintlich schwacher SBUs, sodass es zu keinem Kontakt mit Wasser kommt.

Im Folgenden sollen verschiedene SBUs hinsichtlich ihrer Stabilität miteinander verglichen werden. Der $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Cluster, welcher bereits in Kapitel 2.1 beschrieben wurde, kommt in sehr vielen hochporösen Verbindungen wie MOF-5,¹¹ MOF-177⁹⁰ oder DUT-6,⁹¹ vor. Die Stabilität gegenüber Hydrolyse ist aber als sehr gering einzuschätzen. Porosität und Kristallinität von MOF-5 nehmen nach Kontakt mit flüssigem Wasser für 5 min dramatisch ab. Die Oberfläche beträgt nur noch $45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen keine typischen Reflexe.⁹² Konsequenterweise konnte Terephthalsäure in der überstehenden Lösung nachgewiesen werden. Selbst nach Lagerung an Luft verliert MOF-5 einen Großteil der Porosität, auch Röntgendiffraktometrie-Messungen [engl. X-ray Diffraction (XRD)] bestätigen eine strukturelle

Umwandlung.⁹³ Analoge Beobachtungen werden auch für den Kontakt von MOF-177 mit Wasser gemacht. In Gegenwart von Luft (40 % Feuchte) ist nach drei Tagen die Netzwerkstruktur komplett zerstört und das resultierende Material besitzt keine Porosität. Computersimulationen ergeben, dass der erste Schritt der Netzwerkzerstörung der nukleophile Angriff von Wasser an einem Zinkatom ist.⁹⁴ Dabei wird die verbrückende Koordination der Carboxylatgruppe geöffnet und es kommt zu einer monodentaten Koordination der Carboxylatgruppe. Die freie Stelle wird von einem Wassermolekül eingenommen. Die berechnete Aktivierungsenergie für die Verdrängung einer Carboxylatgruppe durch Wasser beträgt 46 kJmol^{-1} und gehört damit zu den niedrigsten berechneten Aktivierungsenergien für den nukleophilen Angriff von Wasser an einen Cluster im MOF.

Bei der Schaufelradeinheit muss zwischen zwei Fällen unterschieden werden. Bei einigen MOFs ist die axiale Position mit Säulenliganden besetzt und die Koordinationssphäre ist geschlossen. Dies ist zum Beispiel in der Reihe $M^{II}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ ($M = \text{Zn, Cu, Ni, Co}$) der Fall. Obwohl die entsprechenden Verbindungen isostrukturell sind, zeigen die Netzwerke verschiedene Stabilitäten und Dekompositionsmechanismen.⁹⁵ Die nickel- und kobaltbasierten Netzwerke zeigen die geringste Stabilität gegen Wasser. Der erste Schritt der Netzwerkzerstörung ist dabei die Verdrängung des axialen Liganden durch ein Wassermolekül. Für das kupfer- und nickelbasierte System wird jedoch im Gegensatz dazu zuerst ein Carboxylatligand verdrängt, wobei das System $\text{Ni}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ das stabilste ist, gefolgt von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$. Durch Funktionalisierung der Terephthalatliganden ist es allerdings möglich, die Schaufelradeinheit abzuschirmen und somit die Stabilität gegenüber Wasser zu erhöhen.⁹⁶

Andere auf der Schaufelradeinheit basierende MOFs tragen jedoch keine Liganden in axialer Position und besitzen, wie HKUST-1, zugängliche Lewis-saure Metallzentren. Auch HKUST-1 ist nicht stabil gegenüber flüssigen Wasser⁹⁷ und zeigt selbst bei Lagerung unter Luft einen starken Verlust an Porosität.⁹⁸ Zuerst lagert sich Wasser an den axialen Positionen an, danach bricht ein Wassermolekül die verbrückende Koordination einer Carboxylatgruppe, lagert sich an die freiwerdende Position und zerstört so sukzessive das Netzwerk. Die theoretisch berechnete Aktivierungsenergie für den ersten Schritt (der gleichzeitigen Verdrängung des Linkers und der Anlagerung von Wasser) beträgt 121 kJmol^{-1} und ist damit mehr als doppelt so hoch wie die Aktivierungsenergie für den nukleophilen Angriff eines Wassermoleküls an den $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Cluster in MOF-5.⁹⁴ Sowohl die oktaedrische $[(\text{Zn}_4\text{O})(\text{COO})_6]$ -SBU als auch die $[\text{M}_2(\text{COO})_4]$ -Schaufelradeinheit scheinen somit ungeeignet für die Synthese stabiler MOFs zu sein.

Im Jahr 2005 konnte die Gruppe um G. Férey mit der Synthese von MIL-101(Cr) zeigen, dass MOFs hohe spezifische Oberflächen und chemische Stabilität vereinen können.⁹⁹ MIL-101(Cr) besitzt trigonale $[(\mu_3\text{-O})\text{Cr}_3]^{7+}$ -Cluster, die von sechs Terephthalatdianionen umgeben sind, die mit je einer Carboxylatgruppe verbrückend zwei Chromatome koordinieren. Um die

Ladungsneutralität der SBU und damit des Netzwerkes zu gewährleisten, ist eines der drei Chromatome zusätzlich von einem Hydroxid oder Fluoridanion koordiniert. Somit ist ein Chromatom pro Cluster oktaedrisch koordiniert, während die anderen zwei lediglich pyramidal koordiniert sind und somit eine zugängliche Metallstelle besitzen (Abb. 5). Die Terephthalatdianionen verbinden die Cluster in der Art, dass ein dreidimensionales Netzwerk mit zwei verschiedenen Typen an Mesoporen entsteht. MIL-101(Cr) ist stabil gegenüber flüssigem Wasser⁹⁷ und kann reversibel Wasserdampf adsorbieren und desorbieren, sodass sogar über einen Einsatz in Wärmepumpen nachgedacht wird.¹⁰⁰ Die theoretisch berechnete Aktivierungsenergie für den ersten Schritt der gleichzeitigen Verdrängung des Linkers und der Anlagerung von Wasser beträgt 150 kJmol^{-1} . Neben MIL-101(Cr) gibt es eine Reihe von Materialien mit dieser SBU. Sie wird auch von Aluminium und Eisen gebildet. Neben MIL-101(Cr) zeichnen sich viele Vertreter der MIL-Familie, unter anderem MIL-53(Al)¹⁰¹ oder MIL-100(Fe),¹⁰² durch gute Stabilitäten aus.

Neben den carboxylatbasierenden MOFs, welche über O-Donoratome die Cluster koordinieren, gibt es auch MOFs, deren Linker über N-Donoratome koordinieren und stabile Netzwerke formen. Ein solches Beispiel ist ZIF-8 (ZIF - Zeolitic Imidazolate Framework).¹⁰³ ZIF-8 besteht aus 2-Methylimidazolen, welche einzelne Zinkatome miteinander verbinden. Dadurch entsteht ein Netzwerk, welches Poren mit einem Durchmesser von ungefähr $11,6 \text{ \AA}$ und recht kleine Porenöffnungen mit einem Durchmesser von $3,4 \text{ \AA}$ besitzt. ZIF-8 zeigt, auch bei erhöhten Temperaturen, eine sehr hohe chemische Stabilität gegenüber Wasser. Dies ist auf die hohe Hydrophobizität des Materials zurückzuführen, was einen nukleophilen Angriff von Wasser am Zinkatom erschwert.¹⁰⁴ Neben der Gruppe der ZIF-Materialien, deren Linker Imidazolate sind, gibt es MOFs, die über Pyrazolate die jeweiligen Cluster in MOFs koordinieren. Carboxylate und Pyrazolate besitzen eine gewisse chemische Ähnlichkeit. Diese wurde bei der Synthese eines MOFs mit einem bifunktionellen Linker, der eine Carboxylat- und eine Pyrazolatgruppe besitzt,

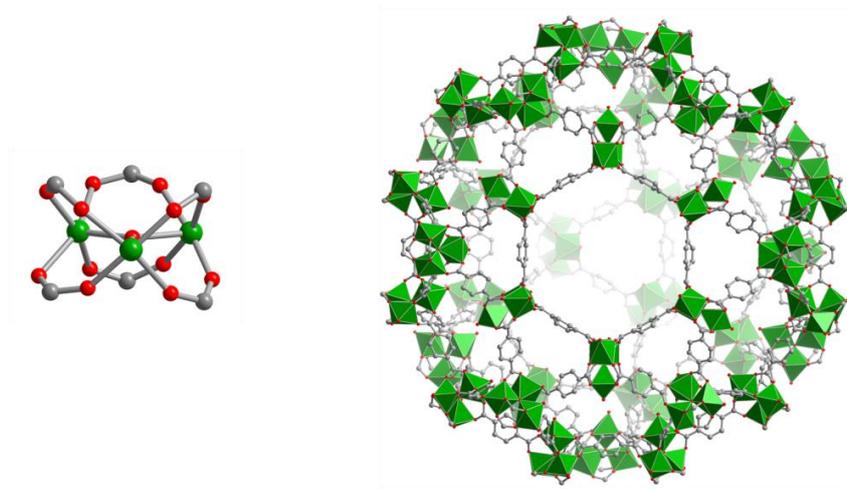


Abbildung 5: SBU (links) und große Pore (rechts) von MIL-101(Cr). Cr: grün, O: rot, C: grau, H: nicht dargestellt.

genutzt.¹⁰⁵ Das entstehende Netzwerk enthält den oktaedrisch umgebenden $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Cluster und ist somit isoretikulär zu MOF-5. Die funktionellen Gruppen sind dabei fehlgeordnet, sodass die Umgebung der Cluster mit den beiden funktionellen Gruppen einer statistischen Verteilung unterliegt. Das MOF besitzt eine außergewöhnlich hohe Stabilität gegenüber Wasser, trotz des als bereits sehr instabil beschriebenen $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Clusters. Dies wird auf den hydrophoben Charakter des Netzwerkes und die Abschirmung des Clusters zurückgeführt. Neben dem gemischt funktionellen Linker wurde eine Reihe von MOFs mit Linkern synthetisiert, die ausschließlich auf Pyrazolaten beruhen.^{106,107} Dabei konnte in Analogie zu MOFs basierend auf Carboxylaten die Größe und Form der Linker variiert werden. Trotz einer gewissen Analogie zu Carboxylaten bilden Pyrazolate eine Reihe von Clustern, die aus der Carboxylatchemie nicht bekannt sind. Nickel bildet beispielsweise einen würfelförmigen $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{12+}$ -Cluster, welcher zwölfmal entlang der Kanten des Würfels von Pyrazolaten koordiniert wird.¹⁰⁸ Ein entsprechendes, von Carboxylaten koordiniertes Analogon ist nicht bekannt. Kombiniert man den $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{12+}$ -Cluster mit linearen bifunktionellen Pyrazolaten, gelangt man zu Netzwerken mit **fcu** Topologie. Analog zur kubisch dichtesten Packung bei Metallen schließen diese Gerüstverbindungen oktaedrische und tetraedrische Poren ein, welche bei Verwendung des Linkers 4,4'-(Benzen-1,4-diyldiethyn-2,1-diyl)bis(1H-pyrazol) Porendurchmesser von 24 Å (oktaedrische Pore) bzw. 14 Å (tetraedrische Pore) erreichen (Abb. 6).^{16,109} Unabhängig vom verwendeten Linker zeigen die Verbindungen eine hohe Stabilität gegenüber flüssigem Wasser, auch bei basischem, nicht jedoch bei saurem pH-Wert. Eine weitere Gruppe von auf Carboxylaten basierenden MOFs ist die recht junge Klasse der Zirkonium-MOFs (siehe Kapitel 2.2.2).⁷⁵ Sie besitzen sowohl eine hohe thermische als auch chemische Stabilität. Laut Thermogravimetrie-Messungen zersetzt sich UiO-66 erst bei einer Temperatur von 540 °C. Als Zersetzungsprodukt wurde Benzen detektiert, was darauf hin deutet, dass die schwächste

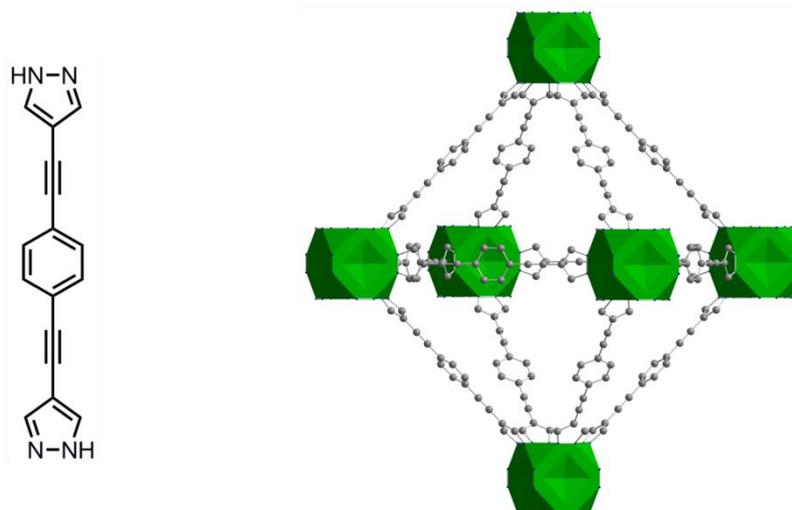


Abbildung 6: Lineares Dipyrazol (links), das in deprotonierter Form mit dem $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{12+}$ -Cluster (grün) ein kubisches Netzwerk mit oktaedrische Poren (rechts) ergibt. Ni: grün, O: rot, N: blau, C: grau, H: nicht dargestellt.

Bindung in UiO-66 die Bindung innerhalb des Terephthalats zwischen dem aromatischen Ring und der Carboxylatgruppe ist und nicht die Bindung zwischen den Carboxylatgruppen und dem Cluster. Daraus resultiert auch die hohe chemische Stabilität. So konnte UiO-66 über einen Zeitraum von 24 h in Wasser suspendiert werden, ohne dass eine Änderung der Kristallinität zu beobachten war. Allerdings beobachtete Walton und Mitarbeiter, dass die Stabilität von MOF-Systemen basierend auf dem $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster von der Art und Größe des Linkers abhängen.⁸⁷ Die Stabilität nimmt beispielsweise mit steigender Länge des Linkers ab und auch basische Gruppen im MOF verringern die Stabilität, was in Einklang mit der Tatsache steht, dass Zirkonium-MOFs gegenüber Säuren, aber nicht gegenüber Basen stabil sind. Dies wurde unter anderem auch von Corma und Mitarbeitern beobachtet.⁷³

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es eine Reihe stabiler MOF-Systeme gibt, die die positiven Eigenschaften wie modulares Design und hohe Porositäten mit chemischer und thermischer Stabilität kombinieren, sodass eine Anwendung von MOFs unter Umgebungsbedingungen vielversprechend scheint. Das System basierend auf dem $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster scheint prädestiniert für die Weiterentwicklung und Integration neuer Funktionalitäten. Es enthält ungiftige Metalle, die Synthese ist reproduzierbar und aufskalierbar. Weiterhin können als Linkervorstufen multifunktionelle Carbonsäuren genutzt werden, welche in großer Zahl kommerziell erwerblich bzw. synthetisch gut zugänglich sind.

2.2 Poröse Polymere

Polymere sind Verbindungen, die aus gleichen bzw. gleichartigen Wiederholeinheiten aufgebaut sind. Sie entstehen durch Verknüpfung von multifunktionellen Monomeren. Laut B. Tiede muss diese Verknüpfung kovalent sein.¹¹⁰ Diese Definition wird hier übernommen, um poröse Polymere von anderen Verbindungsklassen wie z. B. MOFs, die teilweise als Koordinationspolymere beschrieben werden, abzugrenzen.

Poröse Polymere können nach der Art ihrer Herstellung unterschieden werden.¹¹¹ Eine Synthesestrategie beinhaltet den Einsatz von Templaten, welche weiter nach Art des eingesetzten Templats unterschieden wird.¹¹²⁻¹¹⁴ Eine weitere Methode ist die direkte Synthese poröser Polymere.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Dabei werden Monomere so miteinander verknüpft, dass nach Entfernen des Syntheselösungsmittels aus den Poren ein Netzwerk mit permanenter Porosität entsteht. Der Vorteil der direkten Synthese besteht darin, dass sowohl das Einbringen als auch das Entfernen des Templats entfällt. Dadurch ist die direkte Synthese sowohl hinsichtlich der Anzahl der Arbeitsschritte als auch hinsichtlich des Einsatzes an Chemikalien effizienter. Darüber hinaus sind mikroporöse Polymere fast ausschließlich über die direkte Synthese zugänglich, da Template in der Größenordnung von unter 2 nm nur beschränkt zur Verfügung stehen. Ein weiterer Vorteil der direkten Synthese ist die Möglichkeit, die Funktionalität der Pore durch Wahl des entsprechenden Monomers einzustellen. Jedoch stellt diese Syntheseroute auch gewisse Anforderungen an die zu verwendenden Monomere. Diese sollten entweder eine gewisse Steifigkeit aufweisen, um effektives Packen zu verhindern [Polymere intrinsischer Mikroporosität (PIM)],¹¹⁸ was meist zur Verwendung aromatischer Monomere führt oder eine hohe Anzahl an Funktionalitäten aufweisen, um ein Netzwerk hoher Vernetzung [engl. Hypercrosslinked Polymer (HPC)]¹¹⁹ zu bilden.

Im Folgenden sollen einige Vertreter der über direkte Syntheserouten zugänglichen porösen Polymere näher vorgestellt werden. Dabei wird zwischen amorphen und kristallinen Vertretern unterschieden, welche sich durch die Reversibilität der Bildungsreaktion unterscheiden. Ein eigenes Kapitel ist der Klasse der konjugierten Triazinnetzwerke unter 2.4.1 gewidmet.

Bei der Variante der direkten Synthese hochvernetzter poröser Polymere steht eine Vielzahl bekannter Reaktionen zur Verknüpfung der Monomere zur Verfügung. Dazu zählen unter anderem viele Übergangsmetallvermittelte Kreuzkupplungsreaktionen. 2009 wurde Tetrakis(4-bromophenyl)methan mittels der Nickel(0) katalysierten Ullmann-Kupplung zu PAF-1 (PAF - Porous Aromatic Framework 1) polymerisiert.¹²⁰ PAF-1 besitzt eine spezifische BET-Oberfläche von $5640 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und kann 10,7 Gew.% Wasserstoff speichern. Neben diesen sehr guten Adsorptionseigenschaften zeichnet sich das Material durch eine hohe thermische und chemische Stabilität aus. Das Zersetzen des Materials beginnt erst bei einer Temperatur von $520 \text{ }^\circ\text{C}$ und

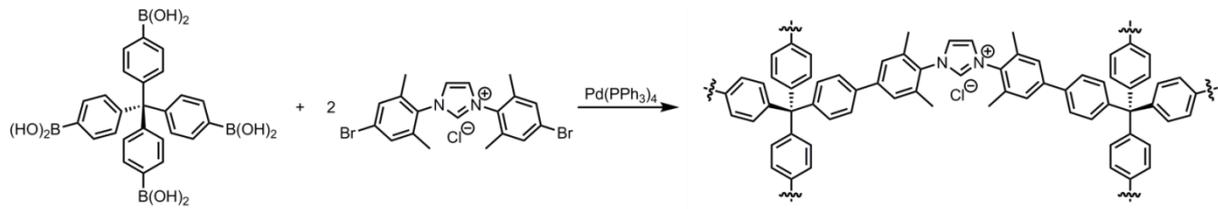


Abbildung 7: Synthese von EOF-17 mittels einer Suzuki-Kreuzkupplung.

auch nach einwöchigem Aufbewahren in kochendem Wasser zeigt PAF-1 eine unveränderte Porosität. Ersetzt man das Monomer Tetrakis(4-bromophenyl)methan durch Tetrakis(4-bromophenyl)silan, erhält man das zu PAF-1 analoge Material PPN-4 (PPN - Porous Polymer Network). PPN-4 besitzt eine spezifische BET-Oberfläche von $6460 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und rangiert mit diesem Wert unter den höchsten je gemessenen für poröse Materialien.¹²¹ Hinzu kommt die bereits erwähnte hohe Stabilität. Mittels Kreuzkupplungsreaktionen können allerdings nicht nur Materialien mit hohen Oberflächen generiert werden, sondern auch funktionelle Gruppen in ein Polymer eingebracht werden (Abb. 7). EOF-16 (EOF – Element Organic Framework) und EOF-17 beinhalten eine Imidazoliumeinheit, welche durch eine Suzukikupplung zwischen einem bifunktionellen Imidazoliumsalz und einer tetrafunktionellen Boronsäure in ein poröses Polymer eingebaut werden konnte.¹²² Durch anschließende Deprotonierung konnte die Imidazoliumeinheit in ein *N*-Heterocyclisches Carben (NHC) überführt werden. Das Carben wurde erfolgreich als Organokatalysator in der Umpolung von Zimtaldehyd und anschließender Kupplung mit 2,2,2-Trifluoracetophenon getestet.

Ein weitere Möglichkeit, poröse Polymere zu synthetisieren, sind Kondensationsreaktionen wie z. B. Acetyltrimerisierung¹²³ oder durch Bildung Schiffscher Basen aus Aldehyden und primären Aminen.¹²⁴ Die Trimerisierung bifunktioneller aromatischer Aldehyde in einer Schmelze aus 4-Toluolsulfonsäure, welche als Lösungsmittel und saurer Katalysator fungiert, ergab verschiedene organische Gerüstverbindungen [engl.: Organic Framework by Cyclotrimerization (OFC)] mit spezifischen BET-Oberflächen bis zu $1220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.¹²⁵

Um poröse kristalline Polymere zu erhalten, muss die Bildungsreaktion reversibel sein. Eine Möglichkeit, dies zu gewährleisten ist die Kondensation von multifunktionellen Boronsäuren mit sich selbst bzw. mit vicinalen aromatischen Alkoholen zu kovalenten organischen Netzwerken [engl. Covalent Organic Framework (COF)].^{126,127} Der erste Vertreter dieser Materialklasse, COF-1, entsteht durch Selbstkondensation von Benzen-1,4-diboronsäure.¹²⁸

2.2.1 Kovalente Triazin-Polymernetzwerke

Im Jahr 2008 stellten Kuhn und Mitarbeiter mit den kovalenten Triazin-Polymernetzwerken [engl. Covalent Triazine Frameworks (CTFs)] eine neue Klasse poröser Polymere vor.¹²⁹ Als verknüpfende Einheit tritt die 1,3,5-Triazineinheit auf, welche durch eine Trimerisierungsreaktion von Nitrilgruppen gebildet wird. Durch den Einsatz multifunktionaler Nitrile kommt es zur Polymerbildung (Abb. 8). Die Synthese erfolgt bei 400 °C in einer Zinkchloridschmelze, welche als Lösungsmittel und zusätzlich als Lewis-saurer Katalysator für die Trimerisierungsreaktion dient. Das Monomer Benzen-1,4-dicarbonitril ergibt CTF-1 (Abb. 8), das aus Schichten mit einer Wabenstruktur besteht. In Abhängigkeit des Verhältnisses von Zinkchlorid zu Benzen-1,4-dicarbonitril können dabei ungeordnete und geordnete Polymerstrukturen erhalten werden, wobei die geordnete Struktur aus parallel gestapelten Schichten besteht. Daraus ergibt sich eine Struktur mit hexagonalen Kanälen, die vertikal zu den Schichten verlaufen. Die ungeordnete Variante von CTF-1 weist spezifische Oberflächen von bis zu 1200 m²g⁻¹ auf. Die spezifischen Oberflächen von geordnetem CTF-1 liegen dagegen bei ungefähr 800 m²g⁻¹. Mikrowellenunterstützte Synthesen konnten die Reaktionszeit von 40 h bei konventionellem Heizen auf 30 min verkürzen.¹³⁰ 2012 wurde von Cooper und Mitarbeitern eine Raumtemperatursynthese für CTF-Materialien vorgestellt.¹³¹ Die Polymerisierung findet in Lösung mit Trifluormethansulfonsäure als saurem Katalysator statt. Im Gegensatz zur Ionothermalsynthese, bei der die CTF-Materialien als schwarzes Pulver erhalten werden, besitzen die Polymere der Raumtemperatursynthese verschiedene Farben in Abhängigkeit von dem verwendeten Monomer. Diese Syntheseroute erweitert die Anzahl der anwendbaren Monomere auf solche, deren Funktionalitäten nicht stabil gegenüber hohen Temperaturen sind. Die große Anzahl bekannter multifunktionaler aromatischer Nitrile bietet somit eine Vielzahl von Monomeren zur Synthese von CTFs.^{132,133}

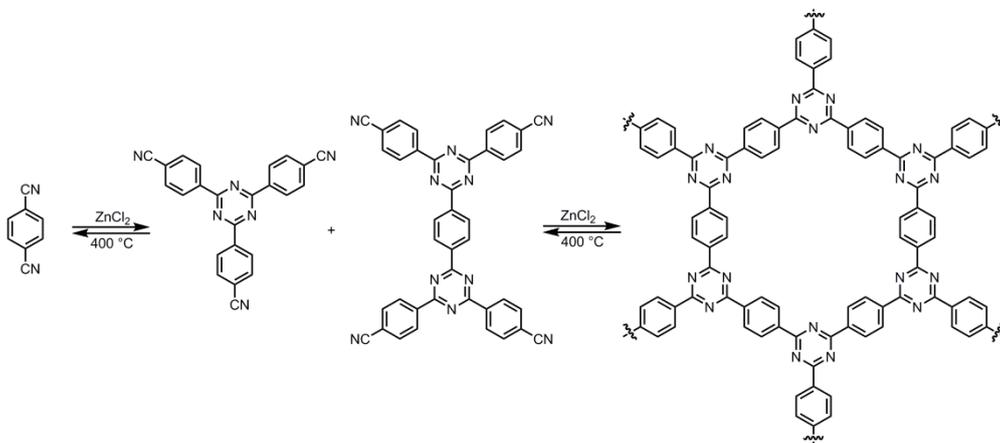


Abbildung 8: Ionothermalsynthese von CTF-Materialien am Beispiel von CTF-1 über verschiedene oligomere Zwischenstufen.

Durch die Wahl geeigneter Monomere können dabei gezielt gewünschte Funktionalitäten in die Netzwerke eingebracht werden.¹³⁴ CTFs besitzen eine permanente Porosität mit einem hohen Mikroporenanteil. Die Porosität hängt nicht allein vom verwendeten Monomer ab, sondern zusätzlich von der Synthesetemperatur. So konnte die spezifische Oberfläche von CTF-1 durch schrittweise Erhöhung der Synthesetemperatur auf bis zu 700 °C auf eine maximale Oberfläche von 3270 m²g⁻¹ eingestellt werden.¹³³ Ein entscheidender Vorteil der CTFs ist ihre hohe thermische sowie chemische Stabilität, die durch die Verknüpfung der Monomere über ausschließlich kovalente Bindungen sowie durch die hohe Aromatizität des Netzwerkes erklärt werden kann. Durch die hohe thermische und chemische Stabilität bieten sich CTFs als Katalysatorträger an. In CTF-1 eingebrachte Palladium-Nanopartikel zeigten eine höhere katalytische Aktivität in der Oxidation von Glycerol als Palladium-Nanopartikel auf Aktivkohle.¹³⁵ Weiterhin konnten die Nanopartikel durch die Stickstoffatome im Netzwerk besser stabilisiert werden, was zu einer geringen Deaktivierung der Partikel im Netzwerk führte. Eine magnetische Funktionalisierung durch Einbringen von Eisen(II,III)-oxid-Nanopartikeln konnte ebenfalls realisiert werden.¹³⁶ 2010 synthetisierten Lotsch und Mitarbeiter ein CTF-Material unter Verwendung von Bipyridindicarbonitril als Monomer.¹³⁷ Durch Einbringen der chelatisierenden Bipyridin-Funktion wurde auf diese Weise eine koordinierende Funktionalität in das Netzwerk integriert. Anschließende Insertion von Übergangsmetallverbindungen führte zu einer homogenen Metallverteilung. Das Einbringen von Bipyridin-Funktionalitäten muss nicht zwangsweise nach dem Syntheseweg von Lotsch und Mitarbeitern durchgeführt werden, da auch die verknüpfende Triazineinheit Stickstoff enthält. Die Cyclotrimerisierung von 2,6-Dicyanopyridin führt ebenso zu einem CTF, welches chelatisierende Bipyridil- bzw. sogar Terpyridileinheiten enthält.¹³⁸ Dies wurde von Schüth und Mitarbeitern bei der Immobilisierung des Periana-Katalysators genutzt (Abb. 9).

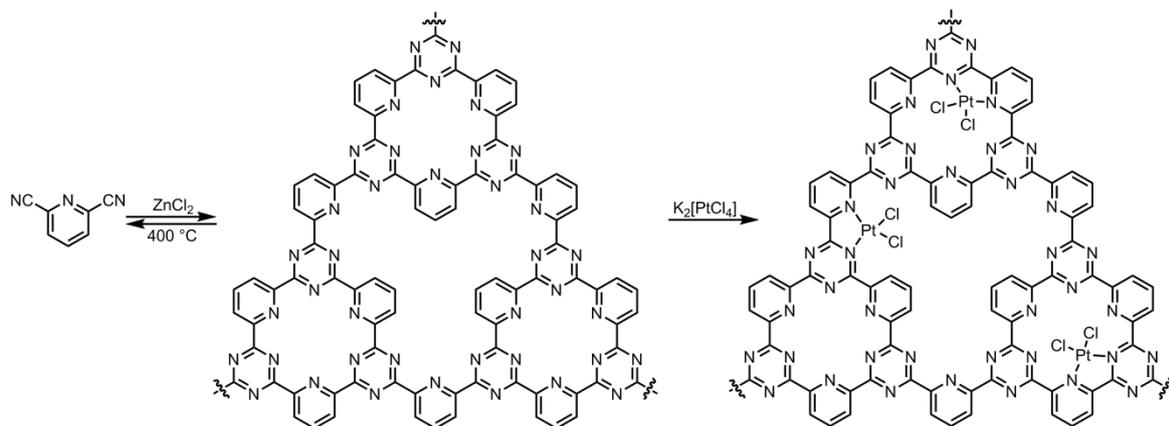


Abbildung 9: Synthese eines CTF-Materials ausgehend von 2,6-Dicyanopyridin und anschließende Immobilisierung des Periana-Katalysators.

Anschließende katalytische Untersuchungen ergaben hohe Umsatzraten für die Oxidation von Methan zu Methanol über mehrere Zyklen. Die Tatsache, dass die zweieinhalbstündige Reaktion bei 215 °C und einem Methandruck von 40 bar in Oleum (30 % Schwefel(VI)-oxid) als Oxidationsmittel durchgeführt wurde, unterstreicht die hohe chemische Stabilität der CTF-Materialien. Ein weiteres Einsatzgebiet von hoher industrieller Bedeutung ist der Einsatz von CTFs als Energiespeichermaterialien. CTF-1 wurde erfolgreich als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien getestet.¹³⁹ Es zeigte eine hohe spezifische Energiedichte und hohe spezifische Leistung bei sehr guter Zyklenstabilität. Dies ist durch ein neuartiges Energiespeicherprinzip möglich, welches sowohl p- als auch n-dotierte Zustände nutzt. Die hohe chemische Stabilität von CTF-1 ermöglicht des Weiteren den Einsatz von CTF-1 als Kathodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterien.¹⁴⁰ Auch dort konnten hohe spezifische Leistungen bei wiederum sehr guter Zyklenstabilität erzielt werden. Diese Energiespeichermethode verbindet zwei grundlegende Vorteile: (i) kann das relativ seltene Lithium durch das weitverbreitete Natrium ersetzt werden und (ii) besteht das Kathodenmaterial aus organischen (bestenfalls nachwachsenden) Rohstoffen und verzichtet auf den Einsatz teurer bzw. toxischer Materialien. Eine weitere Möglichkeit zur Energiespeicherung bieten Hochleistungskondensatoren. Auch bei dieser Methode führt der Einsatz von CTF-1 als Elektrodenmaterial zu hohen Kapazitäten bei guter Zyklenstabilität.¹⁴¹

3 Experimenteller Teil

3.1 Charakterisierungsmethoden

3.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden für kristalline Materialien.¹⁴² Sie geht zurück auf die Entdeckung von Max von Laue aus dem Jahr 1912, dass Röntgenstrahlung an Kristallen gebeugt wird (Nobelpreis für Physik 1914).

Grundlage der Röntgendiffraktometrie ist die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter. Aufgrund der geringen interatomaren Abstände und den damit verbundenen geringen Netzebenenabständen erfordern Beugungsexperimente am Kristallgitter die kurzwellige Röntgenstrahlung. Die Röntgenstrahlung wechselwirkt mit der Elektronenhülle und wird elastisch in alle Richtungen gestreut. Durch Interferenz kommt es zur Auslöschung bzw. Verstärkung der gestreuten Strahlung. Die Gesamtheit der Streuung an den Atomen mit anschließender Interferenz wird als Beugung bezeichnet. Diese Beugung an Kristallen kann auch als Reflexion an Netzebenenscharen mittels der Braggschen Gleichung (Gleichung 1) beschrieben werden.

Gleichung 1	$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$	λ	Wellenlänge
		d	Netzebenenabstand
mit	$2d \cdot \sin\theta = \Delta$	θ	Beugungswinkel
		Δ	Gangunterschied

Die Gleichung verbindet die zu bestimmende mikroskopische Größe d mit der makroskopischen Größe θ , welche gemessen wird. Beugung mit anschließender konstruktiver Interferenz findet nur unter den Winkeln statt, bei denen der Gangunterschied Δ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Aufgrund der hohen Anzahl an Gitterpunkten in einem Kristall, Nanokristalle ausgenommen, kommt es zu sehr scharfen Interferenzbedingungen und somit nur unter genau definierten Winkeln zur Beugung. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist proportional zum Quadrat des Betrags des Strukturfaktors F (Gleichung 2).

Gleichung 2	$F = \sum_n f \{ \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \}$	f	Atomformfaktor
		h, k, l	Millersche Indices
		x, y, z	Atomkoordinaten

Aufgrund des quadratischen Zusammenhangs kommt es dabei allerdings zum Verlust der Phaseninformation. Die Strukturfaktoren können in eine ortsabhängige Elektronendichteverteilung überführt werden aus der die Struktur gelöst werden kann. Aus der Lage und Intensität der Reflexe kann somit die Anordnung der Atome im Kristall bestimmt werden. Allerdings kann bedingt durch ungewollte Extinktion und Absorption bzw. Fluoreszenz von Röntgenstrahlung die Intensität der Reflexe verändert werden, was rechnerisch korrigiert werden kann.

Die Röntgendiffraktometrie kann in die Röntgenpulverdiffraktometrie und die Einkristalldiffraktometrie unterteilt werden. Bei der Einkristalldiffraktometrie wird ein Einkristall vermessen, was zu diskreten Reflexen führt. Sie eignet sich hervorragend zur Bestimmung der räumlichen Anordnung von Atomen und damit zur Strukturbestimmung. Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie wird eine Probe bestehend aus einer Vielzahl statistisch orientierter Kristallite gemessen, was zu Beugungskegeln mit einem Öffnungswinkel von 4θ um den Primärstrahl führt. Sie eignet sich besonders zur Identifizierung einer chemischen Verbindung, sowie deren Phasenreinheit und Modifikation.

Das Besondere an der Klasse der metallorganischen Gerüstverbindungen, im Gegensatz zu anderen kristallinen Materialien, ist der große Abstand der Netzebenenscharen und der damit verbundenen geringen Dichte an Streuzentren. Dies führt zum einen dazu, dass die Hauptreflexe zu kleinen 2θ -Werten verschoben sind und zu einer geringen Intensität der Reflexe im Vergleich zu unporösen Materialien. Das bedeutet, dass Diffraktogramme von metallorganischen Gerüstverbindungen oft nur bis 30° bzw. $50^\circ 2\theta$ gemessen werden, da bei größeren Winkeln aufgrund der geringen Intensität der Reflexe diese nicht detektiert werden können. Weiterhin befinden sich in den Poren der MOFs meist ungeordnete Lösungsmittelmoleküle, die für einen ungeordneten amorphen Untergrund sorgen. Problematisch ist die geringe Dichte an Streuzentren, da sie besonders bei Einkristallmessungen zu sehr langen Messzeiten führt. Deshalb werden die meisten Einkristalluntersuchungen am Synchrotron durchgeführt.

Die genannten Probleme bei der Einkristallstrukturanalyse von MOFs schlagen sich meist in hohen R -Werten nieder.

Für Einkristallmessungen wird der Kristall mit etwas Lösungsmittel in einer Glaskapillare präpariert, die danach luftdicht verschlossen wird. Dies dient dem Schutz des Kristalls und ist besonders für luftempfindliche Proben empfehlenswert. Zeigt der Kristall allerdings keine Zersetzungserscheinungen an Luft, so kann er auch direkt auf einen Glasfaden geklebt werden. Der Kristall wird dann zentral in den Primärstrahlengang eingebracht. Nun erfolgt die Messung. Nach anschließender Integration der Signale kann die Struktur meist mittels direkter Methoden gelöst werden. Abschließend kommt es zur Strukturverfeinerung, bei der die berechneten Daten der verfeinerten Struktur sukzessive den gemessenen Daten angepasst werden.

3.1.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei spektroskopischen Methoden tritt Materie mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung. Die Art und Stärke der Wechselwirkung ist dabei abhängig von der Energie der eingestrahlten Strahlung. Spektroskopische Methoden werden über den gesamten Wellenlängenbereich elektromagnetischer Strahlung zur Strukturaufklärung von Verbindungen genutzt und reichen von Methoden sehr langwelliger Strahlung wie z. B. NMR-Spektroskopie (NMR - Nuclear Magnetic Resonance) (λ im Bereich von 10^1 m) über den Strahlungsbereich des sichtbaren Lichtes bei UV/vis-Messungen (UV – ultraviolett, vis – visible) (λ im Bereich von 10^{-7} m) bis hin zum Einsatz sehr kurzwelliger und energiereicher Strahlung in der Röntgenabsorptionsspektroskopie (λ im Bereich von 10^{-10} m).

Röntgenabsorptionsspektroskopie [engl. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)] beschäftigt sich mit der Absorption von Röntgenstrahlung in Abhängigkeit der Energie dieser Strahlung.¹⁴³ Röntgenstrahlung besitzt eine sehr hohe Energie, was dazu führt, dass Röntgenstrahlung mit kernnahen Elektronen wechselwirkt und diese aus den Schalen entfernt. Mit zunehmender Energie absorbieren Materialien weniger Röntgenstrahlung, da die immer kurzwelligere Strahlung die Materialien besser durchdringt und ohne Wechselwirkung die Proben verlässt. Bei definierten Energien kommt es allerdings zur Ausbildung sogenannter charakteristischer Bandkanten. Bei einer Bandkante kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Absorption. Die Energie ist dann genau so groß, dass Elektronen aus einem definierten Energieniveau in das Kontinuum gelangen. Die Bandkanten werden entsprechend dem Energieniveau bezeichnet. Die *K*-Kante (entspricht der Anregung der Elektronen der *K*-Schale) wird bei den höchsten jeweiligen Energien beobachtet. Die Lage der Bandkanten der verschiedenen Energieniveaus ist elementspezifisch. Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die Absorption in der Umgebung dieser Bandkanten untersucht. Die Energie, bei der die Bandkante auftritt, wird mit E_0 bezeichnet. Das Spektrum unterteilt sich in zwei Bereiche: XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) und EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) (Abb. 10). Der XANES-Bereich umfasst ungefähr den Energiebereich von $200 \text{ eV} \leq E_0 \leq 30 \text{ eV}$. Der EXAFS-Bereich umfasst ungefähr den Energiebereich $E_0 \leq 30-1000 \text{ eV}$. Besitzt die Röntgenstrahlung die Energie, die nötig ist um ein Elektron aus der *K*-,*L*- oder *M*-Schale zu entfernen, wird dieses entfernt und Röntgenstrahlung der entsprechenden Energie absorbiert.

Dieses Phänomen ist entscheidend für den XANES-Bereich. Das Elektron, welches aus der kernnahen Schale herausgeschlagen wird, wird auch als Photoelektron bezeichnet. Bei der Relaxation des Atoms wird die freie Position durch ein Elektron einer höheren Schale besetzt. Dabei kommt es zur Ausbildung von Augerelektronen oder Röntgenfluoreszenz-Strahlung. Das

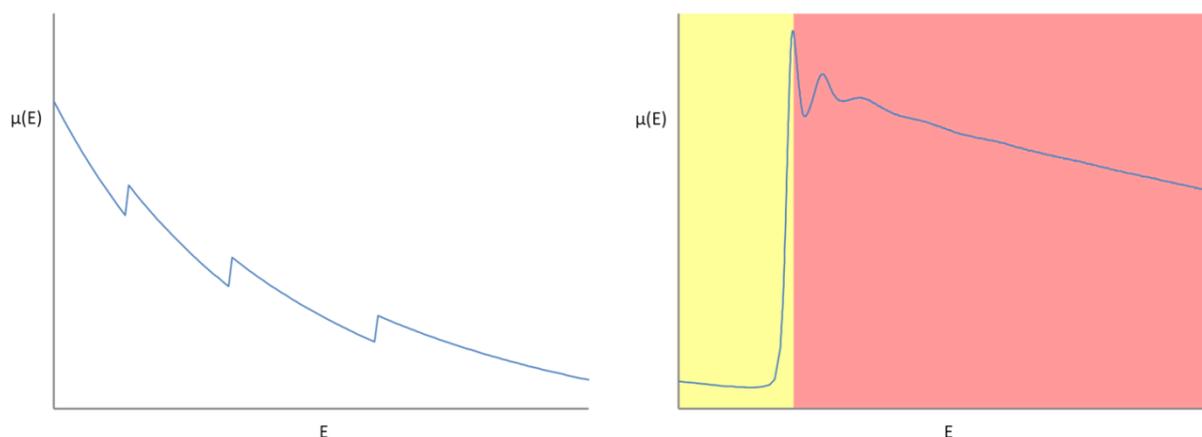


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Abnahme der Absorption von Röntgenstrahlung in Abhängigkeit der Energie der Strahlung und das Vorhandensein ausgeprägter Bandkanten bei definierten Energien (links) und vergrößerte Darstellung einer solchen Bandkante bzw. eines Röntgenabsorptionsspektrum (rechts) und dessen Einteilung in den XANES-Bereich (gelb) und EXAFS-Bereich (rot).

Photoelektron ist maßgeblich für die Ausbildung des EXAFS-Bereich verantwortlich. Es wird an benachbarten Atomen gestreut.

Durch Interferenz der an einem Nachbaratom gestreuten und der vom absorbierenden, zentralen Atom ausgehenden Wellen des Photoelektrons kommt es zur Ausbildung des oszillierenden EXAFS-Bereichs (Abb. 11). Die Lage der Kante und somit der XANES-Bereich enthalten Informationen über den Oxidationszustand des entsprechenden Elements und die elektronische Umgebung des betrachteten Atoms. Der EXAFS-Bereich enthält Informationen über die Umgebung des zentralen Atoms. Es können die Koordinationszahl und die Art sowie der Abstand der benachbarten Atome bestimmt werden. Die Standardmethode zur Strukturbestimmung von MOFs ist die Röntgendiffraktometrie. Bei amorphen Systemen ist diese allerdings nicht einsetzbar. Das Fehlen einer Fernordnung bedeutet aber nicht zwangsweise, dass es keine Nahordnung in diesen Materialien gibt. Von besonderem Interesse ist die Anordnung der Metallatome des Clusters bzw. der SBU auch in amorphen Materialien, da sie entscheidend für Eignung und Anwendung in Katalyse und Adsorption sein kann. Voraussetzung ist allerdings die Gleichartigkeit der chemischen Umgebung des clusterbildenden Metalls, da sich das Signal aus der Summe der Signale aller gleichen Atome zusammensetzt. Ein Problem bei XAS-Messungen an porösen Materialien ist die geringe Dichte an Metallatomen, der allerdings durch Verwendung einer erhöhten Menge an Probe entgegengewirkt werden kann. Dies ist operativ aber nicht einfach, da die Probenträger meist nur für geringe Probenmengen ausgelegt sind.

Bei XAS-Messungen wird eine Probe in einen Probenhalter montiert. Vor und nach der Probe befindet sich jeweils ein Detektor, der den Unterschied der eingehenden und ausgehenden Strahlung und damit die Absorption misst. Die einfallende Strahlung wird definiert schrittweise von niedrigen zu hohen Energien geändert werden. Aufgrund der hohen Energien dieser ist die

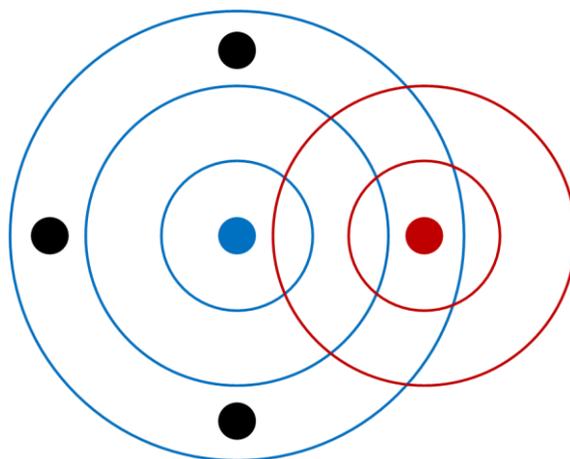


Abbildung 11: Ausbildung des EXAFS-Bereichs durch Interferenz der vom absorbierenden, zentralen Atom (blauer Punkt) ausgehenden (blau Linien) Wellen des Photoelektrons und der an einem Nachbaratom (roter Punkt) gestreuten (rote Linien) Wellen des Photoelektrons. Die schwarzen Punkte stellen weitere benachbarte Atome des zentralen Atoms dar.

definierte Erzeugung solcher Strahlung fast ausschließlich an Teilchenbeschleunigern möglich, was die Methode beschränkt zugänglich macht.

Das erhaltene Spektrum wird untergrundbereinigt und normiert.¹⁴⁴ Zur genauen Auswertung ist idealerweise eine Vorstellung von der eventuellen Struktur und Umgebung des gemessenen Atoms notwendig. Aus diesem Strukturmodell wird dann ein Spektrum berechnet und mit dem gemessenen verglichen. Durch Veränderung des Strukturmodells wird die daraus berechnete XAS-Kurve möglichst gut an das gemessene Spektrum angepasst. Bei einer hohen Übereinstimmung, ausgedrückt durch gute Gütewerte, kann davon ausgegangen werden, dass das Strukturmodell der Struktur der gemessenen Probe entspricht. Es ist auch möglich, Verbindungen, die das gleiche Strukturmotiv enthalten, zu vermessen und beide Spektren zu vergleichen.

3.1.3 Physisorptionsmessungen

Die wichtigste Methode, um poröse Materialien hinsichtlich ihrer Porosität zu untersuchen, ist die Messung der Physisorption von Stickstoff bei 77 K im Relativdruckbereich von $10^{-6} \leq p/p_0 < 1$.¹⁴⁵ Es ist möglich, aus dieser Messung mehrere Kenngrößen hinsichtlich der Kapazität zu erhalten. Darüber hinaus können Aussagen über die Porenstruktur und die Porengrößenverteilung gewonnen werden.

Laut Definition der IUPAC werden Isothermen nach ihrer Form klassifiziert. Dabei können erste Rückschlüsse auf die Porenstruktur gezogen werden.¹⁴⁶ Typ-I Isothermen sind typisch für mikroporöse Stoffe, zu denen auch die meisten MOFs zählen. Zu den Mikroporen zählen laut IUPAC Poren, deren Durchmesser nicht größer als 2 nm ist. Mikroporen werden bereits bei niedrigen Relativdrücken komplett gefüllt. Dies führt zu dem steilen Anstieg des adsorbierten Volumens bei sehr geringen Relativdrücken. Die Isotherme geht danach in ein Plateau über, da

bei einem rein mikroporösen Material keine weiteren Poren vorhanden sind, die gefüllt werden könnten und die externe Oberfläche meist sehr gering ist.

Die Typ-II Isotherme ist charakteristisch für makroporöse (Porendurchmesser ≥ 50 nm) bzw. unporöse, nanoskalige Materialien mit großen Oberflächen. Der Verlauf einer Typ-III Isotherme lässt sich im Fall geringer Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen beobachten. Für mesoporöse Materialien mit einem Porendurchmesser von 2-50 nm ist der Typ-IV Isothermenverlauf charakteristisch. Treten im Fall mesoporöser Materialien nur schwache Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen auf, resultiert eine Typ-V Isotherme. Liegen multimodale Porengrößenverteilungen vor, werden Isothermen vom Typ-VI beobachtet. Nach erfolgter Messung können nun verschiedene Kenngrößen zum Vergleich der Porosität verschiedener Materialien aus der Isotherme gewonnen werden. Typischerweise wird die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen bestimmt und als Materialeigenschaft angegeben. Die Berechnung des Porenvolumens kann bei verschiedenen Drücken erfolgen. Da das Befüllen der Poren bei einem bestimmten Druck maßgeblich von der Größe der Poren abhängig ist, kann das Porenvolumen in Abhängigkeit der Porengröße angegeben werden. Typischerweise wird das Mikroporenvolumen nach der t-plot Methode bestimmt und das totale Porenvolumen bei $p/p_0 = 0,99$. Dazu wird davon ausgegangen, dass die Dichte des adsorbierten Stickstoffs der Dichte von flüssigem Stickstoff entspricht. Das Volumen des adsorbierten Stickstoffs wird nun auf die Bedingungen von flüssigem Stickstoff umgerechnet und ergibt somit auf direktem Weg das Porenvolumen.

Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche wird die Isotherme mathematisch beschrieben und daraus die Oberfläche bestimmt. Allerdings gibt es verschiedene Modelle zur Beschreibung einer Isotherme. Neben der historisch bedeutenden Auswertung nach Langmuir¹⁴⁷ wird heutzutage meist die Auswertung nach Brunauer-Emmet-Teller,¹⁴⁸ welche allerdings aus der Theorie von Langmuir hervorgeht, verwendet. Das Modell nach Langmuir aus dem Jahr 1918 geht von einer gleichförmigen Oberfläche aus, auf der es eine bestimmte Anzahl gleicher Sorptionsplätze gibt, wobei jeder Platz von genau einem Adsorbatmolekül besetzt werden kann und es zwischen den adsorbierten Molekülen zu keinen Wechselwirkungen kommt. Die Adsorption erfolgt durch Bildung einer Monolage, da die Adsorptionsenergie für diese Schicht beträchtlich größer ist als für die Adsorption weiterer Schichten. Die Bildung weiterer Adsorbatschichten findet demnach erst bei höheren Drücken statt und würde zu einer stufenartigen Isotherme führen.

Die BET-Theorie geht im Gegensatz zur Langmuir-Theorie davon aus, dass Moleküle der primären Adsorptionsschicht (bei Langmuir die Monolage) als Adsorptionsplätze dienen können, und es somit zur Ausbildung von Mehrschichtenadsorption kommt. Die Anzahl der adsorbierten Schichten ist auch nicht uniform sondern unterliegt einer Verteilung. Weiterhin

wird ab der zweiten Schicht angenommen, dass die Adsorptionsenergie gleich der Kondensationsenergie ist und die Schichtdicke des Adsorbats bei $p/p_0 = 1$ unendlich dick ist. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird die lineare Form der BET-Gleichung verwendet (Gleichung 3).

Gleichung 3

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right)$$

p	Gasdruck
p_0	Sättigungsdruck
n	Gesamtkapazität
n_m	Monolagenkapazität
C	BET-Konstante

Bei idealer Mehrschichtenadsorption sollte die Auftragung von $(p/p_0)/[n(1-p/p_0)]$ über p/p_0 eine Gerade mit dem Anstieg $m = (C-1)/n_m C$ und dem Achsenabschnitt $t = 1/n_m C$ sein. Durch Multiplikation der Monolagenkapazität n_m mit der Größe des adsorbierten Teilchens erhält man die Oberfläche. Diese Form der Auswertung unterliegt einigen Einschränkungen und kann nicht über den gesamten Druckbereich vorgenommen werden. Der Graph, auch BET-plot genannt, sollte aus ausreichend vielen Messpunkten im Bereich der Auswertung bestehen und einen linearen Verlauf besitzen. Darüber hinaus muss die Konstante C einen positiven Wert besitzen. Die Anwendung der BET-Methode für mikroporöse Materialien ist streng genommen nicht zulässig, da nicht zwischen Mono- bzw. Multilagenadsorption und Mikroporenbefüllung unterschieden werden kann. Die Form der Bestimmung von Oberflächen nach der BET-Methode wurde ursprünglich für unporöse oder meso- und makroporöse Systeme entwickelt. Dabei erfolgt die Auswertung im Druckbereich von $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$. Eine Anwendung dieses Relativdruckbereichs ist für mikroporöse Systeme nicht sinnvoll. Für mikroporöse Systeme wurde deshalb eine weitere Bedingung für die Anwendung der BET-Theorie formuliert. Der Druckbereich für den BET-plot sollte so gewählt werden, dass $(1-p/p_0)$ in dem Bereich der Auswertung mit p/p_0 kontinuierlich ansteigt und der Relativdruck, bei dem die Ausbildung der Monolage stattfindet, im gewählten Druckbereich liegt.^{145,149-151}

Neben der Auswertung von Stickstoffphysisorptionsmessungen zur Erlangung bestimmter Kenngrößen wie spezifischer Oberfläche oder spezifisches Porenvolumen können die Messungen auch Aufschluss über die Porenradienverteilung geben. Dies ist besonders bei amorphen, porösen Materialien wichtig, da dort die Porengröße nicht mittels röntgenstrukturanalytischen Methoden bestimmt werden kann. Eine etablierte Methode, um aus einer Stickstoffphysisorptionsisotherme eine Porenradienverteilung zu bestimmen, beruht

darauf, die gemessene Isotherme durch die Summe mittels DFT-Methoden (DFT – Dichtefunktionaltheorie) berechneter Isothermen (Lokalisothermen) darzustellen.^{149,152} Dabei stellt jede einzelne Lokalisotherme den Verlauf für eine definierte Porengröße dar. Die Summe der Lokalisothermen, auch kernel genannt, wird an die gemessene Isotherme angenähert, bis die bestmögliche Übereinstimmung erreicht ist. Die Porenradienverteilung ergibt sich aus den Beiträgen der einzelnen Lokalisothermen, die für eine definierte Porengröße stehen, zur gesamten Isotherme. Die kernels sind spezifisch für bestimmte Materialgruppen und Porengeometrien. Bis heute gibt es noch kein kernel für metallorganische Gerüstverbindungen und somit kann diese Methode für diese Materialgruppe nicht angewendet werden.

3.2 Geräte und Messparameter

Röntgenabsorptionspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektren im Energiebereich $22870 \text{ eV} < E < 24420 \text{ eV}$ der Rhodium K-Kante (23220 eV) von DUT-82 und Rhodium(II)-acetat wurden am Hasylab bei DESY, beamline C, mit einer Schrittweite von $\Delta k = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ aufgenommen. Dazu wurden ungefähr 20 mg Probe luftdicht zwischen Kapton®-Folie eingebracht und auf den Probenhalter befestigt. Als Referenz dienten fünf Lagen $0,1 \text{ \mu m}$ dicker Rhodiumfolie (99,9 %). Als Signal wurde die Differenz der Intensitäten vor und nach der Probe errechnet. Als Detektoren kamen Ionisationskammern vor und hinter der Probe bzw. der Referenz zum Einsatz.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem STOE STADI P Diffraktometer in Transmissionsgeometrie mit monochromatischer Cu-K α_1 Strahlung ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$) bei einer Betriebsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA gemessen. Die Messzeit pro Messpunkt variierte von 10–30 s pro Messpunkt bei einer Schrittweite von $0,1^\circ$.

Einkristallröntgendiffraktometrie

Die Einkristalle wurden mit dem jeweiligen Lösungsmittel der Synthese in Glaskapillaren des Durchmessers $0,2\text{--}0,5 \text{ mm}$ eingebracht. Die Kapillaren wurden luftdicht mit Wachs abgeschlossen. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden am Helmholtz Zentrum für Materialien und Energie (MX beamline BL-14.2) in Berlin bzw. an der STOE IPDS-II an der TU Dresden durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst und mit SHELXS und SHELXL nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Abschließend wurden die Intensitäten der ungeordnet in den Poren vorliegenden Lösungsmittelmoleküle mit SQUEEZE korrigiert.

Überkritisches Trocknen

Überkritisches Trocknen der DUT-82 und DUT-83 Proben wurde wie folgt durchgeführt: Das Lösungsmittel der Proben wurde mehrmals gegen wasserfreies Methanol ausgetauscht. Die Proben wurden anschließend mit Lösungsmittel in einer Fritte aus Silica in einen Jumbo Critical Point Dryer 13200J AB (SPI Supplies) platziert. Das Methanol wurde dann mehrmals gegen flüssiges Kohlenstoffdioxid (Reinheit: 99,995 %) bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 20 h

ausgetauscht. Danach wurde der geschlossene Autoklav erwärmt, bis das Kohlenstoffdioxid im überkritischen Zustand war. Schlussendlich wurde das Kohlenstoffdioxid langsam aus dem Autoklaven entlassen.

Physisorptionsmessungen

Stickstoff- und Wasserstoff-Physisorptionsmessungen bis 1 bar wurden bei 77 K mit dem Gerät Autosorb 1C der Firma Quantachrome oder dem Gerät Belsorp Max der Firma Bel Japan durchgeführt. Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsmessungen bis 1 bar wurden bei 195 K bzw. 273 K am Gerät Belsorp Max der Firma Bel Japan durchgeführt. Kohlenstoffmonoxid Physisorptionsmessungen bei 77 K, 248 K, 273 K und 298 K wurden am Gerät NOVA 2000 der Firma Quantachrome durchgeführt. Spezifische BET-Oberflächen wurden aus Stickstoffphysisorptionsmessungen mit der Multipoint-Methode im Druckbereich $0,01 \leq p/p_0 \leq 0,1$ bestimmt. Das totale Porenvolumen wurde bei $p/p_0 = 0,99$ und das Mikroporenvolumen bei $p/p_0 = 0,20$ bestimmt. Porenradienverteilungen wurden mittels DFT-Methoden mit Hilfe der Software der Firma Quantachrome errechnet.

Gaschromatographie

Der Umsatz der durchgeführten Katalysen wurde mit Hilfe des Gaschromatographen GCMS-QP5000 der Firma Shimadzu verfolgt. Das Gerät ist mit einer unpolaren BPX5-Säule (5 % Phenylpolysilphenylen-Siloxan) von SGE ausgerüstet und an ein Massenspektrometer gekoppelt. Zur Auswertung der Verhältnisse verschiedener Komponenten wurde das Integral unter den Peaks verglichen.

Flüssigphasenchromatographie

Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) wurde mit dem Gerät LaChrom Elite® HPLC System der Firma VWR/HITACHI durchgeführt. Als Detektor kam ein L-2400 UV-Detektor Firma Hitachi zum Einsatz. Eine Trennung des racemisch vorliegenden 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonitril wurde mittels chiraler HPLC durchgeführt. Dazu wurde als stationäre Phase die chirale Säule Chiralpak IA der Firma Daicel mit einer Größe von 250 mm · 4 mm verwendet. Das Laufmittelgemisch Acetonitril/Wasser (60:40) führte bei einer Flussgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mlmin}^{-1}$ zu einer Trennung des Racemats.

Durchbruchsmessungen

Die Schwefelwasserstoff-Durchbruchsmessungen wurden in Zusammenarbeit mit Matthias Leistner am Fraunhofer IWS durchgeführt. Die entsprechende Probe (50–100 mg) wurde in eine Säule mit einem Durchmesser von 0,5 cm gegeben. Danach wurde ein Gasstrom mit 118 mlmin^{-1} (20 °C, 1013 mbar) angelegt, der 1000 ppm Schwefelwasserstoff in feuchter Luft (70 % relative Feuchtigkeit) enthält. Die Konzentration an Schwefelwasserstoff wurde mit dem AlphaSense H₂S-AE Sensor gemessen. Die Kapazität wurde anschließend durch Integration der Fläche über der Durchbruchskurve berechnet.

Für Kohlenstoffmonoxid-Durchbruchsmessungen wurde die entsprechende Probe (ca. 25 mg) in eine Säule mit einem Durchmesser von 0,5 cm gegeben. Danach wurde ein Gasstrom mit 42 mlmin^{-1} (22 °C, 1013 mbar) angelegt, der 1 % Kohlenmonoxid in Stickstoff enthält. Die Konzentration an Kohlenmonoxid wurde mit dem IR Detektor smartMODUL^{PREMIUM} der Firma Pewatron vom Typ P1-221206 gemessen. Nach der Durchbruchsmessung wurde das Kohlenmonoxid durch Durchströmen der Säule mit Helium desorbiert. Anschließend konnte eine weitere Durchbruchsmessung durchgeführt werden.

Elementaranalytik

Die Bestimmungen des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalts wurden am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden mit dem Gerät Hekatech EA 3000 der Firma Euro Vector durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät DRX-500 der Firma Bruker mit 500,13 MHz für ¹H-NMR-Spektren und 125,48 MHz für ¹³C-NMR-Messungen. Die chemischen Verschiebungen δ der Signale sind in ppm angegeben. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in gängigen komplett deuterierten organischen Lösungsmitteln. Die Abkürzungen der Multiplizitäten der Signale bedeuten: s = Singulett, d = Dublett. Die Multiplizitäten der ¹³C-NMR-Signale wurden nach dem DEPT-Verfahren ermittelt.

Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Infrarot-Spektren wurden in diffuser Reflexionsstellung mit dem Gerät BIORAD Excalibur FTS3000 der Firma Varian Inc. aufgenommen.

UV/vis Messungen

UV/vis Messungen an Flüssigkeiten wurden an einem UV-1650 PC Spektrometer der Firma Shimadzu durchgeführt. Dazu wurden die zu untersuchenden Flüssigkeiten in eine 10 mm Quarzglas-Küvette gegeben. Bei den kinetischen Untersuchungen der Adsorption von Kupfer(II)-chlorid aus einer wässrigen Lösung durch UiO-67(bipy) wurde die entsprechende Menge MOF auf den Boden der Küvette gelegt und vorsichtig mit der wässrigen Kupfer(II)-chlorid-Lösung versetzt. Anschließend wurde minütlich die Absorption bei einer Wellenlänge von 815 nm gemessen.

UV/vis Messungen an Feststoffen wurden an einem Cary 4000 der Firma Varian durchgeführt.

Thermoanalytik

Thermische Analysen wurden mit dem Gerät STA 409 der Firma Netzsch durchgeführt. Die Proben wurden mit 5 Kmin^{-1} in Luft bis zur Massekonstanz aufgeheizt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Proben wurden auf ein Kohleplättchen gebracht. Zur Aufnahme von REM-Bildern wurden die Proben zusätzlich mit Gold besputtert. REM-Aufnahmen wurden an dem Rasterelektronenmikroskop DSM-982 Gemini der Firma Zeiss angefertigt.

EDX-Messungen

Die Proben wurden auf ein Kohleplättchen gebracht. Die EDX-Analysen wurden an dem Rasterelektronenmikroskop DSM-982 Gemini der Firma Zeiss durchgeführt.

3.3 Verwendete Chemikalien

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Acetonitril	99,9 %	VWR
4-Aminobenzonitril	98 %	Sigma Aldrich
1-Amino-4-bromo-2,6-dimethylbenzen	98 %	ABCR
Ammoniak, 25 %	p. a.	Sigma Aldrich
Benzoessäure	99,5 %	Grüssing
Benzen-1,4-dicarbonsäure	99 %	Acros Organics
Benzen-1,4-dinitril ^a	98 %	Sigma Aldrich
Benzen-1,3,5-tricarbonsäure	98 %	Alfa Aesar
4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoessäure	-	Dr. Ulrich Stoeck
Benzonitril ^b	-	Altbestand
Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure	97 %	Sigma Aldrich
2,2'-Bipyridin-5,5-dicarbonsäure	97 %	Sigma Aldrich
Brom	99 %	Sigma Aldrich
Chloroform	tech.	Biesterfeld
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en ^a	98 %	Sigma Aldrich
Dichlormethan	tech.	Biesterfeld
Dichlormethan, trocken	99,8 %	Sigma Aldrich
<i>N,N'</i> -Dimethylethylendiamin	99 %	Sigma Aldrich
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	p. a.	Fischer
<i>N,N</i> -Diethylformamid	99 %	Sigma Aldrich
Diethylether	p. a.	Sigma Aldrich
Eisen(III)-chlorid Hexahydrat	p. a.	Merck
Essigsäure	100 %	Roth
Ethanol	p. a.	VWR
Ethylacetat	-	Biesterfeld
Ethyldiazoacetat (13 Gew.% Dichlormethan)	-	Sigma Aldrich
Glyoxal (40 Gew.% in Wasser)	-	Sigma Aldrich
Kaliumdichromat	99 %	Alfa Aesar
Kaliumhydroxid	85 %	Grüssing
Kaliumiodid	99,5 %	Grüssing
Kobalt(II)-acetylacetonat	-	ABCR
Kobalt(II)-chlorid Hexahydrat	98 %	ABCR
Kobalt(II)-nitrat Hexahydrat	98 %	Chempur
Kobalt(II)-sulfat Heptahydrat	99 %	Acros Organics
Kupfer(II)-acetylacetonat	97 %	Sigma Aldrich

Experimenteller Teil

Kupfer(I)-chlorid ^a	97 %	Sigma Aldrich
Kupfer(II)-chlorid Dihydrat	99 %	Alfa Aesar
Kupfer(I)-iodid ^a	99,5 %	Sigma Aldrich
Kupfer(II)-nitrat Trihydrat	98 %	Sigma Aldrich
Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat	99 %	Grüssing
Kupfer(II)-tetrafluoroborat	-	Sigma Aldrich
Lithium-bis(trimethylsilyl)amid ^a	97 %	Sigma Aldrich
Magnesium(II)-sulfat, wasserfrei	99 %	Grüssing
Methanol, wasserfrei	99,8 %	Sigma Aldrich
<i>n</i> -Heptan	p. a.	Sigma Aldrich
Natriumdithionit	97 %	Grüssing
Natriumcyanid ^a	97 %	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid	tech.	VWR
Natriumnitrit	98 %	Grüssing
Nickel(II)-acetylacetonat	95 %	Sigma Aldrich
Nickel(II)-chlorid Hexahydrat	98 %	Grüssing
Nickel(II)-nitrat	p. a.	Sigma Aldrich
Nickel(II)-sulfat Hexahydrat	99 %	Grüssing
Paraformaldehyd	95 %	Merck
2,5-Pyrazindicarbonsäure	95 %	ABCR
Rhodium(II)-acetat ^a	99,9 %	Sigma Aldrich
Rhodium(III)-chlorid Hydrat ^d	99,9 % ^c	Sigma Aldrich
Rhodium(II)-trifluoracetat ^a	99,9 %	Sigma Aldrich
Salzsäure, 37 %	p. a.	Sigma Aldrich
2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonsäure	-	Dr. Ulrich Stoeck
Sulfolan	99 %	Sigma Aldrich
Sulfonamid	99 %	ABCR
Styrol	99 %	Acros Organics
Tetrahydrofuran, trocken ^c	99,7 %	VWR
Thionylchlorid	99 %	Merck
Toluol	99,8 %	Sigma Aldrich
Toluol, wasserfrei ^c	99,8 %	VWR
2,2,2-Trifluoracetophenon ^a	99 %	Sigma Aldrich
Wasserstoffperoxid	p. a.	Fischer
Zimtaldehyd	99 %	Sigma Aldrich
Zink(II)-chlorid, wasserfrei ^a	98 %	Alfa Aesar
Zirkonium(IV)-chlorid ^a	99,9 %	Sigma Aldrich

^a in Handschuhbox gelagert und abgefüllt

^b vor Gebrauch destilliert

^c vor Gebrauch über Molsieb filtriert

^d trace metal basis

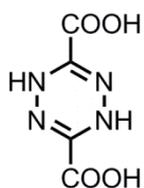
3.4 Verwendete Gase für Physisorptionsmessungen

Tabelle 4: Verwendete Gase für Physisorptionsmessungen.

Gas	Reinheit	Hersteller
Kohlenstoffdioxid	99,999 %	Air Liquide
Kohlenstoffmonoxid	99,97 %	Messer
Stickstoff	99,999 %	Air Liquide
Wasserstoff	99,999 %	Air Liquide

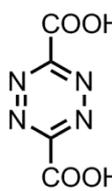
3.5 Synthese verwendeter Linker und Monomere

Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure


 32,0 g (0,8 mol) Natriumhydroxid werden in 50 ml entionisiertem Wasser gelöst, währenddessen die Temperatur der Lösung auf ca. 70 °C ansteigt. Diese erwärmte Lösung wird nun mechanisch gerührt (KPG-Rührer) und es werden 20 g (0,175 mol) Ethyldiazoacetat in der Weise zugetropft, dass die Temperatur der Suspension zwischen 60 °C und 80 °C bleibt. Nach Beendigung des Zutropfens lässt man die Suspension abkühlen und gibt sie anschließend in 200 ml Ethanol. Nach kurzer Zeit wird der überstehende Ethanol abdekantiert und es werden erneut 200 ml Ethanol zugegeben. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt (ungefähr sechsmal) bis das abdekantierte Ethanol frei von Natriumhydroxid ist. Abschließend wird der gelbbraune Feststoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und bei Raumtemperatur unter dynamischem Vakuum getrocknet. Das Dinatriumsalz der Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure wird in 50 ml eiskaltem Wasser unter mechanischem Rühren (KPG-Rührer) suspendiert und mit einer Kochsalz/Eis-Mischung gekühlt. Nun werden 21 ml konzentrierte Salzsäure tropfenweise über einen Zeitraum von 60 min zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung fünfmal mit je 40 ml Ether gewaschen und der Feststoff abgesaugt und bei Raumtemperatur unter dynamischem Vakuum getrocknet. Als Produkt wird ein gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 72 %.

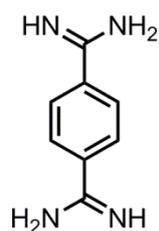
¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 8.82 (s, 2 H, H_{arom.}), 13.70 (s, 2 H, COOH).

1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure


 5,00 g (29,05 mmol) Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure werden in 200 ml Dichlormethan suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden nitrose Gase eingeleitet, die in einem separaten Kolben durch Zutropfen von 32 ml Salzsäure zu 50 ml 6 M Natriunitrit-Lösung über einen Zeitraum von 20 min generiert wurden. Danach wurde für weitere 20 min gerührt, bevor nitrose Gase und Dichlormethan mittels Vakuum entfernt wurden. Als Produkt wird ein pinker Feststoff erhalten. Ausbeute: 99 %.

¹³C-NMR (500MHz, C₆D₆): δ(ppm) = 163.2 (C_{q., arom.}), 172,1 (COOH).

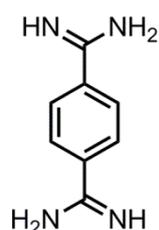
Benzen-1,4-dicarboximidamid



40,16 g (0,24 mol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid werden in der Handschuhbox in 240 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Zu der orangefarbenen Lösung werden portionsweise über einen Zeitraum von einer Stunde 7,4 g (0,058 mol) Benzen-1,4-dinitril gegeben und nach Zugabe für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die nun rote Lösung auf 0 °C gekühlt und es werden 200 ml einer 1:1 Mischung aus entionisiertem Wasser und Ethanol zugegeben, was zu einem weißen Niederschlag führt. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dann wird der Feststoff abgesaugt und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen unter dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 85 %.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 6.25 (s, 4 H, NH₂), 6.61 (s, 2 H, NH), 7.85 (s, 4 H, H_{arom.}).

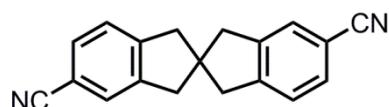
Benzen-1,4-dicarboximidamidhydrochlorid



40,16 g (0,24 mol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid werden in der Handschuhbox in 240 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Zu der orangefarbenen Lösung werden portionsweise über einen Zeitraum von 1 h 7,4 g (0,058 mol) Benzen-1,4-dinitril gegeben und nach Zugabe für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die nun rote Lösung auf 0 °C gekühlt und es werden 200 ml einer 1:1 Mischung aus 6 M Salzsäure und Ethanol zugegeben, was zu einem weißen Niederschlag führt. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dann wird der Feststoff abgesaugt und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Zur Reinigung erfolgt eine Umkristallisation in einem 1:1 Gemisch aus Ethanol/Wasser (ca. 1 g Rohprodukt in 3 ml Lösungsmittelgemisch). Nach Trocknen unter dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 92 %.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 8.03 (s, 4 H, H_{arom.}), 9.55 (d, 4 H, NH₂).

2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonitril



3,08 g (0,01 mol) 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonsäure, 2,30 g (0,024 mol) Sulfonamid und 16 ml Sulfolan werden unter inerten Bedingungen in ein Schlenkrohr gegeben. Nach der Zugabe von 1,53 ml (0,021 mol) Thionylchlorid wird die Reaktionsmischung für 3 h auf 120 °C

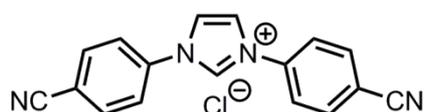
erwärmt. Nach Erkalten werden 150 ml NaOH-Lösung ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) zugegeben und die wässrige Phase wird zweimal mit je 150 ml Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organische Phase wird nun mehrmals mit kleinen Portionen Wasser gewaschen, um Sulfolan komplett zu entfernen. Anschließend wird die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, über Kieselgel abgesaugt um eventuell verbliebenes Edukt zu entfernen, und anschließend unter Vakuum getrocknet. Eine Reinigung durch Umkristallisation in einem 1:1 Gemisch aus Acetonitril/Wasser (ca. 1 g Rohprodukt in 200 ml Lösungsmittelgemisch) ergibt einen weißen kristallinen Niederschlag. Weiterhin kann eine Reinigung durch Sublimation bei 120 °C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$ durchgeführt werden. Als Produkt wird ein weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 82 %.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = 2.28 \text{ (s, 4 H, CH}_2\text{)}, 2.32 \text{ (s, 4 H, CH}_2\text{)}, 6.66 \text{ (d, 2 H, H}_{\text{arom.}}\text{)}, 6.95 \text{ (s, 1 H, H}_{\text{arom.}}\text{)}, 7.08 \text{ (d, 2 H, H}_{\text{arom.}}\text{)}.$

$^{13}\text{C-NMR}$ (500MHz, C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = 44.9 \text{ (CH}_2\text{)}, 45.6 \text{ (CH}_2\text{)}, 52.4 \text{ (C}_{\text{Spiro}}\text{)}, 111.5 \text{ (C}_{\text{q., arom.}}\text{)}, 125.4 \text{ (CN)}, 125.8 \text{ (C}_{\text{arom.H}}\text{)}, 129.0 \text{ (C}_{\text{arom.H}}\text{)}, 131.2 \text{ (C}_{\text{arom.H}}\text{)}, 144.2 \text{ (C}_{\text{q., arom.}}\text{)}, 148.2 \text{ (C}_{\text{q., arom.}}\text{)}.$

Elementaranalyse: gefunden in Gew.% (berechnet): C 84,23 (84,42), N 10,31 (10,36), H 5,10 (5,22).

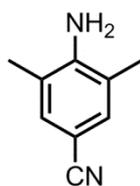
1,3-Bis(4-carbonitrilphenyl)-1H-imidazoliumchlorid



Zu einer Suspension von 1,27 g (0,042 mol) Paraformaldehyd in 60 ml Toluol werden 10,00 g (0,085 mol) 1-Amino-4-cyanobenzol und 6,14 g (0,042 mol Glyoxal) 40 Gew.%ige Glyoxal-Lösung gegeben. Nach tropfenweiser Zugabe von 4,8 ml (0,042 mol HCl) konzentrierter Salzsäure wird die Suspension 3 h in einer Dean-Stark-Apparatur unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der braune Feststoff in Benzonitril umkristallisiert. Trocknung unter dynamischem Vakuum ergibt einen hellgrauen Feststoff. Ausbeute: 81 %.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6): $\delta(\text{ppm}) = 8.18 \text{ (d, 4 H, H}_{\text{arom.}}\text{)}, 8.31 \text{ (d, 4 H, H}_{\text{arom.}}\text{)}, 8.71 \text{ (s, 2 H, CH)}, 10.81 \text{ (s, 1 H, C2}_{\text{imidH}}\text{)}.$

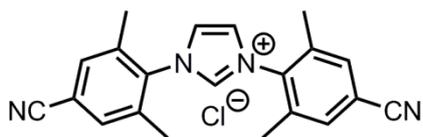
1-Amino-4-cyano-2,6-dimethylbenzen



50,00 g (0,25 mol) 1-Amino-4-bromo-2,6-dimethylbenzen, 14,67 g (0,30 mol) Natriumcyanid, 4,77 g (0,025 mol) Kupfer(I)-iodid und 8,00 g (0,05 mol) Kaliumiodid werden in der Handschuhbox in einen 500 ml Schlenkkolben eingewogen. Danach werden 27,5 ml (0,256 mol) N,N'-Dimethylethylendiamin (dmeda) und 175 ml wasserfreies Toluol zugegeben und die Mischung wird 3 d auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen werden 1,25 l Chloroform zu der braunen Suspension gegeben und die organische Phase wird zweimal mit 400 ml konzentrierter wässriger Ammoniak-Lösung gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird in ca. 80 ml Dichlormethan gelöst und über Kieselgel gefiltert. Abschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das weiße Pulver unter dynamischem Vakuum getrocknet. Ausbeute: 99 %.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 2.16 (s, 6 H, CH₃), 4.03 (s, 2 H, NH₂), 7.21 (s, 2 H, H_{arom}).

1,3-Bis(4-carbonitril-2,6-dimethylphenyl)-1H-imidazoliumchlorid



Zu einer Suspension von 1,028 g (0,035 mol) Paraformaldehyd in 52 ml Toluol werden 10,00 g (0,068 mol) 1-Amino-4-cyano-2,6-dimethylbenzen und 4,99 g (0,034 mol Glyoxal) 40 Gew.%ige Glyoxal-Lösung gegeben. Nach tropfenweiser Zugabe von 3,9 ml (0,034 mol HCl) konzentrierter Salzsäure wird die Suspension 3 h in einer Dean-Stark-Apparatur unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der schwarze Feststoff in DMF (4 g Rohprodukt in 150 ml DMF) umkristallisiert. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Ether gewaschen. Trocknung unter dynamischem Vakuum bei 100 °C ergibt einen weißen Feststoff. Ausbeute: 61 %.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 2.23 (s, 12 H, CH₃), 7.98 (s, 4 H, H_{arom}), 8.41 (s, 2 H, CH), 9.86 (s, 1 H, C2_{imid}H).

3.6 Synthese metallorganischer Gerüstverbindungen und poröser Polymere

DUT-82 (Rh₃(btc)_{2-x}(OAc)_{3x})

40,0 mg (0,09 mmol) Rhodium(II)-acetat und 21,0 mg (0,1 mmol) Benzen-1,3,5-tricarbonsäure werden unter Argonatmosphäre in der Handschuhbox in ein Druckröhrchen (Ace pressure tube (15 ml) der Firma Sigma Aldrich) gegeben. Nach Zugabe von 10 ml wasserfreiem Methanol wird das Druckröhrchen fest verschlossen und für fünf Tage auf 100 °C erwärmt. Der erhaltene grüne gelartige Niederschlag wird mehrmals mit wasserfreiem Methanol gewaschen und anschließend überkritisch getrocknet. Das so erhaltene grüne Pulver wird bei 150 °C unter dynamischem Vakuum vollständig aktiviert. Ausbeute: 80 % bezogen auf Rhodium.

DUT-83 (Rh₃(btb)_{2-x}(OAc)_{3x})

8,0 mg (0,018 mmol) Rhodium(II)-acetat und 8,8 mg (0,02 mmol) 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyltribenzoesäure werden unter Argonatmosphäre in der Handschuhbox in ein Druckröhrchen (Ace pressure tube (15 ml) der Firma Sigma Aldrich) gegeben. Nach Zugabe von 10 ml wasserfreiem Methanol wird das Druckröhrchen fest verschlossen und für fünf Tage auf 100 °C erwärmt. Der erhaltene grüne gelartige Niederschlag wird mehrmals mit wasserfreiem Methanol gewaschen und anschließend überkritisch getrocknet. Das so erhaltene grüne Pulver wird bei 150 °C unter dynamischem Vakuum vollständig aktiviert. Ausbeute: 65 % bezogen auf Rhodium.

UiO-67 (Zr₆O₄(OH)₄(bpdc)₆) (Einkristalle)

34,9 mg (0,15 mmol) Zirkonium(IV)-chlorid werden mit Hilfe des Ultraschallbades in 2,4 ml DMF gelöst. Danach werden 24,9 mg (0,1 mmol) Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure zu der Lösung gegeben und ebenfalls im Ultraschallbad behandelt. Nach Zugabe von 1 ml Essigsäure wird die Lösung für acht Tage auf 120 °C geheizt. Nach der Synthese wird die Mutterlauge gegen frisches DMF ausgetauscht. Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle wuchsen an der Wand des Pyrexröhrchens.

UiO-67(bipy) (Zr₆O₄(OH)₄(bipy)₆)

50 mg (0,2 mmol) 2,2'-Bipyridin-5,5-dicarbonsäure, 50 mg (0,2 mmol) Zirkonium(IV)-chlorid (frisch aus der Handschuhbox ausgeschleust) und 20 ml DMF werden in eine Schottflasche gegeben. Danach werden 0,93 ml (30 Äquivalente) Essigsäure oder 2,349 g (30 Äquivalente) Benzoessäure als Modulator zugegeben. Die Mischung wird fünf Minuten in einem Ultraschallbad

behandelt und anschließend drei Tage auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die überstehende Lösung dreimal gegen DMF und fünfmal gegen Ethanol ausgetauscht. Abschließend wird das weiße mikrokristalline Pulver bei 150 °C unter dynamischem Vakuum getrocknet. Ausbeute: 73 %

UiO-66 (Zr₆O₄(OH)₄(bdc)₆)

1,0548 g (4,5263 mmol) Zirkonium(IV)-chlorid (frisch aus der Handschuhbox ausgeschleust) werden in eine Schottflasche mit Teflondeckel gegeben. Nach Zugabe von zuerst 260 ml tech. DMF und danach 8,16 g (7,8 ml, 135,9 mmol, 30 Äq.) Essigsäure wird die erhaltene Mischung ca. 2 min im Ultraschallbad behandelt bis eine Lösung resultiert. Nun erfolgt die Zugabe von 751,95 mg (4,5263 mmol) Benzen-1,4-dicarbonsäure. Nach erneuter Behandlung im Ultraschallbad wird die erhaltene Lösung für 3 d auf 120 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird die Mutterlauge dreimal gegen frisches DMF ausgetauscht und anschließend dreimal gegen Ethanol. Abschließend wird das weiße mikrokristalline Pulver bei 150 °C unter dynamischem Vakuum getrocknet. Ausbeute: 82 %

UiO-66(dhtz) (Zr₆O₄(OH)₄(bdc)_{6-x}(dhtz)_x)

34,4 mg (0,2 mmol) Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure und 22,4 mg (0,4 mmol) Kaliumhydroxid werden in 2 ml entionisiertem Wasser gelöst. Zu der gelben Lösung werden 54,2 mg (entspricht 0,2 mmol Terephthalatdianionen) UiO-66 gegeben und 24 h bei der entsprechenden Temperatur statisch stehen gelassen. Anschließend wird die überstehende Lösung abgenommen und das MOF mehrmals mit Wasser und abschließend mit Ethanol gewaschen.

Co₂(pdc)₃

16,8 mg (0,1 mmol) 2,5-Pyrazindicarbonsäure werden in 4 ml DMF gelöst. Zu dieser Lösung werden nun 0,4 ml konzentrierte Salzsäure und anschließend eine Lösung aus 15,9 mg (0,067 mmol) Kobalt(II)-chlorid Hexahydrat in 2 ml DMF gegeben. Die resultierende Lösung wird 24 h auf 80 °C erwärmt. Anschließend werden die orangenen plättchenartigen Kristalle erst mit DMF und dann mit Ethanol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Co(bda)₂Cl₂

11,9 mg (0,05 mmol) Kobaltchlorid Hexahydrat und 8,1 mg (0,05 mmol) Benzen-1,4-dicarboximidamid werden in 5 ml DMF gelöst. Nach Erhitzen auf 80 °C für 48 h entstehen blaue Kristalle, die mehrmals mit frischen DMF gewaschen werden.

Zn(bda)₂Cl₂

6,8 mg (0,05 mmol) Zinkchlorid und 8,1 mg (0,05 mmol) Benzen-1,4-dicarboximidamid werden in 5 ml DMF gelöst. Nach Erhitzen auf 80 °C für 24 h entstehen farblose Kristalle, die mehrmals mit frischen DMF gewaschen werden.

Spiro-CTF

270 mg (1 mmol) 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonitril werden je nach Synthesvariante mit 1,360 g (10 mmol, 10 Äq.) oder 682 mg (5 mmol, 5 Äq.) oder 136 mg (1 mmol, 1 Äq.) wasserfreiem Zink(II)-chlorid mittels eines Mörsers in einer Handschuhbox miteinander verrieben und in eine Quarzglasampulle gefüllt. Diese Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und für 40 h bei 400 °C getempert. Nach Abkühlen wird der schwarze Monolith mehrfach mit Wasser im Ultraschallbad behandelt und anschließend mit 1 M Salzsäure über Nacht gerührt. Dabei zerfällt der schwarze Monolith zu einem schwarzen Pulver. Das Pulver wird nun mit einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethanol gewaschen (ungefähr 1 l) und abschließend unter dynamischem Vakuum bei 150 °C getrocknet. Ausbeute: 92 %

NHC-CTF I

307 mg (1 mmol) 1,3-Bis(4-carbonitrilphenyl)-1*H*-imidazoliumchlorid werden mit 1,363 g (10 mmol) wasserfreiem Zink(II)-chlorid mittels eines Mörsers in einer Handschuhbox miteinander verrieben und in eine Quarzglasampulle gefüllt. Diese Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und für 40 h bei 400 °C getempert. Nach Abkühlen wird der schwarze Monolith mehrfach mit Wasser im Ultraschallbad behandelt und anschließend mit 1 M Salzsäure über Nacht gerührt. Dabei zerfällt der schwarze Monolith zu einem schwarzen Pulver. Das Pulver wird nun mit einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethanol gewaschen (ungefähr 1 l) und abschließend unter dynamischem Vakuum bei 150 °C getrocknet. Ausbeute: 93 %

NHC-CTF II

363 mg (1 mmol) 1,3-Bis(4-carbonitril-2,6-dimethylphenyl)-1*H*-imidazoliumchlorid werden mit 1,363 g (10 mmol) wasserfreiem Zink(II)-chlorid mittels eines Mörsers in einer Handschuhbox miteinander verrieben und in eine Quarzglasampulle gefüllt. Diese Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und für 40 h bei 400 °C getempert. Nach Abkühlen wird der schwarze Monolith mehrfach mit Wasser im Ultraschallbad behandelt und anschließend mit 1 M Salzsäure über Nacht gerührt. Dabei zerfällt der schwarze Monolith zu einem schwarzen Pulver. Das Pulver wird nun mit einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethanol gewaschen (ungefähr 1 l) und abschließend unter dynamischem Vakuum bei 150 °C getrocknet. Ausbeute: 93 %.

3.7 Katalyse und postsynthetische Modifizierung

3.7.1 Katalysen an DUT-82

Cyclopropanierung von Styrol mit Ethyldiazoacetat

14,3 mg (0,05 mmol Rhodium; 1 mol% Rhodium) DUT-82 werden in ein Schlenkrohr eingewogen und über Nacht bei 150 °C aktiviert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 523 mg (5 mmol) Styrol in 10 ml trockenem Dichlormethan zugegeben. Anschließend werden 0,65 ml (6,2 mmol) Ethyldiazoacetat über einen Zeitraum von 2 h zugetropft und danach weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde die Zusammensetzung der Reaktionslösung gaschromatographisch untersucht.

Hydrierung von Styrol mit Wasserstoff

9,7 mg (0,034 mmol Rhodium; 3,5 mol% Rhodium) DUT-82 werden in ein Schlenkrohr eingewogen und über Nacht bei 150 °C aktiviert. Nach Abkühlen auf 40 °C wird das Schlenkrohr mit Wasserstoff befüllt ($p = 1$ bar). Nach 30 min werden 100 mg (0,96 mmol) Styrol in 5 ml *n*-Heptan zugegeben, was als Startpunkt der Reaktion gilt. Anschließend wurden nach bestimmten Zeiten Proben mit einem Volumen von 0,1 ml mit einer Spritze mit Spritzenfilter (Porengröße 200 nm) entnommen und gaschromatographisch auf die Zusammensetzung untersucht. Das Verhältnis von Styrol zu Ethylbenzen wurde anhand eines Vergleichs der Flächen unter den entsprechenden Signalen des Chromatogramms errechnet.

3.7.2 Metallinsertion in UiO-67(bipy)

Metallinsertion aus ethanolischer Metallsalzlösung

100 mg aktiviertes UiO-67(bipy) (0,281 mmol Bipyridineinheiten) werden zu 100 ml ethanolischen Lösung gegeben, die 0,562 mmol (2 Äquivalente pro Bipyridineinheit) Metallsalz enthält. Nach 24 h wird die überstehende Lösung abgenommen und der Feststoff mit Ethanol gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur unter dynamischem Vakuum getrocknet.

Metallinsertion aus wässriger Metallsalzlösung

100 mg aktiviertes UiO-67(bipy) (0,281 mmol Bipyridineinheiten) werden zu 100 ml einer wässrigen Lösung gegeben, die 0,562 mmol (2 Äquivalente pro Bipyridineinheit) Metallsalz enthält. Nach 24 h wird die überstehende Lösung abgenommen und der Feststoff mit entionisiertem Wasser gewaschen. Abschließend wird der Feststoff bei Raumtemperatur im

Argonstrom über Nacht getrocknet. Dabei wird an der externen Oberfläche anhaftendes Wasser entfernt, während das Wasser in den Poren nicht entfernt wird.

3.7.3 Oxidation und Reduktion der Tetrazineinheit in UiO-66(dhtz) und UiO-66(tz)

Flüssigphasenoxidation von UiO-66(dhtz) mit nitrosen Gasen

5 mg UiO-66(dhtz) werden in 2 ml Chloroform suspenziert. Durch diese Suspension werden für 1 min nitrose Gase, die durch Zutropfen von Salzsäure zu 6 M Natriumnitrit-Lösung gebildet werden, geleitet. Anschließend wird das MOF solange mit Chloroform gewaschen, bis dieses farblos erscheint. Abschließend erfolgt eine Trocknung unter dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur.

Flüssigphasenoxidation von UiO-66(dhtz) mit Brom

5 mg UiO-66(dhtz) werden in 2 ml Chloroform suspenziert. Anschließend werden 0,1 ml Brom zugegeben. Nach 1 min wird die überstehende Lösung abgenommen und das MOF solange mit Chloroform gewaschen, bis dieses farblos erscheint. Abschließend erfolgt eine Trocknung unter dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur.

Flüssigphasenoxidation von UiO-66(dhtz) mit Wasserstoffperoxid

5 mg UiO-66(dhtz) werden in 2 ml Ethanol suspendiert. Anschließend werden 0,1 ml Wasserstoffperoxid zugegeben. Nach 15 min wird die überstehende Lösung abgenommen und das MOF fünfmal mit Ethanol gewaschen. Abschließend erfolgt eine Trocknung unter dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur.

Flüssigphasenoxidation von UiO-66(dhtz) mit Eisen(III)-chlorid

5 mg UiO-66(dhtz) werden in 2 ml 0,1 M Eisen(III)-chlorid Lösung suspendiert. Nach 24 h wird die überstehende Lösung abgenommen und das MOF fünfmal mit Ethanol gewaschen. Abschließend erfolgt eine Trocknung unter dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur.

Flüssigphasenoxidation von UiO-66(dhtz) mit Kaliumdichromat

5 mg UiO-66(dhtz) werden in 2 ml 0,1 M Kaliumdichromat Lösung suspendiert. Nach 24 h wird die überstehende Lösung abgenommen und das MOF fünfmal mit Ethanol gewaschen. Abschließend erfolgt eine Trocknung unter dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur.

Gasphasenoxidation von UiO-66(dhtz) mit nitrosen Gasen

5 mg UiO-66(dhtz) werden in eine Reaktionskammer gegeben. Durch diese Kammer werden für 1 min nitrose Gase, die durch Zutropfen von Salzsäure zu 6 M Natriumnitrit-Lösung gebildet werden, geleitet. Anschließend wird das MOF unter dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur aktiviert.

Gasphasenoxidation von UiO-66(dhtz) mit Brom

5 mg UiO-66(dhtz) werden in eine Reaktionskammer gegeben. In diese Kammer werden 0,5 ml flüssiges Brom gegeben, die nach kurzer Zeit verdampfen. Eine Minute nachdem alles Brom verdampft ist, wird Vakuum an die Reaktionskammer angelegt, und das Brom entfernt.

Gasphasenreduktion von UiO-66(tz) mit Wasserstoff

5 mg UiO-66(tz) werden in ein Schlenkrohr gegeben und bei Raumtemperatur für 1 h aktiviert. Anschließend wird das Schlenkrohr mit Wasserstoff befüllt ($p = 1 \text{ bar}$). Nach 24 h wird der Wasserstoff durch Anlegen von Vakuum aus dem Schlenkrohr entfernt.

Flüssigphasenreduktion von UiO-66(tz) mit Natriumdithionit

20 mg UiO-66(tz) werden mit 3 ml 0,01 M Natriumdithionit-Lösung versetzt. Nach 15 min hat sich das Pulver komplett von Pink nach Gelb verfärbt. Nun wird die überstehende Lösung abgenommen und das Pulver dreimal mit Wasser und dreimal mit Ethanol gewaschen. Abschließend wurde das gelbe Pulver unter dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur aktiviert.

3.7.4 Katalysen an NHC-CTF_I

Umpolungsreaktion von Zimtaldehyd

9,7 mg (0,03 mmol) NHC-CTF_I werden über Nacht bei 150 °C aktiviert. In einem ausgeheizten Druckröhrchen (Ace pressure tube (15 ml) der Firma Sigma Aldrich) werden anschließend 18 μl (18,3 mg; 0,12 mmol) DBU und 2 ml trockenes THF zu NHC-CTF_I gegeben und für 15 min bei 70 °C gerührt. Danach werden erneut in der Handschuhbox 76 μl (79,3 mg; 0,6 mmol) Zimtaldehyd und 168 μl (209 mg; 1,2 mmol) 2,2,2-Trifluoracetophenon zugegeben und für weitere 20 h bei 70 °C gerührt. Abschließend wird die Lösung gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung hin überprüft.

3.8 Kristallographische Daten

Tabelle 5: Kristallographische Daten von UiO-67.

UiO-67	
Empirische Formel	$C_{42}H_{24}O_{16}Zr_3$
Formelgewicht	1058,27
Temperatur	296 K
Strahlung; Wellenlänge	MoK α_1 ; 0,71073 Å
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>Fm-3m</i> (Nr. 225)
Zellparameter	$a = 26,896(3)$ Å
Volumen	19456(7) Å ³
Z	8
berechnete Dichte	0,723 gcm ⁻³
$F(000)$	4192
Messbereich	1,5 ° - 25,7 °
h,k,l -Bereich	-21 ≤ h ≤ 32 -27 ≤ k ≤ 6 -29 ≤ l ≤ 32
gemessene Reflexe	4307
unabhängige Reflexe	977
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Goodness of fit gegen F^2	0,89
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0768$
R Indizes (alle Reflexe)	$wR_2 = 0,1887$
maximale und minimale Elektronendichte	-1,10 und 0,81 eÅ ⁻³

Tabelle 6: Kristallographische Daten von $\text{Co}_2(\text{pdc})_3$.

Co ₂ (pdc) ₃	
Empirische Formel	C ₂₇ H ₉ N ₉ O ₁₈ Co ₃
Formelgewicht	924,22
Temperatur	293 K
Strahlung; Wellenlänge	MoK _α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 41,255(8)$ Å $b = 16,530(3)$ Å $c = 19,030(4)$ Å $\beta = 91,84(3)^\circ$
Volumen	12971(4) Å ³
Z	8
berechnete Dichte	0,947 gcm ⁻³
$F(000)$	3672
Messbereich	1,0° – 28,7°
h,k,l -Bereich	$-44 \leq h \leq 51$ $-19 \leq k \leq 21$ $-23 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	49331
unabhängige Reflexe	14360
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Goodness of fit gegen F^2	1,62
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1090$
R Indizes (alle Reflexe)	$wR_2 = 0,2959$
maximale und minimale Elektronendichte	-1,33 und 1,95 eÅ ⁻³

Tabelle 7: Kristallographische Daten von $\text{Co}(\text{bda})_2\text{Cl}_2$.

Co(bda) ₂ Cl ₂	
Empirische Formel	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₂ N ₆ O ₂ Co
Formelgewicht	438,22
Temperatur	293 K
Strahlung; Wellenlänge	Synchrotron; 0,80000 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Zellparameter	<i>a</i> = 10,500(2) Å <i>b</i> = 11,280(2) Å <i>c</i> = 18,740(4) Å <i>β</i> = 105,70(3) °
Volumen	2136,8(8) Å ³
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte	1,362 gcm ⁻³
<i>F</i> (000)	908
Messbereich	2,3 ° – 30,7 °
<i>h,k,l</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gemessene Reflexe	21940
unabhängige Reflexe	3584
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen <i>F</i> ²
Goodness of fit gegen <i>F</i> ²	1,04
finale <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0900
<i>R</i> Indizes (alle Reflexe)	<i>wR</i> ₂ = 0,2507
maximale und minimale Elektronendichte	-0,73 und 2,04 eÅ ⁻³

Tabelle 8: Kristallographische Daten von $\text{Zn}(\text{bda})_2\text{Cl}_2$.

Zn(bda) ₂ Cl ₂	
Empirische Formel	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$
Formelgewicht	444,68
Temperatur	293 K
Strahlung, Wellenlänge	Synchrotron; 0,80000 Å
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Zellparameter	$a = 11,220(2)$ Å $b = 18,890(4)$ Å $c = 20,200(4)$ Å
Volumen	$4281,3(15)$ Å ³
Z	8
berechnete Dichte	$1,380$ gcm ⁻³
<i>F</i> (000)	1840
Messbereich	$2,3^\circ - 30,7^\circ$
<i>h,k,l</i> -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-21 \leq k \leq 20$ $-24 \leq l \leq 24$
gemessene Reflexe	43304
unabhängige Reflexe	3826
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen <i>F</i> ²
Goodness of fit gegen <i>F</i> ²	1,10
finale <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0,0528$
<i>R</i> Indizes (alle Reflexe)	$wR_2 = 0,1858$
maximale und minimale Elektronendichte	-0,47 und 0,47 eÅ ⁻³

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese und Charakterisierung von DUT-82 und DUT-83, zwei metallorganischen Gerüstverbindungen basierend auf der zweikernigen Rhodium-Schauflerradeinheit

Rhodium ist in verschiedenen Reaktionen wie Hydrierungen¹⁵³ und Hydroformylierungen katalytisch aktiv.³ Darüber hinaus bietet es gute strukturelle Voraussetzungen, um als Knoten in einem MOF zu fungieren. Eine Integration in ein MOF scheint somit vielversprechend. Rhodium(II)-acetat besteht aus der sogenannten Schauflerradeinheit, bei der zwei Rhodiumatome von vier Acetatgruppen verbrückend koordiniert werden.²⁶ Dieses Strukturmotiv ist bereits für die kupferbasierten HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$)¹⁰ (btc - 1,3,5-Benzentricarboxylat) und MOF-14 ($\text{Cu}_3(\text{btb})_2$)¹⁵⁴ (btb - 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoat) sowie dessen nicht interpenetriertes Pendant DUT-34¹⁵⁵ bekannt. Weitere MOFs, die den btc-Linker und die Schauflerradeinheit als SBU besitzen, sind u.a. das molybdänbasierte TUDMOF-1²⁴ und die Verbindungen $\text{M}^{\text{II/III}}_3(\text{btc})_2$ (M = Ni, Cr, Zn).^{21,22,156} Darüber hinaus sind auch gemischt valente Schauflerradeinheiten bekannt wie z. B. Fe(II/III)- und Ru(II/III)- Struktureinheiten in $\text{Fe}_3(\text{btc})_2\text{Cl}^{25}$ und $\text{Ru}_3(\text{btc})_2(\text{Cl})_x(\text{OH})_{1.5-x}$.²³ Eine Möglichkeit, die Schauflerradeinheit in eine dreidimensionale Struktur zu integrieren, ist die Verknüpfung mit trifunktionellen Linkern wie btc^{3-} und btb^{3-} .

4.1.1 Synthese und Struktur von DUT-82 und DUT-83

Die Umsetzung von Rhodium(II)-acetat mit sowohl H_3btc als auch H_3btb in Methanol bei 100 °C für fünf Tage lieferte ein grünes, gelartiges Produkt. Die Verbindung, synthetisiert aus Rhodium(II)-acetat mit H_3btc wird nachfolgend DUT-82 und mit H_3btb DUT-83 genannt (Abb. 12).

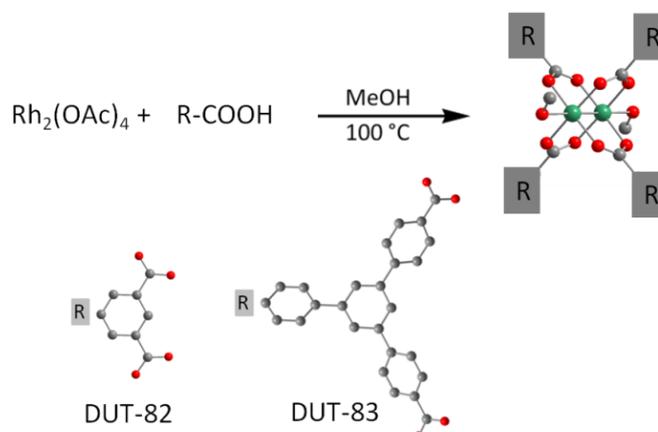


Abbildung 12: DUT-82 und DUT-83 werden in einer Solvothermalreaktion aus Rhodium(II)-acetat und Trimesinsäure (DUT-82) bzw. 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoessäure (DUT-83) über einen Zeitraum von fünf Tagen synthetisiert. Rh: grün, O: rot, C: grau, H: nicht dargestellt.

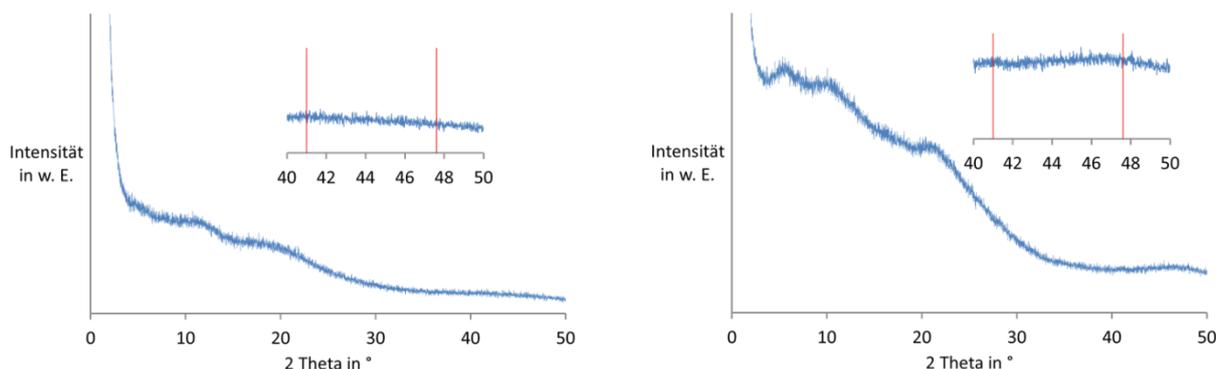


Abbildung 13: Röntgenpulverdiffraktogramme von DUT-82 (links) und DUT-83 (rechts). Die roten Striche zeigen die theoretischen Positionen für elementares Rhodium.

Die Synthese wurde hinsichtlich des Lösungsmittels, des Rhodiumpräkursors und der Synthesetemperatur optimiert, um eine bestmögliche Gelbildung zu erreichen und vor allem, um die Bildung von Nebenprodukten auszuschließen. Als Nebenprodukt kommt aufgrund der leichten Reduzierbarkeit des Rhodiums hauptsächlich elementares Rhodium in Frage, welches sich in Form von Rhodiumschwarz als dunkler Niederschlag bilden kann oder als matter silberner Spiegel an der Gefäßwand abscheidet. Der Einsatz von Ethanol, *N,N*-Dimethylformamid (DMF), *N,N*-Diethylformamid (DEF) oder Wasser als Lösungsmittel bewirkt eine zumindest teilweise Rhodiumschwarzbildung im Gegensatz bzw. zusätzlich zu einer Gelbildung. Die Rhodiumpräkursoren können in zwei Gruppen eingeteilt werden: (a) Präkursoren, welche die Schaufelradeinheit nicht als Strukturmotiv besitzen wie Rhodium(III)-chlorid und Tetrarhodiumdodecacarbonyl und (b) Präkursoren, die die Schaufelradeinheit als Strukturmotiv bereits beinhalten wie Rhodium(II)-acetat und Rhodium(II)-trifluoracetat.

In den Präkursoren der zweiten Gruppe besitzt Rhodium die gewünschte chemische Umgebung und die entsprechende Oxidationszahl +II, die möglichst auch im Produkt vorliegen soll. Versuche, eine Netzwerkverbindung unter Verwendung der Präkursoren der ersten Gruppe darzustellen, führen zu Bildung von Rhodiumschwarz im Falle von Rhodium(III)-chlorid bzw. zu keiner Gelbildung im Falle von Tetrarhodiumdodecacarbonyl unter den gewählten Reaktionsbedingungen. Ein weiterer wichtiger Syntheseparameter ist die Temperatur. Mori und Mitarbeiter berichteten von Synthesetemperaturen von bis zu 180 °C für ihre Rhodiumkoordinationspolymeren.⁴⁵ Bei dieser Temperatur wurden jedoch Verunreinigungen von Rhodiumschwarz neben der Gelbildung beobachtet, auch wenn die Synthese unter Argon in trockenem Methanol durchgeführt wurde.

Verschiedene Versuche, ein kristallines Produkt zu erhalten, z. B. durch Zusatz von Essigsäure als Modulator oder Variation der Heizbedingungen oder Änderung der Konzentration und des Verhältnisses der Edukte, führten nicht zum Erfolg.

DUT-82 bzw. DUT-83 wurden nach der Synthese mehrfach mit Methanol gewaschen und anschließend mit Kohlendioxid überkritisch getrocknet. Es wurden jeweils dunkelgrüne Pulver

erhalten. Röntgenpulvermessungen zeigen für beide Verbindungen keine Reflexe im Bereich von 2° - 50° 2θ (Abb. 13). Dies bedeutet, dass in keiner der beiden Verbindungen eine Fernordnung vorliegt. Weiterhin kann die Bildung von elementarem Rhodium, innerhalb der Nachweisgrenze der Methode, unter den gewählten Bedingungen ausgeschlossen werden.

Die Abwesenheit von Fernordnung bedeutet jedoch nicht zwangsweise, dass keine Nahordnung vorhanden ist. Um dies zu überprüfen, wurden XAS-Messungen der Rhodium *K*-Kante von überkritisch getrocknetem DUT-82 und zum Vergleich von Rhodium(II)-acetat, welches die Schaufelradstruktur besitzt und axial von Methanol koordiniert ist, durchgeführt (Abb. 14). Der Vergleich beider Spektren in Abbildung 14 zeigt, dass sowohl die Lage der Kante als auch der modulierte EXAFS-Bereich eine sehr hohe Übereinstimmung zeigen. Dies wird noch deutlicher, wenn man beide Kurven im *k*-Raum darstellt. Die Lage der Kurvenminima und -maxima und auch deren Intensitäten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Aus der hohen Gleichartigkeit kann man schließen, dass die Umgebung der Rhodiumatome in DUT-82 und in axial mit Methanol koordiniertem Rhodium(II)-acetat gleich ist. Folglich besteht die SBU in DUT-82 aus zwei Rhodiumatomen der Oxidationsstufe +II, welche von vier Carboxylaten verbrückend koordiniert werden. In axialer Position werden die Rhodiumatome von Methanol koordiniert. Zwischen den zwei Rhodiumatomen der SBU existiert eine Einfachbindung. Dies kann zum einen

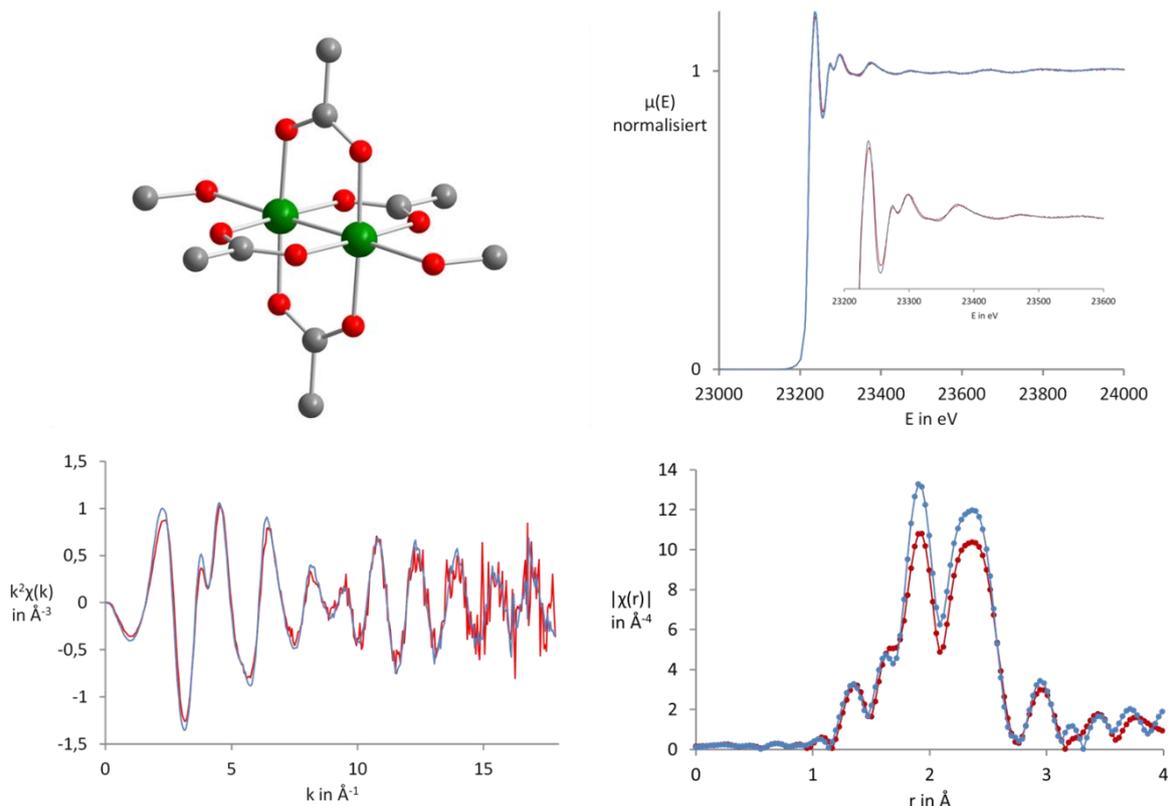


Abbildung 14: Kristallstruktur von Rhodium(II)-acetat mit axial koordinierenden Methanolmolekülen (oben links, Rh: grün, C: grau, O: rot, H: nicht dargestellt.) und normalisierte Röntgenabsorptionsmessung an der Rhodium *K*-Kante (oben rechts), sowie deren fouriertransformierte Darstellung (unten links) und die daraus errechnete Radialverteilung um ein zentrales Rhodiumatom von Rhodium(II)-acetat (blau) und DUT-82 (rot).

auf den kurzen Rh-Rh Abstand (2,378 Å für Rhodium(II)-acetat, welches die Schaufelradstruktur besitzt und axial von Methanol koordiniert ist), und zum anderen auf die Lage der Kante, welche für Rhodium in der Oxidationsstufe +II spricht, zurückgeführt werden. Allerdings geben die XAS-Daten nur Aufschluss über die nächste Umgebung der Rhodiumatome und es kann somit nicht unterschieden werden, welcher Natur die verbrückenden Carboxylatliganden sind. Es ist sowohl eine alleinige Koordination durch btc-Liganden als auch eine gemischte Koordination durch btc- und Acetat-Liganden möglich. Man kann bei der Gelbildung somit auch von einer Ligandenaustauschreaktion sprechen, bei der zumindest teilweise die Acetat-Liganden durch btc-Liganden ersetzt werden, während die Schaufelradeinheit intakt bleibt. Die Bildungsreaktion von DUT-82 kann folglich als controlled SBU approach gelten.¹⁵⁷ Aufgrund der analogen Reaktionsbedingungen für DUT-83 kann davon ausgegangen werden, dass auch DUT-83 als SBU die Schaufelradeinheit enthält, was allerdings nicht durch XAS-Messungen nachgewiesen wurde. Das Vorhandensein der Schaufelradeinheit bietet die Möglichkeit, durch Entfernen der axial koordinierenden Lösungsmittelmoleküle zugängliche Koordinationsstellen an den Rhodiumzentren zu generieren. Dies ist zum Einen entscheidend für katalytische Reaktionen, welche an den Metallzentren ablaufen, aber auch für die Adsorption verschiedener Gase, die diese freien Metallstellen als primären Adsorptionsplatz nutzen.

Thermogravimetrie-Messungen zeigen eine thermische Stabilität bis 250 °C für DUT-82 und DUT-83 (Abb. 15). Ab 250 °C kommt es zur Zersetzung der Linkermoleküle. Die Masseabnahme unter 250 °C ist wahrscheinlich auf das Entfernen von koordinierendem Methanol zurückzuführen. Bei ca. 300 °C kommt es zur Ausbildung eines Masseminimums gefolgt von einem Anstieg auf eine konstante Restmasse. Röntgenpulveraufnahmen des Rückstandes zeigen ausschließlich Reflexe für Rhodium(III)-oxid [43-9]. Das Minimum kann somit

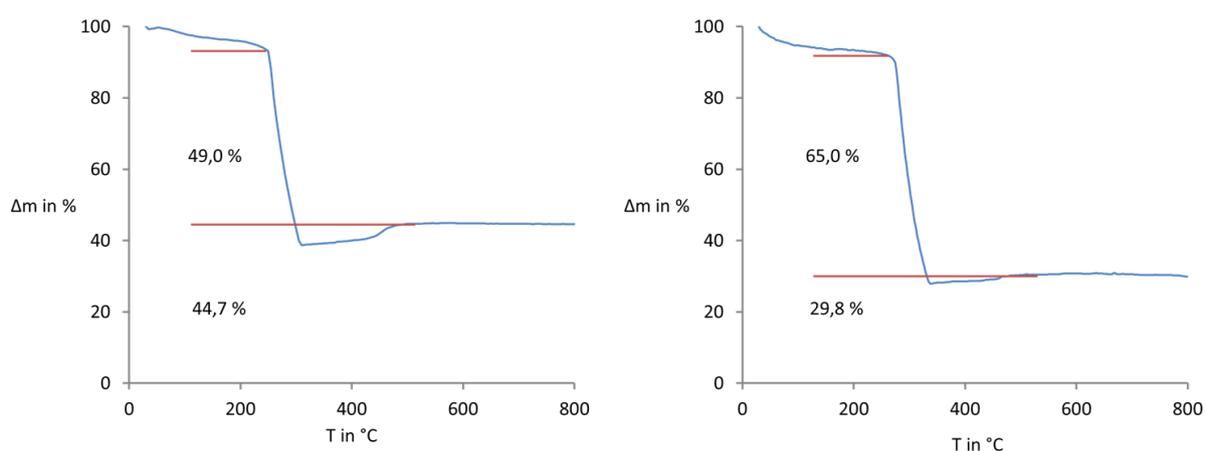


Abbildung 15: Thermogravimetrische Messungen von DUT-82 (links) und DUT-83 (rechts) an Luft. Der leichte Masseanstieg ab 300 °C ist auf die vollständige Oxidation zu Rhodium(III)-oxid zurückzuführen.

Tabelle 9: Elementare Zusammensetzung von DUT-82 und DUT-83.

Element	Rh ₂ (OAc) ₄	DUT-82	Rh ₃ (btc) ₂ (theo.)	DUT-83	Rh ₃ (btb) ₂ (theo.)
C in %	21,7	25,6	29,9	46,0	55,0
H in %	2,7	2,3	0,84	2,5	2,6
Rh in %	46,6	36*	42,7	24*	26,2

* berechnet aus Thermogravimetriemessungen

durch eine unvollständige Oxidation des Rhodiums zwischen 300 und 500 °C erklärt werden. Ab einer Temperatur von 850 °C kommt es zu einer weiteren Oxidation zu Rhodium(VI)-oxid, welches bei sehr hohen Temperaturen in seine Elemente zerfällt. Aus den Thermogravimetriemessungen kann ein Rhodiumanteil von 36 % für DUT-82 bzw. von 24 % für DUT-83 berechnet werden. Die weitere Elementzusammensetzung für DUT-82 (Tab. 9) verdeutlicht, dass DUT-82 nicht die ideale Zusammensetzung Rh₃(btc)₂ besitzt. Vielmehr sind die bestimmten Mengen an Kohlenstoff und Wasserstoff höher als bei der Zusammensetzung von Rhodium(II)-acetat und niedriger als bei der berechneten Zusammensetzung für ideales Rh₃(btc)₂, was auf einen lediglich teilweisen Austausch der Acetatliganden des Präkursors Rhodium(II)-acetat durch btc-Liganden schlussfolgern lässt. Der relativ niedrige Rhodiumanteil kann durch eine unvollständige Deprotonierung der btc-Liganden erklärt werden, was zu einem geringeren Verhältnis von Rhodium zu den btc-Liganden bzw. Hbtc- oder H₂btc-Liganden führt. Analog zeigt auch die Zusammensetzung von DUT-83, dass nur ein teilweiser Ligandenaustausch während der Reaktion erfolgt ist.

4.1.2 Adsorptionseigenschaften von DUT-82 und DUT-83

Eine Aktivierung bei Raumtemperatur unter dynamischem Vakuum führt bei DUT-82 und DUT-83 jeweils zu unporösen Phasen. Werden DUT-82 und DUT-83 jedoch aus Methanol einer überkritischen Trocknung mit Kohlendioxid unterzogen, besitzen beide Materialien eine permanente Porosität. DUT-82 besitzt direkt nach dem überkritischen Trocknen eine spezifische BET-Oberfläche von 420 m²g⁻¹. Eine weitere Aktivierung derselben Probe bei Raumtemperatur unter dynamischem Vakuum führt zu verbesserten Adsorptionseigenschaften mit einer BET-Oberfläche von 677 m²g⁻¹. Eine zusätzliche thermische Aktivierung bei 150 °C unter dynamischem Vakuum für 16 h ergibt eine DUT-82 Probe mit einer BET-Oberfläche von 780 m²g⁻¹ und einem totalen Porenvolumen von 1,64 cm³g⁻¹. Bei der Aktivierung bei 150 °C zeigt DUT-82 eine Farbänderung von ursprünglich Dunkelgrün zu Hellgrün. Anhand der Isothermen in verschiedenen Aktivierungsstadien (Abb. 16) ist zu erkennen, dass sich die Form der Isothermen

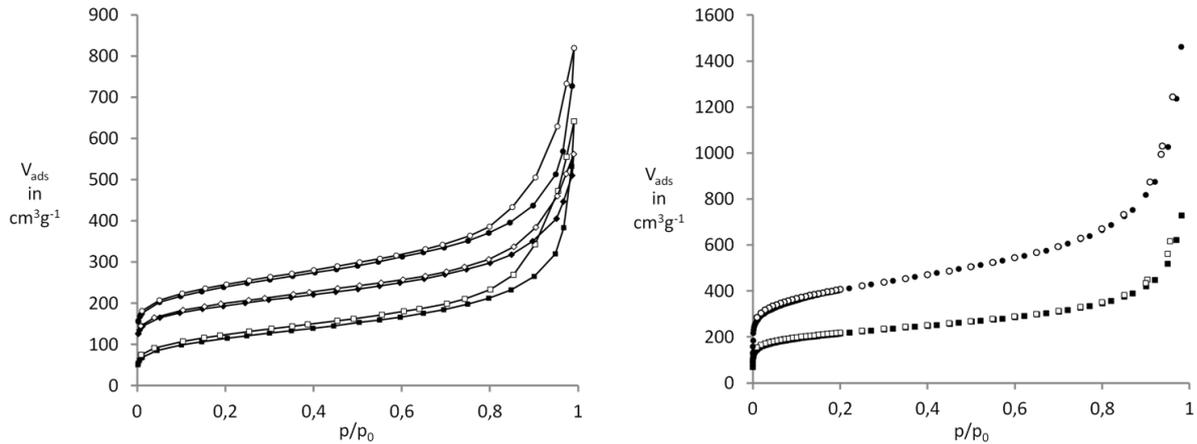


Abbildung 16: Stickstoffphysisorptionsisothermen bei 77 K für DUT-82 in unterschiedlichen Aktivierungsstadien (links). Ausschließlich überkritisch getrocknetes DUT-82 (Quadrate) zeigt die niedrigsten spezifischen Adsorptionsvolumina. Durch zusätzliches Aktivieren von DUT-82 bei Raumtemperatur (Rauten) kann die Adsorptionskapazität weiter gesteigert werden und erreicht ihre höchsten Werte bei einer zusätzlichen Aktivierung bei 150 °C (Kreise). Stickstoffphysisorptionsisothermen bei 77 K (rechts) für DUT-82 (Quadrate) und DUT-83 (Kreise) nach zusätzlicher Aktivierung bei 150 °C. Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption.

nicht verändert. Die Form ist typisch für Aerogele.¹⁵⁸ Nach IUPAC-Klassifizierung kann sie der Klasse der Typ-IV Isothermen zugeordnet werden. Die sehr schwach ausgebildete Hysterese ist von Typ 2 und gilt für eine breite Porenradienverteilung im mesoporösen Bereich. Eine Porenradienverteilung von DUT-82 zeigt ein definiertes Maximum für Mikroporen mit einem Durchmesser von 12 Å und eine breite Porenradienverteilung für Mesoporen. Allerdings steigt die Adsorptionskapazität bei niedrigen Relativdrücken bei jedem weiteren Aktivierungsschritt an. Vergleicht man nun das Ansteigen des Mikroporenvolumens, ist zu erkennen, dass es von 0,18 cm^3g^{-1} für überkritisch getrocknetes DUT-82 über 0,27 cm^3g^{-1} für überkritisch und bei Raumtemperatur aktiviertes DUT-82 bzw. 0,30 cm^3g^{-1} für überkritisch und bei 100 °C aktiviertes DUT-82 bis zu einem Mikroporenvolumen von 0,37 cm^3g^{-1} für überkritisch und bei 150 °C aktiviertes DUT-82 bei jedem Aktivierungsschritt ansteigt. Das bedeutet, dass mit jedem Aktivierungsschritt hauptsächlich das Mikroporenvolumen erhöht wird.

Überkritisch getrocknetes und anschließend bei 150 °C thermisch aktiviertes DUT-83 besitzt eine spezifische BET-Oberfläche von 1150 m^2g^{-1} und ein totales Porenvolumen von 2,26 cm^3g^{-1} . Die Form der Isotherme ist ähnlich der von DUT-82, verschiebt sich lediglich zu höheren Adsorptionskapazitäten. Sowohl die spezifischen Oberflächen als auch die spezifischen Porenvolumina sind die höchsten gemessenen Werte für auf Rhodium basierende Koordinationspolymere.

Wasserstoffadsorptionsmessungen an DUT-82 ergeben eine Adsorptionskapazität bei 1 bar von 2,2 Gew.% (Abb. 17). Dieser Wert ist identisch mit der Wasserstoffkapazität von kristallinem HKUST-1.¹⁵⁹ Dies ist insofern beachtlich, da die BET-Oberfläche von DUT-82 mit 780 m^2g^{-1} deutlich unter der von HKUST-1 (ca. 1500 m^2g^{-1}) liegt. Die Kapazität für Kohlendioxid bei 1 bar

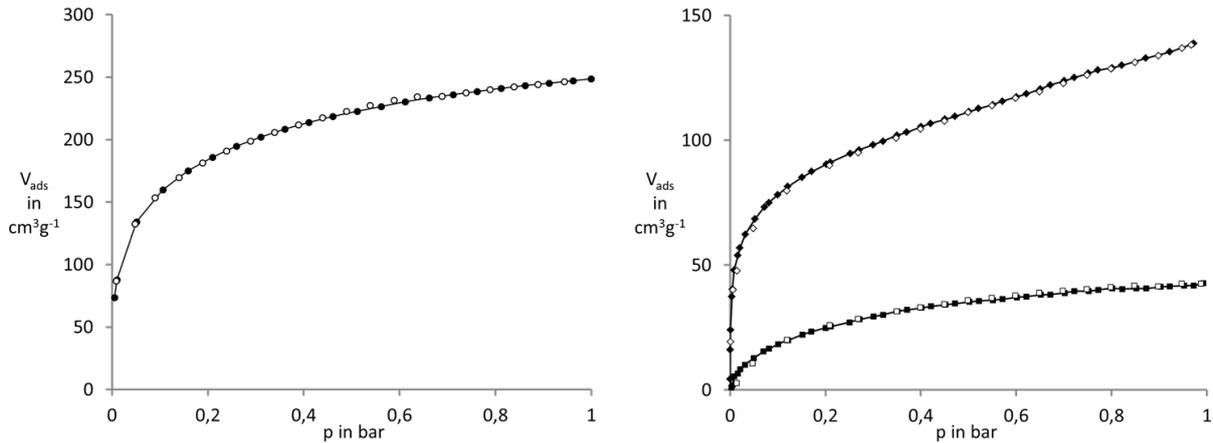


Abbildung 17: Wasserstoffphysorptionsisotherme bei 77 K für DUT-82 (links) und Kohlenstoffdioxidphysorptionsisothermen bei 195 K (Rauten) und 273 K (Quadrate) für DUT-82 (rechts). Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption.

beträgt $42,8 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (7,7 Gew.%) bei 273 K und $138,7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (21,4 Gew.%) bei 196 K. HKUST-1 besitzt im Vergleich dazu bei 293 K und 1 bar eine Kapazität von 19,8 Gew.%.³⁰ Die Adsorption von Kohlenmonoxid ist aufgrund seiner hohen Toxizität wichtig, um es sicher zu speichern bzw. aus einem Gasstrom zu entfernen. Gleichzeitig ist Kohlenmonoxid ein Gas, das von den meisten MOFs kaum oder gar nicht adsorbiert wird.¹⁶⁰ Die Adsorption von Kohlenmonoxid in MOFs ist nicht nur vom Vorhandensein zugänglicher Metallzentren abhängig, sondern auch von der Art und Dichte der Metallzentren. HKUST-1 adsorbiert trotz zugänglicher Metallstellen keine nennenswerten Mengen an Kohlenmonoxid. Materialien, die Kapazitäten für Kohlenmonoxid aufweisen, sind CPO-27-Ni (CPO - Coordinatin Polymer of Oslo),^{17,161} welches freie Nickelstellen besitzt, $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ mit zugänglichen Palladium-Zentren^{48,49} und DUT-37,⁵⁷ das wie DUT-82 auf Rhodium basiert, welches allerdings über Olefinliganden und nicht über Carboxylate koordiniert wird. Die Affinität von Kohlenmonoxid gegenüber DUT-82 wurde durch typische Adsorption/Desorption Experimente sowie durch Durchbruchmessungen untersucht. Bei 77 K liegt der Adsorptionsast der Kohlenmonoxidisotherme und der Stickstoffisotherme übereinander. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich Kohlenmonoxid und Stickstoff in einigen Eigenschaften durchaus ähneln. Sie sind isoelektronisch und besitzen ungefähr die gleiche Molekülgröße. Auch die Siedepunkte unterscheiden sich lediglich um 4,5 K. Dies führt allerdings dazu, dass $p_0 = 0,59 \text{ bar}$ für Kohlenmonoxidphysorptionsmessungen bei 77 K beträgt. Der Desorptionsast der Kohlenmonoxidisotherme weist allerdings einen entscheidenden Unterschied auf. DUT-82 zeigt eine Hysterese in der Desorption auch bei niedrigen Relativdrücken, d.h. dass bei niedrigen Relativdrücken die Desorptionskurve bei höheren adsorbierten Volumina liegt als die Adsorptionskurve. Das bedeutet, dass Kohlenmonoxid nicht reversibel adsorbiert wird und ein Teil des adsorbierten Kohlenmonoxids in DUT-82 verbleibt, was auf eine starke Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxid und DUT-82 und eventuell Chemisorption von Kohlenmonoxid hinweist.

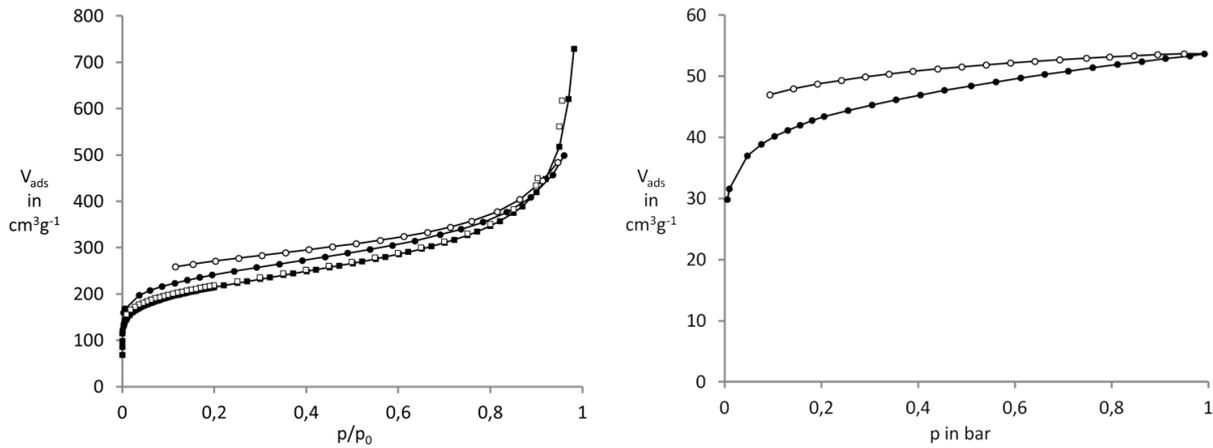


Abbildung 18: Stickstoffphysisorptionsisotherme (Quadrate) und Kohlenstoffmonoxidphysisorptionsisotherme (Rauten) für DUT-82 bei 77 K (links) und Kohlenstoffmonoxidphysisorptionsisotherme bei 298 K (rechts). Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption.

Dieser Befund wird durch Kohlenmonoxidadsorptionsmessungen bei 298 K zusätzlich bestätigt. Auch dort zeigt sich eine Typ-I Isotherme mit Hysterese (Abb. 18).

Infrarotspektroskopische Messungen, die an DUT-82 nach Adsorption von Kohlenmonoxid durchgeführt wurden, zeigen nach der Adsorption eine deutliche Bande bei 2080 cm⁻¹, welche auf koordinierendes Kohlenmonoxid hinweist und sich von der Bandenlage von 2143 cm⁻¹ für gasförmiges Kohlenmonoxid deutlich unterscheidet (Abb. 19). Da es bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an DUT-82 zu einem Farbwechsel nach Graugrün kommt, ist davon auszugehen, dass die primäre Adsorption an den zugänglichen Rhodiumpositionen stattfindet. Auch nach Aktivieren bei Raumtemperatur ist diese Bande vorhanden und bestätigt, dass Kohlenmonoxid durch Aktivieren bei Raumtemperatur unter dynamischem Vakuum komplett und somit durch Erniedrigung des Drucks nicht von DUT-82 entfernt werden kann. Es kann jedoch durch thermisches Aktivieren bei 150 °C unter dynamischem Vakuum desorbiert werden, was durch das Fehlen der Bande bei 2080 cm⁻¹ bestätigt wird.

Um die Adsorptionenthalpie zu berechnen und zu untersuchen, ob es sich tatsächlich um Chemisorption handelt, wurden Adsorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen (77 K, 248 K, 273 K, 298 K) durchgeführt. Alle Messungen zeigen eine Typ-I Isotherme und eine Hysterese in der Desorption auch bei niedrigen Relativdrücken. Allerdings konnte mit dem Messgerät der Niederdruckbereich nicht ausreichend aufgelöst werden, sodass die Adsorptionswärme bei niedrigen Beladungen nicht berechnet werden konnte. Dies wäre insofern interessant gewesen, da die Adsorptionswärme abhängig von der Beladung ist. Geht man davon aus, dass die primären Adsorptionsplätze die axialen Positionen an der Rhodiumschaufelraderinheit sind, so sind für die Adsorption an diesen Positionen, welche bereits bei sehr niedrigen Relativdrücken abläuft, die höchsten Werte für die Adsorptionswärme zu erwarten. Mit steigender Beladung nimmt die Adsorptionswärme ab, bis sie einen konstanten Wert erreicht. Da die Isotherme im Niederdruckbereich nicht aufgelöst werden konnte, konnte

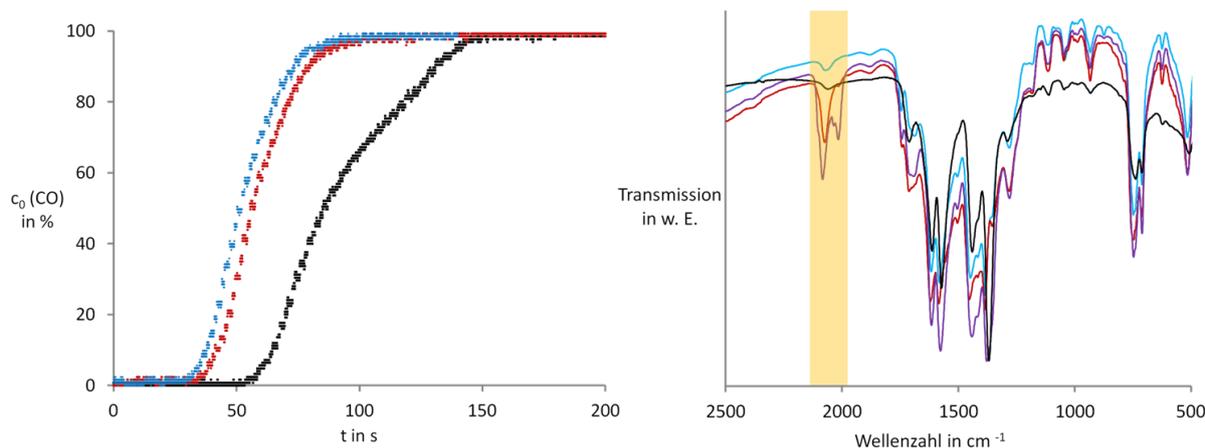


Abbildung 19: Durchbruchmessungen von Kohlenmonoxid an DUT-82 (schwarz: 1.Zyklus, rot: 2. Zyklus, 3. Zyklus: blau) (links) und infrarotspektroskopische Messungen von DUT-82 (hellblau), nach Adsorption von Kohlenmonoxid (rot), nach Adsorption von Kohlenmonoxid und Aktivierung bei Raumtemperatur (violett) und nach Adsorption von Kohlenmonoxid und Aktivierung bei 150 °C (rechts).

die Adsorptionwärme erst für eine Beladung von $1,7 \text{ mmol g}^{-1}$ berechnet werden. Sie beträgt bei dieser Beladung 50 kJ mol^{-1} und liegt damit im Grenzbereich zwischen Physisorption und Chemisorption. Ab einer Adsorptionwärme von 50 kJ mol^{-1} spricht man von Chemisorption.

Vergleicht man die Werte der Kohlenstoffmonoxidphysisorption für DUT-82 mit anderen MOFs, zeigt sich, dass die Adsorptionskapazität bei 77 K für DUT-82 ungefähr doppelt so hoch ist wie für $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$.⁴⁹ Die Adsorptionwärme für die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an CPO-27-Ni beträgt für niedrige Beladungen (weniger als ein Molekül Kohlenstoffmonoxid pro Nickelatom in CPO-27-Ni) ungefähr $54\text{-}60 \text{ kJ mol}^{-1}$ und liegt damit in der Größenordnung von DUT-82.¹⁶¹

Durchbruchmessungen von Kohlenmonoxid bestätigen die Ergebnisse der Adsorption/Desorptionsmessungen. Bei den Durchbruchmessungen wurde eine Kolonne mit aktiviertem DUT-82 befüllt. Anschließend wurde ein Gasstrom aus 1 % Kohlenmonoxid in Stickstoff durch die Kolonne geleitet und der Gehalt an Kohlenmonoxid im Gasstrom am Ausgang der Säule gemessen. Die erste Messung zeigt eine Durchbruchzeit von ungefähr 55 s. Erreicht die Kohlenmonoxidkonzentration wieder das Ausgangsniveau, wird die Probe mit Helium gespült um das adsorbierte Kohlenmonoxid wieder zu entfernen. Danach folgt die zweite Messung usw. Die Durchbruchzeit der zweiten Messung beträgt 35 s und liegt damit deutlich unter der Zeit der ersten Messung. Die dritte Messung zeigt eine Durchbruchzeit, die nur minimal unter der der zweiten Messung liegt. Das Spülen mit Helium nach der ersten Messung reicht offensichtlich nicht aus, um Kohlenmonoxid von allen Adsorptionsplätzen zu entfernen und wieder zugänglich zu machen. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Ergebnissen der vorherigen Untersuchungen.

4.1.3 Katalytische Untersuchungen an DUT-82

Rhodium(II)-acetat ist dafür bekannt, dass es eine Vielzahl verschiedener Reaktionen katalysiert, darunter Hydrierungen,¹⁶² Oxidationen,¹⁶³ Cyclopropanierungen¹⁶⁴ und C-H-Insertions-Reaktionen.¹⁶⁵ DUT-82 und DUT-83 sind poröse heterogene Analoga zu Rhodium(II)-acetat und sollten somit ebenfalls katalytische Aktivität besitzen und diese darüber hinaus mit den Vorteilen eines heterogenen Katalysators verbinden. DUT-82 wurde als Katalysator in der Cyclopropanierung und Hydrierung getestet.

Die Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoethylacetat bei 60 °C in *n*-Heptan mit DUT-82 zeigte geringe Umsätze und Ausbeuten. Neben dem gewünschten Produkt konnten laut GCMS-Messungen (GCMS - Gaschromatograph mit angeschlossenen Massenspektrometer) eine Vielzahl meist nicht identifizierbarer Nebenprodukte nachgewiesen werden. Weiterhin kam es zu Zersetzungserscheinungen von DUT-82 bis hin zum Auflösen. DUT-82 eignet sich folglich nicht als heterogener Katalysator für diese Reaktion. Darüber hinaus können Cyclopropanierungen auch von Katalysatoren wie Kupfer(II)-acetat katalysiert werden, was die Verwendung teurer platinmetallhaltiger Verbindungen in Frage stellt. Eine weitere Reaktion, die von Rhodium(II)-acetat katalysiert wird und darüber hinaus spezifischer für Platinmetalle ist, ist die Hydrierung von Mehrfachbindungen.

Als Modellhydrierungsreaktion wurde die Hydrierung von Styrol zu Ethylbenzen in *n*-Heptan in Gegenwart einer Wasserstoffatmosphäre ($p = 1$ bar) gewählt. Vor der Reaktion wurde überkritisch getrocknetes DUT-82 über Nacht bei 150 °C unter dynamischem Vakuum aktiviert. Nicht thermisch aktiviertes DUT-82 zeigte keinen Umsatz in der Hydrierung von Styrol unter den gewählten Bedingungen nach 24 h. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Reaktion an den axialen Positionen der Rhodium-Schauflerradeinheit abläuft. Voraussetzung ist die Zugänglichkeit der Metallzentren, was bedeutet, dass eventuell koordinierendes Lösungsmittel entfernt werden muss. Nach der Aktivierung wurde DUT-82 unter eine Wasserstoffatmosphäre gesetzt und auf die Reaktionstemperatur von 40 °C erwärmt. Die Zugabe von Styrol in *n*-Heptan markierte den Startpunkt der Reaktion. Bei Einsatz von 10 mol% DUT-82 (3,5 mol% Rhodium) kam es nach 150 min zu 100 %igem Umsatz von Styrol zu Ethylbenzen (Abb. 21). Laut GCMS-Messungen wurden keine Nebenprodukte gebildet.

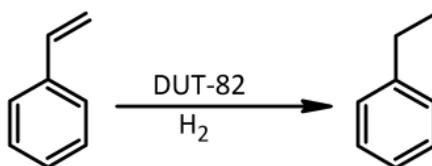


Abbildung 20: Hydrierung von Styrol zu Ethylbenzen in einer Wasserstoffatmosphäre mit DUT-82 als Katalysator.

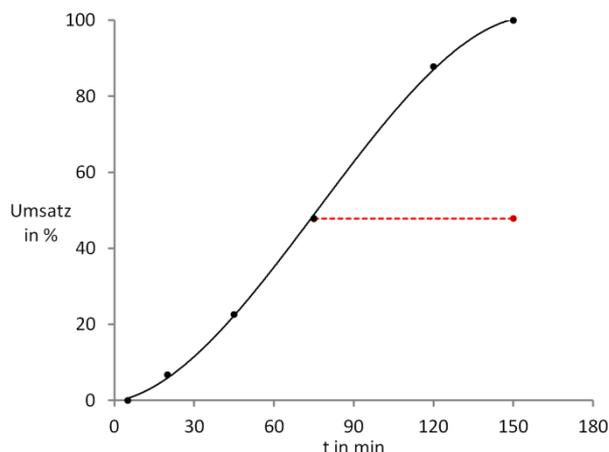


Abbildung 21: Umsatz-Zeit Kurve der Hydrierung von Styrol zu Ethylbenzen katalysiert von DUT-82 (schwarz) und der Verlauf nach Entfernen des Katalysators aus der Reaktionsmischung (rot).

Die Umsatz-Zeit-Kurve zeigt, dass die Reaktion erst nach einer kurzen Induktionsperiode startet (Abb. 21). Ein ähnliches Verhalten stellten bereits Mori und Mitarbeiter bei Gasphasenhydrierungen mit ähnlichen auf Rhodium basierenden Polymeren fest und führten es auf die Adsorption des Katalyseprodukts in den Poren des Katalysators zurück.⁴⁵ Eine weitere mögliche Erklärung der Induktionsperiode ist die Bildung einer aktiven Spezies. Das würde bedeuten, dass DUT-82 selbst nicht katalytisch aktiv ist, sondern die aktive Komponente erst aus DUT-82 gebildet wird, was zu der zeitlichen Verzögerung am Anfang der Katalyse führt.

Der Nachweis der Heterogenität erfolgte, indem nach 90 min, was ungefähr einem Umsatz von 50 % entspricht, ein Teil der Reaktionslösung mithilfe eines Spritzenfilters vom Katalysator abgetrennt wurde und analog der Reaktionslösung mit Katalysator behandelt wurde. Die abgetrennte Lösung erschien farblos, was ein erstes Indiz gegen gelöste Rhodiumverbindungen ist und damit ein erster Hinweis auf die Stabilität und Heterogenität des Katalysators. Nach 180 min wurde die vom Katalysator abgetrennte Lösung auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das Verhältnis von Styrol zu Ethylbenzen unverändert gegenüber der Probe von 90 min war und DUT-82 damit ein heterogener Katalysator für Hydrierreaktionen ist. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Heterogenität des Katalysators eventuell auf der Unlöslichkeit etwaiger Zersetzungsprodukte des Katalysators beruht. Neben der Eigenschaft der Heterogenität sollte ein Katalysator nach der Reaktion genauso vorliegen wie vor der Katalyse, um eine Mehrfachnutzung des Katalysators zu ermöglichen. Um dies zu untersuchen, wurden zehn aufeinanderfolgende Katalysezyklen mit derselben Probe von DUT-82 durchgeführt. Trotz einer Abnahme der Umsatzrate nach zehn Zyklen wurde in jedem Zyklus ein Umsatz von 100 % erreicht. Nach zehn Zyklen wurde die Probe mit frischem *n*-Heptan gewaschen und dann wurde *n*-Heptan gegen Methanol ausgetauscht. Anschließend wurde die Probe erneut überkritisch getrocknet und anschließend

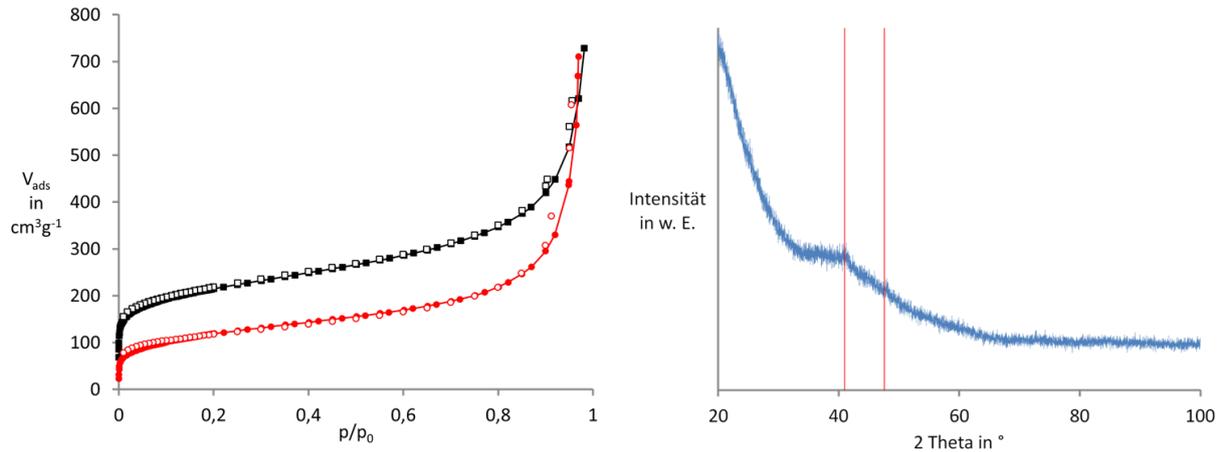


Abbildung 22: Stickstoffphysorptionsisothermen bei 77 K von DUT-82 (schwarz) und DUT-82 nach zehn Katalysezyklen (rot)(links). Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption. Röntgenpulverdiffraktogramm von DUT-82 nach zehn Katalysezyklen (rechts).

bei 150 °C unter dynamischem Vakuum aktiviert. Ein Vergleich der Stickstoffadsorptionsmessungen zeigt, dass der Verlauf Isothermen gleich ist (Abb. 22). Lediglich bei niedrigen Relativdrücken ist die Adsorptionskapazität der als Katalysator eingesetzten Probe von DUT-82 um die Hälfte geringer. Weiterhin wurde nach diesen zehn Zyklen erneut ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, um die Bildung von elementarem Rhodium auszuschließen (Abb. 22). Es sind keine Reflexe bei den zu erwartenden 2θ -Werten für elementares Rhodium zu erkennen. Aufgrund der Nachweisgrenze der Methode kann eine Bildung von Spuren elementaren Rhodiums allerdings nicht komplett ausgeschlossen werden.

4.2 Postsynthetische Insertion von Metallsalzen in eine metallorganische Gerüstverbindung bestehend aus dem $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster und 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat

Ein mögliches Anwendungsfeld von MOFs ist die selektive Adsorption giftiger Gase zur Reinigung von Erdgas oder auch Luft, beispielsweise in Atemschutzmasken von Feuerwehrleuten.¹⁶⁶ Besonders Nebengruppenelemente wie Kupfer oder Kobalt zeigen eine hohe Affinität zu Giftgasen wie Schwefelwasserstoff oder Ammoniak und machen den Einbau dieser Metalle in MOFs erstrebenswert. Allerdings zeigen viele auf diesen Metallen basierende MOFs wie z. B. HKUST-1 eine geringe chemische Stabilität, was eine Anwendung dieser MOFs unter Umgebungs- bzw. feuchten Bedingungen fast unmöglich macht.^{97,98} Es ist somit wünschenswert, ein MOF zu designen, das chemische Stabilität und eine hohe Kapazität für Schwefelwasserstoff miteinander kombiniert. Aufgrund des modularen Aufbaus von MOFs soll daher eine sekundäre Baueinheit, die die Stabilität gewährleistet, mit einem Linker kombiniert werden, der eine permanente Integration weiterer Metalle ermöglicht, die für eine hohe Adsorptionskapazität von Schwefelwasserstoff sorgen sollen.

Eine sekundäre Baueinheit, die zu stabilen MOFs führt, ist die $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{COO})_{12}$ -Einheit (siehe auch Kapitel 2.1.2). Um eine weitere Metallspezies zu insertieren, soll als Linker das 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat zum Einsatz kommen. Die Bipyridineinheit ist ein vielseitiger Ligand, der aus der molekularen Komplexchemie für eine Reihe stabiler Komplexe bekannt ist, was auf die chelatisierende Koordination des Bipyridins zurückzuführen ist. Weiterhin ist der Ligand 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat aufgrund seiner Ähnlichkeit zum Biphenyl-4,4'-dicarboxylat-Linker der UiO-67 Struktur prädestiniert für den Einbau in ein UiO-67 analoges Netzwerk. Die Bipyridineinheit soll dann zu Bildung von Komplexen zur Verfügung stehen und somit eine permanente Integration von Metallen mit hoher Affinität zu giftigen Gasen ermöglichen.

4.2.1 Synthese und Struktur von UiO-67(bipy)

In einer für Zirkonium-MOFs typischen Synthese wurden Zirkonium(IV)-chlorid, 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure und Essigsäure bzw. Benzoesäure als Modulator in DMF für drei Tage auf 120 °C erhitzt. Dabei wurde ein weißes mikrokristallines Pulver erhalten, welches UiO-67(bipy) genannt wird. Leider war es nicht möglich, Einkristalle zu erhalten, um eine Einkristallstrukturbestimmung durchzuführen. Es ist allerdings von Isomorphismus zu UiO-67 auszugehen. Jedoch wurde auch die Struktur von UiO-67 bis jetzt nur postuliert und nicht nachgewiesen. Obwohl es nicht möglich war, Einkristalle der Phase UiO-67(bipy) zu erhalten,

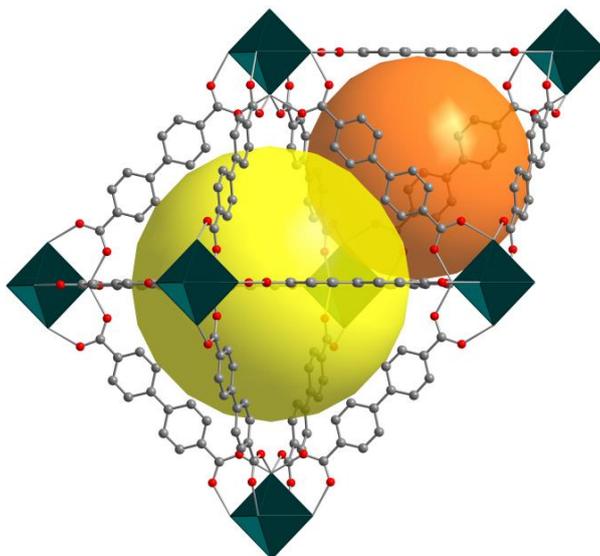


Abbildung 23: Strukturausschnitt von UiO-67. Die gelbe Kugel veranschaulicht die größere oktaedrische Pore (12,8 Å im Durchmesser) und die orange Kugel die kleinere tetraedrische Pore (7,1 Å im Durchmesser). Die grünen Oktaeder stellen die $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster dar; C: grau, O: rot, H: nicht dargestellt.

konnten Einkristalle der Phase UiO-67 gezüchtet werden. Durch den Einsatz großer Mengen an Modulator konnte das Kristallwachstum so weit verlangsamt werden, dass Einkristalle von UiO-67 erhalten wurden, die für eine röntgenographische Einkristallstrukturbestimmung geeignet waren. UiO-67 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm-3m$ und ist isoretikulär zu UiO-66, das Terephthalat-Ionen als Linker enthält. Die Gitterkonstante für UiO-67 beträgt $a = 26,896(3)$ Å. Die Struktur basiert auf dem oktaedrischen $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster. Die Zirkoniumatome besetzen die sechs Ecken des Oktaeders und die Sauerstoffatome bzw. Hydroxygruppen besetzen in alternierender Weise die Flächen des Oktaeders (Abb. 23). Jeder Cluster wird von zwölf Carboxylatgruppen entlang der Kanten koordiniert, was bedeutet, dass je zwei Zirkoniumatome verbrückend von einer Carboxylatgruppe koordiniert werden. Jeder Cluster ist somit mit zwölf weiteren Clustern über die Biphenyldicarboxylat-Linker verknüpft. Dies führt zu einem Netzwerk mit **fcu** Topologie, welche bereits von der kubisch dichtesten Packung bekannt ist. Das Netzwerk besitzt also oktaedrische und tetraedrische Poren im Verhältnis 1:2. Durch die Verlängerung des Linkers (Abstand zwischen den zwei Carboxylatgruppen) von 5,64 Å im Terephthalatdianion in UiO-66 zu 10,10 Å im Biphenyldicarboxylat in UiO-67 bilden sich in UiO-67 größere Poren. Die oktaedrische Pore besitzt einen Durchmesser von 12,8 Å und die kleinere tetraedrische Pore einen Durchmesser von 7,1 Å unter Einbeziehung der van-der-Waals-Radien der Netzwerkatome. Der Durchmesser des trigonalen Porenfensters erhöht sich von 4,16 Å in UiO-66 zu 6,52 Å in UiO-67 unter Einbeziehung der van-der-Waals-Radien der Netzwerkatome. Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-67 und UiO-67(bipy) bestätigt die Annahme, dass die Strukturen isomorph sind (Abb. 24).

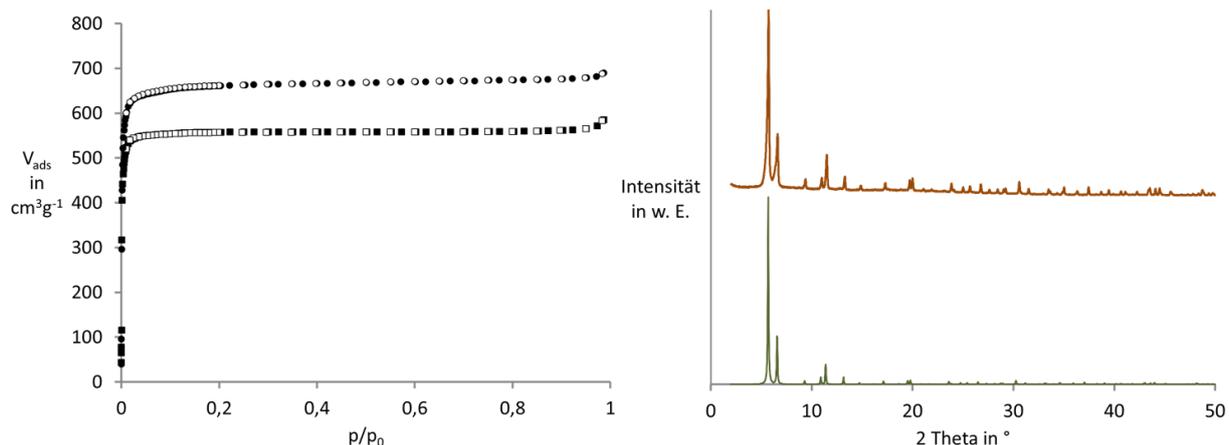


Abbildung 24: Stickstoffphysisorptionsisothermen (links) bei 77 K für UiO-67(bipy) hergestellt mit dem Modulator Essigsäure (Quadrate) und Benzoesäure (Kreise). Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption. Röntgenpulverdiffraktogramme (rechts) von UiO-67 berechnet aus der Kristallstruktur (grün) und von UiO-67(bipy) gemessen (braun).

Die Porosität für UiO-67(bipy) wurde mittels Stickstoffphysisorption bei 77 K untersucht. UiO-67 zeigt eine für mikroporöse Materialien typische Typ-I Isotherme (Abb. 24). Das adsorbierte Volumen hängt dabei von dem während der Synthese genutzten Modulator ab. Diese Beobachtung ist im Einklang mit von Behrens und Mitarbeitern gefundenen Ergebnissen.⁷⁷ Sie konnten die spezifische Oberfläche für UiO-67 erhöhen, indem sie statt Essigsäure Benzoesäure als Modulator einsetzten. Dieses Verhalten konnte auch für UiO-67(bipy) beobachtet werden. Die spezifische BET-Oberfläche, berechnet aus der Stickstoffphysisorptionsisotherme bei 77 K, beträgt $2150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für UiO-67(bipy) synthetisiert mit Essigsäure als Modulator und $2500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, wenn statt Essigsäure Benzoesäure als Modulator verwendet wird.

Ein wichtiges Kriterium für die Anwendung von MOFs unter Umgebungsbedingungen ist die Stabilität gegenüber Wasser bzw. feuchter Luft. Die Lagerung an Luft im Labor für drei Monate führte weder zu einer Änderung der Kristallinität noch zu einer Änderung der Porosität der Probe. Um die Stabilität von UiO-67(bipy) weiter zu testen, wurde eine Probe von UiO-67(bipy) für 24 h in Wasser bei Raumtemperatur aufbewahrt. Bei anschließenden XRD-Messungen konnte kein Verlust an Kristallinität festgestellt werden (Abb. 25). Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu einer Veröffentlichung von Walton und Mitarbeitern.⁸⁵ Sie berichteten, dass die Kristallinität einer UiO-67(bipy)-Probe nach Behandlung mit flüssigem Wasser komplett verloren geht. Allerdings verwendete die Gruppe während der Synthese des MOFs keinen Modulator, sodass das Ausgangsmaterial eventuell unterschiedlich zu dem hier verwendeten ist. Dass der Einfluss des Modulators wichtig ist, zeigt unter anderem die Beobachtung, dass UiO-67(bipy), welches mit Benzoesäure als Modulator synthetisiert wurde, eine geringere Stabilität (bei Lagerung an Luft) aufweist als UiO-67(bipy), das mit Essigsäure als Modulator

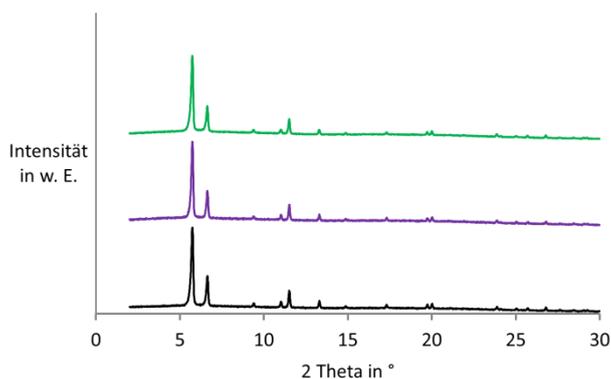


Abbildung 25: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-67(bipy) (schwarz), UiO-67(bipy) nach Kontakt mit flüssigem Wasser für eine Stunde (lila) und UiO-67(bipy) nach Kontakt mit flüssigem Wasser für 24 h (grün).

synthetisiert wurde. Die Stabilität des Materials ist allerdings von hoher Wichtigkeit, da es zum einen unter Umgebungsbedingungen (Adsorption von Schwefelwasserstoff aus feuchter Luft) eingesetzt werden soll, zum anderen ermöglicht es eine Beladung des UiO-67(bipy) aus wässriger Lösung.

Weiterhin ist die Stabilität des UiO-67(bipy)-Netzwerkes gegenüber den zu adsorbierenden Gasen von Bedeutung. Um dies zu überprüfen wurde UiO-67(bipy) in eine Atmosphäre des jeweiligen Gases gegeben (Abb. 26). In Gegenwart von feuchter Luft (70 % rel. Feuchte) mit 1000 ppm Ammoniak kam es zum Kollaps des Netzwerkes, was sich durch einen Verlust an Kristallinität und Porosität ausdrückte. Während des Netzwerkzusammenbruchs konnte UiO-67(bipy) immerhin 2,4 Gew.% Ammoniak einschließen. Im Gegensatz dazu blieben sowohl die Struktur als auch die Porosität des Netzwerkes bei Kontakt mit feuchter Luft (70 % rel. Feuchte), die 1000 ppm Schwefelwasserstoff enthält, erhalten. Analog zu UiO-67 zeigt aber auch UiO-67(bipy) keine nennenswerte Adsorption von Schwefelwasserstoff. Prinzipiell kann UiO-67(bipy) somit in der Adsorption des sauren Gases Schwefelwasserstoff eingesetzt werden, während ein Einsatz in der Adsorption des basischen Gases Ammoniak nicht zielführend ist.

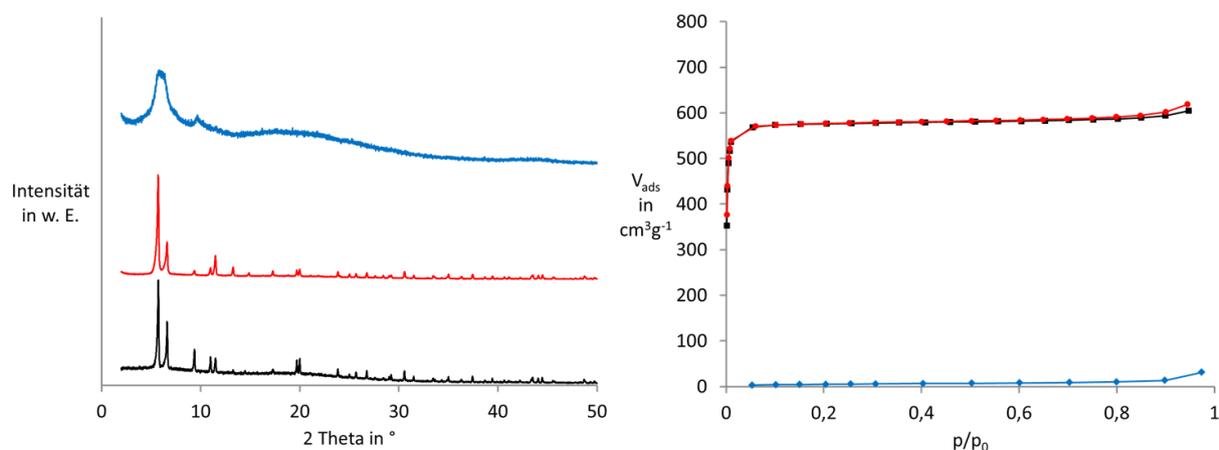


Abbildung 26: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und Stickstoffphysisorption (nur Adsorptionäste) (rechts) von UiO-67(bipy) (schwarz) und UiO-67(bipy) nach Schwefelwasserstoffbehandlung (rot) und Ammoniakbehandlung (blau).

4.2.2 Postsynthetische Insertion von Metallsalzen in UiO-67(bipy) und Schwefelwasserstoffdurchbruchmessungen an Metallsalz@UiO-67(bipy)

Um die Kapazität für Schwefelwasserstoff zu erhöhen, soll in einem postsynthetischen Schritt ein weiteres Metallzentrum via Flüssigphasenadsorption in das MOF integriert werden (Abb. 27). Als nachträglich einzubringende Metalle wurden Kupfer, Kobalt und Nickel gewählt, da sie in der Lage sind, stabile Sulfide zu bilden. Das Beladen des UiO-67(bipy) Netzwerks erfolgte durch Zugabe von aktiviertem UiO-67(bipy) zu wässrigen bzw. ethanolischen Metallsalzlösungen. Um eine vollständige Ladung zu garantieren, enthielten die entsprechenden Lösungen zwei Äquivalente Metallsalz pro Äquivalent Linker bezogen auf die ideale Struktur von UiO-67(bipy). Ethanol wurde als Lösungsmittel gewählt, da es leichter wieder aus den Poren entfernt werden kann. Während des Prozesses des Beladens änderte sich die Farbe des ursprünglich weißen UiO-67(bipy) zu Blau bei Beladung mit Kupfersalzen, Orange bei Beladung mit Kobaltsalzen und Hellgrün bei Beladung mit Nickelsalzen (Abb. 28). Die Farben blieben auch nach mehrmaligem Waschen mit frischem Lösungsmittel bestehen. Weiterhin wurde die Kinetik des Beladens mittels UV/vis Spektroskopie verfolgt. Dazu wurde UiO-67(bipy) in eine Küvette gegeben und anschließend vorsichtig, ohne das MOF aufzuwirbeln, mit einer wässrigen Kupfer(II)-chlorid Lösung versetzt. Die Konzentration der Kupfer-Ionen der überstehenden Lösung wurde nun minütlich über einen Zeitraum von 24 h bei einer Wellenlänge gemessen. Am Anfang war eine relative schnelle Abnahme der Konzentration zu beobachten bis sich nach ca. 20 h und einer Beladung von 80 % eine Gleichgewichtskonzentration eingestellt hatte (Abb. 29).

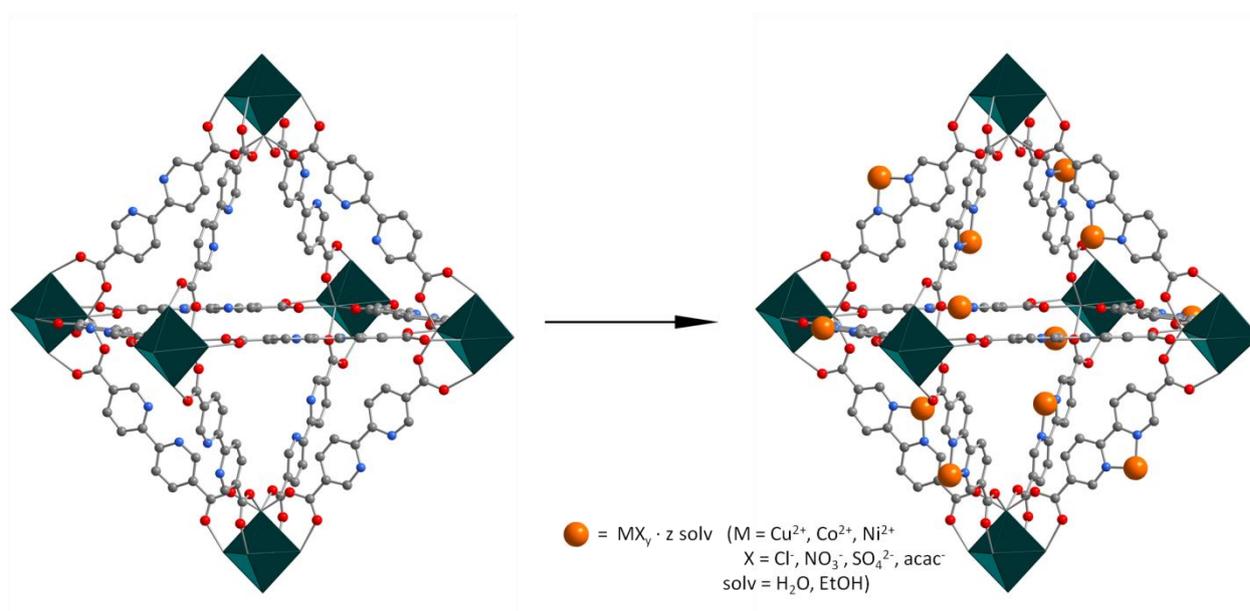


Abbildung 27: Postsynthetische Insertion von Metallsalzen in UiO-67(bipy) mittels Flüssigphasenadsorption. Die grünen Oktaeder stellen die $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ -Cluster dar; C: grau, O: rot, N: blau, H: nicht dargestellt. Die orangen Kugeln stellen den entsprechenden Metallkomplex dar.



Abbildung 28: Das ursprünglich weiße UiO-67(bipy) wird Blau nach Beladen mit Kupfersalzen (A), Orange nach Beladen mit Kobaltsalzen (B) und Hellgrün nach Beladen mit Nickelsalzen (C).

Eine Beladung von 100 % wurde so definiert, dass pro Linker ein Äquivalent Metallsalz in die Struktur integriert wurde. Wurde die überstehende Lösung nun gegen frisches Wasser ausgetauscht und erneut die Konzentration an Kupfer-Ionen in der überstehenden Lösung gemessen, zeigte sich, dass über einen Zeitraum von 24 h keine Kupfer-Ionen in der überstehenden Lösung nachgewiesen werden konnten und es somit nicht zum Auswaschen der Kupfer-Ionen aus dem UiO-67(bipy) Netzwerk kam. Dies deutet auf eine sehr starke Bindung der Kupfer-Ionen in dem Netzwerk hin. Festkörper UV/vis Untersuchungen von mit Kupfer(II)-chlorid beladenem UiO-67(bipy) zeigten ein Peakmaximum bei 750 nm (Abb. 29). Das Maximum für eine wässrige Kupfer(II)-chlorid Lösung liegt hingegen bei 815 nm. Diese Verschiebung des Peaks deutet darauf hin, dass die Poren nicht mit einer wässrigen Kupfer(II)-chlorid Lösung gefüllt sind, sondern es vielmehr zur Ausbildung einer neuen Umgebung um die Kupfer-Ionen kommt. Dies ist wahrscheinlich ein Bipyridinkupfer-Komplex, dessen Struktur im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit nicht nachgewiesen werden konnte.

Um den Einfluss des salzbildenden Anions auf die Netzwerkstabilität und Adsorptionskapazität für Schwefelwasserstoff zu untersuchen, wurde UiO-67(bipy) mit einer Reihe verschiedener

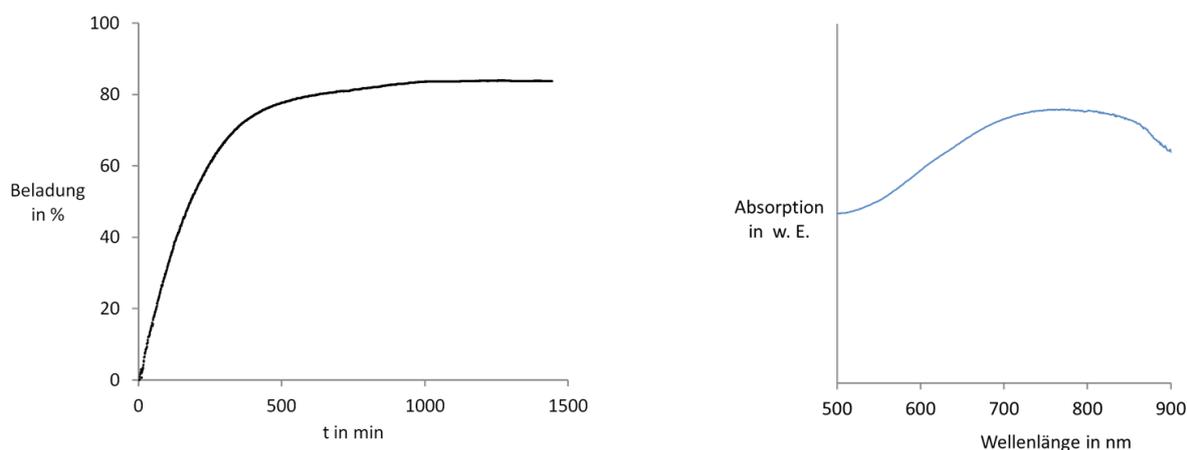


Abbildung 29: Kinetik der Beladung von UiO-67(bipy) mit Kupfer(II)-chlorid aus wässriger Lösung (links). Eine Beladung von 100 % entspricht einem Kupfer/Bipyridin-Verhältnis von 1:1. Festkörper UV/vis Messung von mit Kupfer(II)-chlorid beladenem UiO-67(bipy) (rechts) zeigen ein Absorptionsmaximum bei 750 nm.

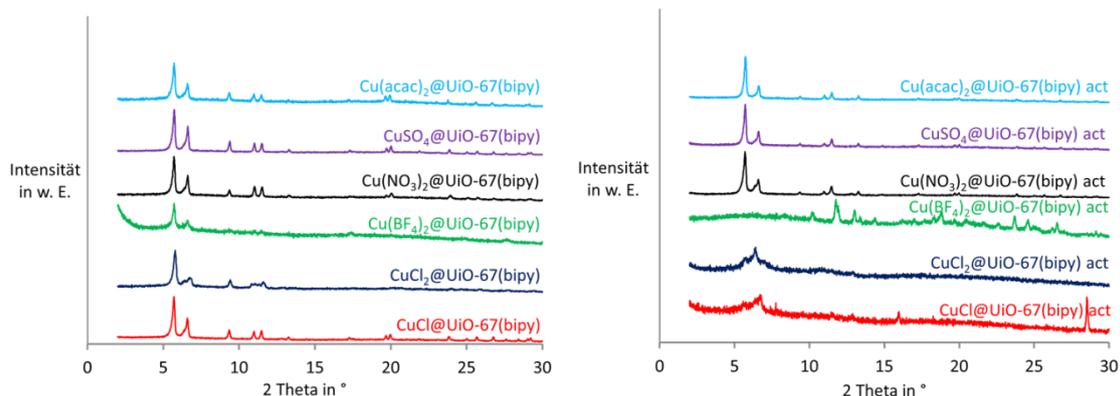


Abbildung 30: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-67(bipy) beladen mit verschiedenen Kupfersalzen aus ethanolischer Lösung (links) und anschließender Aktivierung unter dynamischem Vakuum (rechts).

Kupfersalze beladen. Dazu zählen Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-nitrat, Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-acetylacetonat und Kupfer(II)-tetrafluoroborat. Eine Beladung von UiO-67(bipy) aus ethanolischen Lösungen dieser Salze zeigt, dass alle Materialien ihren kristallinen Charakter behalten. Nach der Beladung sollte das Ethanol durch Anlegen von dynamischem Vakuum bei Raumtemperatur entfernt werden, was zu Metallsalz@UiO-67(bipy) Materialien führte. Nach dieser Prozedur lagen lediglich Kupfer(II)-nitrat@UiO-67(bipy), Kupfer(II)-sulfat@UiO-67(bipy) und Kupfer(II)-acetylacetonat@UiO-67(bipy) in kristalliner Form vor. Kupfer(I)-chlorid@UiO-67(bipy), Kupfer(II)-chlorid@UiO-67(bipy) sowie Kupfer(II)-tetrafluoroborat@UiO-67(bipy) waren amorph nach der Aktivierung (Abb. 30). Die spezifischen BET-Oberflächen der beladenen Proben verringerten sich auf 2036 m²g⁻¹ für Kupfer(II)-sulfat@UiO-67(bipy), 1541 m²g⁻¹ für Kupfer(II)-acetylacetonat@UiO-67(bipy) und 549 m²g⁻¹ für Kupfer(II)-nitrat@UiO-67(bipy) (Abb. 31). Die Abnahme des adsorbierten Volumens an Stickstoff korreliert mit der adsorbierten Menge an Kupfersalz. Die größte Abnahme verzeichnet die mit Kupfer(II)-nitrat beladene Probe, welche die höchste Metallsalzbeladung besitzt.

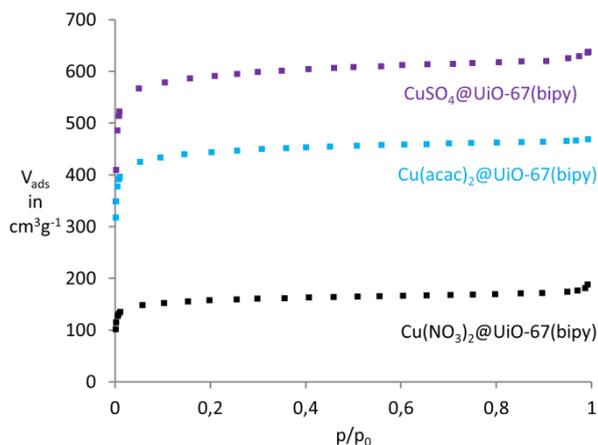


Abbildung 31: Stickstoffphysisorptionsmessungen (nur Adsorptionsäste) von UiO-67(bipy) beladen mit verschiedenen Kupfersalzen aus ethanolischer Lösung und anschließender Aktivierung unter dynamischem Vakuum.

Die niedrigste Abnahme in der Stickstoffphysisorptionsmessung zeigt die mit Kupfer(II)-acetylacetonat beladene Probe, welche zeitgleich die geringste Metallsalzbeladung aufweist. Die Anionen haben allerdings nicht nur Einfluss auf die Stabilität des beladenen Netzwerkes, sondern auch auf die Menge des adsorbierten Metallsalzes. Um den Gehalt an infiltriertem Metallsalz zu bestimmen, wurden energiedispersive Röntgenspektroskopie [engl.: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)] Messungen durchgeführt. In Analogie zu den UV/vis Messungen ist eine Beladung von 100 % so zu verstehen, dass ein Verhältnis von Bipyridindicarboxylat zu Metall von 1:1 vorliegt. Die höchsten Beladungen für Kupfersalze aus ethanolischen Lösungen wurden für Kupfer(II)-nitrat mit ungefähr 60 % erreicht. Im Gegensatz zu Kupfer(II)-nitrat konnten mit den Salzen Kupfer(II)-sulfat und Kupfer(II)-acetylacetonat deutlich niedrigere Beladungen von 32 % bzw. 23 % realisiert werden. Schwefelwasserstoff-Durchbruchmessungen zeigen eine erhöhte Kapazität von 0,9 Gew.% für Kupfer(II)-sulfat@UiO-67(bipy), 2,3 Gew.% für Kupfer(II)-acetylacetonat@UiO-67(bipy) und 3,8 Gew.% für Kupfer(II)-nitrat@UiO-67(bipy). Das Anion hat also nicht nur Einfluss auf die Netzwerkstabilität und Menge an adsorbiertem Salz, sondern auch auf die Adsorptionskapazität des beladenen Netzwerkes. Analog zu den Kupfersalzen wurden auch ethanolische Lösungen von Kobalt- und Nickelsalzen in UiO-67(bipy) infiltriert. Untersuchungen zur Netzwerkstabilität der beladenen Materialien zeigten dabei ein analoges Verhalten zu den mit Kupfersalzen beladenen Proben (Abb. 32). Lediglich Nitrate, Sulfate und Acetylacetonate stabilisieren das MOF und führten nach Aktivierung bei Raumtemperatur zu einem intakten Netzwerk. Eine Beladung mit den jeweiligen Chloriden und anschließende Aktivierung führte zu amorphen Materialien. Die Beladungen mit Kobalt- und Nickelsalzen waren deutlich geringer als die mit Kupfersalzen erreichten Beladungen. Dies spiegelt sich auch in den Adsorptionskapazitäten für Schwefelwasserstoff wieder. So zeigten lediglich Kobalt(II)-nitrat@UiO-67(bipy) mit einer Kapazität von 1,0 Gew.% und Kupfer(II)-acetylacetonat@UiO-67(bipy) mit einer Kapazität von

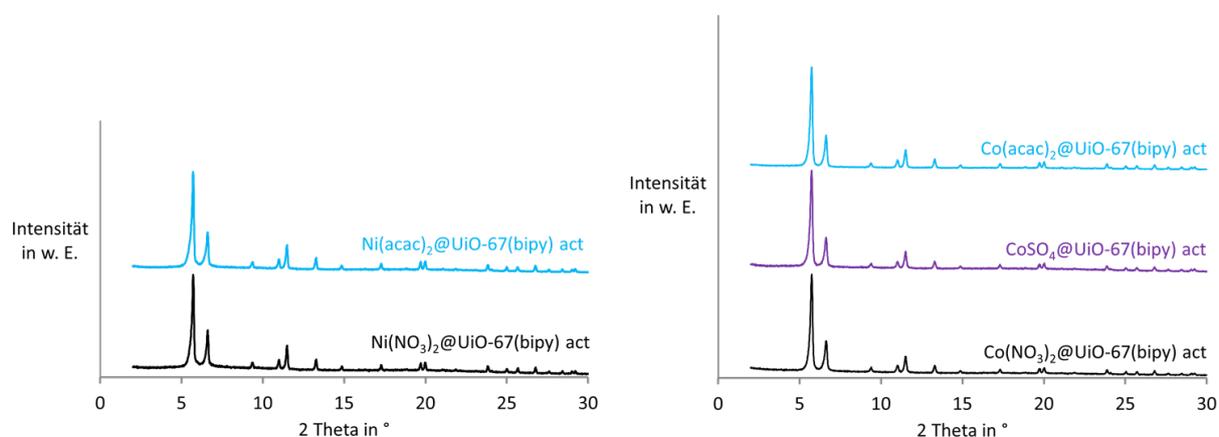


Abbildung 32: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-67(bipy) beladen mit verschiedenen Kobaltsalzen (links) und Nickelsalzen (rechts) aus ethanolischer Lösung und anschließender Aktivierung unter dynamischem Vakuum.

Tabelle 10: Einfluss des Metallsalzes und des verwendeten Lösungsmittels auf die Menge der Metallbeladung und die Kapazität für Schwefelwasserstoff.

Metallsalz	Lösungsmittel	Metallbeladung in % ^a	Kapazität für H ₂ S in Gew.% ^b
CuCl ₂	H ₂ O	86,8	7,6
Cu(NO ₃) ₂	H ₂ O	86,8	7,8
Cu(NO ₃) ₂	EtOH	60,2	3,8
CuSO ₄	H ₂ O	90,4	0,9
CuSO ₄	EtOH	32,0	1,0
Cu(acac) ₂	THF	23,4	2,3
CoCl ₂	H ₂ O	23,0	0
Co(NO ₃) ₂	EtOH	24,4	1,0
CoSO ₄	EtOH	10,8	0
Co(acac) ₂	THF	13,4	0,4
NiCl ₂	H ₂ O	29,8	0
Ni(NO ₃) ₂	EtOH	4,6	0
Ni(acac) ₂	THF	4,3	0

^a Metallbeladung in % der maximalen Beladung (Bipyridin/Metallverhältnis 1:1);

^b Versuchsbedingungen: 1000 ppm Schwefelwasserstoff in feuchter Luft (70 % rel. Feuchte), Gasstrom 118 ml min⁻¹ (20 °C, 1 atm).

0,4 Gew.% eine Adsorption, während beispielsweise keines der mit Nickelsalzen beladenen Netzwerke eine Kapazität für Schwefelwasserstoff aufwies.

Darüber hinaus wurde UiO-67(bipy) auch mit wässrigen Metallsalzlösungen beladen, was aus ökologischer und ökonomischer Sicht vorteilhaft ist. Auch für eine Anwendung in Atemschutzfiltern wird Wasser gegenüber Ethanol bevorzugt. Im Unterschied zu den aus ethanolischer Lösung beladenen Proben werden die aus wässrigen Lösungen beladenen Proben nicht unter Vakuum getrocknet, sondern im Gasstrom vorbehandelt, um Wasser von der externen Oberfläche zu entfernen in den Poren zu belassen. Eine Beladung mit Kupfer(I)-chlorid war aufgrund des Disproportionierungsverhaltens von Kupfer(I)-Ionen in Wasser nicht möglich und auch eine Beladung mit Kupfer(II)-acetylacetonat konnte wegen der geringen Löslichkeit nicht durchgeführt werden. Laut EDX-Messungen sind die Beladungen von UiO-67(bipy) mit Kupfersalzen aus wässrigen Lösungen deutlich höher als die Beladungen aus ethanolischen Lösungen. Darüber hinaus hat das Anion offensichtlich keinen Einfluss auf die Menge des inkorporierten Metalls. Diese beträgt 87 % im Fall von Kupfer(II)-chlorid bzw. Kupfer(II)-nitrat und 90 % für Kupfer(II)-sulfat. Die Kapazitäten für Schwefelwasserstoff für die aus wässrigen Lösungen beladenen Proben sind deutlich höher als die für die aus Ethanol beladenen Proben. Kupfer(II)-chlorid·zH₂O@UiO-67(bipy) und Kupfer(II)-nitrat·zH₂O@UiO-67(bipy) zeigen neben der gleichen Beladung an Metallsalz auch eine vergleichbare Kapazität für Schwefelwasserstoff

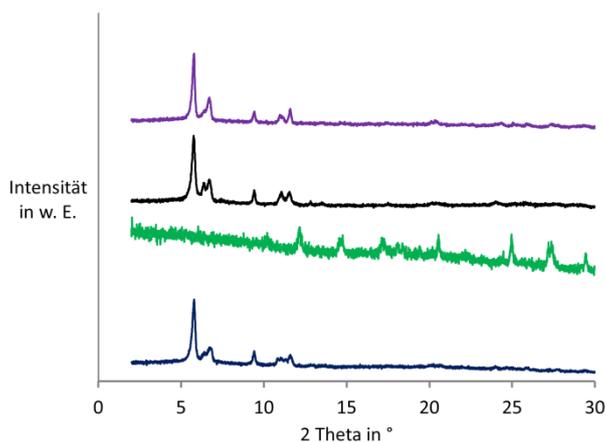


Abbildung 33: Röntgenpulverdiffraktogramme für mit verschiedenen Kupfersalzen aus wässriger Lösung beladenes UiO-67(bipy).

von 7,6 bzw. 7,8 Gew.%. Der Vergleich der mit Kupfer(II)-nitrat beladenen Proben untereinander zeigt deutlich den Einfluss der Probenherstellung auf die Kapazität für Schwefelwasserstoff. Während der Metallgehalt der wässrig beladenen Probe nur 22,6 % höher ist, zeigt die Probe die doppelte Kapazität für Schwefelwasserstoff im Vergleich mit der ethanolisch beladenen Probe. Beachtet man, dass sich zusätzlich Wasser in den Poren befindet, ist die Kapazität beispielsweise pro Metallzentrum oder pro Formeleinheit an eingesetztem MOF nochmals höher. Die Speicherkapazität für Schwefelwasserstoff von 7,8 Gew.% von Kupfer(II)_nitrat·zH₂O@UiO-67(bipy) ist ungefähr vergleichbar mit der Kapazität von HKUST-1, das ungefähr 8 Gew.%¹⁶⁷ adsorbiert und etwas niedriger als die Kapazität von CPO-27-Ni,¹⁶⁸ die ungefähr 13 Gew.% beträgt. Industriell eingesetztes Zink(II)-oxid besitzt laut unseren Untersuchungen eine Kapazität von 3 Gew.%.¹⁶⁹

4.3 Einbringung des Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-2,3-dicarboxylats in das UiO-66 Netzwerk und der Einsatz als Sensor für oxidierende Spezies

MOFs bieten sich auch als Sensormaterialien an, da sie aufgrund ihrer hohen Oberfläche eine hohe Anzahl an sensorisch aktiven Zentren zugänglich machen können.³⁷ Dabei bieten sich verschiedene Möglichkeiten, sensorisch aktive Zentren in das MOF zu integrieren. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, bestehen MOFs aus metallhaltigen Knoten, die über Linker miteinander verbunden sind. Somit können sowohl die Knoten,¹⁷⁰ sofern sie offene Metallstellen besitzen, als auch die Linker als Sensor fungieren.¹⁷¹ Darüber hinaus können MOFs auch als Trägermaterial dienen, in das die sensorische Komponente nachträglich integriert wird.¹⁷² Das Signal ist meist optischer Natur. Häufig kommt das Quenchen von Lumineszenz bzw. eine Änderung der Farbe des lumineszierten Lichts von MOFs in Gegenwart des jeweiligen Analyten zum Einsatz.^{173,174} Ein wichtiges Kriterium, welches Materialien für die Anwendung als Sensor erfüllen müssen, ist die chemische Stabilität, um einen Einsatz unter moderaten bis hin zu aggressiven Bedingungen zu gewährleisten. Eine Gruppe von MOFs, die sich durch eine hohe chemische Stabilität auszeichnet, ist die Gruppe der auf Zirkonium basierenden Systeme.⁷⁵ Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben, zeichnet sich die $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{COO})_{12}$ -SBU durch eine hohe chemische und thermische Stabilität aus. In dieser SBU sind die Zirkoniumatome von acht Sauerstoffatomen umgeben und besitzen somit keine freien Koordinationsstellen. Damit können sie nicht als sensorisch aktives Zentrum auftreten. Eine Möglichkeit ein sensorisch aktives Netzwerk auf Basis der $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{COO})_{12}$ -SBU zu synthetisieren besteht darin einen Linker einzubauen, der als Sensor dient.

4.3.1 Synthese und Charakterisierung von UiO-66(dhtz)

Eine interessante Möglichkeit, verschiedene aromatische Linker zu modifizieren, besteht darin, die Benzoleinheit durch eine 1,2,4,5-Tetrazineinheit zu ersetzen. Der einfachste Linker, der eine solche Einheit besitzt, ist die 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure (H_2tz). Die Synthese verläuft ausgehend von Ethyldiazoacetat über Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure (H_2dhtz), welches eine leicht gelbe Farbe besitzt (Abb. 34).¹⁷⁵ Der letzte Reaktionsschritt ist die Oxidation der Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure zur 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure mittels nitroser Gase.

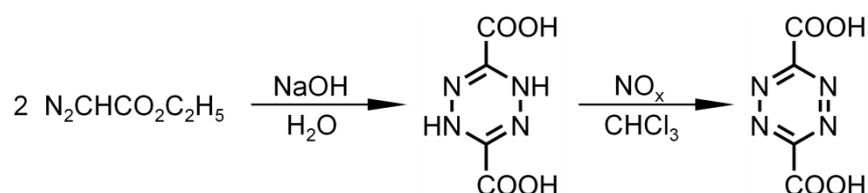


Abbildung 34: Synthese der 1,2,4,5-Tetrazindicarbonsäure ausgehend von Ethyldiazoacetat über Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure.

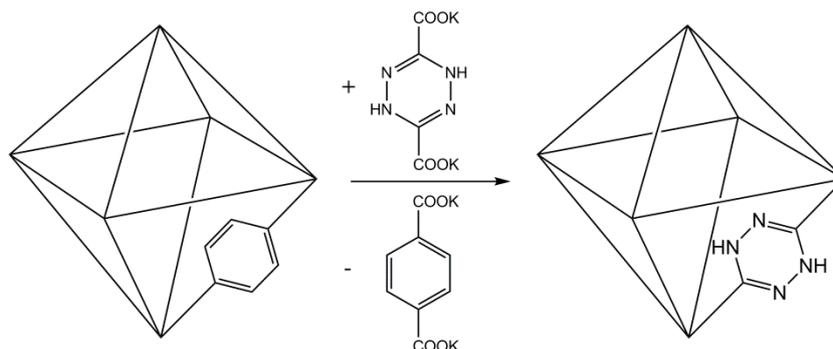


Abbildung 35: Einbau des Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylats in das UiO-66 Netzwerk durch eine Linkeraustauschreaktion.

Dabei tritt ein starker Farbwechsel von Gelb nach Pink ein, der optisch leicht zu verfolgen ist. Ziel war es nun, die Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure in ein auf Zirkonium basierendes MOF zu integrieren und das resultierende Material als Sensor für oxidierende Spezies zu untersuchen. Versuche, mit Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure bzw. 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure ein UiO-66 analoges Netzwerk zu synthetisieren, waren trotz zu UiO-66 identischen Synthesebedingungen nicht erfolgreich. Auch durch Variation der Bedingungen hinsichtlich Modulatorkonzentration und Temperatur konnten keine kristallinen Phasen hergestellt werden. Dies liegt vermutlich an der Instabilität der tetrazinbasierten Dicarbonsäuren.¹⁷⁶ Eine recht milde Möglichkeit, terephthalatanaloge Linker in die UiO-66 Struktur zu integrieren, bietet die von Cohen und Mitarbeitern beschriebene Variante des postsynthetischen Linkeraustauschs,⁸⁸ bei der UiO-66 über mehrere Tage in einer Lösung, die den gewünschten Linker enthält, suspendiert wird (Abb. 35). Dabei kommt es zum Austausch der Terephthalat-Linker des UiO-66 Netzwerkes mit den Linkern, die sich in der überstehenden Lösung befinden. Am Ende enthält das Netzwerk, welches die UiO-Struktur beibehält, eine Mischung aus Terephthalat-Linkern und eingebauten Linkern aus der überstehenden Lösung. Da dieser Austausch auch bei Raumtemperatur geschieht und für die Anwendung als Sensor ein

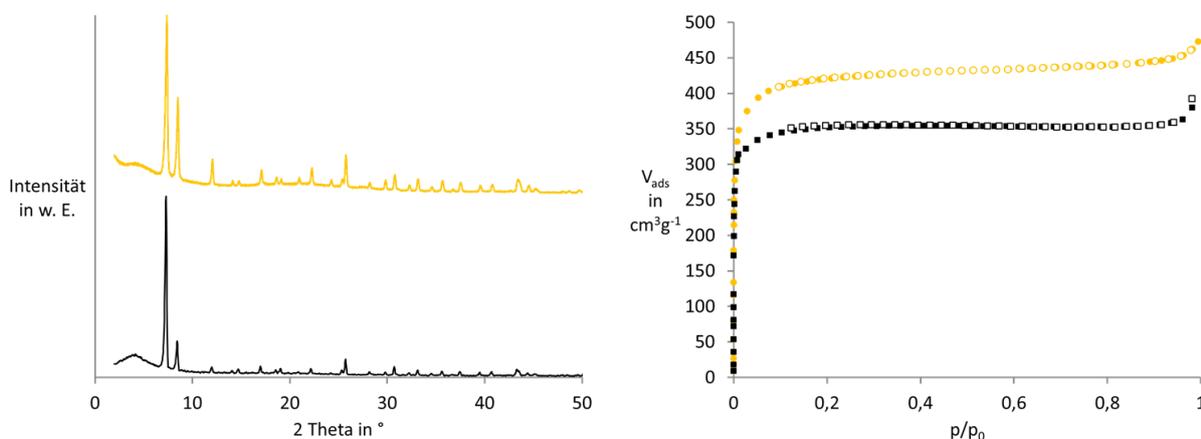


Abbildung 36: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) von UiO-66 (blau) und UiO-66(dhtz) (rot) und Stickstoff-physorptionisothermen (rechts) von UiO-66 (Quadrat) und UiO-66(dht) (Kreise). Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption.

geringer Anteil an funktionellen Linkern ausreicht, bietet diese Möglichkeit eine interessante Alternative zur direkten Synthese. UiO-66 konnte nach einer literaturbekannten Vorschrift erfolgreich synthetisiert werden. Anschließend wurde UiO-66 in einer auf die Stoffmenge der in idealem UiO-66 enthaltenen Linker bezogenen äquimolaren wässrigen Lösung an Dinatriumdihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat gegeben. Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur wurde das Pulver, das UiO-66(dhtz) genannt wird, abfiltriert und mehrfach mit Wasser und anschließend mit Ethanol gewaschen. XRD-Messungen bestätigen den Erhalt der UiO-66 Struktur. Stickstoffphysisorptionsmessungen von dem Ausgangsmaterial und UiO-66(dhtz) ergeben eine höhere Kapazität für UiO-66(dhtz) gegenüber UiO-66, das als Ausgangsmaterial genutzt wurde (Abb. 36). Der erste optische Eindruck lässt vermuten, dass sich das ursprünglich weiße MOF Gelb, der Farbe des Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat, gefärbt hatte. Während das weiße UiO-66 nicht im Bereich des sichtbaren Lichts absorbiert, sondern aufgrund der Aromatizität der Terephthalat-Linker nur im UV-Bereich, zeigt UiO-66(dhtz) auch eine deutlich Absorption im blauen Bereich, was das MOF letztendlich gelb erscheinen lässt (Abb. 38).

4.3.2 Einsatz von UiO-66(dhtz) als Sensor für oxidierende Spezies

Um die Eignung von UiO-66(dhtz) als Sensor für oxidierende Spezies zu testen, wurde zuerst die vom Linker bekannte Oxidations-Reaktion auf das MOF übertragen. Dazu wurde das MOF in Chloroform suspendiert. Bei Einleiten von nitrosen Gasen in die Suspension kam es augenblicklich zur Farbänderung des MOFs von Gelb nach Pink. Röntgenpulverdiffraktogramme und Stickstoffphysisorptionsisothermen bestätigen sowohl den Erhalt der Kristallinität als auch Porosität nach der Oxidation des Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat in UiO-66(dhtz) zum 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarboxylat in UiO-66(tz) (Abb. 37).

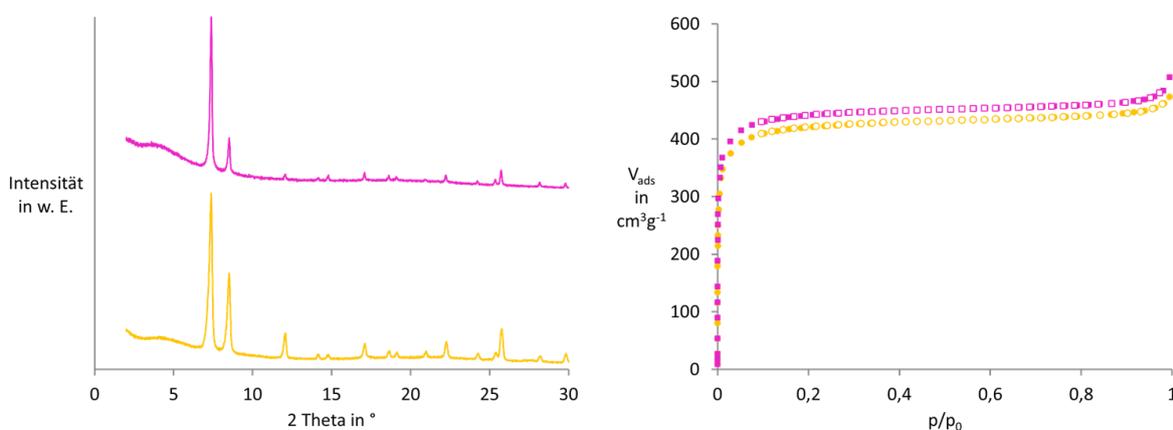


Abbildung 37: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) von UiO-66(dhtz) (gelb) und UiO-66(tz) (pink) und Stickstoffphysisorptionsisothermen (rechts) von UiO-66(dhtz) (gelb) und UiO-66(tz) (pink). Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption.

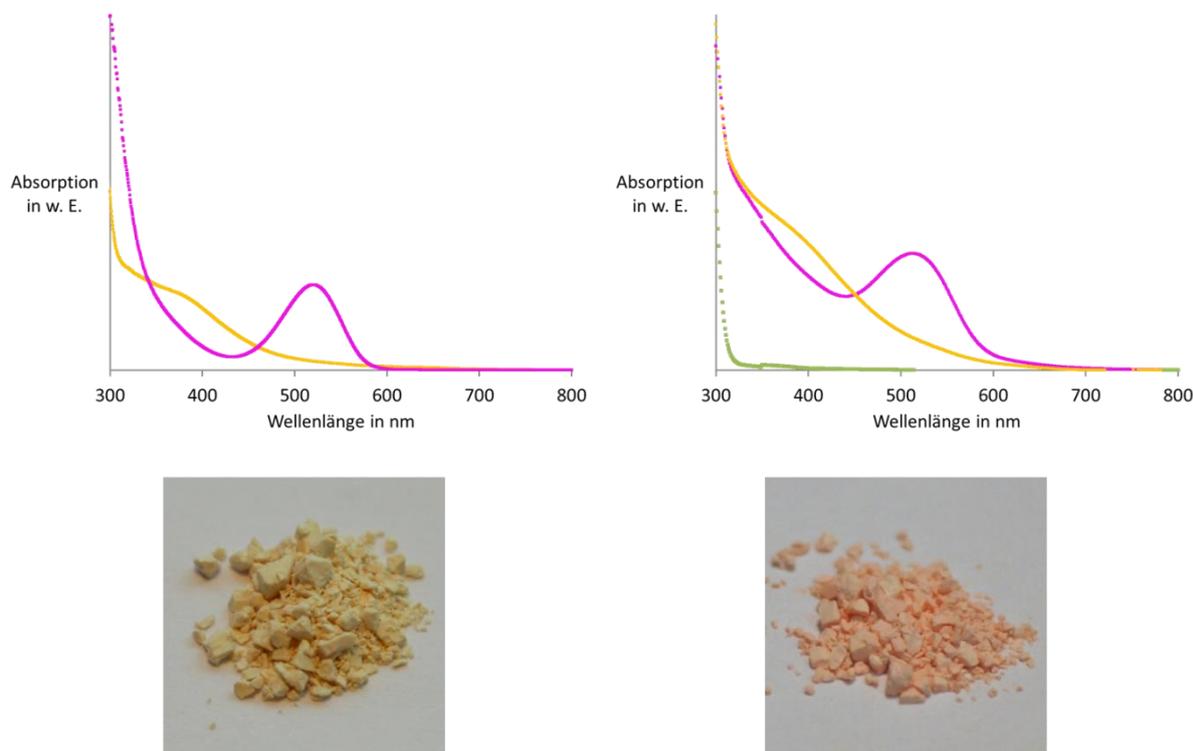


Abbildung 38: Flüssigphasen UV/vis-Messungen (oben links) von Dihydro-1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure (gelb) und 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure (pink). Festkörper UV/vis-Messungen (oben rechts) von UiO-66(dhtz) (gelb), UiO-66(tz) (pink) und UiO-66 (grün). Photos von gelbem UiO-66(dhtz) (unten links) und pinkem UiO-66(tz) (unten rechts).

Festkörper UV/vis-Messungen bestätigen den Farbwechsel. Analog zu den Messungen des molekularen in Lösung vorliegenden Linkers zeigt sich ein Peak für die oxidierte Form bei einer Wellenlänge von 515 nm. Eine Oxidation des Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat-Linkers im MOF war auch mit einer Lösung aus Brom in Chloroform erfolgreich.

Wie schon im Falle der nitrosen Gase verläuft auch hier die Oxidation sehr schnell. Eine Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Ethanol zeigt ebenfalls einen Farbwechsel, der allerdings allmählich eintritt und erst nach einer Zeit von ungefähr fünf Minuten sichtbar ist. Andere Oxidationsmittel wie Kaliumdichromat oder Eisen(III)-chlorid führten nicht zur Oxidation der Dihydrotetrazineinheit des Linkers im MOF.

Neben der Oxidation in der Flüssigphase wurde auch die Oxidation in der Gasphase untersucht. Dabei konnte, in Analogie zu den Flüssigphasenexperimenten, der Linker im MOF erfolgreich durch die Oxidationsmittel Brom und nitrose Gase oxidiert werden. Der Farbwechsel erfolgte auch bei der Gasphasenoxidation unmittelbar nach Einleiten des Gases in die Reaktionskammer. Idealerweise ist die Oxidation des Dihydro-1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarboxylat zum 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarboxylat reversibel, sodass durch Reduktion die ursprüngliche Verbindung regeneriert werden kann. Dadurch könnte man das MOF wiederverwenden bzw. statt zur Detektion von oxidierenden Spezies auch zur Oxidation reduzierender Spezies nutzen. Eine Behandlung mit Wasserstoff bei Raumtemperatur über Nacht führte zu einer Entfärbung von

UiO-66(tz). Obwohl die Kristallinität der Probe erhalten blieb, erbrachte eine erneut durchgeführte Oxidation keinen Farbwechsel.

Der Erhalt der Kristallinität kann also nicht als Indiz für eine erfolgreiche Umwandlung der Tetrazineinheit gelten. Dies liegt daran, dass der Anteil der Linker basierend auf der Tetrazineinheit relativ gering ist. Weiterhin ist die Konnektivität des Clusters mit zwölf sehr hoch, sodass die Netzwerkstabilität auch dann gewährleistet ist, wenn nicht alle Linkerpositionen besetzt sind. Neben der Reduktion der Terazineinheit kann es auch zu einer Ringöffnung unter Freisetzung eines Moleküls Stickstoff kommen. Eine erfolgreiche Reduktion konnte von Truitt und Mitarbeiter mit Natriumdithionit durchgeführt werden.¹⁷⁷ In Analogie wurde auch UiO-66(tz) mit einer wässrigen Natriumdithionit-Lösung behandelt, was zu einem Verschwinden der pinken Farbe innerhalb von 15 min führte. Mittels XRD- und Stickstoffphysisorptionsmessungen konnte der Erhalt der Struktur und Porosität nachgewiesen werden (Abb. 39). Anschließend wurde erneut eine Oxidation mit nitrosen Gasen durchgeführt, was ebenfalls wieder zu einem Farbwechsel nach Pink führte. Dies bestätigt, dass Natriumdithionit das Reduktionsmittel der Wahl zur Reduktion der Tetrazineinheit darstellt.

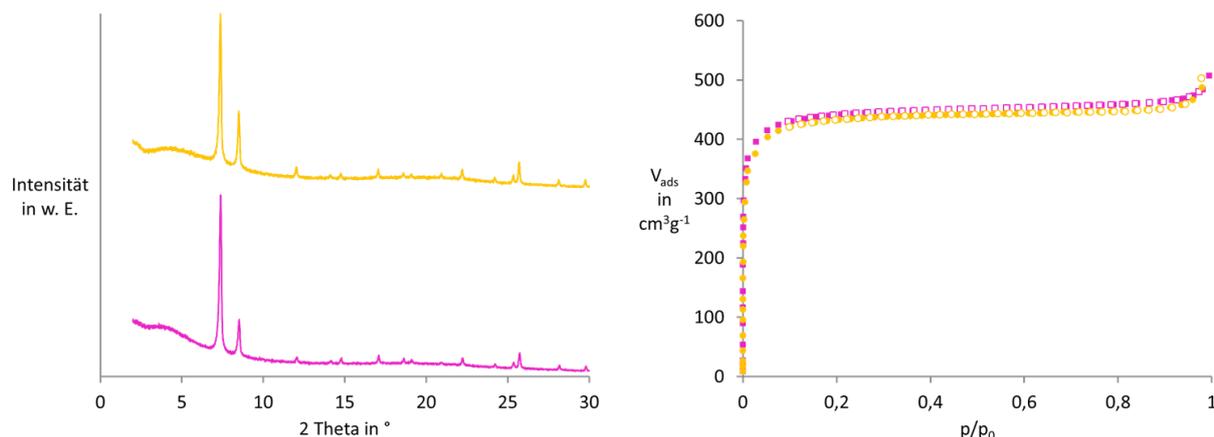


Abbildung 39: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) von UiO-66(tz) (pink) und aus UiO-66(tz) synthisiertem UiO-66(dhtz) (gelb) und Stickstoffphysisorptionsisothermen (rechts) von UiO-66(tz) (pink) und aus UiO-66(tz) synthisiertem UiO-66(dhtz) (gelb). Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption.

4.4 Einsatz von N-Donorgruppen zur Synthese stabiler metallorganischer Gerüstverbindungen

4.4.1 2,5-Pyrazindicarboxylat als Linker in metallorganischen Gerüstverbindungen

Ein Großteil der MOF-Strukturen besteht aus Metallen bzw. Metalloxoclustern, welche von Carboxylaten koordiniert werden. Die Stabilität dieser MOFs hängt somit im Wesentlichen von der Stärke der Bindung der Carboxylate an die Metallzentren ab. Ist diese wie im Falle von auf Zirkonium basierenden MOFs hoch, resultieren daraus chemisch und thermisch stabile MOFs.⁷⁵ Wird der Knoten hingegen durch z. B. $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Cluster gebildet, wie bei MOF-5 oder MOF-177, sind die MOFs extrem hydrolyseempfindlich.⁹⁴ Eine Möglichkeit, carboxylathaltige MOFs zu stabilisieren, ist in Nachbarstellung zu den Carboxylaten eine zusätzliche koordinierende Gruppe einzubringen, wie es beispielsweise bei der auf 2,5-Dihydroxyterephthalsäure (Abb. 40) aufbauenden CPO-Serie der Fall ist.¹⁷⁸ Der bekannteste Vertreter ist CPO-27-Ni.¹⁷ Im Gegensatz zu anderen MOFs, die auf Nickel und carboxylathaltigen Linkern beruhen, wie DUT-9,¹⁷⁹ zeichnet sich CPO-27-Ni durch eine hohe thermische und chemische Stabilität aus. Dies kann unter anderem dadurch erklärt werden, dass an der Koordination des Nickels neben den Carboxylaten auch die Hydroxylgruppen beteiligt sind und es so zu einer chelatisierenden Koordination kommt.

Ein weiteres Element, das ein freies Elektronenpaar besitzt und somit analog zu Sauerstoff Metalle koordinieren kann, ist Stickstoff. 2,5-Diaminoterephthalsäure besitzt eine Molekülgestalt ähnlich wie 2,5-Dihydroxyterephthalsäure. Lediglich die Hydroxygruppen sind durch Aminogruppen ersetzt. Ein weiteres Molekül mit einer N-Donorfunktion in der Nähe der Carboxylate ist die 2,5-Pyrazindicarbonsäure (H_2pdc) (Abb. 40).

Durch Erhitzen einer Lösung aus Kobalt(II)-chlorid und 2,5-Pyrazindicarbonsäure in DMF auf 80 °C wird ein gelber mikrokristalliner Niederschlag gebildet. Durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure kann die Reaktion zwischen Kobalt(II)-chlorid und 2,5-Pyrazindicarbonsäure stark verlangsamt werden und es werden nach Erhitzen auf 80 °C für 24 h gelbe plättchenförmige Kristalle ($\text{Co}_2(\text{pdc})_3$) erhalten.

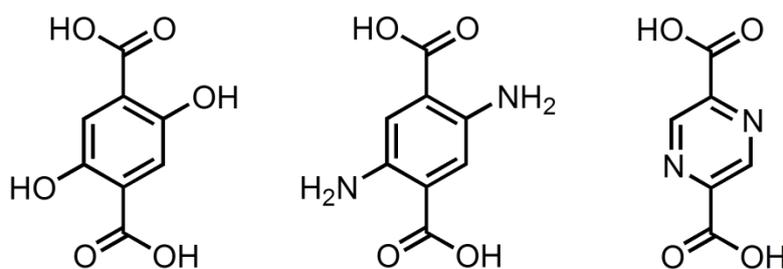


Abbildung 40: Verschiedene bifunktionelle Carbonsäuren mit zusätzlichen Donorgruppen.

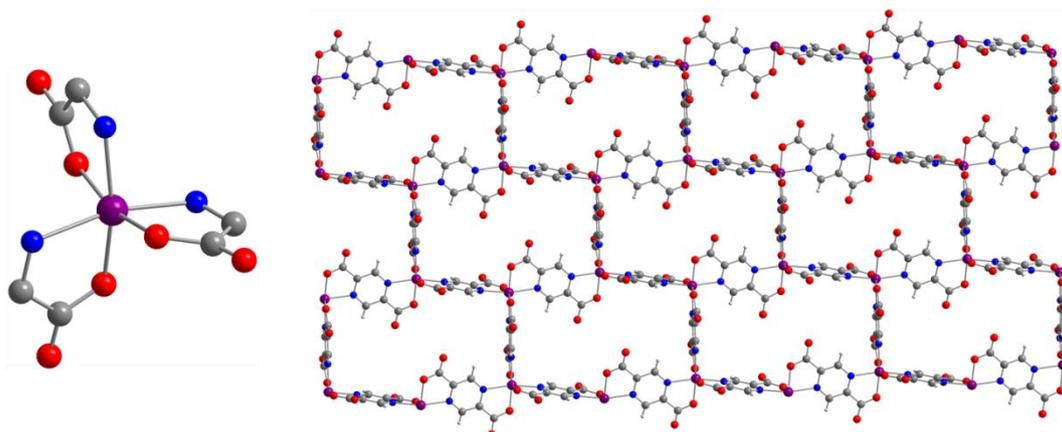


Abbildung 41: Sekundäre Baueinheit (links) von $\text{Co}_2(\text{pdc})_3$, in der ein zentrales Kobaltatom von drei Linkern sowohl über die Carboxylatgruppe als auch die Pyridineinheit koordiniert wird. Blick entlang der c -Achse. Co: violett, O: rot, N: blau, C: grau, H: hellgrau.

Die Kristalle konnten zur röntgenographischen Strukturbestimmung genutzt werden. Die sekundäre Baueinheit besteht aus einem zentralen Kobaltatom, welches von drei Linkern umgeben ist. Die Linker koordinieren dabei jeweils mit einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe und dem Stickstoffatom, welches Teil des aromatischen Rings ist (Abb. 41).

Damit ergibt sich eine oktaedrische Umgebung des Kobaltatoms. Die Linker liegen planar vor. Ein Kobaltatom ist in der Weise von drei Linkern umgeben, dass je ein Linker parallel zur ab -Ebene, ein Linker parallel zur bc -Ebene und ein Linker parallel zur ac -Ebene orientiert ist. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Schichtstruktur. Die Schichten weisen dabei das Ziegelwand Motiv auf. Die Stapelung dieser Schichten erfolgt entlang c mit der Schichtfolge ABAB. Da kristallographisch kein Anion lokalisiert werden konnte, ist anzunehmen, dass Kobalt während der Reaktion oxidiert wurde und es sich somit um ein ladungsneutrales Netzwerk handelt. Die kristallographischen Daten deuten bereits darauf hin, dass es sich bei der Verbindung um eine unporöse Struktur handelt, weshalb sie nicht eingehender untersucht wurde.

4.4.2 Einsatz von bifunktionellen Benzamidinen zur Synthese metallorganischer Gerüstverbindungen

Neben Sauerstoff ist Stickstoff ein Donoratom, welches Metalle koordinieren und somit Teil funktioneller Gruppen eines Linkers zur Bildung metallorganischer Gerüstverbindungen sein kann. Multifunktionelle Pyrazolate bilden mit verschiedenen Metallen stabile MOFs.¹⁰⁹ In Analogie zu Carboxylaten sind sie dabei einfach negativ geladen und können somit zu ungeladenen Netzwerken führen. Eine weitere Möglichkeit, N-Donoratome in multifunktionelle Carbonsäuren zu integrieren, ist die Substitution der Sauerstoffatome der Carbonsäuregruppen durch Stickstoffatome (Abb. 42). Eine einfache Substitution führte zu Carbonsäureamiden. Werden beide Sauerstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt, erhält man Carboxyimidamide.

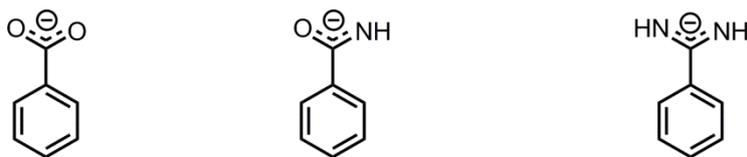


Abbildung 42: Analogie der deprotonierten Formen der Carbonsäuregruppen (links), der Carbonsäureamidgruppen (Mitte) und der Carboximidamide (rechts).

Diese besitzen eine hohe strukturelle Analogie zu Carboxylaten. Amidinate konnten bereits zur erfolgreichen Synthese verschiedener molekularer Metallkomplexe genutzt werden. Bereits 1979 synthetisierten Bino und Mitarbeiter einen Chrom-Schaukelradkomplex ausgehend von *N,N'*-Dimethylbenzamidin und Chrom(II)-acetat. Bei dieser Ligandenaustauschreaktion blieb das Strukturmotiv während der Reaktion erhalten und es konnte gezeigt werden, dass Carboxylate und Aminidate analoge Komplexe bilden können.¹⁸⁰ In Analogie zu dieser Umsetzung konnte auch eine rutheniumhaltige Verbindung hergestellt werden.¹⁸¹ 1991 stellte Edelman eine Verbindung vor, bei der zwei Palladiumatome verbrückend von zwei Benzamidinatliganden koordiniert werden.¹⁸² Auch Kupfer(I)-Ionen konnten von Benzamidinatliganden in verbrückender Art komplexiert werden.¹⁸³ 2005 synthetisierten Nelkenbaum und Mitarbeiter zwei Komplexe basierend auf substituierten Benzamidinatliganden und Nickel, wobei auch hier ein Komplex als Strukturmotiv die Schaukelradeinheit enthält, bei der zwei Nickelatome verbrückend von vier Amidinatliganden koordiniert werden.¹⁸⁴ Weiterhin konnten Amidinate bzw. amidinatähnliche Liganden zur Synthese von Komplexen mit Indium,¹⁸⁵ Zirkonium¹⁸⁶ oder Lanthanoiden¹⁸⁷ genutzt werden. Bisamidine wurden noch nicht zur Synthese von MOFs verwendet, allerdings wurde es als strukturdirigierendes Agens zur Bildung von Netzwerkstrukturen eingesetzt.¹⁸⁸ Darüber hinaus konnten Netzwerke basierend auf Wasserstoffbrückenbindung mit Bisamidin realisiert werden.¹⁸⁹

Nachdem erste Syntheseveruche nach der von Schaefer und Peters beschriebenen Variante¹⁹⁰ scheiterten, konnte Benz-1,4-diamidin nach Luo und Mitarbeitern ausgehend von Benzen-1,4-dicarbonitril erfolgreich synthetisiert werden.¹⁹¹ Ein entscheidender Schritt ist dabei die Aufarbeitung der Synthese. Bei rein wässriger Aufarbeitung liegt das Benz-1,4-diamidin nach der Synthese als neutrales Molekül vor. Bei saurer Aufarbeitung liegt das Benz-1,4-diamidin in protonierter Form als Kation vor. Je nach verwendeter Säure wird die Ladung durch Chlorid- oder Acetatanionen ausgeglichen.

Die Umsetzung von Benz-1,4-diamidin (bda) mit Kobalt(II)-chlorid in DMF bei 50 °C ergab blaue Einkristalle ($\text{Co}(\text{bda})_2\text{Cl}_2$), welche röntgenographisch untersucht wurden. $\text{Co}(\text{bda})_2\text{Cl}_2$ besteht aus tetraedrisch umgebenen Kobaltatomen (Abb. 43). Diese werden von je einem Stickstoffatom

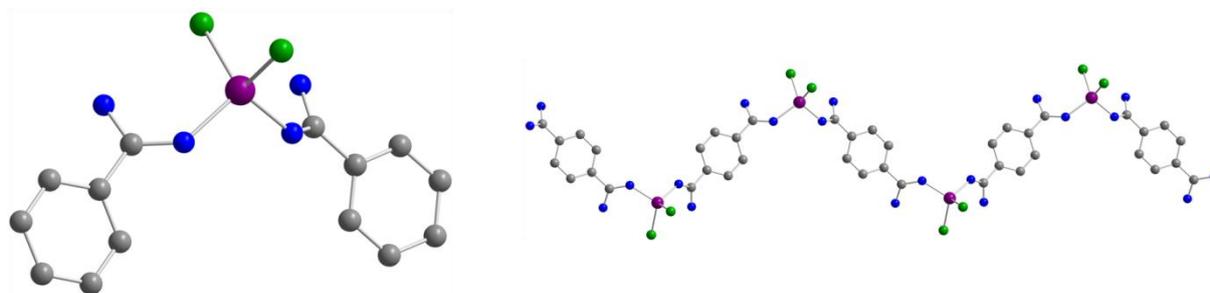


Abbildung 43: Umgebung des Kobaltatoms in $\text{Co}(\text{bda})_2\text{Cl}_2$ (links) und daraus resultierende Ketten als Strukturmotiv in $\text{Co}(\text{bda})_2\text{Cl}_2$ rechts. Co: violett, Cl: grün, N: blau, C: grau, H: nicht dargestellt.

zweier unterschiedlicher Linker koordiniert. Die tetraedrische Umgebung wird von zwei Chloratomen vervollständigt. Da jede Amidin-Gruppe an ein tetraedrisch koordiniertes Kobaltatom anbindet, kommt es zur Ausbildung von Zick-Zack-Ketten, die sich zu einer dichten Struktur zusammen lagern.

Die Umsetzung von Benz-1,4-diamidin mit Zink(II)-chlorid in DMF bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ ergab farblose Einkristalle ($\text{Zn}(\text{bda})_2\text{Cl}_2$), welche ebenfalls röntgenographisch untersucht wurden. Die Struktur weist eine starke Analogie mit der Verbindung $\text{Co}(\text{bda})_2\text{Cl}_2$ auf. Die Umgebung des Zinkatoms ist ebenfalls tetraedrisch, wobei das Zinkatom von zwei Chloratomen und zwei Stickstoffatomen umgeben ist. Es kommt somit zur Ausbildung von Zick-Zack-Ketten, welche sich dicht packen.

Beide Verbindungen enthalten den Linker in neutraler, protonierter Form, was durch den Einbau von Chlorid-Ionen in die Struktur zum Ladungsausgleich verdeutlicht wird. Dies führt dazu, dass andere Struktur motive als beispielsweise die eingangs beschriebene Schaufelradeinheit erhalten werden. Der pks-Wert für Benzamidin in Wasser beträgt $11,6^{192}$ und ist damit geringer als der pks-Wert für Pyrazol in Wasser von $14,2^{193}$. Im Vergleich dazu ist der pks-Wert von Benzoesäure mit $4,25^{194}$ in Wasser deutlich geringer. Dies ist insofern von Bedeutung, da Galli und Mitarbeiter die Stabilität von MOFs mit Pyrazolaten als funktionelle Gruppe auf die hohe Bindungsstärke der Pyrazolate zu den Metallen zurückführen, welche in der Basizität, ausgedrückt durch hohe pks-Werte der korrespondierenden Säure, der Linker begründet liegt.¹⁹⁵ Ein weiterer Grund für die neuen Struktur motive kann in der Wahl der Metalle liegen, da weder für Zink noch für Kobalt molekulare Komplexe mit Carboxyimidamindinaten beschrieben sind.

4.5 Funktionalisierte Triazin-Polymernetzwerke

4.5.1 Imidazoliumsalze als Monomer für poröse Triazin-Polymernetzwerke

Eine aus katalytischer Sicht sehr interessante Baueinheit für poröse Materialien sind Imidazoliumsalze, da sie durch Deprotonierung in NHCs überführt werden können.¹⁹⁶ NHCs sind die ersten Carbene, die isoliert und entsprechend charakterisiert werden konnten. Sie werden auch nach ihrem Entdecker Arduengo-Carbene genannt.¹⁹⁷ NHCs können als Organokatalysatoren unter anderem in Umpolungsreaktionen zum Einsatz kommen.¹⁹⁸ Von katalytisch größerem Nutzen sind NHCs allerdings als Liganden. Sie bilden mit verschiedenen Metallen katalytisch aktive Komplexe.¹⁹⁹ Grubbs und Mitarbeiter nutzten einen NHC-Liganden zur Synthese des rutheniumbasierten Grubbs-Katalysator der zweiten Generation, welcher eine hohe katalytische Aktivität in verschiedenen Metathese-Reaktionen zeigt.²⁰⁰ Unter anderem für die Entdeckung dieses Katalysators erhielt Grubbs zusammen mit Chauvin und Schrock 2005 den Nobelpreis für Chemie. Die Immobilisierung von Imidazoliumsalzen bildet somit die Grundlage für die Heterogenisierung vieler verschiedener NHC enthaltender Katalysatoren. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Zugänglichkeit des C2-Atoms sowie der Stabilität des Materials gegenüber Basen, da das Imidazoliumsalz deprotoniert werden muss um das freie Carben zu generieren. Mit Carboxylaten funktionalisierte Imidazoliumsalze wurden erfolgreich in verschiedene MOFs integriert.²⁰¹⁻²⁰³ Es konnten auch bereits NHC-Metall-Komplexe in MOFs nachgewiesen werden.¹⁴ Diese wurden allerdings als Edukt in der Synthese verwendet bzw. während der Synthese direkt aus dem Imidazoliumsalz gebildet. Die Synthese eines NHC-Metall-Komplexes über die Generierung eines freien Carbens wurde in MOFs noch nicht durchgeführt, was auf die geringe Stabilität von MOFs gegenüber Basen zurückzuführen ist. 2009 gelang Kaskel und Mitarbeitern die Immobilisierung von Imidazoliumsalzen in den durch Suzuki-Kupplung synthetisierten porösen Polymeren EOF-16 bzw. EOF-17.¹²²

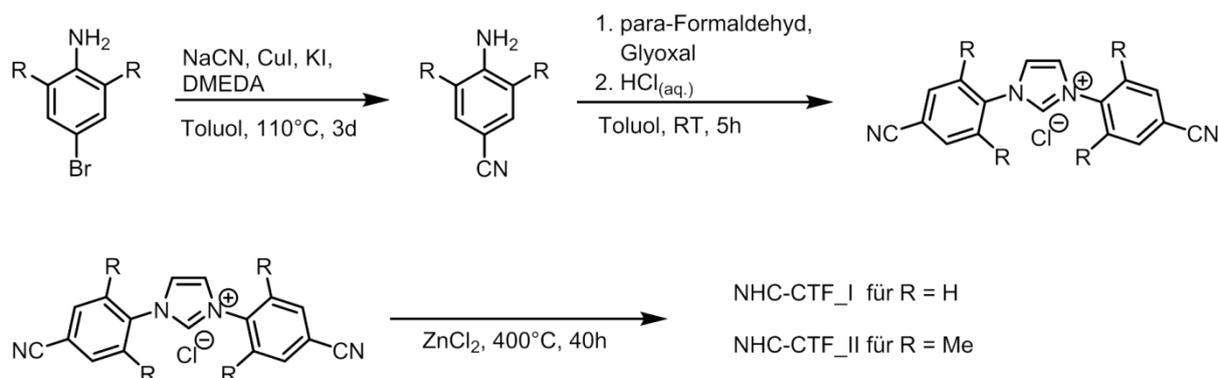


Abbildung 44: Synthese der Monomere und anschließende ionothermale Umsetzung zum entsprechenden NHC-CTF.

Die hohe chemische Stabilität von EOF-16 und EOF-17 ermöglichte die Deprotonierung der Imidazoliumeinheit. Anschließend konnte erfolgreich eine Carben-katalysierte Umpolungsreaktion durchgeführt werden.

Eine Funktionalisierung von Imidazoliumsalzen mit Nitrilgruppen führt zu Monomeren, welche für die Synthese von CTF-Materialien genutzt werden können. Die hohe Stabilität von CTFs gegenüber Basen ist ideal für die Immobilisierung und anschließende Deprotonierung von Imidazoliumsalzen. Die Synthese nitrilfunktionalisierter Imidazoliumsalze geht von 1-Amino-4-brombenzen aus, welches in einer Rosenmund-von-Braun-Reaktion zu 1-Amino-4-cyanobenzen umgesetzt wird (Abb. 44). Durch eine abschließende Cyclisierung von 1-Amino-4-cyanobenzen mit *para*-Formaldehyd und Glyoxal erhält man 1,3-Bis(4-carbonitrilphenyl)-1*H*-imidazoliumchlorid.²⁰³ Die analoge Reaktionssequenz, ausgehend von 1-Amino-4-bromo-2,6-dimethylbenzen führt zu 1,3-Bis(4-carbonitril-2,6-dimethylphenyl)-1*H*-imidazoliumchlorid. Die zwei nitrilfunktionalisierten Imidazoliumsalze wurden nun in einer für CTFs typischen Ionothermalsynthese umgesetzt. Dazu wurde je ein Monomer unter inerten Bedingungen in der Handschuhbox mit zehn Äquivalenten wasserfreiem Zinkchlorid verrieben und in eine

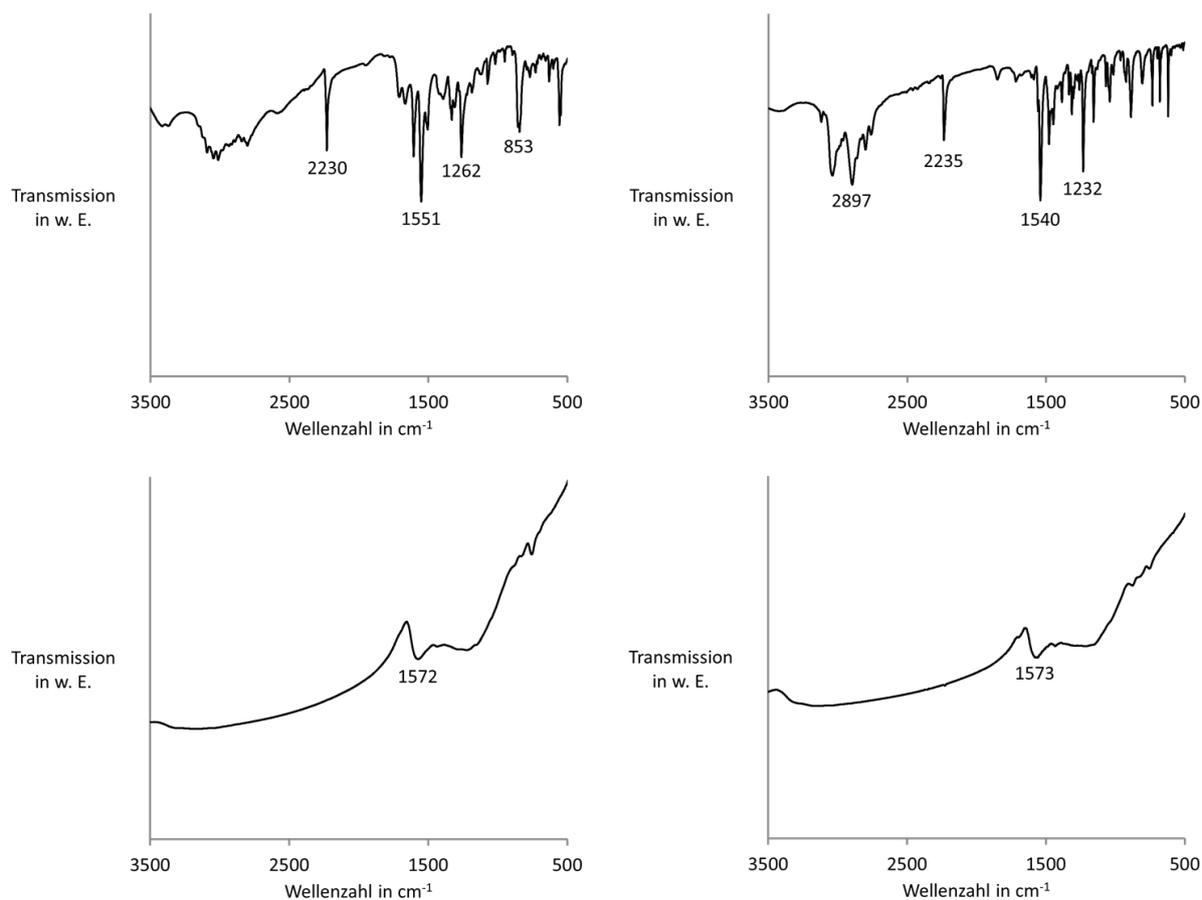


Abbildung 45: Infrarotspektren von 1,3-Bis(4-carbonitrilphenyl)-1*H*-imidazoliumchlorid (oben links) und 1,3-Bis(4-carbonitril-2,6-dimethylphenyl)-1*H*-imidazoliumchlorid (oben rechts) und den entsprechenden Triazin-Netzwerken NHC-CTF_I (unten links) und NHC-CTF_II (unten rechts).

Quarzglasampulle gegeben, welche danach unter Vakuum abgeschmolzen wurde. Das Gemisch wurde anschließend 40 h bei 400 °C getempert, um die Produkte, welche für das Monomer 1,3-Bis(4-carbonitrilphenyl)-1*H*-imidazoliumchlorid NHC-CTF_I und für das Monomer 1,3-Bis(4-carbonitril-2,6-dimethylphenyl)-1*H*-imidazoliumchlorid NHC-CTF_II genannt werden, als schwarze Monolithen zu erhalten. Infrarotspektroskopische Messungen bestätigen den Umsatz der Nitrilgruppen durch das Verschwinden der sehr starken Bande bei 2230 cm⁻¹, welche im CTF nicht mehr vorhanden ist (Abb. 45). Thermogravimetrische Messungen zeigen eine komplette Verbrennung der CTFs (Abb. 46). Das Nichtvorhandensein einer Restmasse bestätigt die vollständige Entfernung von Zinkchlorid aus den Poren des Polymers durch wässrige Aufarbeitung. Stickstoffphysisorptionsmessungen der bei 150 °C aktivierten Proben zeigen einen Typ-I Verlauf (Abb. 47). Die spezifischen BET-Oberflächen betragen 530 m²g⁻¹ für NHC-CTF_I bzw. 680 m²g⁻¹ für NHC-CTF_II.

Entscheidend für den Einsatz als heterogene Form eines NHC ist die Frage, ob die Imidazoliumeinheit während der Synthese intakt geblieben ist und somit als Vorläuferverbindung für NHCs zur Verfügung steht. Als geeignete Methode bietet sich die Festkörper-NMR-Spektroskopie an. Besonders die Verschiebung des Signals des C2-Atoms der Imidazoliumgruppe bzw. des an diesem Kohlenstoff gebundenen Protons unterscheidet sich stark von den chemischen Verschiebungen der anderen im Polymer auftretenden Gruppen und kann so zur Identifizierung herangezogen werden. Erste NMR-Messungen ließen aufgrund der stark verbreiterten Signale jedoch keine eindeutigen Aussagen zu. Die Ursache der starken Verbreiterung der Signale ist wahrscheinlich der amorphe Charakter der NHC-CTFs. Um dennoch erste Aussagen über das Vorhandensein der Imidazoliumgruppe machen zu können, wurde versucht, diese indirekt nachzuweisen. Dazu wurde 20 mg NHC-CTF über Nacht in eine 0,1 molare Kaliumnitrat-Lösung gegeben, um das Chlorid-Ion der Imidazoliumgruppe gegen ein

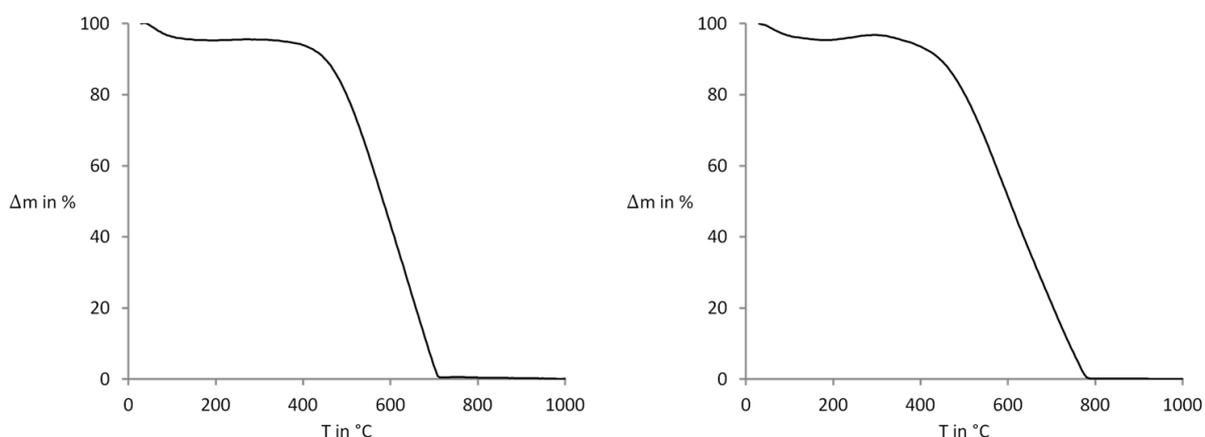


Abbildung 46: Thermogravimetrische Messungen in Luft von NHC-CTF_I (links) und NHC-CTF_II (rechts).

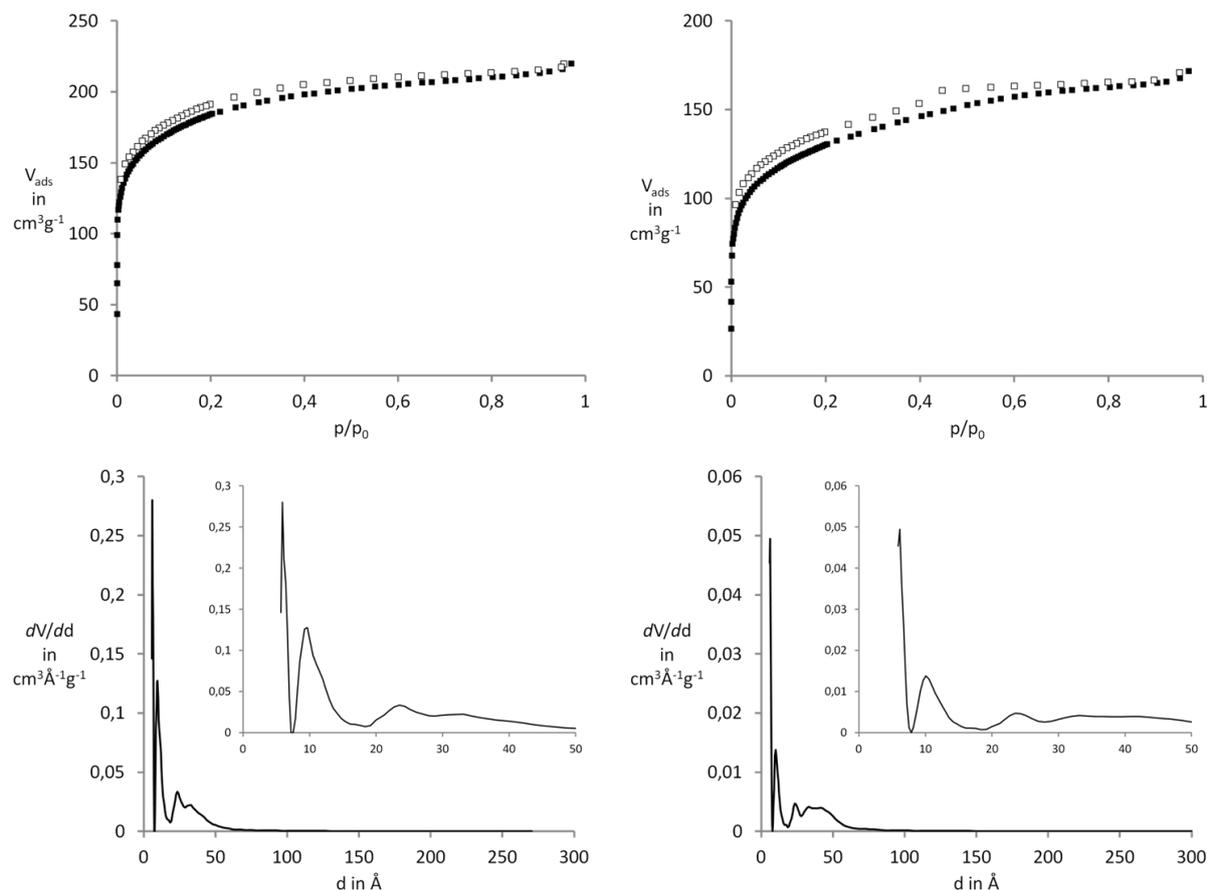


Abbildung 47: Stickstoffphysisorptionsisothermen (oben) und die daraus bestimmten Porenradienverteilungen (unten) für NHC-CTF_I (links) und NHC-CTF_II. Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption.

Nitrat-Ion auszutauschen. Durch Zugabe von Silbernitrat-Lösung zum Überstand konnten Chlorid-Ionen durch die Bildung eines weißen Niederschlages nachgewiesen werden. Obwohl laut Thermogravimetriemessungen kein Zinkchlorid aus der Ionothermalsynthese in den Poren ist und das Vorhandensein von Chlorid-Ionen nicht zwangsweise auf das Vorhandensein intakter Imidazoliumeinheiten schließen lässt, ist es ein erster Hinweis auf die Existenz der Imidazoliumeinheit. Eine weitere Nachweismöglichkeit kann durch die katalytische Aktivität einer durch Deprotonieren gewonnenen NHC-Gruppe vollzogen werden. Eine etablierte Reaktion, die von NHCs katalysiert wird, ist die konjugierte Umpolung α,β -ungesättigter Aldehyde.¹⁹⁸ So wurde beispielsweise die Reaktion von Zimtaldehyd mit 2,2,2-Trifluoracetophenon erfolgreich in den imidazoliumsalzenthaltenden porösen Polymeren EOF-15 und EOF-16 durchgeführt. Erste diesbezügliche Versuche mit den Verbindungen NHC-CTF_I und NHC-CTF_II zeigten allerdings keinen Umsatz, was das Vorhandensein einer intakten Imidazoliumeinheit in den CTF-Materialien in Frage stellte.

Es ist auch möglich, dass sich die Imidazoliumeinheit während der Synthese in einen NHC-Zink Komplex umwandelt. Um eventuell von NHC koordiniertes Zink aus dem Material zu entfernen, wurde NHC-CTF_I über Nacht in einer EDTA-Lösung (EDTA – Ethylendiamintetraessigsäure)

suspendiert und anschließend gewaschen und unter Vakuum bei 150 °C erneut aktiviert. Ein Einsatz dieses Materials ergab in der Umpolungsreaktion von Zimtaldehyd mit 2,2,2-Trifluoracetophenon einen Umsatz von 6 % nach 15 h. Dadurch konnte bewiesen werden, dass zumindest ein Teil der Imidazoliumeinheiten in NHC-CTF_I intakt vorliegt. Nichtsdestotrotz ist die Umsatzrate deutlich geringer als die vergleichbarer Materialien. In der homogenen Katalyse zeigt 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid einen Umsatz von 83 % und der heterogene Katalysator EOF-15(Si) einen Umsatz von 85 % unter gleichen Bedingungen.

Um ein CTF herzustellen, welches nicht der hohen thermischen Belastung während einer Ionothermal-synthese ausgesetzt ist, könnte eine kürzlich von Copper und Mitarbeitern beschriebene Syntheseroute, die bei Raumtemperatur durchgeführt wird, getestet werden.¹³¹

4.5.2 Spirobiindan als Monomer für poröse Triazin-Polymernetzwerke

Potentielle Anwendungsfelder der CTF-Materialien, die intensiv untersucht wurden, sind hauptsächlich Gasspeicherung,¹³³ der Einsatz als Elektrodenmaterial¹³⁹ in Energiespeichern sowie Katalyse,¹³⁸ wobei die bisher untersuchten Katalysen nicht asymmetrischer Natur waren. Dies liegt unter anderem daran, dass die bisher synthetisierten CTFs achiral sind. Durch die Wahl chiraler Monomere können allerdings gezielt Stereoinformationen eingebaut werden. Dabei bieten sich chiral funktionalisierte CTFs nicht nur als Katalysator, sondern auch als Material zur Trennung racemischer Gemische an. Ein großer Vorteil ist dabei die hohe Stabilität, die Katalyse- und Trennprozesse bei erhöhten Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln bis hin zu Wasser über den gesamten pH-Bereich zulässt. Besonders im Bereich der Trennung können chirale Säulen bisher meist nur bei niedrigen Temperaturen betrieben werden, was deren Einsatzgebiet einschränkt. Eine chirale Verbindungsklasse hoher konfigurativer Stabilität ist die Klasse der Spiroverbindungen. Diese polycyclischen Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass zwei Ringe durch ein gemeinsames Atom miteinander verbunden sind. Die hohe Stabilität und gleichzeitige Steifigkeit beruht auf dem quaternären Spiro-Kohlenstoffatom, was eine Racemisierung unmöglich macht.

Neben verschiedenen Materialien, die nichtchirale Spiro-Bausteine enthalten, konnte 2010 (S)-2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarboxylat in DUT-7 integriert werden.²⁰⁴ Die Verbindung, welche neben den Dicarboxylaten aus $[Zn_4O]^{6+}$ -Clustern besteht, zeigte jedoch weder in der Katalyse noch bei der Stofftrennung eine Bevorzugung zur Bildung bzw. Adsorption bestimmter Enantiomere. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich eine strukturelle Flexibilität von DUT-7. Die geringe Stabilität von DUT-7 wird wahrscheinlich durch die auf Zink basierende SBU hervorgerufen.

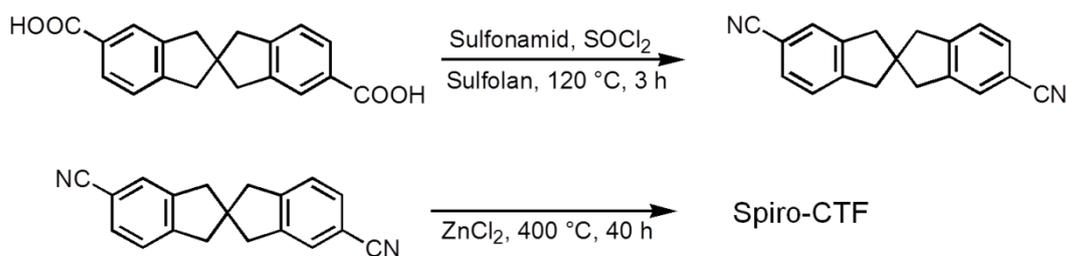


Abbildung 48: Synthese von 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonitril ausgehend von der 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonsäure. Das Dinitril wird anschließend ionothermal zum Spiro-CTF umgesetzt.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung eines porösen Materials, welches das Spirobiindangerüst besitzt und gleichzeitig eine erhöhte Stabilität aufweist, liegt darin, die Stabilität der Knoten, über die die Spiro-Bausteine miteinander verbunden sind, zu erhöhen. Die Triazineinheit der CTF-Materialien kann als ein sehr stabiler Knoten angesehen werden. Durch Umwandlung der Carbonsäuregruppen in Nitrile erhält man ein bifunktionelles Nitril und damit ein Monomer zur Synthese eines CTF-Materials. Erste Versuche der Umwandlung der 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonsäure zum entsprechenden Dinitril nach der Methode von Cao und Mitarbeitern führten nicht zum gewünschten Produkt.²⁰⁵ Es konnte lediglich ein geringer Umsatz zu verschiedenen nicht identifizierten Verbindungen beobachtet werden, sodass hauptsächlich das Edukt wiedergewonnen wurde. Nach einer Vorschrift von Hulkenberg und Troost konnte das 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonitril in einer einstufigen Synthese mit guten Ausbeuten von 82 % synthetisiert werden (Abb. 48).²⁰⁶ Weiterhin erwies sich die anschließende Reinigung durch Umkristallisation und anschließende Sublimation als zeit- und chemikalieneffiziente Methode, die ein sehr reines Produkt ergab. 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonitril wurde nun in einer für CTFs typischen Ionothermalsynthese umgesetzt. Dazu wurde es unter inerten Bedingungen in

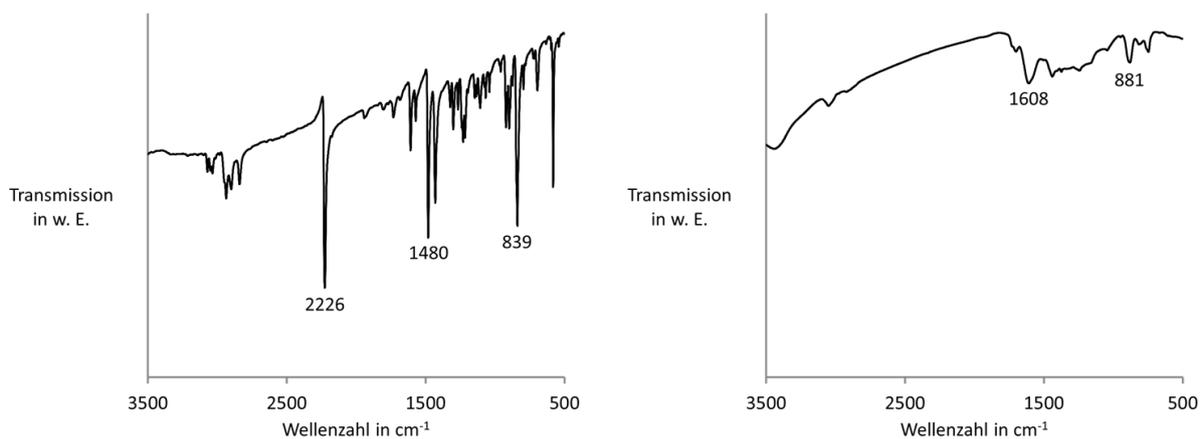


Abbildung 49: Die Bande der Nitrilgruppe bei 2226 cm^{-1} ist deutlich im IR-Spektrum des 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonitrils (links) zu erkennen. Im IR-Spektrum des Spiro-CTFs fehlt diese Bande, was auf die Cyclotrimerisierung der Nitril-Gruppe deutet.

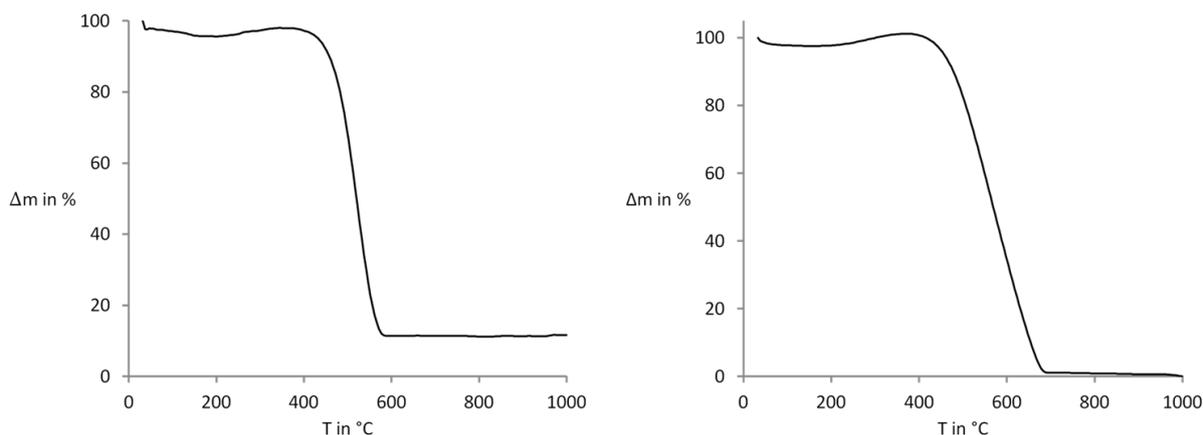


Abbildung 50: Thermogravimetrische Untersuchungen von Spiro-CTF nach Waschen mit Wasser nach der Synthese (links) bzw. mit einer 1:1 Mischung aus Wasser/Ethanol (rechts) um die Benetzbarkeit zu verbessern.

der Handschuhbox mit wasserfreiem Zinkchlorid verrieben und in eine Quarzglasampulle gegeben, welche danach unter Vakuum abgeschmolzen wurde. Das Gemisch wurde anschließend 40 h bei 400 °C getempert, um das Produkt, welches Spiro-CTF genannt wird, als schwarzen Monolithen zu erhalten. Vergleiche von infrarotspektroskopischen Messungen des Monomers mit denen des Spiro-CTFs zeigen, dass die ursprünglich im Monomer vorhandene sehr starke Bande der Nitrilgruppe bei 2230 cm^{-1} im CTF nicht mehr vorhanden ist (Abb. 49). Dafür zeigt das Spektrum eine Bande bei 1600 cm^{-1} , welche der Triazineinheit zugeordnet werden kann. Bei der typischen Aufarbeitung von CTFs wird das Zinkchlorid mit Wasser und verdünnter Salzsäure aus den Poren gewaschen. Die Vollständigkeit des Herauswaschens des Zinkchlorids kann dabei durch Thermogravimetriemessungen untersucht werden, da CTFs organischer Natur sind und eine eventuell vorhandene Restmasse ausschließlich Zinkchlorid zugeschrieben werden kann, welches durch ungenügendes Waschen nicht entfernt wurde. Durch Waschen nach der ursprünglichen Methode mit Wasser und verdünnter Salzsäure konnte das Zinkchlorid jedoch nicht zufriedenstellend entfernt werden, was sich durch eine Restmasse von ca. 11 % in thermogravimetrischen Messungen zeigte (Abb. 50). Da das Monomer bis auf die Nitrilgruppen ein reiner Kohlenwasserstoff ist, kann davon ausgegangen werden, dass das entstehende CTF einen stark hydrophoben Charakter besitzt. Dies würde eine geringe Benetzbarkeit des Materials mit Wasser bedeuten und könnte somit für die schlechte Aufreinigung verantwortlich sein. Um dies zu verbessern, wurde statt mit Wasser mit einer Wasser/Ethanol-Mischung gewaschen. Dadurch konnte der Anteil an Zinkchlorid im Material auf bis zu 1 % verringert werden.

Durch Variation des Verhältnisses von Zinkchlorid zu Monomer konnten Spiro-CTFs mit verschiedenen Porenradienverteilungen synthetisiert werden. Dabei wurde die Menge an Zinkchlorid zu Monomer ausgehend von einem äquimolaren Verhältnis (Spiro-CTF(1)) über 5:1 (Spiro-CTF(5)) bis hin zu 10:1 (Spiro-CTF(10)) erhöht. Die Form der Isothermen zeigt, dass alle

Verbindungen bei niedrigen Relativdrücken eine vergleichbares Adsorptionsvermögen für Stickstoff besitzen. Dies lässt auf einen hohen Anteil an Mikroporen schließen. Diese Annahme wird durch die Porenradienverteilung, die aus der Stickstoffphysorptionisotherme mit DFT-Methoden ermittelt wurde, unterstützt (Abb. 51). Spiro-CTF(1) besitzt in dieser Verteilung ein Maximum für eine Porengröße von 6 Å. Ab einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,9$ kommt es zu einem geringen Anstieg der Isotherme, was auf das Vorhandensein von Mesoporen hindeutet. Die Desorption ist zu höheren Adsorptionsvolumina verschoben und es kommt zur Ausbildung einer Hysterese. Grund für diese Hysterese ist der sogenannte cavitation-Effekt, bei dem Mesoporen ausschließlich durch Mikroporen zugänglich sind. Bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,42$ kommt es zur spontanen Bildung einer Gasblase und damit zu einer augenblicklichen Desorption. Spiro-CTF(5) und Spiro-CTF(10) besitzen eine bimodale Größenverteilung der Mikroporen. Neben Mikroporen der Größe von 6 Å, wie sie auch für Spiro-CTF(1) beobachtet wurden, besitzen die Materialien zusätzlich Mikroporen mit einem Porendurchmesser von 10 Å. Bei höheren Relativdrücken zeigen die Isothermen der verschiedenen Materialien jedoch voneinander verschiedene Verläufe. Spiro-CTF(5) besitzt bei mittleren Relativdrücken einen moderaten Anstieg und ebenfalls eine Hysterese, die allerdings schon bei $p/p_0 = 0,8$ schließt. Dies deutet ebenfalls auf Mesoporen hin, die aber in größerer Anzahl vorliegen, somit kommt es bei der Desorption nicht zum cavitation-Effekt. Spiro-CTF(10) besitzt bei mittleren Relativdrücken einen moderaten Anstieg, der bei hohen Relativdrücken in einen sehr steilen Anstieg übergeht. Dies deutet neben dem mikroporösen auch auf einen stark mesoporösen Charakter des Materials hin. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Erhöhung des Zinkchlorid-Monomer-Verhältnisses zu einer Vergrößerung der Poren führt. Dabei ändern sich nicht nur Größe und Anteil an Mesoporen, sondern auch der mikroporöse Charakter in der Weise, dass durch Erniedrigung der Monomerkonzentration die Bildung der größeren Mikroporen mit einem Porendurchmesser von 10 Å bevorzugt wird. Dies ist hinsichtlich der Anwendung des Materials in Trennprozessen von entscheidender Bedeutung. Die Größe der Mikroporen bestimmt die Größe der zu trennenden Substrate, da diese in die Poren eindringen müssen, um möglichst mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen in Wechselwirkung zu treten und dadurch effektiv getrennt zu werden. Die Mesoporen übernehmen die Aufgabe sogenannter Transportporen und minimieren eine etwaige Diffusionslimitierung. Die spezifischen BET-Oberflächen liegen aufgrund des ähnlichen adsorbierten Volumens bei niedrigen Drücken nah beieinander und betragen für Spiro-CTF(1) $1180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, für Spiro-CTF(5) $1013 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und für Spiro-CTF(10) $1080 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. XRD-Untersuchungen bestätigen den amorphen Charakter der CTF-Materialien unabhängig vom Verhältnis von Zinkchlorid zu Monomer.

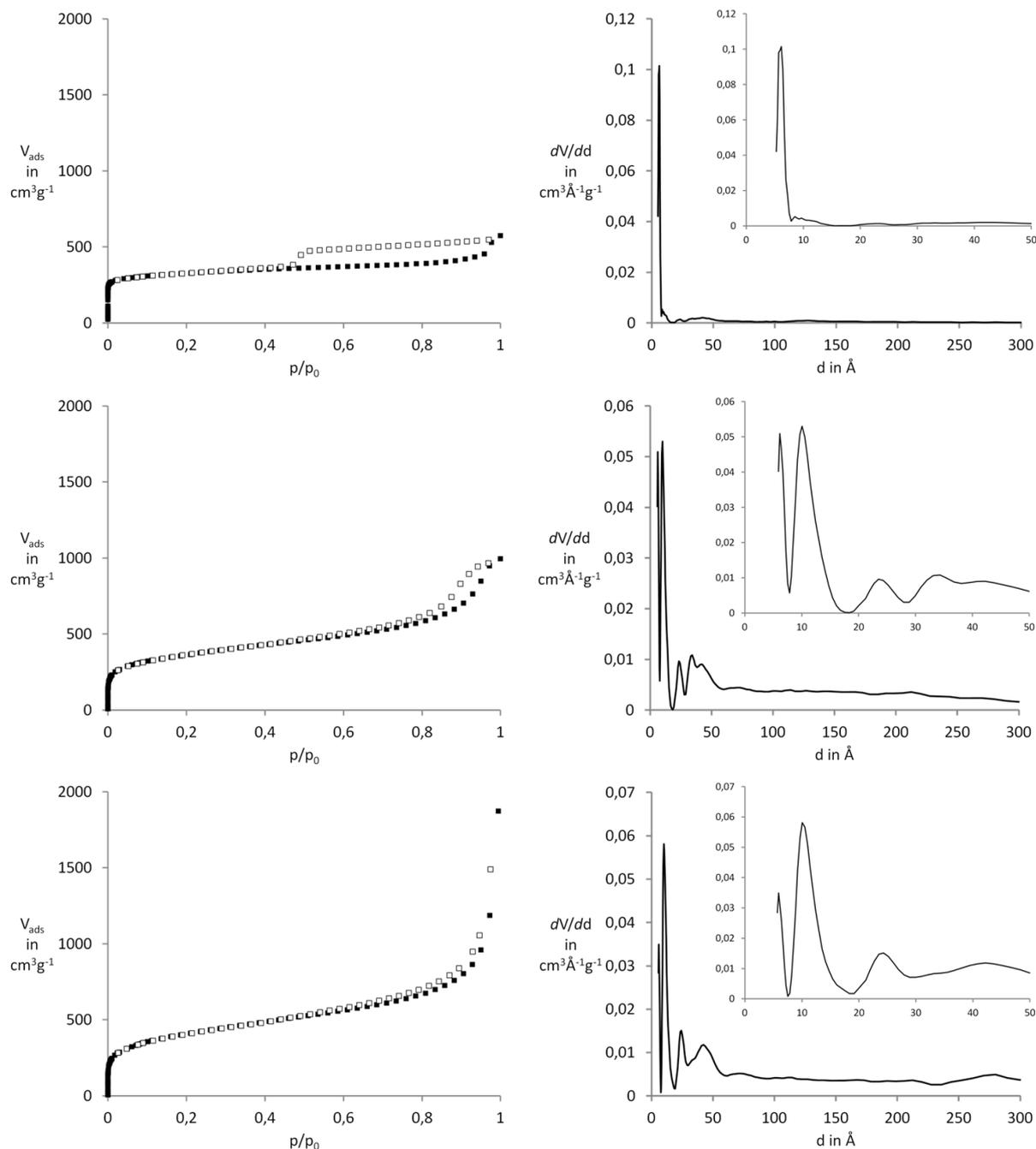


Abbildung 51: Stickstoffphysisorptionsisothermen (links) und die daraus bestimmten Porenradienverteilungen (rechts) für Spiro-CTF(1) (oben), Spiro-CTF(5) (Mitte) und Spiro-CTF(10) (unten). Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und offene Symbole die Desorption.

Um ein chirales Spiro-CTFs für eine Anwendung in der enantioselektiver Trennung zu synthetisieren, muss das Monomer im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen enantiomerenrein eingesetzt werden. Da das Edukt der beschriebenen Monomersynthese als Racemat vorliegt und der letzte Schritt nicht asymmetrisch gestaltet werden kann, liegt auch das Produkt als Racemat vor. Eine Trennung der racemisch vorliegenden 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonsäure durch Veresterung mit chiralen Alkoholen und anschließender Trennung der Diastereomere konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit

zur Trennung der Enantiomere des Monomers ist die Nutzung der präparativen chiralen HPLC. Entsprechende Vorversuche mit einer analytischen chiralen HPLC-Anlage bestätigen die prinzipielle Möglichkeit der chromatographischen Trennung. Da eine präparative chirale HPLC-Anlage während der Arbeiten nicht zur Verfügung stand, konnte eine Trennung des racemisch vorliegenden 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbonitril nicht durchgeführt werden und somit kein chirales Spiro-CTF synthetisiert werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Einsatz des jeweiligen Enantiomers in reiner Form keinen Einfluss auf die CTF-Synthese hat und die sich bisherigen Ergebnisse auf die Synthese mit enantiomerenreinen Monomeren übertragen lassen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war die Integration des Metalls Rhodium als knotenbildendes Element in eine metallorganische Gerüstverbindung. Dazu wurde Rhodium(II)-acetat, welches bereits das Schaufelradmotiv enthält, mit den trifunktionellen Carbonsäuren Trimesinsäure und 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoesäure zu den metallorganischen Gerüstverbindungen DUT-82 und DUT-83 umgesetzt. Trotz fehlender Fernordnung konnte durch röntgenabsorptionspektroskopische Untersuchungen das Schaufelradmotiv als sekundäre Baueinheit nachgewiesen werden. Nach überkritischem Trocknen gefolgt von thermischer Aktivierung zeigten DUT-82 und DUT-83 eine permanente Porosität mit spezifischen BET-Oberflächen von bis zu 1150 m²g⁻¹ für DUT-83. Darüber hinaus besitzt DUT-82 eine sehr hohe Affinität zu Kohlenmonoxid. So zeigte DUT-82 bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auch bei Raumtemperatur eine Typ-I Isotherme und eine Hysterese in der Desorption. Mittels infrarotspektroskopischen Messungen konnte nachgewiesen werden, dass Kohlenmonoxid nicht komplett durch Druckerniedrigung entfernt werden kann, sondern nur durch Aktivierung unter dynamischem Vakuum bei 150 °C. Berechnungen der Adsorptionsenthalpie ergaben bei niedrigen Beladungen einen Wert von ungefähr 50 kJmol⁻¹, was für eine Chemisorption von Kohlenmonoxid an DUT-82 bei niedrigen Drücken spricht. Katalytische Untersuchungen zeigten, dass sich DUT-82 als heterogener Hydrierkatalysator eignet. In einer Modellreaktion konnte Styrol erfolgreich zu Ethylbenzen umgesetzt werden. Dabei konnte die Heterogenität und die Wiederverwendbarkeit des Katalysators für zehn Katalysezyklen bewiesen werden.

Weiterhin beschäftigte sich diese Arbeit mit der Stabilität von metallorganischen Gerüstverbindungen. Zum einen sollten bereits bekannte stabile metallorganische Gerüstverbindungen für verschiedene Anwendungen modifiziert bzw. maßgeschneidert werden, zum anderen sollten neue Konzepte zur Synthese stabiler MOFs untersucht werden.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war es ein MOF zu synthetisieren, der Stabilität und eine hohe Affinität zu Schwefelwasserstoff miteinander vereint. Eine Klasse bereits bekannter MOFs mit hoher Stabilität basiert auf dem [Zr₆O₄(OH)₄]¹²⁺-Cluster. Dieser Cluster wurde mit Bipyridindicarboxylat zu einem MOF namens UiO-67(bipy) kombiniert, welches isostrukturell zu UiO-67 ist. Untersuchungen zur Adsorption von Schwefelwasserstoff an UiO-67(bipy) zeigten, dass das unbeladene Netzwerk keinen Schwefelwasserstoff adsorbiert. Die Bipyridinfunktionalität wurde anschließend für die permanente Integration weiterer Metallzentren (Metall = Cu, Co, Ni) genutzt. Dazu wurde UiO-67(bipy) zu wässrigen oder ethanolischen Metallsalzlösungen gegeben und es kam zur Adsorption der Metallsalze aus der Flüssigphase. Mittels UV/vis-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Beladung nach 24 h abgeschlossen war. Außerdem wurde gezeigt, dass es nicht zu einem Auswaschen der

Metallspezies aus dem MOF mit Wasser kommt. Durch die postsynthetische Integration von Metallsalzen konnte die Kapazität für Schwefelwasserstoff bis auf 8 Gew.% gesteigert werden. Somit wurde erfolgreich ein bimetallisches Netzwerk generiert, wobei Zirkonium als knotenbildendes Metall die hohe Stabilität des Netzwerkes gewährleistet und die nachträglich insertierten Metalle für eine hohe Kapazität für Schwefelwasserstoff, welches eine Modellsubstanz für giftige saure Gase ist, sorgen. Eine Anwendung von mit Metallsalzen beladenem UiO-67(bipy) ist der Einsatz als Adsorbensmaterial in Filtern der Atemschutzmasken von Rettungskräften.

Neben der Adsorption eignen sich MOFs auch zum Einsatz als Sensor-Materialien. Eine organische Einheit, die sich als sensitive Komponente für eine Integration in ein MOF anbietet, ist Dihydro-1,2,4,5-tetrazin, das zu 1,2,4,5-Tetrazin oxidiert werden kann. Das bemerkenswerte Merkmal dieser Reaktion ist der radikale Farbwechsel von Gelb nach Pink. Nach erfolgreicher Synthese von Dihydro-1,2,4,5-tetrazindicarbonsäure sollte sie in ein UiO-66 analoges Netzwerk integriert werden. Da die direkte Syntheseroute nicht zum Erfolg führte, was wahrscheinlich an der Instabilität der Dihydro-1,2,4,5-tetrazindicarbonsäure gegenüber thermischer Belastung lag, wurde die mildere Variante des Linkeraustauschs gewählt. Über diese Route konnte das Dihydro-1,2,4,5-tetrazindicarboxylat erfolgreich partiell in das UiO-66 Netzwerk eingebaut werden. Anschließende Untersuchungen zeigten, dass die in das Netzwerk integrierte Dihydro-1,2,4,5-tetrazineinheit sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase erfolgreich oxidiert werden kann, was durch UV/vis-Messungen belegt werden konnte.

Eine erhöhte hydrolytische Stabilität von neuen MOFs sollte durch Integration von N-Donorfunktionen, die zusätzlich zu den Carboxylaten an die Metalle binden, in einem carboxylatbasierendem Linker erreicht werden. Dazu wurde die 2,5-Pyrazindicarbonsäure mit unterschiedlichen Metallsalzen umgesetzt. Die Umsetzung mit Kobalt(II)-chlorid lieferte ein kristallines Produkt, dessen Struktur aufgeklärt werden konnte. In der Verbindung wird Kobalt sowohl von den Carboxylaten als auch von dem Stickstoffatom koordiniert. Allerdings besitzt die Verbindung keine strukturelle Porosität und wurde somit nicht weiter untersucht. Eine weitere Möglichkeit der Nutzung von N-Donorliganden ist die Substitution der Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe durch Stickstoffatome. Dazu wurde Benz-1,4-diamidin synthetisiert, was als stickstoffhaltiges Analogon zur Terephthalsäure angesehen werden kann. Durch Umsetzung von Benz-1,4-diamidin mit Kobalt- bzw. Zinksalzen konnten zwei Verbindungen synthetisiert werden, die laut Einkristallstrukturanalyse isoretikulär zueinander sind. Beide Verbindungen besitzen keine strukturelle Porosität und wurden deshalb nicht näher untersucht. Weiterführende Versuche zur Integration Linkern mit N-Donorfunktionen in metallorganische Gerüstverbindungen könnten sich mit der Umsetzung der in dieser Arbeit vorgestellten Linker mit anderen Metallsalzen beschäftigen um poröse Materialien zu synthetisieren.

Eine weitere Klasse poröser Materialien, die hervorragende chemische Stabilität aufweist, ist die der konjugierten Triazin-Netzwerke. Sie entstehen durch Cyclotrimerisierung multifunktionaler Nitrile. Um ein chirales Triazin-Netzwerk zu synthetisieren, wurde Spirobiindan erfolgreich mit Nitrilgruppen funktionalisiert. Die anschließende Reaktion zu porösen Polymeren erfolgte jedoch mit einer racemischen Mischung und führte somit zu einer achiralen Verbindung. Dabei konnte die Porengrößenverteilung durch Variation des Verhältnisses von Zinkchlorid zu Monomer gezielt eingestellt werden. Erste Untersuchungen zeigten, dass eine Trennung des racemisch vorliegenden Monomers mittels chiraler HPLC-Verfahren möglich ist. Eine präparative chirale HPLC-Anlage stand allerdings nicht zur Verfügung, um größere Mengen des Monomers zu trennen und ein chirales Polymer herzustellen.

Die Imidazoliumgruppe ist eine weitere Baueinheit, die in Triazin-Polymere integriert werden sollte, da sie leicht in ein *N*-Heterocyclisches Carben überführt werden kann. *N*-Heterocyclische Carbene können direkt als Katalysator bzw. als Ligand für eine Vielzahl von Metallen zur Generierung eines Katalysators genutzt werden. Über mehrstufige Synthesen konnten zwei nitrilfunktionalisierte Imidazoliumsalze hergestellt werden. Die anschließende Cyclotrimerisierung führte zu porösen Polymeren mit spezifischen BET-Oberflächen von bis zu 680 m²g⁻¹. Erste katalytische Untersuchungen zum Einsatz dieser Triazin-Netzwerke in Umpolungsreaktionen von Zimtaldehyd mit 2,2,2-Trifluoracetophenon zeigten jedoch lediglich einen geringen Umsatz zum gewünschten Produkt. Eventuell ist die thermische Belastung während der Polymersynthese zu hoch, sodass sich weiterführende Arbeiten mit der Synthese bei Raumtemperatur beschäftigen sollten.

6 Literatur

- [1] DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V., *Technology Roadmap*, **2013**.
- [2] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2008**.
- [3] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *104*, 17-85.
- [4] D.K. Ross, *Vacuum* **2006**, *80*, 1084-1089.
- [5] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [6] J. Scherzer, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1989**, *31*, 215-354.
- [7] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, **2002**.
- [8] 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*, 424-428.
- [9] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 974-986.
- [10] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [11] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [12] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- [13] D. J. Lun, G. I. N. Waterhouse, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5806-5809.
- [14] K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9262-9264.
- [15] S.-i. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2568-2583.
- [16] N. Masciocchi, S. Galli, V. Colombo, A. Maspero, G. Palmisano, B. Seyyedi, C. Lamberti, S. Bordiga, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7902-7904.
- [17] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvåg, *Chem. Commun.* **2006**, 959-961.
- [18] V. Bon, I. Senkovska, M. S. Weiss, S. Kaskel, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9572-9577.
- [19] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571-8572.
-

-
- [20] H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2186-2187.
- [21] P. Maniam, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085-5097.
- [22] L. J. Murray, M. Dincă, J. Yano, S. Chavan, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7856-7857.
- [23] O. Kozachuk, K. Yusenko, H. Noei, Y. M. Wang, S. Walleck, T. Glaser, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8509-8511.
- [24] M. Kramer, S. B. Ulrich, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2245-2248.
- [25] L. Xie, S. Liu, C. Gao, R. Cao, J. Cao, C. Sun, Z. Su, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7782-7788.
- [26] M. A. Porai-Koshits, A. S. Antsyshkina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1962**, *146*, 1102-1105.
- [27] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem. Int Ed.* **2004**, *43*, 5033-5036.
- [28] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81-88.
- [29] J. Getzschmann, I. Senkovska, D. Wallacher, M. Tovar, D. Fairen-Jimenez, T. Düren, J. M. van Baten, R. Krishna, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *136*, 50-58.
- [30] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724-781.
- [31] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782-835.
- [32] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869-932.
- [33] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459.
- [34] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2607-2614.
- [35] S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563-2565.
- [36] M. Sabo, A. Henschel, H. Froede, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827-3832.
- [37] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105-1125.
- [38] R. Tannenbaum, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 550-555.
- [39] R. Tannenbaum, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *107*, 207-215.
- [40] I. Jaffe, M. Segal, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, C17-C20.
- [41] I. Feinstein-Jaffe, A. Efraty, *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 285-302.
- [42] A. Efraty, I. Feinstein, F. Frolow, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 485-488.
-

-
- [43] A. Efraty, I. Feinstein, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3115-3118.
- [44] W. Mori, S. Takamizawa, C. N. Kato, T. Ohmura, T. Sato, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 31-46.
- [45] T. Sato, W. Mori, C. N. Kato, E. Yanaoka, T. Kuribayashi, R. Ohtera, Y. Shiraishi, *J. Catal.* **2005**, *232*, 186-198.
- [46] Y. Kataoka, K. Sato, Y. Miyazaki, Y. Suzuki, H. Tanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, W. Mori, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 358-359.
- [47] S. Matsunaga, K. Hasada, K. Sugiura, N. Kitamura, Y. Kudo, N. Endo, W. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 433-438.
- [48] J. A. R. Navarro, E. Barea, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C. O. Ania, J. B. Parra, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1939-1946.
- [49] J. A. R. Navarro, E. Barea, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C. O. Ania, J. B. Parra, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2397-2399.
- [50] F. X. Llabrés i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *J. Catal.* **2007**, *250*, 294-298.
- [51] S. Opelt, V. Krug, J. Sonntag, M. Hunger, E. Klemm, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 327-33.
- [52] S. Schuster, E. Klemm, M. Bauer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15831-15837.
- [53] A. D. Burrows, M. F. Mahon, C. T. F. Wong, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 487-489.
- [54] J. Hafizović, A. Krivokapić, K. C. Szeto, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, U. Olsbye, M. Tilset, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2302-2304.
- [55] W. C. Zeise, *Annalen der Physik* **1831**, *97*, 497-541.
- [56] L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.* **1984**, *28*, 76-83.
- [57] U. Stoeck, G. Nickerl, U. Burkhardt, I. Senkovska, S. Kaskel *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 17335-17337.
- [58] I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93-98.
- [59] E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14382-14384.
- [60] T. Zhou, Y. Du, A. Borgna, J. Hong, Y. Wang, J. Han, W. Zhang, R. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3229-3234.
- [61] F. Carson, S. Agrawal, M. Gustafsson, A. Bartoszewicz, F. Moraga, X. Zou, B. Martín-Matute, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15337-15344.
- [62] A. M. Rasero-Almansa, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Cat. Chem.* **2013**, *5*, 3092-3100.
-

-
- [63] S. Opelt, S. Turk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1286-1290.
- [64] D. Esken, X. Zhang, O. I. Lebedev, F. Schröder, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1314-1319.
- [65] C. Zlotea, R. Campesi, F. Cuevas, E. Leroy, P. Dibandjo, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2991-2997.
- [66] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 4192-4194.
- [67] J. Huang, W. Wang, H. Li, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1526-1536.
- [68] C. Wang, J.-L. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19895-19908.
- [69] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445-13454.
- [70] M.-H. Xie, X.-L. Yang, C.-D. Wu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5521-5523.
- [71] G.-Q. Kong, X. Xu, C. Zou, C.-D. Wu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11005-11007.
- [72] S. Hossain, M.-J. Jin, J.-h. Park, Q. Yingjie, D.-A. Yang, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 122-125.
- [73] M. Pintado-Sierra, A. M. Rasero-Almansa, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *J. Catal.* **2013**, *299*, 137-145.
- [74] P. V. Dau, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6128-6130.
- [75] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
- [76] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700-1718.
- [77] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643-6651.
- [78] H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525-10532.
- [79] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11465-11468.
- [80] V. Bon, I. Senkovska, I. A. Baburin, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1231-1237.
- [81] V. Bon, V. Senkovskyy, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8407-8409.
- [82] V. Guillermin, S. Gross, C. Serre, T. Devic, M. Bauer, G. Férey, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 767-769.
- [83] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632-6640.
-

-
- [84] M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, M. Tilset, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9848-9851.
- [85] A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9320-9325.
- [86] K.-K. Yee, N. Reimer, J. Liu, S.-Y. Cheng, S.-M. Yiu, J. Weber, N. Stock, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7795-7798.
- [87] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y.-g. Huang, K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5642-5650.
- [88] M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 126-130.
- [89] P. Muller, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184.
- [90] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523-527.
- [91] N. Klein, I. Senkowska, K. Gedrich, U. Stoeck, A. Henschel, U. Mueller, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9954-9957.
- [92] L. M. Huang, H. T. Wang, J. X. Chen, Z. B. Wang, J. Y. Sun, D. Y. Zhao, Y. S. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 105-114.
- [93] H. Li, W. Shi, K. Zhao, H. Li, Y. Bing, P. Cheng, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9200-9207.
- [94] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834-15842.
- [95] K. Tan, N. Nijem, P. Canepa, Q. Gong, J. Li, T. Thonhauser, Y. J. Chabal, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3153-3167.
- [96] H. Jasuja, N. C. Burtch, Y.-g. Huang, Y. Cai, K. S. Walton, *Langmuir* **2013**, *29*, 633-642.
- [97] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkowska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325-330.
- [98] B. Jee, D. Himsl, M. Icker, M. Hartmann, A. Pöpl, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1025-1029.
- [99] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
- [100] J. Ehrenmann, S. K. Henninger, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 471-474.
- [101] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373-1382.
- [102] P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D. Y. Hong, Y. K. Seo, J. S. Chang, J. M. Greneche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 2820-2822.
- [103] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557-1559.
-

-
- [104] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **2006**, *103*, 10186-10191.
- [105] C. Montoro, F. Linares, E. Q. Procopio, I. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11888-11891.
- [106] M. Tonigold, Y. Lu, A. Mavrandonakis, A. Puls, R. Staudt, J. Mçllmer, J. Sauer, D. Volkmer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8671-8695.
- [107] V. Colombo, S. Galli, H. J. Choi, G. D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1311-1319.
- [108] E. Q. Procopio, S. Rojas, N. M. Padial, S. Galli, N. Masciocchi, F. Linares, D. Miguel, J. E. Oltra, J. A. R. Navarro, E. Barea, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11751-11753.
- [109] N. M. Padial, E. Q. Procopio, C. Montoro, E. López, J. E. Oltra, V. Colombo, A. Maspero, N. Masciocchi, S. Galli, I. Senkovska, S. Kaskel, E. Barea, J. A. R. Navarro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8290-8294.
- [110] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VHC, **2012**.
- [111] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959-4015.
- [112] L. Peng, J. Zhang, J. Li, B. Han, Z. Xue, G. Yang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1836-1839.
- [113] Y. Zhang, M. Jiang, J. Zhao, X. Ren, D. Chen, G. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 695-699.
- [114] N. Singh, L. A. Lyon, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 719-726.
- [115] J. Weber, A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334-6335.
- [116] S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. Yu, D.-J. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4547-4549.
- [117] J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8531-8538.
- [118] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710-7720.
- [119] M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 768-779.
- [120] T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457-9460.
- [121] D. Yuan, W. Lu, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3723-3725.
- [122] M. Rose, A. Notzon, M. Heitbaum, G. Nickerl, S. Paasch, E. Brunner, F. Glorius S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4814-4816.
- [123] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574-8578.
-

-
- [124] M. G. Schwab, B. Fassbender, H. W. Spiess, A. Thomas, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7216-7217.
- [125] M. Rose, N. Klein, I. Senkovska, C. Schrage, P. Wollmann, W. Böhlmann, B. Böhringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 711-716.
- [126] 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*, 268-272.
- [127] M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453-455.
- [128] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
- [129] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450-3453.
- [130] W. Zhang, C. Li, Y.-P. Yuan, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, J.-F. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6413-6415.
- [131] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357-2361.
- [132] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1-4.
- [133] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319-326.
- [134] H. Ma, H. Ren, S. Meng, F. Sun, G. Zhu, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2611-2618.
- [135] C. E. Chan-Thaw, A. Villa, P. Katekomol, D. Su, A. Thomas, L. Prati, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 537-541.
- [136] W. Zhang, F. Liang, C. Li, L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, F.-M. Peng, X. Jiang, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, J.-F. Zhu, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 984-990.
- [137] S. Hug, M. E. Tauchert, S. Li, U. E. Pachmayr, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13956-13964.
- [138] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909-6912.
- [139] K. Sakaushi, G. Nickerl, F. M. Wisser, D. Nishio-Hamane, E. Hosono, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7850-7854.
- [140] K. Sakaushi, E. Hosono, G. Nickerl, T. Gemming, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert, *Nat. Commun.* **2013**, *4*.
- [141] L. Hao, B. Luo, X. Li, M. Jin, Y. Fang, Z. Tang, Y. Jia, M. Liang, A. Thomas, J. Yang, L. Zhi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9747-9751.
- [142] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, **2007**.
- [143] G. Bruker, *Introduction to XAFS*, Cambridge University Press, **2010**.
-

-
- [144] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537-541.
- [145] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, **1999**.
- [146] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [147] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361-1402.
- [148] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [149] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059-1073.
- [150] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49-56.
- [151] J. Moellmer, E. B. Celer, R. Luebke, A. J. Cairns, R. Staudt, M. Eddaoudi, M. Thommes, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *129*, 345-353.
- [152] A. V. Neimark, Y. Li, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, *47*, 1617-1628.
- [153] W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007.
- [154] B. Chen, M. Eddaoudi, S. Hyde, M. O'Keeffe, M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021-1023.
- [155] N. Klein, I. Senkovska, I. A. Baburin, R. Grünker, U. Stoeck, M. Schlichtenmayer, B. Streppel, U. Mueller, S. Leoni, M. Hirscher, S. Kaskel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13007-13016.
- [156] J. I. Feldblyum, M. Liu, D. W. Gidley, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18257-18263.
- [157] S. Hausdorf, F. Baitalow, T. Böhle, D. Rafaja, F. O. R. L. Mertens, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10978-10981.
- [158] M. R. Lohe, M. Rose, S. Kaskel, *Chem. Comm.* **2009**, *40*, 6056-6058.
- [159] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
- [160] D. Britt, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, *PNAS* **2008**, *105*, 11623-11627.
- [161] S. Chavan, J. G. Vitillo, E. Groppo, F. Bonino, C. Lamberti, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3292-3299.
- [162] B. C. Y. Hui, W. K. Teo, G. L. Rempel, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 757-762.
- [163] C. J. Moody, F. N. Palmer, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 139-141.
- [164] J. Adams, D. M. Spero, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1765-1808.
- [165] C. Espino, J. Du Bois, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 598-600.
- [166] N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244-245*, 444-456.
- [167] C. Petit, T. J. Bandosz, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4027-4035.
-

-
- [168] S. Chavan, F. Bonino, L. Valenzano, B. Civalleri, C. Lamberti, N. Acerbi, J. H. Cavka, M. Leistner, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15615-15622.
- [169] I. Rosso, C. Galletti, M. Bizzi, G. Saracco, V. Specchia, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1688-1697.
- [170] H. Lee, S. H. Jung, W. S. Han, J. H. Moon, S. Kang, J. Y. Lee, J. H. Jung, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2823-2827.
- [171] Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4172-4174.
- [172] J. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegán, S. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1220-1223.
- [173] Z. Xie, L. Ma, K. E. deKrafft, A. Jin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 922-923.
- [174] Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2011**, *2*.
- [175] D. L. Boger, R. S. Coleman, J. S. Panek, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5377-5379.
- [176] T. Curtius, A. Darapsky, E. Müller, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1907**, *40*, 1176-1193.
- [177] P. Truitt, L. T. Creagh, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1910-1911.
- [178] P. D. C. Dietzel, P. A. Georgiev, J. Eckert, R. Blom, T. Strässle, Tobias Unruh, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4962-4964.
- [179] K. Gedrich, I. Senkovska, N. Klein, U. Stoeck, A. Henschel, M. R. Lohe, I. A. Baburin, U. Mueller, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8489-8492.
- [180] A. Bino, F. A. Cotton, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3566-3568.
- [181] W. Chen, T. Ren, *J. Clust. Sci.* **2008**, *19*, 99-108.
- [182] F. T. Edelmann, W. Ziegler, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 261-266.
- [183] K. Shibayama, S. W. Seidel, B. M. Novak, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3159-3163.
- [184] E. Nelkenbaum, M. Kapon, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3154-3164.
- [185] J. Barker, D. R. Aris, N. C. Blacker, W. Errington, P. R. Phillips, M. G.H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 138-144.
- [186] S.-D. Bai, H.-B. Tong, J.-P. Guo, M.-S. Zhou, D.-S. Liu, S.-F. Yuan, *Polyhedron* **2010**, *29*, 262-269.
- [187] W. Li, M. Xue, F. Xu, J. Tu, Y. Zhang, Q. Shen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8252-8260.
- [188] S. Ferlay, P. Dechambenoit, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11661-11671.
-

-
- [189] I. Imaz, A. Thillet, J.-P. Sutter, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1753-1761.
- [190] F. C. Schaeffer, G. A. Peters, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 412-418.
- [191] G.-L. Song, H.-J. Zhu, L. Chen, S. Liu, Z.-H. Luo, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 2397-2405.
- [192] A. Albert, R. Goldacre, J. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2240-2249.
- [193] J. Catalán, R. M. Claramunt, J. Elguero, J. Laynez, M. Menéndez, F. Anvia, J. H. Quian, M. Taagepera, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4105-4111.
- [194] E. A. Braude, F.C. Nachod, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, **1955**.
- [195] V. Colombo, S. Galli, H. J. Choi, G. D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1311-1319.
- [196] S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, **2006**.
- [197] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [198] K. Hirano, I. Piel, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 984-988.
- [199] F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, **2007**.
- [200] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [201] J. Chun, I. G. Jung, H. J. Kim, M. Park, M. S. Lah, S. U. Son, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6353-6355.
- [202] R. S. Crees, M. L. Cole, L. R. Hanton, C. J. Sumby, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1712-1719.
- [203] G. Nickerl, A. Notzon, M. Heitbaum, I. Senkovska, F. Glorius, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 198-203.
- [204] K. Gedrich, I. Senkovska, I. A. Baburin, U. Mueller, O. Trapp, S. Kaskel, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4440-4446.
- [205] Y.-Q. Cao, Z. Zhang, Y.-X. Guo, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, *83*, 1441-1444.
- [206] A. Hulkenberg, J. J. Troost, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1505-1508.
-

Publikationsliste

G. Nickerl, M. Leistner, S. Helten, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel: "Integration of accessible secondary metal sites into MOFs for H₂S removal", *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 325-330.

K. Sakaushi, E. Hosono, G. Nickerl, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert: "Bipolar porous polymeric frameworks for low-cost, high-power, long-life all-organic energy storage devices", *J. Power Sources* **2014**, *245*, 553-556.

G. Nickerl, U. Stoeck, U. Burkhardt, I. Senkovska, S. Kaskel: "Catalytically active porous coordination polymer based on a dinuclear rhodium paddle-wheel unit", *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 144-148.

K. Sakaushi, E. Hosono, G. Nickerl, T. Gemming, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert: "Aromatic porous-honeycomb electrodes for a sodium-organic energy storage device", *Nat. Commun.* **2013**, *4*.

J. Fritsch, F. Drache, G. Nickerl, W. Böhlmann, S. Kaskel: "Porous phosphorus-based element organic frameworks: A new platform for transition metal catalysts immobilization", *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *172*, 167-173.

K. Sakaushi, G. Nickerl, H. C. Kandpal, L. Cano-Cortes, T. Gemming, J. Eckert, S. Kaskel, J. van den Brink: "Polymeric Frameworks as Organic Semiconductors with Controlled Electronic Properties", *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2977-2981.

G. Nickerl, A. Notzon, M. Heitbaum, I. Senkovska, F. Glorius, S. Kaskel: "Selective Adsorption Properties of Cationic Metal-Organic Frameworks Based on Imidazolic Linker", *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 198-203.

K. Sakaushi, G. Nickerl, S. Kaskel, J. Eckert: "Use of a polymer network as a cathode material for rechargeable batteries", *Ger. Offen.* **2013**, DE 102012200827 A1 20130725.

K. Sakaushi, G. Nickerl, S. Kaskel, J. Eckert: "Use of a polymer network as a cathode material for rechargeable batteries", *PCT Int. Appl.* **2013**, WO 2013107798 A1 20130725.

U. Stoeck, G. Nickerl, U. Burkhardt, I. Senkovska, S. Kaskel: "Modular Construction of a Porous Organometallic Network Based on Rhodium Olefin Complexation", *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17335-17337.

K. Sakaushi, G. Nickerl, F. M. Wisser, D. Nishio-Hamane, E. Hosono, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert: "An energy storage principle using bipolar porous polymeric frameworks", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7850-7854.

G. Nickerl, A. Henschel, R. Gruenker, K. Gedrich, S. Kaskel: "Chiral Metal-Organic Frameworks and their application in asymmetric catalysis and stereoselective separation", *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *82*, 90-103.

M. Rose, A. Notzon, M. Heitbaum, G. Nickerl, S. Paasch, E. Brunner, F. Glorius S. Kaskel: "N-Heterocyclic carbene containing element organic frameworks as heterogeneous organocatalysts", *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4814-4816.

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 übernommenen 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 im Zeitraum von Oktober 2009 bis September 2013 unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. S. Kaskel angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23. Februar 2011 an.

Dresden, den 10.09.2014