

**Synthese und Charakterisierung neuer Metall-
organischer Gerüstverbindungen mit
Bis-1,2,3-triazolat-Liganden**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von

Dipl.-Chem.oec Phillip Schmieder

Augsburg, Juni 2016

Erstgutachter: Prof. Dr. Dirk Volkmer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Leo van Wüllen
Tag der mündlichen Prüfung: 02.06.2016

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Motivation	1
2 Stand der Forschung.....	4
2.1 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)	4
2.2 Metall-organische Gerüstverbindungen mit Bis-1,2,3-triazolat-Liganden	11
2.3 MOFs in speziellen Anwendungen.....	19
2.3.1 Netzwerke als Gasspeicher und in der Gastrennung	19
2.3.2 Metall-organische Gerüstverbindungen in der Katalyse	25
2.3.3 Metall-organische Netzwerke im Bereich der Sensorik	28
3 Experimentaltteil.....	33
3.1 Wichtige Charakterisierungsmethoden für MOFs.....	33
3.2 Verwendete Geräte und Verfahren	34
3.2.1 Einkristallstrukturanalyse	34
3.2.2 Pulverdiffraktometrie.....	34
3.2.3 Physisorptionsanalyse	35
3.2.4 Thermogravimetrische Analyse	35
3.2.5 Infrarotspektroskopie	35
3.2.6 UV/vis-Spektroskopie	36
3.2.7 Optische Mikroskopie	36
3.2.8 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedisperse Röntgenspektroskopie ...	36
3.2.9 Kernspinresonanzspektroskopie.....	36
3.2.10 Massenspektrometrie.....	37
3.2.11 Heizblöcke	37
3.2.12 Synthesemikrowelle	37
3.2.13 Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer.....	37
3.2.14 Schmelzpunktbestimmung	38
3.2.15 Elementaranalyse	38
3.3 Synthese unterschiedlicher Bis-1,2,3-Triazoliliganden.....	39
3.3.1 Verwendete Chemikalien.....	39
3.3.2 1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -5,5'-Bisbenzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol.....	41
3.3.3 5,5',7,7'-Tetrahydro-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -6,6'-spirobi[indeno-[5,6- <i>d</i>][1,2,3]triazol].....	42
3.3.4 6-((1 <i>H</i> -Benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol.....	49
3.3.5 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]- chinoxalin-[2,3- <i>b</i>][1,2,3]triazol[4,5- <i>l</i>]phenazin	50
3.3.6 2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5'':6',7']chinaxolin- [2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5- <i>abc</i>][1,2,3]triazol-[4,5- <i>l</i>]phenazin	53

3.4	Synthese der Metall-organischen Gerüstverbindungen.....	55
3.4.1	Verwendete Geräte und Chemikalien	56
3.4.2	Coordination Framework Augsburg University-1	57
3.4.3	Coordination Framework Augsburg University-7	59
3.4.4	Coordination Framework Augsburg University-8.....	60
4	Ergebnisse und Diskussion	61
4.1	Coordination Framework Augsburg University-1	61
4.1.1	Synthese des Linkers und des MOFs	61
4.1.2	Charakterisierung des CFA-1.....	63
4.1.3	Zusammenfassung zu CFA-1	83
4.2	Das 5,5',7,7'-Tetrahydro-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -6,6'-spirobi[indeno-[5,6- <i>d</i>] [1,2,3]triazol].....	86
4.2.1	Synthese des Liganden	86
4.2.2	Charakterisierung des Spirobistriazoliganden	91
4.2.3	Zusammenfassung zu dem Spirobistriazollinker	94
4.3	Das 6-((1 <i>H</i> -Benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-[1,2,3]triazol	96
4.3.1	Synthese des Liganden	96
4.3.2	Charakterisierung des Bistriazoliganden	97
4.3.3	Zusammenfassung zu dem 6-((1 <i>H</i> -Benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-[1,2,3]triazol.....	99
4.4	Coordination Framework Augsburg University-7.....	100
4.4.1	Synthese des Linkers und des MOFs	100
4.4.2	Charakterisierung des CFA-7.....	103
4.4.3	Zusammenfassung zu CFA-7	124
4.5	Coordination Framework Augsburg University-8.....	126
4.5.1	Synthese des Linkers und des MOFs	126
4.5.2	Charakterisierung des CFA-8.....	127
4.5.3	Zusammenfassung zu CFA-8	153
4.6	Das 2,12-Di- <i>tert</i> .-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5'':6',7']chinaxolin-[2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5- <i>abc</i>][1,2,3]triazol-[4,5- <i>l</i>]phenazin	155
4.6.1	Synthese des Linkers und durchgeführte MOF-Ansätze	155
4.6.2	Charakterisierung der Ergebnisse.....	157
4.6.3	Zusammenfassung zu dem Pyrenbistriazollinker	159
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	161
6	Summary and outlook.....	166
7	Literaturverzeichnis.....	170
	Anhang und Ergänzungen.....	186
	Abbildungsverzeichnis	223
	Tabellenverzeichnis	230
	Schemataverzeichnis	232

Danksagung.....	235
Publikationen, Workshop- und Konferenzteilnahmen.....	236

Abkürzungsverzeichnis

3D	Dreidimensional
Å	Ångström
AFM	atomic force microscopy (dt.: Rasterkraftmikroskopie)
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CFA	Coordination Framework Augsburg University
CPO	Coordination Polymer of Oslo
d	Dublett (¹ H-NMR)
DC	Dünnschichtchromatografie
DEF	<i>N,N</i> -Diethylformamid
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy (dt. Energiedisperse Röntgenspektroskopie)
ee	enantiomeric excess (dt.: Enantiomerenüberschuss)
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatografie
H ₂ -bbta	1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -Benzo(1,2- <i>d'</i> :4,5- <i>d'</i>)bistriazol
H ₂ -bibta	1,1' <i>H</i> -5,5'-Bisbenzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol
H ₂ -btmbt	6-((1 <i>H</i> -Benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-[1,2,3]triazols
H ₂ -btsbi	5,5',7,7'-Tetrahydro-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -6,6'-spirobi[indeno[5,6- <i>d</i>][1,2,3]triazol]
H ₂ -CPTP	2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5'':6',7']chinaxolin-[2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5- <i>abc</i>][1,2,3]triazol-[4,5- <i>l</i>]phenazin
H ₂ -tqpt	6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]chinoxalin-[2,3- <i>b</i>][1,2,3]triazol[4,5- <i>l</i>]phenazin
H-bta	1 <i>H</i> -Benzotriazol
HKUST-1	Hong Kong University of Science & Technology-1
IR	Infrarot
IRMOF	isoretikuläre Metall-organische Gerüstverbindung
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kelvin

l	Liter
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
M	molare Masse
m	Multiplett (¹ H-NMR)
MeOH	Methanol
MFU	Metal-Organic Framework Ulm University
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MOF	Metal-organic Framework (dt.: Metall-organische Gerüstverbindung)
MS	Massenspektrometrie
NLDFT	Non Local Density Functional Theory
nm	Nanometer
NMF	<i>N</i> -Methylformamid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (dt.: kernmagnetische Resonanz)
ppm	parts per million
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (¹ H-NMR)
SBU	Secondary Building Unit (dt.: strukturelle Baueinheit)
t	Triplett (¹ H-NMR)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV/vis	Ultraviolet–visible (dt. Ultraviolett/sichtbar)
w. E.	willkürliche Einheit
XR(P)D	X-Ray (Powder) Diffraction (dt. Röntgenpulverdiffraktometrie)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)

1 Motivation

Poröse Materialien sind von wissenschaftlichem und auch technologischem Interesse, da solche Materialien in der Lage sind, nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in den inneren Hohlräumen der Verbindung mit Atomen, Ionen oder Molekülen zu interagieren.¹ In der Bauchemie sind poröse Stoffe von großer Bedeutung für die Wärmedämmung und den Feuchtigkeitsaustausch. In der Geologie spielt die Porosität von Gesteinsschichten oder Böden ebenfalls eine wichtige Rolle, um beispielsweise Wasser oder Erdöl zu speichern. Aktuell existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Klassen von porösen Materialien. Zum einen sind dabei anorganische poröse Materialien, wie Zeolithe, Polyoxometallate (POMs), periodisch mesoporösen Silikate (PMS) oder auch Alumophosphate und Gallophosphate zu erwähnen. Zum anderen existieren neben der wohlbekannten Aktivkohle, mit den Fullerenen und den Carbon Nanotubes, auch rein kohlenstoffhaltige poröse Verbindungen.² In den vergangenen knapp 15 Jahren kam eine neue Verbindungsklasse hinzu, welche unter dem Oberbegriff der Koordinationspolymere aufzuführen ist. Die in dieser Dissertation behandelten Metall-organischen Gerüstverbindungen (engl.: metal-organic frameworks; MOFs) stellen eine Untergruppe der Koordinationsnetzwerke dar. Die Koordinationsnetzwerke sind wiederum eine Untergruppe der Koordinationspolymere. Diese hierarchische Terminologie wird von der IUPAC empfohlen, um eine drohende Unübersichtlichkeit und Missverständnisse zu vermeiden.^{3,4}

Die Synthese solcher potentiell porösen Metall-organischen Gerüstverbindungen ist nicht immer trivial, versucht die Natur doch im Allgemeinen erst einmal kompakte Systeme zu bilden und Hohlräume zu vermeiden. Bei dem Versuch, ein Metall-organisches Gerüst aufzubauen, werden zwei Bausteine benötigt, die sich im Idealfall alternierend zusammenlagern und über koordinative Bindungen zu einem 3D-Netzwerk verknüpfen. Eine der benötigten Komponenten stellt einen, mindestens bi- oder multi-funktionellen, organischen Liganden dar. Die potentiell geeignete organische Einheit zeichnet sich dadurch aus, dass sie funktionelle Gruppen besitzt, die beispielsweise über freie Elektronenpaare zu dem zweiten Baustein, den Metall-Ionen oder auch Metall-Oxo-Verbindungen, koordinative Bindungen ausbilden können. Die Freiräume oder Käfige, die durch Verknüpfung zu einem Koordinationspolymer entstanden sind, sind in der Regel mit Lösemittelmolekülen oder Gegenionen gefüllt. Das nachträgliche Entfernen des Lösemittels zeigt dann, ob das Koordinationspolymer permanent porös ist. Bleibt die Struktur bei der Aktivierung, also dem Entfernen der Lösemittelmoleküle aus den

Poren, erhalten und kommt es zu keinem Kollabieren des Netzwerkes, so gelten sie als permanent porös, wenn sie eine spezifische innere Oberfläche aufweisen. Die porösen Materialien lassen sich je nach Ausdehnung ihrer ausgebildeten Poren in unterschiedliche Klassen aufteilen. Dabei wird zwischen Makroporen, Mesoporen und Mikroporen unterschieden.^{5,6}

Makroporen:	Porendurchmesser > 50 nm
Mesoporen:	Porendurchmesser 50 – 2 nm
Mikroporen:	Porendurchmesser < 2 nm

Die Eigenschaften von Netzwerken mit Makroporen unterscheiden sich natürlich sehr stark von denen mit Mikroporen. Können z. B. in einer Struktur mit Makroporen noch einige tausend Moleküle pro Pore eingelagert werden, so ist es möglich, mit mikroporösen Netzwerken die Eigenschaften einzelner Moleküle in einer Pore zu untersuchen. Je kleiner die Poren, desto stärker ist der Einfluss der Oberfläche auf das eingelagerte Gastmolekül. Beispielsweise eignen sich hydrophile Alumosilikatzeolithe als Trocknungsmittel von bestimmten organischen Lösemitteln. Nicht nur die Porengröße spielt dabei eine Rolle, sondern auch die Oberflächenbeschaffenheit des Zeoliths. Die Aufnahme des Wassers erfolgt exotherm und es kommt zur Hydratation der freien Kationen und der anionischen Gerüststruktur.

Eine weitere Unterscheidung der porösen Materialien ist aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung möglich. So gibt es isolierte nulldimensionale Käfige, zu denen beispielsweise die metall-organischen Polyeder (MOP) gehören, eindimensionale Kettenstrukturen, zweidimensionale Schicht-/Kanalstrukturen und dreidimensionale untereinander verknüpfte Kanal- und/oder Käfigstrukturen.²

Bei der Entwicklung neuer Materialien geht es in erster Linie darum, dass Grundlagen erforscht und verstanden werden. Für eine mögliche Kommerzialisierung müssen die maßgeschneiderten Lösungen später effektiv und kosteneffizient herzustellen sein. Eine schnelle Synthese mit hohen Ausbeuten ist dabei ebenfalls wichtig. Oft kommt es dazu, dass neue Materialien durch Kombination bereits bekannter Substanzklassen entstehen oder dass neue Herstellungsverfahren mit verbesserten technischen Methoden zum Ziel führen. Die unterschiedlichen porösen Materialien finden sich aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche und ihrer Formselektivität in vielen verschiedenen (technischen) Applikationen wieder. Beispielsweise werden sie als Gasspei-

cher-/Gastrennungsmaterialien, für die Reinigung von Luft oder zur Geruchskontrolle, als Katalysatoren (Elektrokatalyse/Photokatalyse) beziehungsweise als Sensoren verwendet oder sie werden als intelligente pharmazeutische Dosierungstechnologien, als sogenannte Drug-Delivery-Systeme, eingesetzt. Einige dieser Anwendungen werden im Folgenden noch detaillierter behandelt.

Die bereits erwähnten Metall-organischen Gerüstverbindungen stellen eine einzigartige, faszinierende und junge Materialklasse dar. MOFs sind dreidimensionale, kristalline Netzwerke mit potentieller Porosität. Die Verknüpfung von organischem Linkermolekül und anorganischer Metall-Oxo-Einheit oder Metallkation lassen die Synthese- und Variationsmöglichkeiten als Baukastensystem erscheinen. In dem folgenden Kapitel 2 wird noch sehr viel genauer auf die Materialklasse der MOFs eingegangen.

Diese Netzwerke können durch geeignete Wahl des organischen Liganden und auch durch Auswahl des passenden Metalls zu maßgeschneiderten Materialien kombiniert werden. Die permanente Porosität der MOFs mit ihrer großen inneren Oberfläche macht die Netzwerke vor allem für Gasspeicher-Applikationen interessant. Durch die Verkürzung oder Verlängerung der organischen Komponente können Netzwerke mit kleineren bzw. größeren Poren erhalten werden. Die scheinbare Kontrolle über die Öffnung der Poren ist sehr attraktiv für die Anwendung in der Gastrennung. Durch die Einführung von funktionellen Gruppen in den organischen Liganden können ebenfalls erhebliche Modifikationen an den Netzwerken sowohl prä- als auch postsynthetisch vorgenommen werden. Die Auswahl von redox-aktiven Metallionen kann die entstehenden Gerüstverbindungen auch für den Einsatz in der Katalyse sehr interessant machen. Die Modifizierbarkeit und Funktionalisierbarkeit dieser Netzwerke scheint dabei keine Grenzen zu kennen, sodass die Liste der möglichen Anwendungen sehr lang ist.

Die Arbeitsgruppe Volkmer ist führend im Bereich der MOFs mit Bis-1,2,3-triazolat-Liganden. Dieser Vorsprung soll durch die systematische Erweiterung der Triazolat-basierten MOFs nicht nur gefestigt, sondern auch ausgebaut werden. Das Hauptaugenmerk dieser Dissertation liegt demnach auf der Synthese und der Charakterisierung von neuartigen Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Bistriazolat-Liganden. Abweichend zu bereits veröffentlichten Systemen der Arbeitsgruppe Volkmer liegt der Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit auf der Synthese von nicht-planaren Bistriazolat-liganden und dem Versuch stabile Netzwerke damit aufzubauen.

2 Stand der Forschung

Nach dem Kapitel zu der Motivation bzw. den Zielen der Forschungsarbeit im Rahmen dieser Dissertation wird in Kapitel 2 nun genauer auf die theoretischen Grundlagen eingegangen. Dieser Abschnitt startet mit einer allgemeinen Einführung rund um das Thema der Metall-organischen Gerüstverbindungen. In einem zweiten Unterpunkt wird speziell auf die veröffentlichten MOF-Strukturen mit Bis-1,2,3-Triazolateinheiten eingegangen. Der Abschluss des Theorieteils wird sich mit porösen Gerüstverbindungen in speziellen Applikationen befassen, damit ein Eindruck entsteht, welches großes Potential diese Materialklasse hat.

2.1 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)

Metal-organic frameworks (MOFs) sind eine Untergruppe der Koordinationsnetzwerke mit organischen Liganden und potentiellen Hohlräumen.³ Aufgrund ihrer funktionellen und strukturellen Modifizierungsmöglichkeit ist das Gebiet der Metall-organischen Gerüstverbindungen rasant schnell gewachsen. Die Zahl der veröffentlichten Strukturen und Anwendungsmöglichkeiten dieser porösen Netzwerke ist in den letzten zwei Jahrzehnten geradezu explodiert. Zu Beginn lag der Fokus der Forschungsgruppen hauptsächlich darauf, neue Strukturen mit einer großen Bandbreite an unterschiedlichen Linkermolekülen und Metall-Koordinationseinheiten zu synthetisieren. Die kreativen Arbeiten der Forscher lieferten tausende poröse Gerüstverbindungen mit unterschiedlichen Topologien und Eigenschaften. In den vergangenen Jahren ist ein ganz klarer Trend zu erkennen. Dieser äußert sich darin, dass verstärkt untersucht wird, wie diese Materialklasse in nützliche Anwendungen gebracht werden kann. Der Begriff der Metall-organischen Gerüstverbindungen tauchte erstmals 1995 in einer Publikation von Prof. Yaghi auf.^{7,8} Die organischen Linker waren zu Beginn meist multifunktionelle Carbonsäuren, die durch Deprotonierung zu Carboxylat-Gruppen reagieren und nun zu den Metallverknüpfungspunkten eine koordinative Bindung ausbilden können. Später folgten zahlreiche andere funktionelle Gruppen, um dreidimensionale Netzwerke aufzubauen. Die folgende **Abbildung 1** soll grafisch verdeutlichen, wie rasant die Forschung bezüglich der Metall-organischen Gerüstverbindungen an Fahrt aufgenommen hat. Die Abbildung zeigt die Anzahl neu erschienener Publikationen rund um das Thema metal-organic frameworks pro Jahr. In dem ersten Jahrzehnt waren es nur sehr

wenige Veröffentlichungen, mittlerweile ist die Anzahl an neuen Manuskripten zu diesem Feld auf über 3500 Neuerscheinungen angestiegen.

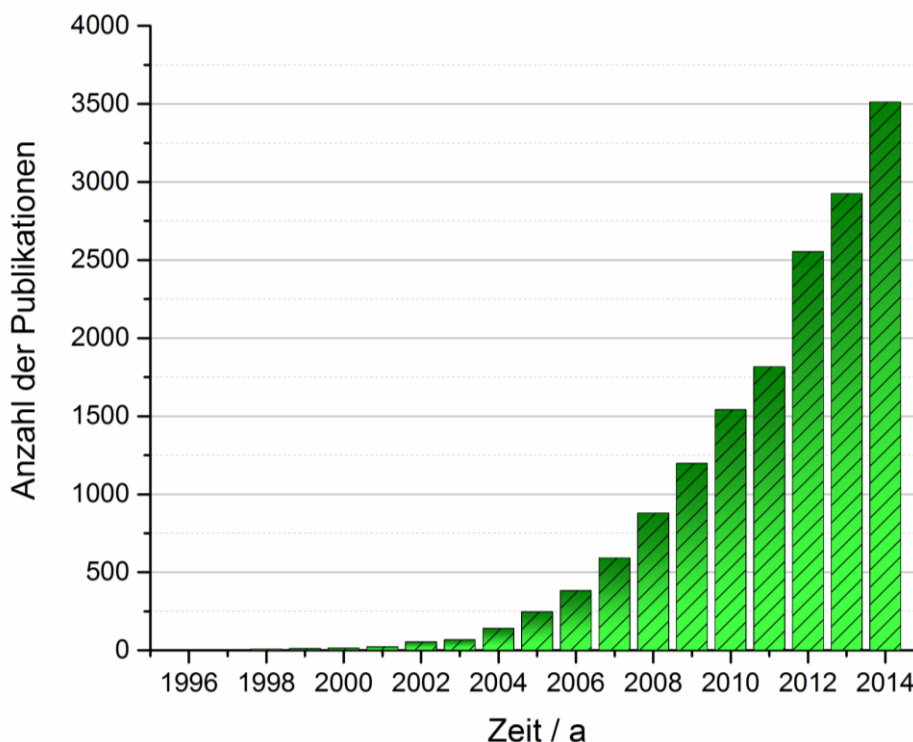


Abbildung 1 Anzahl neu erschienener Publikationen zu dem Suchbegriff „metal-organic frameworks“ mit Hilfe von SciFinder.

Die Metall-organischen Gerüstverbindungen zählen, wie oben bereits erwähnt, neben Zeolithen oder mesoporösen Silikaten zu der Klasse der porösen Materialien. Häufig werden MOFs dabei mit Zeolithen verglichen. Allerdings ist diese Gegenüberstellung sehr problematisch, da Zeolithe eine unerreichte Form- und Temperaturbeständigkeit im Gegensatz zu den MOFs aufweisen.⁹⁻¹¹ Die Stärken der Metall-organischen Netzwerke liegen in der hohen Porosität, der nahezu beliebigen Einstellbarkeit der Porengröße und der Funktionalisierbarkeit, wodurch spezifische Interaktionen mit Molekülen hervorgerufen werden können.¹²

Allgemein zeichnen sich MOFs durch einen modularen Aufbau aus isolierten Metallionen oder mehrkernigen Metall-Koordinationseinheiten aus, die mit organischen Linkermolekülen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden. Die anorganische Komponente wird dabei als Knoten bezeichnet.^{4,13} In den bis heute erschienenen MOF-Strukturen sind für nahezu alle Übergangsmetalle und auch für etliche Hauptgruppenmetalle, wie Magnesium¹⁴⁻¹⁸ oder Aluminium¹⁹⁻²³, Vertreter vorhanden. Auch

bei den organischen Linkermolekülen gibt es eine große Bandbreite. Die Liganden verbinden die Metall-Koordinationseinheiten über eine koordinative Bindung zwischen funktioneller Gruppe oder Donoratom und anorganischer Komponente zu einem Netzwerk. Häufig handelt es sich dabei um bifunktionelle organische Moleküle mit Carboxylat-Gruppen oder auch Linker, die über Stickstoffatome mit den Metallionen koordinieren können. Als organische Liganden können auch bi- oder multifunktionelle Moleküle verwendet werden, die Phosphor- oder Schwefel-Donoratome besitzen.²⁴⁻²⁸

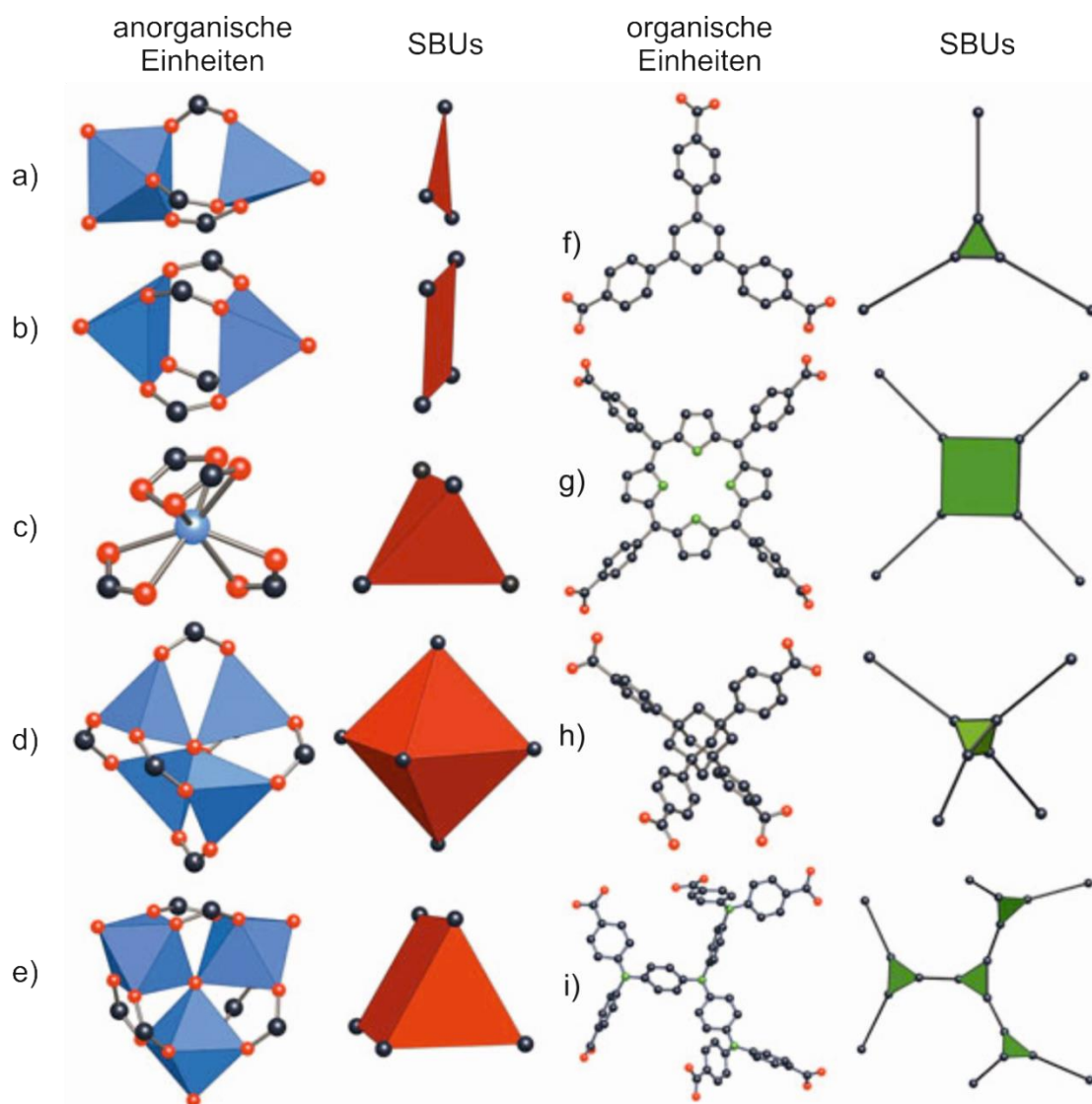


Abbildung 2 Ausgewählte Beispiele verschiedener Sekundärbausteine; a) – e) Anorganische Einheiten (Metall-Sauerstoff-Polyeder in blau) und resultierende SBUs in rot; f) – i) Organische Linker und die entsprechenden SBUs in grün.²⁹

Zur vereinfachten Darstellung der Kristallstruktur bzw. der vorliegenden Geometrie werden geometrische Baueinheiten eingeführt. Diese sogenannten Secondary-Building-Units (SBUs) setzen sich bei MOFs aus den Metallkationen oder Metall-

Koordinationseinheiten und den Linkeranknüpfungen zusammen. Dabei ist zu beachten, dass der Begriff der SBU ursprünglich aus dem Bereich der Zeolith-Chemie kommt. In dieser Verbindungsklasse sind bisher 23 unterschiedliche SBUs bekannt. Ein komplettes Netzwerk kann dabei mit nur einer Art SBU aufgebaut werden kann.^{30,31} Die ursprüngliche Definition einer Secondary-Building-Unit kann aber nicht eins-zu-eins auf die Metall-organischen Gerüstverbindungen übertragen werden. Yaghi et al. schlugen daher die Unterscheidung hinsichtlich organischer und anorganischer SBUs vor (**Abbildung 2**).²⁹ Die Berücksichtigung der chemischen sowie geometrischen Eigenschaften der SBUs und der eingesetzten organischen Brückenliganden macht eine Vorhersage der Topologie des entstehenden Netzwerkes möglich.³² Zum Aufbau von 3D-Netzwerken sind in der Regel bi- oder polyfunktionalisierte Liganden nötig. In **Abbildung 3** sind vier unterschiedliche Carboxylat-Liganden abgebildet, die mit unterschiedlichen Metallsalzen umgesetzt wurden. Die verschiedenen Linker-Metallsalz-Kombinationen führen jeweils zu völlig anderen Netzwerken.

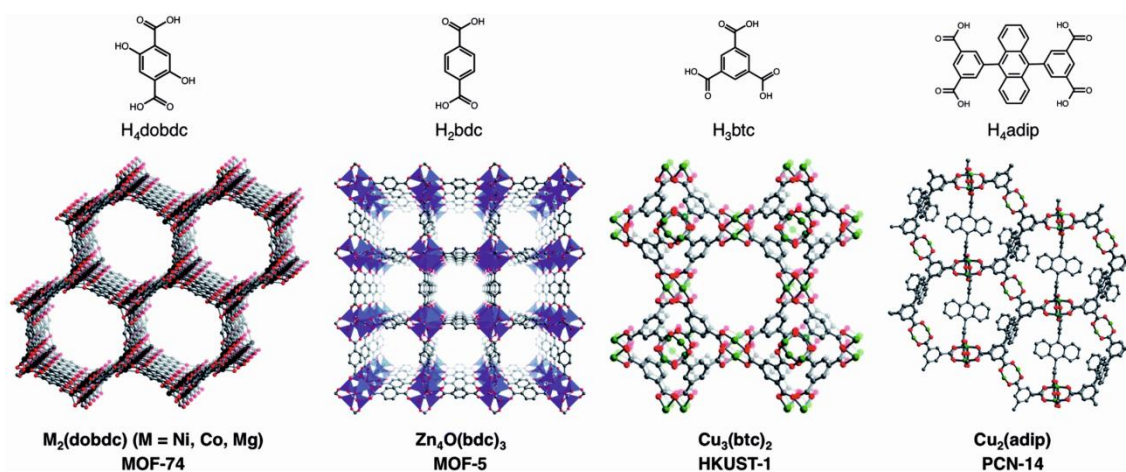


Abbildung 3 Übersicht unterschiedlicher Carboxylat-MOFs und dazugehöriger Liganden.³³

Die zweifach funktionalisierte Terephthalat-Säure bildet mit Nickel-, Cobalt- und Magnesiumsalzen die MOF-74 Strukturen (auch CPO-27 genannt) aus.^{14-16,34-36} Dieses wabenartige Gerüst besitzt hexagonale Kanäle entlang einer Richtung und hat eine Oberfläche von bis zu 2000 m²/g. Das wohl bekannteste MOF stellt neben dem sog. HKUST-1³⁷ das MOF-5³⁸ dar. Die Terephthalsäure wird dabei mit Zinknitrat umgesetzt und es bildet sich ein permanent poröses Netzwerk (bis zu 3500 m²/g), welches kubisch auskristallisiert. HKUST-1 und PCN-14^{39,40} sind bekannte Vertreter für Kupfer-Carboxylat-MOFs, die mit tri- bzw. tetrafunktionellen Carbonsäureliganden aufgebaut werden.

In diesem Abschnitt soll noch auf die unterschiedlichen organischen Liganden eingegangen werden. Natürlich ist es unmöglich, sämtliche organische Liganden in einer Grafik aufzulisten. Die Variationsmöglichkeiten der organischen Brückenliganden sind nahezu unendlich groß. Grundsätzlich müssen die Liganden, wie eingangs schon erwähnt, mindestens bifunktionell sein. Eine Übersicht mit den gängigsten funktionellen Gruppen der organischen Linker, die zum Aufbau von Metall-organischen Gerüsten zum Einsatz kommen, ist in **Abbildung 4** dargestellt.

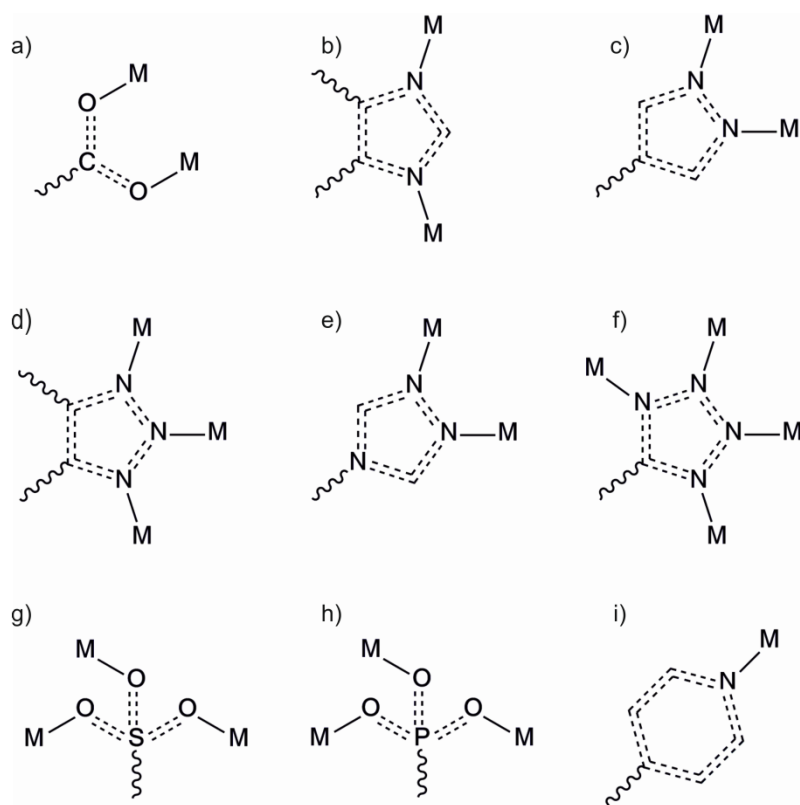


Abbildung 4 Ausgewählte funktionelle Gruppen, die in organischen Brückenliganden von Metall-organischen Netzwerken vorkommen können und deren Koordinationsmöglichkeit(en) zu einem Metallion (M); a) Carboxylat-Funktion^{14,37,38,41}, b) Imidazol-Ligand⁴²⁻⁴⁵, c) Pyrazol-Einheit⁴⁶⁻⁴⁹, d) 1,2,3-Triazol-Gruppe⁵⁰⁻⁵⁵, e) 1,2,4-Triazol-Einheit⁵⁶⁻⁵⁸, f) Tetrazol-Gruppe^{59,60}, g) Sulfonat-Einheit²⁴⁻²⁷, h) Phosphonat-Gruppe^{24,28} und i) Pyridin-Einheit⁶¹⁻⁶³.

Es gibt auch sehr viele poröse Verbindungen in denen verschiedene funktionelle Gruppen im gleichen organischen Liganden enthalten sind. Beispielsweise ist es möglich, dass die eine Seite eines organischen Liganden über ein Stickstoff-Donor-Atom zu einem Metall koordiniert und auf der anderen Seite die Carboxylat-Gruppe Bindungen zu dem Metallion eingeht.⁶⁴⁻⁶⁷ Auch der räumlichen Ausdehnung der organischen Liganden ist quasi keine Grenze gesetzt. Der Trend, dass mit längerer organischer Einheit auch gleichzeitig größere Poren in dem Netzwerk entstehen, trifft allerdings nicht

immer zu. Wird ein gewisses Limit überschritten, so ist es möglich, dass sich mehrere Netzwerke gegenseitig durchdringen und den großen Hohlraum eines Netzwerkes auffüllen. Bei der sogenannten Katenation werden zwei Fälle unterschieden: Interpenetration und Interweaving. In zuerst genanntem Fall besitzen zwei oder mehrere interpenetrierte Netzwerke maximalen Abstand voneinander, wodurch die Porosität merklich abnimmt. Beim Interweaving sind Netzwerke so verstrickt, dass sie aufgrund von Wechselwirkungen in engem Kontakt zueinander stehen und die Porosität kaum verringert wird.⁶⁸⁻⁷⁰ In **Abbildung 5** sind die Strukturen des MOF-5 und zwei isoretikuläre Vertreter des Netzwerkes abgebildet. Der Begriff *isoretikulär* leitet sich aus dem griechischen Wort *isos* mit der Bedeutung „gleich“ und dem lateinischen Begriff *reticulum*, was mit „Netz“ übersetzt werden kann, ab. Sowohl das MOF-5 als auch das expandierte Gerüst mit zwei aromatischen Benzolringen in dem organischen Brückenligand (**Abbildung 5** Mitte) lassen sich als nicht-interpenetrierte Netzwerke darstellen. Bei der Synthese des Zink-MOFs mit Terphenyldicarbonsäure hingegen entsteht meist das zweifach interpenetrierte Netzwerk, das auf der rechten Seite der Grafik schematisch dargestellt ist.

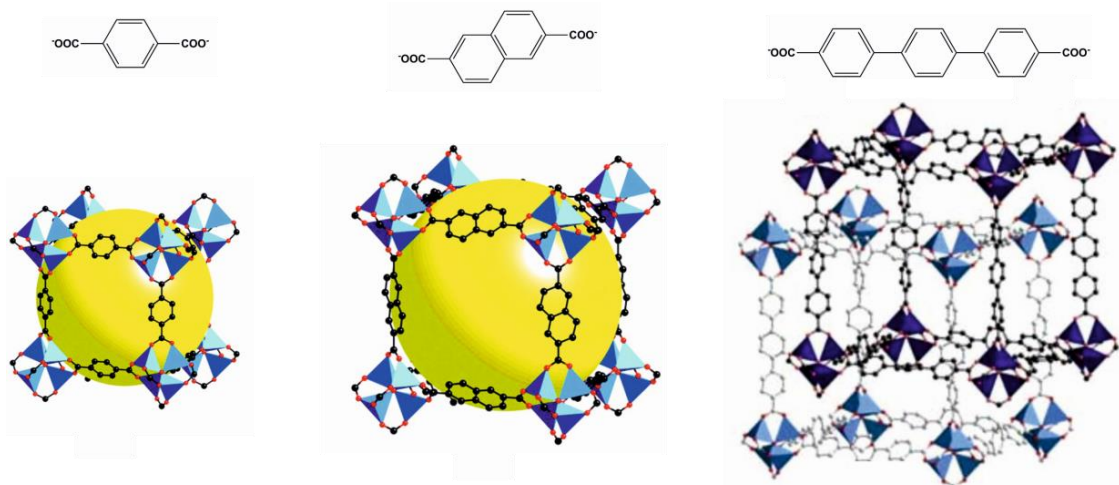


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Poren des MOF-5 und zwei isoretikuläre Netzwerke dieser Verbindung (maximaler Porendurchmesser der nicht-interpenetrierten Strukturen sind als gelbe Kugeln veranschaulicht).^{71,72}

Metall-organische Gerüstverbindungen können auf sehr unterschiedliche Art und Weise synthetisiert werden. Die gebräuchlichsten Synthesewege sind dabei die Raumtemperatur-, die Solvothermal-, die elektrochemische und die Mikrowellensynthese. Etwas exotischere Bedingungen, die kaum eine große Rolle spielen, wäre die lösemittelfreie Synthese^{73,74} in der Kugelmühle oder auch die MOF-Synthese mittels Ultraschall^{75,76}. Ein phasenreines, kristallines Produkt, schnelle Reaktionszeiten und eine hohe Aus-

beute stellen dabei die Anforderungen an die Synthese dar. Bei der solvothermalen Reaktionsführung, welche die am häufigsten eingesetzte Methode ist, werden organische Linker und das Metallsalz in polaren Lösemitteln wie Formamide, Alkohole oder ähnlichem gelöst und im Autoklav über den Siedepunkt des Lösemittels hinaus, in einem Heizblock erhitzt. Die typischen Reaktionszeiten liegen zwischen 10 und 72 Stunden. Deutlich kürzere Reaktionszeiten können durch die Mikrowellen-unterstützte Synthese erreicht werden. Statt durch einen Heizblock wird das Reaktionsgemisch dabei in einer Mikrowelle sehr viel schneller erwärmt. Durch den Fokus einer single-mode Mikrowelle auf das Reaktionsröhrchen kann die Reaktionszeit von mehreren Tagen auf wenige Minuten heruntergebrochen werden. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen wird von der ersten Sekunde an wirklich das Lösemittel oder Reaktionsgemisch erhitzt und nicht, wie bei der Solvothermalsynthese, die komplette Apparatur. Zum anderen kommt es in der Mikrowelle zu einer schnelleren Kristallisation, da lokalisierte Überhitzungen zu sogenannten Hotspots führen. Die Kristalle aus der Mikrowellensynthese sind meist sehr einheitlich, aber deutlich kleiner als die aus der solvothermalen Synthese. Oftmals wird für publizierte MOFs daher eine Mikrowellen- und eine Solvothermalsynthese vorgestellt.⁷⁷⁻⁷⁹ Die elektrochemische Synthese ist vor allem für eine industrielle Anwendung von Bedeutung.⁸⁰ Sie zeichnet sich durch eine einfache Umsetzung und eine hohe Durchsatzmenge aus. Das Reaktionsprodukt wird dabei aufgrund von Potentialdifferenzen erzeugt. Auch andere Synthesestrategien werden von verschiedenen Forschungsgruppen verfolgt, hier wurden aber nur die wichtigsten aufgeführt.⁸¹⁻⁸³ Ein sehr großer Prozentsatz der MOF-Synthesen verlaufen unter Verwendung von Lösemitteln. Aus diesem Grund sind die vermeintlichen Hohlräume der dreidimensionalen Netzwerke nach dem Abfiltrieren oder Abzentrifugieren noch mit Lösemittelmolekülen gefüllt. Das große Porenvolumen und die hohe spezifische Oberfläche der Materialien sind erst nach dem Trocknen der Strukturen zugänglich. Dazu wird das Netzwerk im Vakuum oder im Inertgasstrom und meist bei erhöhter Temperatur ausgeheizt.

Aus den vorangegangenen Abschnitten wurde ersichtlich, wie rasant sich das Feld der Metall-organischen Gerüstverbindungen entwickelt hat. Innerhalb von gut 20 Jahren gab es nun annähernd 20.000 Publikationen, die allein dieser Materialklasse zugeordnet werden können. Der modulare Aufbau nach einem Baukastenprinzip macht diese Verbindungen so attraktiv. Durch eine geeignete Kombination von funktionalisiertem organischen Linker und passender Metall-Koordinationseinheit scheinen maßgeschneiderte Lösungen für jede Fragestellung zugänglich zu sein. In dem folgenden Unterpunkt werden die Metall-organischen Gerüstverbindungen mit 1,2,3-Bis-

triazolatlinkern noch speziell aufgeführt, da diese Systeme der Forschungsschwerpunkt der vorliegenden Dissertation sind.

2.2 Metall-organische Gerüstverbindungen mit Bis-1,2,3-triazolat-Liganden

Das 1*H*-1,2,3-Triazol ist ein basischer, aromatischer Fünfring mit der Summenformel C₂H₃N₃ (**Abbildung 6**, links oben). Nach Deprotonierung bleibt ein vollständig durchkonjugiertes, einfach negativ geladenes Triazol anion übrig, das in der Lage ist, zu maximal drei unterschiedlichen Metallionen zu koordinieren. Die verschiedenen Koordinationsmodi sind exemplarisch für alle 1,2,3-Triazol-Verbindungen an dem 1*H*-Benzotriazol dargestellt (**Abbildung 6**).

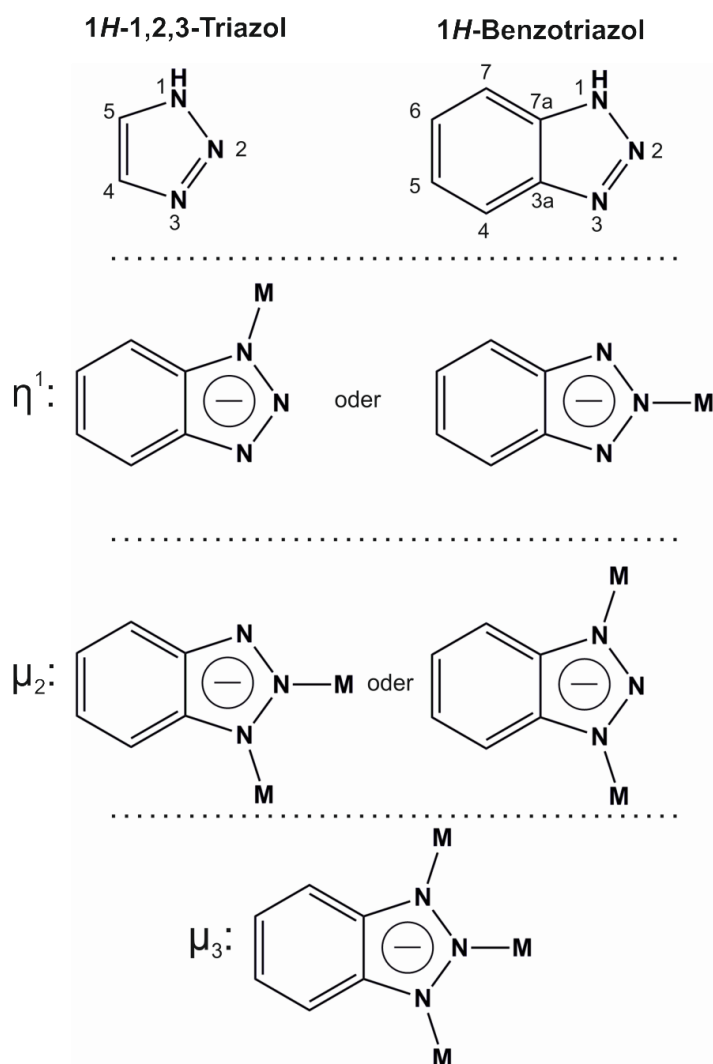


Abbildung 6 Struktur des 1*H*-1,2,3-Triazols und des 1*H*-Benzotriazols (oben); Koordinationsmöglichkeiten der Benzotriazoleinheit (mitte und unten).

In der Literatur gibt es sehr viele Beispiele für Koordinationsverbindungen mit dem Benzotriazolliganden (H-bta). Die η^1 -Koordination zwischen dem Donoratom N1 des deprotonierten Benzotriazols (bta^-) und einem Metallion als Bindungspartner taucht beispielsweise in der iridiumhaltigen Verbindung $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{bta})]$ auf.⁸⁴ Das Iridium ist in diesem Komplex tetraedrisch umgeben und koordiniert zu einem N-Atom des Benzotriazolats, zwei P-Atomen der Triphenylphosphin-Liganden und einem neutralen CO-Liganden. Auch für die zweite Variante der η^1 -Koordination des H-bta Liganden gibt es einige Beispiele in der Literatur. In dem Komplex der Zusammensetzung $[\text{GaCl}_3(\text{H-bta})_2]$ wird das Benzotriazol nicht deprotoniert und bildet dennoch eine Bindung zu dem insgesamt fünffach koordinierten Galliumkation aus.⁸⁵ Auch für die μ_2 -Koordinationsmodi soll je ein Beispiel aufgeführt werden. Zum einen wäre das die Koordination über das N1- und das N2-Donoratom des Benzotriazolats. Ein quecksilberhaltiger Komplex mit der Summenformel $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{bta})]$ weist exakt diese Verknüpfung auf.⁸⁶ Zu einer μ_2 -Koordination über das N1- und das N3-Donoratom des Benzotriazolats kommt es in dem zweikernigen Kupferkomplex $[\text{Cu}_2(\text{tmbma})_2(\text{bta})][(\text{NO}_3)_3]$, (mit tmbma = Tris(*N*-Methylbenzimidazolyl-2-methyl)amin).⁸⁷ Auf diese Komplexverbindungen soll allerdings nur der Vollständigkeit halber hingewiesen werden. Im Umfang dieser Dissertation und der Forschungsziele der Arbeit wird im Folgenden auf die μ_3 -Koordination der Triazolateinheit eingegangen. Das heißt, jedes der Stickstoff-Atome (N1 – N3) einer Triazol-Einheit koordiniert zu einem (bindungstopologisch) unterschiedlichen Metallion.

Als erstes Beispiel zu dieser Verknüpfung sei der Kupfer-Komplex mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{bta})]$ aufgeführt.⁸⁸ Der Kupfer(I)-Komplex wurde von Huang et al. in basischer Lösung aus Cu(II)-Nitrat und dem Benzotriazol synthetisiert. Das Besondere dieser Verbindung ist die unterschiedliche Koordination der Cu(I)-Ionen. Von den insgesamt vier Kupfer-Atomen sind zwei trigonal planar zu je unterschiedlichen N-Donoratomen des Benzotriazol-Liganden gebunden und je eins ist linear bzw. tetraedrisch koordiniert (**Abbildung 7**). Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* als gelbe Nadeln aus.

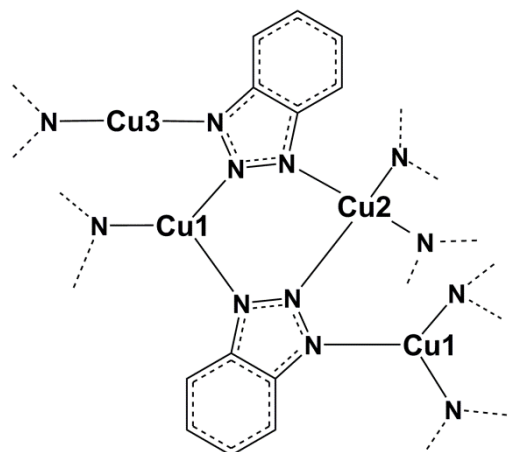


Abbildung 7 Verknüpfungsschema des Kupfer-Komplexes $[\text{Cu}(\text{bta})]$.⁸⁸

Als weiteres Beispiel für die maximale Verknüpfung der Triazolatinheit zu Metallionen sei die Arbeit von Chen et al. aufgeführt. Die Gruppe synthetisierte 2014 ein Metallorganisches Gerüst mit dem bifunktionellen Benzobistriazol-Liganden ($\text{H}_2\text{-bbta}$).⁵⁵ Aus der Umsetzung mit Mangan(II)chlorid in Isopropanol bei solvothermalen Reaktionsbedingungen bildet sich ein wabenartiges Metallorganisches Netzwerk, welches nach Entfernen des Lösemittels freie Koordinationsstellen aufweist (**Abbildung 8**). Anschließende Tests der Arbeitsgruppe zeigten gute katalytische Eigenschaften dieses Gerüsts für die Oxidation von Alkylbenzolen zu den entsprechenden Ketonen.

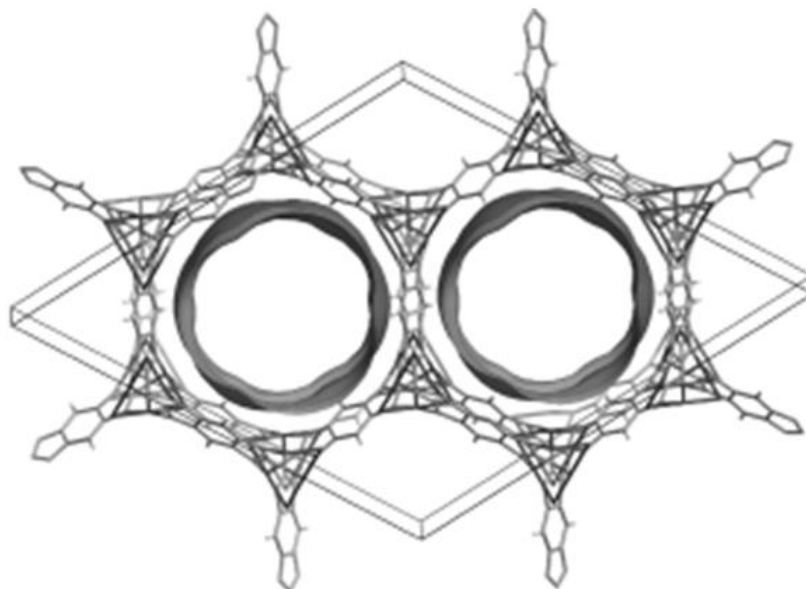


Abbildung 8 Bienenwabenartiges 3D-MOF der Zusammensetzung $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\text{bbta})]$.⁵⁵

In der Motivation der Dissertation wurde aufgeführt, dass ein Forschungsziel in der systematischen Erweiterung der MFU-4-Familie liegt. Die charakteristische Verknüp-

fungseinheit für alle MOFs der MFU-4-Familie ist die fünfkernige Kuratowski-SBU.⁸⁹⁻⁹² Die fünfkernige Metallkoordinationseinheit ist aus vier tetraedrisch angeordneten Metallkationen aufgebaut, wobei sich ein weiteres oktaedrisch koordiniertes Metallion in der Mitte des Tetraeders befindet.⁹³ Die Benzotriazol-Moleküle koordinieren mit allen drei Stickstoffatomen zu bindungstopologisch unterschiedlichen Metallionen. Die Struktur wird in der folgenden Grafik (schematisch) dargestellt (**Abbildung 9**). Die allgemeine Zusammensetzung dieser fünfkernigen Koordinationsverbindungen lautet $[M_5X_4L_6]$ (mit M = Metallion, X = Gegenanion, L = Triazolatlignand). Unterschiede gibt es in der Koordination der peripheren Metallkationen. Diese können drei-, vier-, fünf- oder sechsfach koordiniert sein.

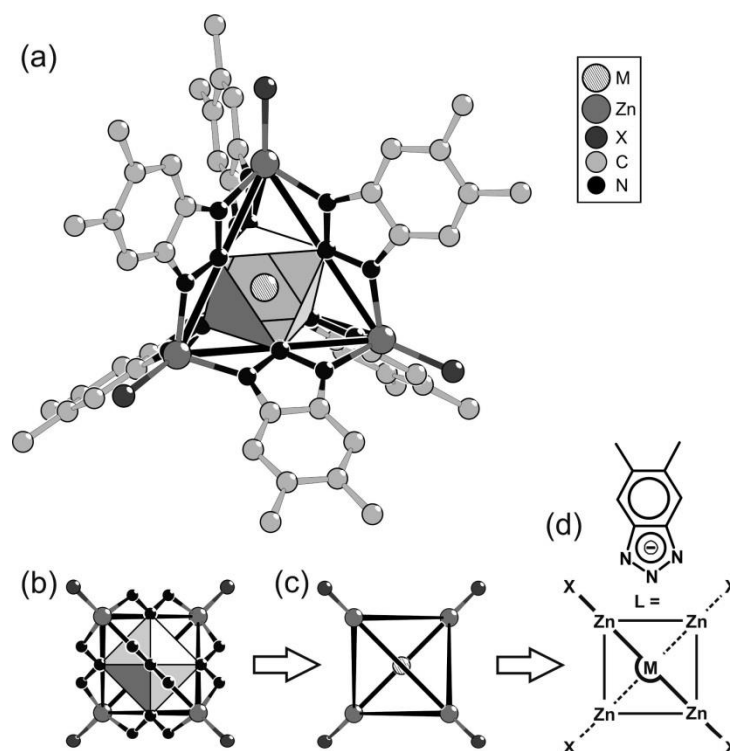


Abbildung 9 Kuratowski-Komplex und schematische Darstellungen;⁹² a) Kugel-Stab-Modell eines Kuratowski-Komplexes; b) vereinfachtes Modell der Metallionen und der Donoratome; c) weitere Vereinfachung nach der Graphen-Theorie von C. Kuratowski; d) Schematische Darstellung der Verknüpfung eines Kuratowski-verknüpften Fünfkerners.

Die erste Struktur mit exakt diesem Verknüpfungsmodell wurde von Marshall et al. veröffentlicht.⁹⁴ Die Synthese des Komplexes der Zusammensetzung $[Cu_5(acac)_4(bta)_6]$ (mit $acac^-$ = Acetylacetonat) erfolgte dabei über ein Gemisch aus Kupferacetylacetonat und dem Benzotriazol in Dichlormethan. Die Verbindung kristallisiert in Form von grünen Prismen. Bis heute ist eine Vielzahl an Komplexen bekannt, die durch fünfkernige

Einheiten aufgebaut sind. Dabei gibt es Koordinationsverbindungen mit Metallen der Oxidationsstufe zwei, wie z. B. Zn(II)^{90,92,52,95-97}, Co(II)^{90,92,98,99}, Ni(II)^{92,98,100-102}, Cu(II)^{94,103-105}, aber auch mit der Oxidationsstufe eins, beispielweise Tl(I)¹⁰⁶ und auch der Oxidationsstufe drei mit M(III) (M = Fe, Cr, V).¹⁰⁷⁻¹¹⁴ In letzterem Fall sind die Beispiele der Literatur jedoch nicht über Kuratowski-SBUs aufgebaut, sondern über fünfkernige Metall-Oxo-Einheiten. Eine weitere Arbeitsgruppe, die sich genau auf diese Benzotriazol-Komplexe spezialisiert hat, ist die Gruppe um Zheng et al. an der Universität in Xiamen (China). Eine Verbindung dieser Arbeitsgruppe hat die Zusammensetzung $[\text{Co}_5(\text{bta})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**Abbildung 10**).⁹⁸ Die fünfkernige Koordinationseinheit ist aus vier tetraedrisch angeordneten Co^{2+} -Ionen und einem weiteren Cobaltkation im Zentrum aufgebaut. Die Benzotriazol-Liganden koordinieren über sämtliche Stickstoffatome mit den entsprechenden Cobaltionen. An den peripheren, sechsfach koordinierten Co^{2+} -Ionen befinden sich Nitratanionen, die jeweils über zwei Sauerstoffatome mit den Co^{2+} -Ionen verbunden sind, sowie ein weiteres Sauerstoffatom eines Wassermoleküls. Ein Komplex dieser Zusammensetzung mit Nickel- statt Cobalt-Kationen wurde ebenfalls publiziert.⁹⁸

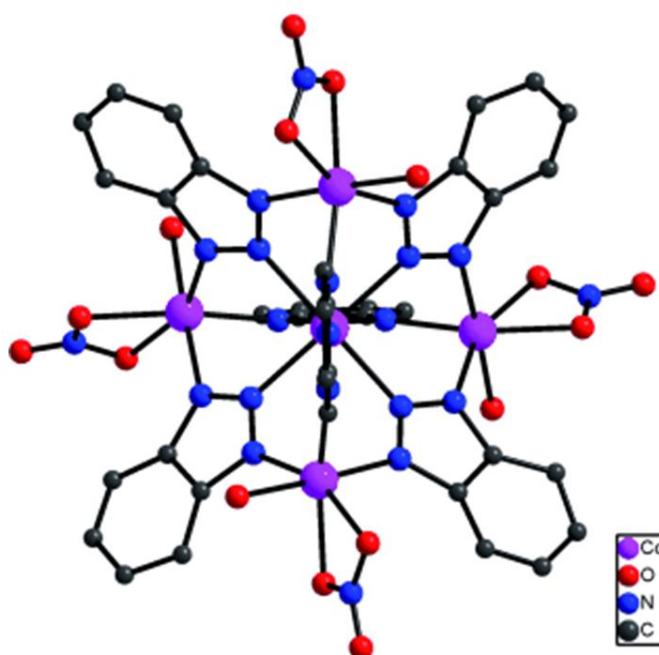


Abbildung 10 Darstellung des $[\text{Co}_5(\text{bta})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Komplexes.⁹⁸

Durch die vorangegangenen ausgewählten Beispiele konnten sehr interessante Vertreter für Benzotriazol-Komplexe gezeigt werden. Das 1*H*-Benzotriazol ist ein Triazol-Ligand, der durchaus sehr stabile Komplexe formt. Gerade die T_d -symmetrischen Ku-

ratowski-verknüpften Komplexe sind Gegenstand aktueller Forschung in der Arbeitsgruppe Volkmer. Die Synthese organischer Moleküle mit mindestens zwei Triazolgruppen ist nötig, um dreidimensionale Metall-organische Gerüstverbindungen aufzubauen. Ziel der Arbeitsgruppe Volkmer ist es unter anderem unterschiedliche Bistriazolatligenanden zu nutzen, um Netzwerke darzustellen, die Kuratowski-verknüpfte SBUs besitzen.

Zwei Liganden, die dabei erfolgreich zum Einsatz kamen sind das *1H,5H*-Benzo(1,2-*d*:4,5-*d'*)bistriazol (Benzobistriazol, H₂-BBTA) und das Bis(*1H*-1,2,3-triazol[4,5-*b*][4',5'-*]*)dibenzo[1,4]dioxin (Bistriazoldibenzodioxin, H₂-BTDD) (**Abbildung 11**). Das erste MOF, das diesen Ansprüchen genügt, ist das 2009 publizierte MFU-4 (Metal-organic Framework Ulm University-4).⁵² Dieses MOF der Zusammensetzung [Zn₅Cl₄(BBTA)₃]·3DMF hat [Zn₅Cl₄]⁶⁺-Einheiten als SBUs, die mit BBTA-Liganden verknüpft sind. MFU-4 kann sowohl solvothermal als auch Mikrowellen-unterstützt dargestellt werden. Bei der solvothermalen Reaktionsführung wird ZnCl₂ und H₂-BBTA in einem molaren Verhältnis von 4 zu 1 mit vier ml DMF in ein 10 ml-Glasröhrchen gegeben, das dann für drei Tage bei 140 °C in den Heizblock gestellt wird. MFU-4 stellt ein poröses, kubisches Netzwerk dar (**Abbildung 12**).^{52,93}

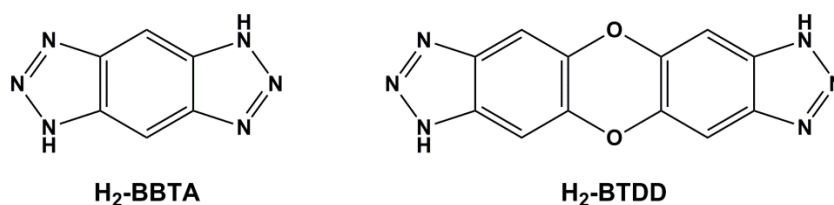


Abbildung 11 Neutrale Bistriazolliganden *1H,5H*-Benzo(1,2-*d*:4,5-*d'*)bistriazol (H₂-BBTA) und Bis(*1H*-1,2,3-triazol[4,5-*b*][4',5'-*]*)dibenzo[1,4]dioxin (H₂-BTDD).^{52,53}

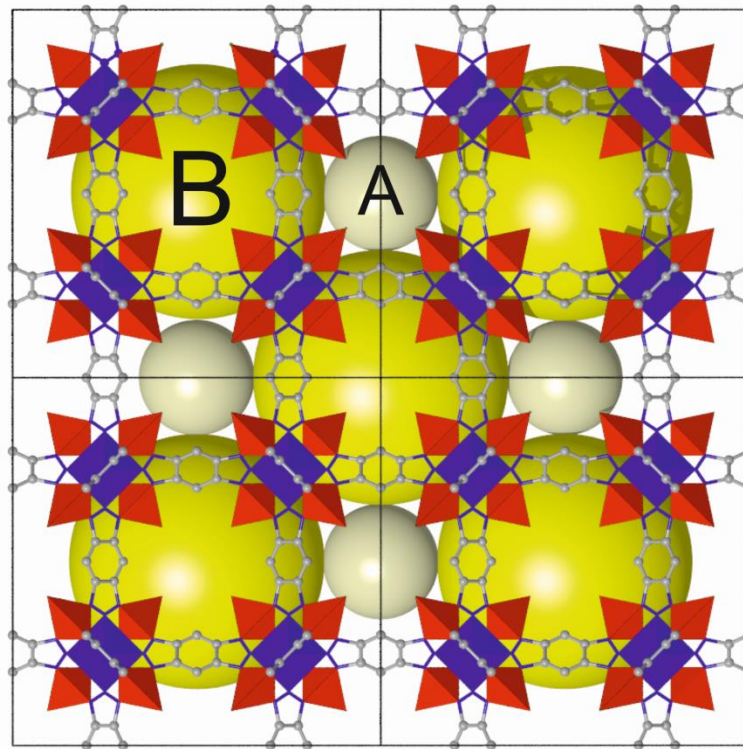


Abbildung 12 Kugel-Stab-Modell des MFU-4; blaue Polyeder: oktaedrisch koordiniertes Zn^{2+} , rote Polyeder: tetraedrisch koordinierte Zn-Ionen; ocker- und gelb-farbene Kugeln: Hohlräume A und B.^{51,52}

Eine Variation und systematische Erweiterung dieses MFU-4-Netzwerkes ist das MFU-4*large*, das ebenfalls von der Arbeitsgruppe Volkmer publiziert wurde (**Abbildung 13**). Ein Vergleich der beiden Netzwerke wird unten vorgenommen (**Tabelle 1**). Bei MFU-4*large* kommt statt dem BBTA-Ligand ein Dioxin-Ligand zum Einsatz (**Abbildung 11**, rechts). Die Motivation zur Synthese von MFU-4*l* kam daher, dass das MFU-4 mit seinen sehr kleinen Poren zwar gut geeignet ist, um beispielsweise Isotope zu trennen¹⁵, allerdings wegen der kleinen Porenöffnung eher ungeeignet ist, um katalytische Reaktionen mit selbigem durchzuführen.

In der unteren **Abbildung 13** stellen die blauen Polyeder oktaedrisch-koordinierte Zn^{2+} -Ionen dar. Die roten Tetraeder werden von tetraedrisch-umgebenen Zn^{2+} -Ionen aufgespannt.⁵³ Sowohl MFU-4, als auch das MFU-4*l*, haben zwei unterschiedlich große Hohlräume, die in den Abbildungen entsprechend mit A und B gekennzeichnet sind. Diese verschiedenen Hohlräume A und B alternieren in beiden Metall-organischen Gerüstverbindungen.

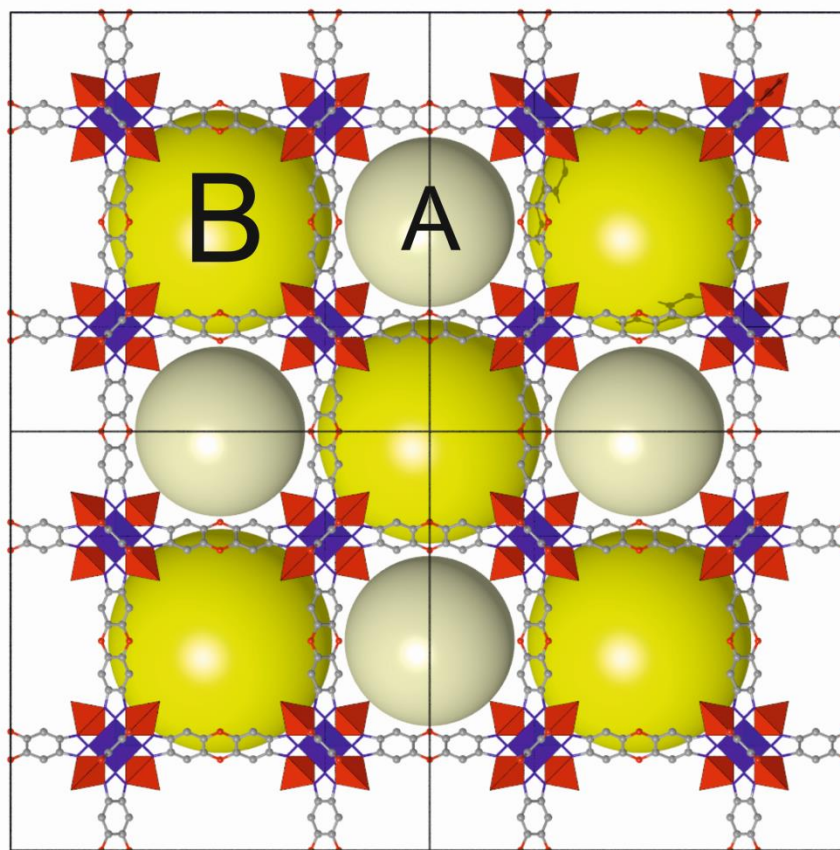


Abbildung 13 Kugel-Stab-Modell des MFU-4large; blaue Polyeder: oktaedrisch koordiniertes Zn^{2+} , rote Polyeder: tetraedrisch koordinierte Zn-Ionen; ocker- und gelb-farbene Kugeln: Hohlräume A und B.^{51,53}

Tabelle 1 Vergleich zwischen MFU-4 und MFU-4large.

Verbindung	MFU-4	MFU-4large
Ligand	H ₂ -BBTA	H ₂ -BTDD
Kristallsystem	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Größe der Einheitszelle a = b = c, Å	21.627	31.057
Durchmesser A-Zelle, Å	3.88	11.97
Durchmesser B-Zelle, Å	11.94	18.56
Porenöffnung, Å	2.52	9.13
BET Oberfläche, m ² /g (Argon, 77K)	90	3780

Sowohl MFU-4 als auch MFU-4*large* wurde mittlerweile mehreren Untersuchungen unterzogen, mit zum Teil vielversprechenden Ergebnissen, um diese beiden MOFs in spezielle Anwendungen zu bringen. Für das MFU-4 wurden Studien in Richtung Wasserstoff-Speicher und Quantensieben unternommen.^{52,115-117} Das MFU-4*large* ist mit seinen sehr viel größeren Porenöffnungen ein hervorragendes Modellsystem, um Metall-Austauschreaktionen, Katalyseeigenschaften und Einlagerungsreaktionen zu untersuchen.^{53,54,116,118-125} Genau diese Voruntersuchungen sind unbedingt nötig, um die porösen Metall-organischen Gerüstverbindungen als maßgeschneiderte Lösungen in gewünschte Anwendungen zu etablieren. Mehrere denkbare Applikationen für die MOFs sollen in den nächsten Unterpunkten genauer beschrieben werden.

2.3 MOFs in speziellen Anwendungen

Die hochporösen MOF-Verbindungen haben sich in den letzten beiden Dekaden als neue und vielseitige Verbindungsklasse aufgetan. Die Forschung auf dem Gebiet der Metall-organischen Gerüstverbindungen war in den meisten Arbeitsgruppen überwiegend grundlagenorientiert. Dies hat den Vorteil, dass die porösen Verbindungen strukturell charakterisiert und deren physikochemische Eigenschaften gut untersucht sind. In der Zukunft gilt es nun, den Fokus der MOF-Forschung auf Anwendungen zu legen. Die postulierten Potentiale dieser Verbindungsklasse müssen in reale Anwendungen und Produkte überführt werden.¹²⁶ Im Folgenden werden diverse Applikationen der MOFs in der Gastrennung bzw. der Gasspeicherung, der Katalyse und der Sensorik angesprochen. Zudem können poröse Materialien wie die MOFs auch im medizinischen Bereich zum Einsatz kommen. Einige Versuche werden in Richtung eines drug-delivery-Systems vorgenommen. Verzweigte Makromoleküle oder Polymere, Zeolithe oder mesoporöse Silikate haben dabei nicht den gewünschten Erfolg gebracht. Nun sind MOFs auch in den Fokus der Mediziner gerückt, um durch die Funktionalität der Liganden und die Porosität der gesamten Verbindung, Wirkstoffe im Körper zu sammeln und wieder kontrolliert auszuschütten.^{93,127}

2.3.1 Netzwerke als Gasspeicher und in der Gastrennung

Die Metall-organischen Gerüstverbindungen mit ihrer permanenten Porosität, ihrer unerreicht hohen spezifischen Oberfläche sowie ihrer chemischen Beschaffenheit wurden sofort mit Applikationen in der Gasspeicherung in Verbindung gebracht. Wichtige gasförmige Energieträger, wie Wasserstoff oder auch Methan, sollten von porösen Netz-

werken gespeichert werden, um dann für mobile Anwendungen zur Verfügung zu stehen.¹²⁸⁻¹³⁰ Der Schwund der fossilen Energieträger und die anhaltend boomende Weltwirtschaft machen die Erschließung und Nutzung neuer Energiequellen unabkömmlich.¹³¹ Mit dem Energiekonzept 2050 setzt sich die Bundesregierung mit einer deutlichen Reduktion des Primärenergieverbrauchs, der Verringerung von Treibhausgasemissionen und dem Ausbau der erneuerbaren Energien hohe Ziele.^{126,132} Um diese Vorsätze zu erreichen, muss verstärkt auf die Erforschung energieeffizienter Wandlungs- und Speichertechnologien Wert gelegt werden. Dabei könnten die MOFs schon bald eine immens wichtige Rolle einnehmen.

Ein wichtiges Konzept stellt dabei die Power-to-Gas Strategie dar. Die (regionalen) Stromüberschüsse der Bundesrepublik, die in dieser Form nicht speicherbar sind, können durch Elektrolyse von Wasser oder aus alternativen Quellen dazu genutzt werden, Wasserstoff als Zwischenspeicher zu produzieren und diesen anschließend in porösen MOFs zu speichern. Wasserstoff ist ein sehr vielversprechender Energieträger für die Zukunft, allerdings ist seine Speicherung eine große Herausforderung. Etablierte Verfahren, die bisher zum Einsatz kommen, ist die Wasserstoffspeicherung als komprimiertes Gas in druckstabilen Tanks oder auch die Speicherung von verflüssigtem Wasserstoff in Tieftemperaturtanks.^{133,134} Beide Verfahren bringen große Nachteile für eine mobile Anwendung mit sich. Die geringe Dichte des Wasserstoffs bei Normaldruck von 0.0899 kg/m^3 lässt schon erahnen welche hohen Drücke für die Speicherung des Gases nötig sind, um eine ausreichende Menge H_2 für mehrere 100 Kilometer Reichweite in einem Brennstoffzellenfahrzeug zu speichern.¹³⁵ Eine Folge wäre der Einbau von sehr schweren und sperrigen Tanks, die nicht nur im Falle eines Unfalls mit dem Fahrzeug ein großes Risiko mit sich bringen. Der niedrige Siedepunkt des Wasserstoffs (20 K) macht die Verflüssigung des Gases zu einer kostspieligen und aufwendigen Angelegenheit. Der große Nutzen bei der Verwendung von Wasserstoff würde dem komplizierten Prozess der Verflüssigung Tribut zollen und kaum mehr einen Vorteil bringen. Auf der Suche nach geeigneten Speichermedien für Wasserstoff wurden bereits gute Fortschritte mit diversen Feststoffen erzielt.¹³⁶⁻¹³⁸ Der große Vorteil bei der Verwendung von Feststoffen liegt darin, dass das Gas in einer sichereren und kompakteren Art und Weise in diesen Materialien gespeichert werden kann. Die bisher untersuchten Verbindungen lassen sich in vier Gruppen einteilen: Adsorber (Aktivkohle, Zeolithe, MOFs); Übergangsmetallhydride (Mg_2NiH_4 , LaNi_5H_6), ionische bzw. komplexe Metallhydride (NaAlH_4 , LiBH_4) und chemische Wasserstoffspeicher (NH_3BH_3).^{134,139} Der Wasserstoff wird in diesen Materialien entweder molekular über Physisorption und schwache van der Waals Wechselwirkungen gespeichert oder als atomarer Wasserstoff chemisorbiert.

Das Energieministerium der Vereinigten Staaten (DOE) untersucht die potentiellen on-board-Wasserstoffspeicher bezüglich volumetrischer und gravimetrischer Speicherkapazitäten, schneller Kinetik, geringer Desorptionstemperatur, guter Reversibilität, der Langzeitstabilität und der Kosten.¹⁴⁰ Seit Beginn der Untersuchung der MOFs als Wasserstoffspeicher wurden bereits große Fortschritte gemacht. Die porösen Systeme mit großer Oberfläche und der Möglichkeit sie zu funktionalisieren machen die Netzwerke grundsätzlich zu geeigneten Gasspeichern. Viele MOFs verfügen über freie Koordinationsstellen an Metallen, die Wasserstoff noch stärker binden können. Das nachträgliche Einbringen zusätzlicher Metallionen kann ebenfalls ungesättigte Koordinationsstellen generieren, um das Gas stärker zu adsorbieren. Auch die Funktionalisierung der organischen Liganden im Netzwerk hat einen Einfluss auf die Speicherkapazität. Aromatische Ringe im Liganden können die Wechselwirkungen zu molekularem Wasserstoff ebenfalls erhöhen. Eine Wasserstoffaufnahme bei 77 K und erhöhtem Druck von 5 – 9 Gew.-% sind dabei längst keine Seltenheit mehr. Auch die volumetrische Kapazität von 40 – 60 g/L bei 77 K wurde für etliche MOFs bestätigt.¹⁴¹⁻¹⁴⁶ Die erklärten Ziele des amerikanischen DOE für Wasserstoffspeicher zur mobilen Anwendung lagen im Jahr 2015 bei 5.5 Gew.-% und 40 g/L. Die geforderten Kapazitäten bringen die MOFs als Speichermedien also schon mit. Ein Problem besteht noch darin, dass der Adsorptionsdruck zu hoch ist und die Lagertemperatur der H₂-beladenen MOF-Materialien für eine praktische Anwendung noch zu tief liegt. Die Modifizierungsmöglichkeiten der MOFs sind aber noch lange nicht ausgeschöpft bzw. zum Teil noch nicht auf die Speicherung des Wasserstoffs hin optimiert worden. Die intensive Forschung der vergangenen zehn Jahre hinsichtlich der Speicherung des H₂ lässt aber durchaus positiv auf die Zukunft blicken. So konnte beispielsweise ein Kupfer-MOF aus der Synthese von Kupfernitrat und einem Carboxylatlinker in DMF bei 75 °C hergestellt werden, das bei erhöhtem Druck und 77 K schon über 9 Gew.-% Wasserstoff speichern kann.¹⁴¹

Ein weiteres Thema neben der Speicherung von Wasserstoff ist auch die Einlagerung von Methan, was den größten Teil des Erdgases ausmacht. Verglichen mit herkömmlichen flüssigen Kohlenwasserstoffen ist das Methangas die umweltfreundlichere Variante zur Energiegewinnung und könnte bei dem Umbruch weg von der Energie aus Erdöl, hin zur Energiegewinnung aus erneuerbaren Energien eine zwischenzeitliche Lösung darstellen.¹⁴⁷ Erste Untersuchungen zur Methanspeicherung in MOFs wurden von Yaghi et al. unternommen. Vor allem das IRMOF-6 zeigt dabei eine gute Performance und eine Speicherkapazität von 155 cm³ (STP) cm⁻³ (STP = Standard Temperatur und Druck; T=273.15 K, P=101.325 kPa) bei 298 K und 36 bar.⁴¹ In einem Übersichtsartikel zur Speicherung von Methan sind sogar Netzwerke mit Werten von bis zu

$227 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$ aufgelistet.¹⁴⁷ Um diese Werte etwas einschätzen zu können, sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Aufnahmekapazitäten von Methan in herkömmlichen Zeolithen unterhalb $100 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$ liegen und für poröse Kohlenstoffe im Bereich zwischen $50 - 160 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ Die MOFs stellen durch ihre außerordentlich hohe Porosität, die einstellbare Porengröße sowie die Möglichkeit der Funktionalisierung auch für die Speicherung von Methan geeignete Kandidaten dar. Als besonders geeignet und viel untersuchte Systeme sind die $M_2(\text{dicarboxylat})_2(\text{dabco})$ -MOFs (dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) aufzuführen. Je nach eingesetzter Dicarbonsäure kann eine nahezu beliebige Porengröße für diese Art MOFs eingestellt werden. Seki et al. untersuchte eine Reihe von $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{dabco})$ -MOFs. Als Carboxylat-Liganden L kamen verschiedene deprotonierte Carbonsäuren zum Einsatz. Den Forschern fiel unter anderem auf, dass die Methan-Aufnahme für $\text{Cu}_2(\text{bpdc})_2(\text{dabco})$ (bpdc = Biphenyl-4,4'-dicarboxylat) und $\text{Cu}_2(\text{sdc})_2(\text{dabco})$ (sdc = 2-Vinyldicarboxylat) mit 212 und $213 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$ identisch war. Zwar hat das $\text{Cu}_2(\text{bpdc})_2(\text{dabco})$ eine höhere Porosität, aber offensichtlich eine geringere Wechselwirkung mit dem Gerüst als das $\text{Cu}_2(\text{sdc})_2(\text{dabco})$ -MOF.^{147,150-152}

Aus solchen Messreihen wird ersichtlich, dass ein poröses System mit der optimalen Porengröße gefunden werden muss, das speziell auf die Einlagerung von Methan angepasst wurde. Auch die Wahl des eingesetzten Metalls in die MOF-Strukturen spielt eine Rolle, was aus den Messreihen von Kaskel et al. hervorgeht. Dabei wurden MOFs der Zusammensetzung $M_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ (ndc = Naphthalin-2,6-dicarboxylat) mit den Metallen $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$ und Cu untersucht. Die MOF-Derivate zeigten dabei große Unterschiede in ihrer Gerüstflexibilität und folglich in ihrer Aufnahme-Kapazität. Das Cu-MOF blieb während der Beladung und dem Entladen völlig starr. Die Ni- und Co-Variante zeigte eine reversible strukturelle Flexibilität, während das Zn-Derivat der MOF-Reihe keine reversible Transformation einging. Das Cu-Derivat weist die größte Oberfläche und das höchste Porenvolumen auf und zeigt in den Messungen auch die höchste Methanaufnahme mit 147 bzw. $188 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$ bei 298 K und 35 bzw. 65 bar .¹⁵³ Kritisch muss hier allerdings erwähnt werden, dass die Metall-organischen Gerüste stets reinem Methangas ausgesetzt wurden. Um die MOFs für die kommerzielle Gasspeicherung einzusetzen, müssen sie auch in der Lage sein das natürlich vorkommende Erdgas mit all seinen übrigen Komponenten aufzunehmen. Eine vorherige Reinigung des Erdgases zum Erhalt des reinen Methangases wäre sicherlich möglich, aber unter Umständen aufwendig und eine sehr kostspielige Angelegenheit. Für eine erfolgreiche Platzierung einer MOF-Struktur in der effizienten Anwendung der Methangasspeicherung sind zum einen die (universitären) Forschungsgruppen gefordert, noch besser geeignete Netzwerke zu synthetisieren. Auf der anderen Seite ist aber auch

eine enge Zusammenarbeit mit der Industrie von Nöten, um die Produktionskosten einer passenden Verbindung zu senken und um die reale praktische Anwendung vorwärts zu bringen. Ein reales Experiment wird seit zwei Jahren von der BASF durchgeführt. Das Unternehmen entwickelte mit kooperierenden Wissenschaftlern der Ford Motor Co. ein Automobil, das einen mit MOF-Pulver beladenen Tank für Erdgas besitzt.¹⁵⁴ Ob sich diese Investition gelohnt hat und ob es eine echte Alternative zum herkömmlichen Benzinmotor darstellt, bleibt mit Spannung abzuwarten.

Des Weiteren soll in diesem Unterpunkt, neben der Speicherung von Gasen, noch auf die Möglichkeit der Gasseparation mit Hilfe Metall-organischer Gerüstverbindungen eingegangen werden. Mit Separation ist dabei gemeint, dass ein Gasgemisch in seine einzelnen Komponenten aufgetrennt werden kann. Dabei kommen heutzutage unterschiedlichste Verfahren zum Einsatz. Als Beispiele können hier die Tieftemperaturdestillation, Membran- oder Adsorptionstechnologien aufgeführt werden.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ Speziell die porösen Materialien wie Zeolithe oder poröse Kohlenstoffe sind in den vergangenen Jahrzehnten dabei in den Fokus gerückt. Durch die Erforschung der Klasse der MOFs scheinen nun noch besser geeignete Substanzen zugänglich zu sein, um Gasgemische zu trennen. In den Metall-organischen Gerüstverbindungen kann die Separation aufgrund verschiedener chemischer oder physikalischer Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Zum einen wäre das eine Trennung, die auf der Größe oder Form der Gase beruht. Die einstellbare Porengröße und die Auswahl aus tausenden MOF-Strukturen ist dabei ein immenser Vorteil gegenüber den Zeolithen oder den porösen Kohlenstoffen. Eine Trennung der Moleküle erfolgt hier aufgrund der Tatsache, dass ein Netzwerk mit gewisser Porengröße von dem einen Gas durchdrungen werden kann, wohingegen ein anderes, größeres Gasmolekül, durch das poröse Netzwerk zurückgehalten wird. Je nach Trennproblem kann dabei auf unterschiedliche Porenöffnungen diverser MOFs zurückgegriffen werden. Die meist hochsymmetrischen und kristallinen Feststoffe haben den großen Vorteil, dass sie bis ins Detail strukturell charakterisiert sind und genau bekannt ist, wie groß das Fenster der Poren in dem Netzwerk ist. Dabei sei aber auch erwähnt, dass viele Netzwerke eine gewisse Flexibilität aufweisen und so die Porenöffnungen leicht variieren können. Zum anderen kann die Trennung eines Gasgemisches durch MOFs aber auch an der Oberflächenbeschaffenheit des Netzwerkes liegen. Durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Gasmolekülen ist eine Separation möglich. Ein kinetischer Effekt kann ebenfalls zur Trennung von Gemischen führen. Durch unterschiedliche Diffusionsraten passieren Gasmoleküle einer Sorte beispielsweise die Poren des Netzwerkes schneller als Gasmoleküle mit anderer Geometrie oder anderer Polarität.

In der Literatur werden sehr viele Beispiele für die sterisch-bedingte Trennung von Gemischen mit MOFs aufgeführt. Mit einem dreidimensionalen Mangan-MOF, welches 1D-Kanäle (Porenöffnung circa 4.5 Å) besitzt, kann bei 78 K selektiv Wasserstoff (kinetischer Durchmesser von 2.8 Å) gegenüber Stickstoff (kinetischer Durchmesser von 3.64 Å) und Argon (kinetischer Durchmesser von 3.4 Å) adsorbiert werden. Bei 195 K kann dasselbe MOF Kohlenstoffdioxid (kinetischer Durchmesser von 3.3 Å) aus einem Methangemisch (kinetischer Durchmesser von 3.8 Å) selektiv adsorbieren.^{157,158} Sehr ähnliche Ergebnisse wurden auch mit dem $Mg_3(ndc)_3$,¹⁵⁹ PCN-13,¹⁶⁰ $Cu(F-pymo)_2$ ¹⁶¹ und dem interpenetrierten PCN-17¹⁶² erreicht. Auch die Trennung von Gemischen aufgrund thermodynamischer sowie kinetischer Effekte wurde in der Literatur für etliche Netzwerke beschrieben. Ein eindrucksvoller Vertreter ist ein Kupfer-MOF, welches Acetylen von Kohlenstoffdioxid abtrennen kann.¹⁶³ Das $Cu_2(pzdc)_2(py_2z)$ ist ein Netzwerk, welches aus Pyrazin-2,3-dicarboxylat und Pyrazin-Liganden aufgebaut ist und eindimensionale Kanäle mit den Abmessungen von 4 x 6 Å aufweist. Sowohl die Zeolithen als auch die porösen Kohlenstoffe können hier nicht herangezogen werden, da die annähernd gleich großen Moleküle nicht über die Porengröße der porösen Netzwerke getrennt werden, sondern durch die unterschiedlich stark ausgeprägte Chemisorption der eingebrachten Gastmoleküle mit dem porösen Kupfer-Netzwerk. Die offenen Koordinationsstellen der eingebauten Metallzentren in diesem Netzwerk erlauben es Alkene und Alkine über Chemisorption von Alkanen zu trennen.

Ein weiteres Beispiel zur Gasseparation durch MOFs, was hier angesprochen werden soll, wurde von Long et al. entwickelt.¹⁶⁴ Das synthetisierte Eisen-MOF mit der Zusammensetzung $Fe_2(dobdc)$ ($dobdc^{4-} = 2,5$ -Dioxo-1,4-benzoldicarboxylat) zeigt eine hervorragende Trennleistung für Gemische aus Ethylen/Ethan oder auch Gemische aus Propylen/Propan bei 318 K. Auf den ersten Blick sind die Gemische aus sehr ähnlichen Gasen zusammengesetzt. Aufgrund ihrer vergleichbaren Größe und Flüchtigkeit ist die Trennung dieser Gemische in der chemischen Industrie ein energieintensiver Trennprozess, der bei sehr niedrigen Temperaturen und hohen Drücken durchgeführt werden muss.¹⁶⁵ Über das synthetisierte Fe(II)-MOF der Arbeitsgruppe ist es allerdings möglich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Ethylen oder auch Propylen) sehr viel einfacher und bei höheren Temperaturen von ihren vollständig gesättigten Pendanten zu trennen. Aufgrund der Doppelbindungen wechselwirken Ethylen oder Propylen sehr viel stärker mit den Eisen-Zentren in dem Netzwerk und werden side-on an die freie Koordinationsstelle des Metalls gebunden. Technisch kann so ein Gemisch aus Methan, Ethan, Ethylen und Acetylen über ein innovatives System auf Vakuumbasis (VSA = vacuum swing adsorption) aufgetrennt werden (**Abbildung 14**). Der Vollstän-

digkeit halber sei hier erwähnt, dass auch Hochdruck-Systeme bekannt sind (PSA = pressure swing adsorption), die den Vorteil haben, dass bei Hochdruck viel mehr Material bzw. Gas umgesetzt werden kann.

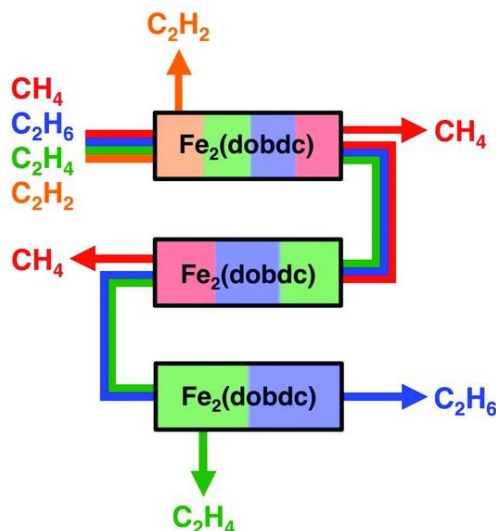


Abbildung 14 Schematische Darstellung des Trennprozesses mit Hilfe einer hintereinandergeschalteten VSA mit einem Eisen(II)-MOF.¹⁶⁴

Diese Beispiele zeigen das große Potential dieser Verbindungsklasse, in Bezug auf Gasspeicherung und Gastrennung. Natürlich kann hier nur ein kleiner Teil der zahlreichen Publikationen in der Fachliteratur aufgeführt werden. Der steigende Energiebedarf und die dadurch entstehende Notwendigkeit der Speicherung von Energie macht die Klasse der MOFs als modular aufgebaute Materialien sehr attraktiv. Durch die einstellbare Porengröße und die Möglichkeit der Funktionalisierung der Oberfläche sind die MOFs wahre Alleskönner. Es ist wohl nur noch eine Frage der Zeit, bis diese Verbindungen auch großtechnisch in der Industrie als Energiespeicher, Luftfilter, Reinigungs- oder Separationssystem eingesetzt werden.

2.3.2 Metall-organische Gerüstverbindungen in der Katalyse

Ein weiteres interessantes Thema für die Anwendung von MOFs liegt mit Sicherheit auch in der Katalyse. Verschiedene 3D-Gerüste werden hierbei, durch das Einbringen entsprechender Metalle in das Netzwerk, für die Katalyse aktiviert. Durch diesen Einbau sind MOFs mit redoxaktiven Metallzentren und freien Koordinationsstellen selbst an der Katalyse beteiligt. Eine andere Möglichkeit wäre es, die porösen Verbindungen

mit einer katalytisch aktiven Substanz zu beladen, sodass das Gerüst selbst nicht aktiv, sondern als Trägermaterial mit großer spezifischer Oberfläche an der Katalyse teilnimmt. Die Strukturvielfalt der Netzwerke ermöglicht es, die Porengröße einzustellen und bietet gute Aussichten für den Aufbau von MOFs mit Porenöffnungen, die für eine gewünschte Größen- und Formselektivität geeignet sind.¹⁶⁶ Bisher werden bei vielen heterogen-katalytischen Verfahren Zeolithe verwendet.¹⁶⁷⁻¹⁷⁵ Die Ähnlichkeit zwischen Zeolithen und MOFs wurde schon öfters angesprochen. Die anorganischen Zeolithe sind sehr robuste und etablierte Katalysatoren unter harschen Bedingungen. Die Porosität der Zeolithe und ihre vergleichsweise große innere Oberfläche begünstigen die katalytische Reaktivität.¹⁴⁵ Die kristallinen MOFs zeigen ebenfalls viele dieser für die Katalyse positiven Eigenschaften, wie z. B. die große innere Oberfläche, einheitliche Poren und definierte Hohlräume. Neben diesen Gemeinsamkeiten bringen die porösen Metall-organischen Gerüstverbindungen noch weitere Eigenschaften mit, die sich im Hinblick auf eine katalytische Applikation als nützlich erweisen können.

Zum einen können die MOFs in Bezug auf ihre chemische Vielfalt mannigfaltig konstruiert und synthetisiert werden.¹⁷⁶ Zum anderen gibt es mittlerweile auch sehr viele MOFs, die eine gute thermische Stabilität bis zu 500 °C aufweisen.¹⁷⁷ Ein weiterer Vorteil der MOFs gegenüber der Zeolithe ist mit Sicherheit die Gleichmäßigkeit der Poren und die Einstellbarkeit der Porenöffnungen, die bei einer katalytischen Anwendung für hohe Selektivität sorgen können.¹⁷⁸ MOFs werden die bestehenden Katalysatoren in ausgereiften Verfahren sicherlich nicht ersetzen, aber für einige wichtige Anwendungen sind die Poren von Zeolithen schlichtweg zu klein. Für die gezielte Katalysatorunterstützte Herstellung wertvoller Produkte mit sperrigen Molekülstrukturen könnte sich also die Materialklasse der MOFs eignen. Durch ihre Vielseitigkeit, Flexibilität und Einstellbarkeit sind die Metall-organischen Gerüstverbindungen, aus katalytischer Sicht, zwischen Zeolithen und Enzymen anzusiedeln.¹⁷⁹ Ein weiterer Vorteil der Metall-organischen Gerüstverbindungen liegt sicherlich auch in der genauen Kenntnis der vorherrschenden Porenstruktur und auch der aktiven Zentren. Durch Einkristallstrukturanalysen sind viele dieser kristallinen Verbindungen als Katalysator weitaus besser charakterisiert als beispielsweise die amorphen Aktivkohle-Katalysatoren. Im Folgenden werden einige Beispiele aus der Literatur aufgeführt, in denen MOFs als Katalysatoren für eine Vielzahl von organischen Umlagerungsreaktionen beteiligt waren. Die porösen Verbindungen wurden dabei erfolgreich für Knoevenagel-Kondensationsreaktionen,¹⁸⁰⁻¹⁸³ Aldol-Kondensationen,^{184,185} Oxidationsreaktionen,¹⁸⁶⁻¹⁹¹ Epoxidreaktionen,¹⁹²⁻¹⁹⁵ Suzuki- und Sonogashira-Reaktionen,¹⁹⁶⁻¹⁹⁹ Cyclopropanie-

rungen,²⁰⁰ Friedel-Crafts-Reaktionen,²⁰¹⁻²⁰⁴ Zyklisierungen,^{205,206} Beckmann Umlagerungen²⁰⁷ oder auch für Polymerisations-Reaktionen eingesetzt.^{178,208}

Im Folgenden wird kurz auf ein Beispiel aus der Oxidationskatalyse aufmerksam gemacht. Dabei untersuchten Yaghi et al. die MOF-katalysierte Oxidation von Methan zu Essigsäure.²⁰⁹ Das hier zum Einsatz kommende Metal-Organic-Framework-48 mit der Zusammensetzung $[\text{VO}(\text{dmbdc})(\text{H}_2\text{-dmbc})_{0,4}]$ ($\text{H}_2\text{-dmbc}$ = 2,5-Dimethyl-1,4-benzoldicarbonsäure) ist abgeleitet aus der sehr ähnlichen MIL-47-Struktur (Materiaux de l'Institut Lavoisier-47). Das Vanadium-haltige MOF-48 weist eindimensionale Kanäle auf, in denen noch unkoordinierte Reste an Dimethylterephthalsäure zu finden sind. Die Methylgruppen der verbrückenden Carboxylat-Liganden ragen in das Zentrum der porösen Kanäle. Unter Ausschluss von CO kann Methan in Anwesenheit von Wasser und Trifluoressigsäure sowie dem Gebrauch von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als Oxidant in Essigsäure mit einer Ausbeute von 48 % und einem TON = 175 (engl.: turnover number; Umsatzzahl) bei 80 °C umgewandelt werden. Bei Nicht-Ausschluss von CO steigt die TON sogar auf 330 mit 100 % Selektivität. Als Vergleich wurden diese Reaktionsbedingungen auch noch mit VOSO_4 getestet, was nur auf eine TON von 210 kam. Die Gruppe konkludiert die höhere Ausbeute und die bessere Selektivität aufgrund der Vanadium-Zentren in einer Sauerstoff-dominanten Umgebung sowie den hydrophoben, porösen Kanälen.¹⁷⁸

Ein anderes Beispiel für den erfolgreichen Einsatz von porösen Metall-organischen Gerüstverbindungen in der Katalyse kommt aus dem Bereich der heterogenen, asymmetrischen Katalyse. Dabei werden homochirale Netzwerke als Katalysatoren eingesetzt, um Produkte mit großem Enantiomerenüberschuss bzw. im Idealfall um ein gewünschtes chirales Produkt sogar enantiomerenrein zu erhalten.²¹⁰⁻²²⁰ Die Metall-organischen Gerüste bieten dabei eine anpassungsfähige Materialklasse, um heterogene Katalysatoren für bedeutende Reaktionen zu entwickeln.²¹² Die meisten chiralen Katalysatoren, die in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden sind lösliche Metall-Komplexe in Form homogener Katalysatoren.²²¹⁻²²⁴ Diese haben spätestens bei der Aufarbeitung den Nachteil, dass sie aufwendig zu recyceln oder nur schwer abzutrennen sind. Die homochiralen MOFs haben als heterogene Katalysatoren den Vorteil, dass sie nach der Reaktion meist durch einfache Filtration von dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden können. Bis heute sind nahezu alle erfolgreichen Beispiele aus der heterogenen asymmetrischen Katalyse, in der MOFs zum Einsatz kommen, der chiralen Information des eingebauten organischen Liganden im Netzwerk geschuldet.²¹⁸ Ein nach wie vor sehr beeindruckendes Beispiel ist dabei, neben dem POST-1 Netzwerk

(Pohang University of Science and Technology-1) und den daran untersuchten Reaktionen zur heterogenen, asymmetrischen Katalyse²²⁵ oder den Netzwerken von Lin et al.^{218,226}, ein synthetisiertes MOF von. Duan et al.²²⁷ Die Arbeitsgruppe synthetisierte homochirale Nickel-MOFs, die über 4,4'-Bipyridin aufgespannt sind und zudem L- oder D-PYI (PYI = 2-Imidazolpyrrolidin) als Liganden enthalten. In den Poren der Verbindung wurde ein Keggin-Anion $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ als Oxidationskatalysator eingeschlossen. Mit Hilfe dieses speziellen MOFs wurde die asymmetrische Dihydroxilierung von Styrol in wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung (15 %) bei 40 °C mit einer hervorragenden Enantioselektivität von über 95 % durchgeführt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass hunderte Publikationen, neben dem großen Potential dieser Verbindungsklasse in der Katalyse, vor allem aber auch auf die Limitierung der Anwendung in diesem Bereich hinweisen. Dennoch sollten die MOFs in Zukunft speziell unter dem Gesichtspunkt milder Reaktionsbedingungen und Anwendung in komplexeren Systemen gesehen werden. Nach wie vor gibt es einen Mangel an heterogenen Katalysatoren im Bereich der Pharmazeutika oder auch im Segment der Duftstoffe.²²⁸ Der Bedarf an enantiomerenreinen Produkten ist in der chemischen Industrie extrem groß. Die komplexen Anforderungen können vor Allem für die MOFs eine große Chance bedeuten.

2.3.3 Metall-organische Netzwerke im Bereich der Sensorik

Als eine weitere potentielle Anwendung der Metall-organischen Gerüstverbindungen soll das sehr weitläufige Feld der Sensorik angesprochen werden. Sensoren sind im Alltag in nahezu jedem Bereich vertreten. Gerade die chemischen Sensoren sind in unserer technologiebasierten Gesellschaft unentbehrlich geworden. Unzählige Prozesse in der chemischen Industrie, der Pharma- oder Lebensmittelindustrie werden von unauffällig integrierten Sensoren genauso wie in der Biomedizin, der Umweltanalytik, dem Sicherheitswesen oder der Raumluftkontrolle überwacht, gesteuert und geregelt.¹²⁶ Wichtige Eigenschaften, die dabei an das Sensor-Material gestellt werden, sind Empfindlichkeit, Selektivität, Ansprechzeit und Stabilität gegenüber unterschiedlichen Einflüssen sowie Wiedergebrauch oder Recyclebarkeit.²²⁹ Die Verbindungsklasse der MOFs erfüllt eine Vielzahl dieser Ansprüche und deren Stärke könnte vor allem in der Sensorentchnik zur Gasdetektion liegen. Die Selektivität gegenüber bestimmten Gasen könnte dabei wiederum von dem Größenausschluss, also rein über den Effekt des Molekularsiebens, oder von den Wechselwirkungen zwischen MOF-Gerüst und

Adsorbat herrühren. Weitere Anforderungen, wie etwa eine schnelle Ansprechzeit oder die Regeneration der Materialien, hängen natürlich von unterschiedlichen kinetischen Sorptionseigenschaften oder auch von thermodynamischen Gleichgewichten ab. Die MOF-Sensoren können dabei in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. Beispielsweise ist eine Trennung durch die Abhängigkeit des Antwortverhaltens möglich. So gibt es die Unterteilung in drei Typen:

- Masseänderungen
- optische Änderungen
- piezosensitive Veränderungen

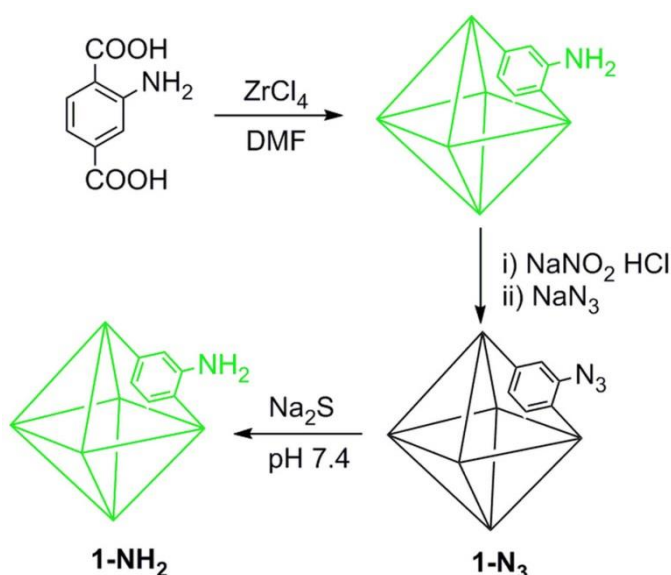
Allerdings kann jegliche Änderung, die durch ein Gastmolekül im MOF hervorgerufen wird und detektiert werden kann, als Sensorsignal gelten.¹²⁶ Der Einschluss von Gastmolekülen in den Poren der MOFs ermöglicht eine Annäherung der Moleküle an die organischen Wände oder die Metallzentren in den Netzwerken und führt oftmals zu einer Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Molekül und dem MOF. Diese Wechselwirkung kann sich auf unterschiedliche Art und Weise äußern, beispielsweise in einer Änderung der physiko-chemischen Eigenschaften des Gerüsts was Lichtadsorptions- oder Emissionseigenschaften angeht. Ein Farbumschlag im sichtbaren Bereich ist dabei für das nackte Auge die einfachste Detektionsmöglichkeit und wäre das angestrebte Ziel im Bereich der Sensorik, da es keine zusätzlichen Instrumente mehr benötigen würde. Solch einen kolorimetrischen Effekt, der von Art oder Menge der Gastmoleküle abhängig ist, wurde bereits für einige MOFs publiziert.²³⁰⁻²³³ Auch für eine Anwendung im Bereich der Sensorik liegen die Vorteile der porösen Netzwerke ganz klar in ihrer kristallinen Natur, der Vielfältigkeit ihrer Struktur und die Möglichkeit diese Materialien zu modifizieren oder zu funktionalisieren. Durch die Porosität ist gewährleistet, dass grundsätzlich Gastmoleküle überhaupt eingelagert werden können. Zusätzlich können funktionelle Gruppen des MOFs, wie z. B. Lewis-saure Zentren oder freie Bindungsstellen an den Metall-Koordinationseinheiten, die Interaktionen des Gastmoleküls beeinträchtigen oder im Hinblick auf die Selektivität sogar begünstigen. Auch die elektronischen Eigenschaften der Netzwerke können modifiziert und feinabgestimmt werden. Die Bandlücke eines MOFs kann unter Beibehaltung des Verknüpfungsschemas und der Verwendung desselben Metalls durch Wahl einer größeren SBU oder durch die Änderung des Konjugationsgrades des organischen Liganden beeinflusst werden.²³⁴ Die Kristallinität der MOFs bringt im Gegensatz zu amorphen Materialien den Vorteil mit, dass eine präzise und einfache Identifizierung mittels Röntgenbeugungsuntersu-

chungen möglich ist. Für die Erforschung der Wechselwirkungen zwischen MOF und Gastmolekül kann dies ebenfalls ein großer Vorteil sein.²³⁰

Ein Bereich, der dabei ganz besonders im Fokus der Forschungsgruppen steht, ist die Detektion von hoch-explosiven und potentiell-explosiven Stoffen. Die Detektion dieser lebensbedrohenden, hoch-energetischen Materialien spielen eine wichtige Rolle in Anti-Terror-Operationen, der Staatssicherheit sowie des Zivilschutzes und es besteht der unmittelbare Zusammenhang die Umwelt und vor allem auch Menschenleben zu schützen. Empfindliche und effektive Methoden, um explosive Stoffe zu detektieren sind aktuell vorwiegend der Einsatz trainierter Spürhunde²³⁵ in Verbindung mit analytischen Instrumenten, wie die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS),²³⁶ die Plasmasorption-Massenspektrometrie (PDMS),²³⁷ die Raman-Spektroskopie (RS),²³⁸ die Energiedisperse Röntgenspektroskopie (EDXRD)²³⁹ und unterschiedliche Bildgebungstechnologien.²⁴⁰ Auch optische Sensormodule entwickelten sich als vielversprechender Ansatz explosive Stoffe zu detektieren und stellen womöglich eine schnelle, kosteneffektive und tragbare Variante zu aktuell verwendeten Systemen dar. Viele explosive und potentiell-explosive Stoffe können durch Ausnutzen der optischen Eigenschaften von fluoreszierenden Materialien identifiziert oder detektiert werden.²⁴¹ Beispielsweise bildet der Explosivstoff Trinitrotoluol (TNT) mit bestimmten Nukleophilen einen Meisenheimer-Komplex.^{242,243} Diese Eigenschaft wurde von einer Forschungsgruppe aufgegriffen und sie entwickelten ein Material, dass an der Oberfläche mit Aminogruppen funktionalisiert wurde, und so Spuren von TNT detektiert werden konnten.²⁴⁴ Auf sehr ähnliche Art und Weise ist es auch vorstellbar, dass ein geeignetes MOF mit diesen funktionellen Gruppen modifiziert wird und bei der Detektion von hochenergetischen Materialien zum Einsatz kommt.²³⁰

Ein konkretes Beispiel für ein Metall-organisches Gerüst, was in der Sensortechnik Anwendung finden könnte, liefert die Arbeitsgruppe Ghosh et al.²⁴⁵ Die selektive Detektion von Schwefelwasserstoff mit Hilfe eines MOFs erweckte 2014 Aufmerksamkeit. Der Schwefelwasserstoff stellt ein farbloses und brennbares Gas dar, was durch geothermische, anthropogene oder biologische Quellen freigesetzt wird und bei zu hoher Dosis tödlich auf den menschlichen Organismus wirkt.^{246,247} Auf der anderen Seite ist das H₂S neben NO und CO ein wichtiger Gasotransmitter, der in Zellen synthetisiert wird und in der interzellularen Kommunikation eine bedeutende Rolle spielt.²⁴⁸⁻²⁵⁶ Laut Literatur kann eine Schwefelwasserstoff-Therapie auch dazu genutzt werden, um einen hypometabolischen Zustand im Falle chirurgischer Eingriffe hervorzurufen. Durch diese

Anwendung sollen die mit einer Operation oftmals einhergehenden Probleme, wie Traumata, Reperfusionsschäden oder Fieberanfälle, erträglicher gemacht werden.²⁵⁷ Auf der anderen Seite steht eine zu hohe Konzentration von H₂S auch im Zusammenhang mit Erkrankungen wie Alzheimer, Diabetes, dem Down-Syndrom oder auch Krebs.²⁵⁸⁻²⁶¹ Diese Feststellungen machen Schwefelwasserstoff zu einem sehr interessanten Molekül im Hinblick auf Diagnostik als auch für eventuelle Behandlungen. Um die komplexen physiologischen und pathologischen Vorgänge, die im Zusammenhang mit H₂S stehen, untersuchen zu können ist es unbedingt notwendig eine selektive und in Echtzeit verlaufende Detektionsmöglichkeit für das Molekül zu kennen.²⁴⁵ Ghosh et al. machen sich bei der Detektion von H₂S in ihrem System die durch Schwefelwasserstoff eingeleitete Reduktion von Aziden zu Aminen, einer bioorthogonalen Reaktion, zu nutze.²⁶² Durch eine nachträgliche Modifikation des literaturbekannten MOFs UiO-66-NH₂ (UiO = Universität i Oslo)²⁶³⁻²⁶⁵ mit Natriumazid konnte ein MOF synthetisiert werden, welches unter physiologischen pH-Bedingungen für mehrere Stunden stabil ist (**Schema 1**).²⁴⁵ Für eine schlichte Detektion von H₂S in der Raumluft sind einfachere Sensoren bekannt.²⁶⁶⁻²⁶⁸ Das hier beschriebene System stellt eine ganz spezielle Lösung zur Detektion von H₂S in Zellen, Geweben oder Organen von Lebewesen dar.



Schema 1 Schematische Darstellung des kompletten Sensorsystems; 1. Schritt: Synthese des Zr-MOFs (UiO-66-NH₂); 2. Schritt: Postsynthetische Modifikation der Aminogruppen zu Azid-Gruppen; 3. Schritt: Reduktion der Azidgruppen zu Amino-Funktionen (durch H₂S eingeleitete Umwandlung).²⁴⁵

Das 1-N₃ (vgl. **Schema 1**) zeigt, auch unter Gegenwart von konkurrierenden Biomolekülen (Biothiole oder Aminosäuren), ein schnelles und selektives Ansprechen unter physiologischen Bedingungen. Das MOF wurde für die Charakterisierung mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In aller Kürze kann verallgemeinert werden, dass die Intensität der Emissionsbande zwischen 350 und 500 nm für das 1-NH₂-Derivat des Zr-MOFs sehr viel höher ist, als für das 1-N₃-System. Eine genaue Auswertung wird in der Fachliteratur beschrieben. Die hohe Selektivität und Empfindlichkeit macht dieses MOF zu einem vielversprechenden Überwachungssystem für Schwefelwasserstoff in biologischen Prozessen.²⁴⁵

Es bleibt also festzuhalten, dass die MOFs mit ihren unendlichen Kombinations- und Variationsmöglichkeiten perfekt geeignet sind, um in der Sensortechnik eingesetzt zu werden. Der breite Markt für Sensoren und das rasant ansteigende Feld der MOFs könnten schon bald zu zielorientierten Lösungen in chemischen Prozessen führen. Der Markt und die Interessenten für solche Systeme sind nicht nur in Deutschland vorhanden. Nun ist es Zeit das enorme Potential der Verbindungsklasse durch optimierte Synthesen und einem ausgeklügelten Design auszunutzen. Mit dem Fortsetzen der Bemühungen und auf Grundlage bereits erzielter Erfolge werden die Metall-organischen Gerüstverbindungen auch in der industriellen Fertigung von Sensoren etabliert werden.

Wie eingangs schon erwähnt sind die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten der Metall-organischen Gerüstverbindungen noch viel weitläufiger als die oben aufgeführten Beispiele es aufzeigen können. Aktuelle Trends, die auch von vielen MOF-Gruppen untersucht werden, liegen im Bereich Ferromagnetismus, Optik oder auch elektrische Leitfähigkeit.²⁶⁹⁻²⁷⁷ Das riesige Potential dieser vielseitigen Materialklasse wird in den kommenden Jahren sicherlich weiter Forschungsschwerpunkt vieler Arbeitsgruppen weltweit sein. Dabei ist es wahrscheinlich nur noch eine Frage der Zeit bis einige dieser porösen Vertreter einen festen Platz in industriellen Fertigungsschritten oder Applikationen einnehmen. An dieser Stelle endet das Kapitel 2 zum aktuellen Stand der Forschung. Nach den theoretischen und einführenden Erläuterungen rund um das Thema Metall-organische Gerüstverbindungen schließt sich nun in Kapitel 3 der Experimentalteil der Dissertation an.

3 Experimentaltteil

In Kapitel 3 werden die experimentellen Ergebnisse der Arbeit vorgestellt. Zur genauen Charakterisierung der kristallinen, porösen Verbindungen und auch ihrer organischen Linkermoleküle sind unterschiedliche analytische Methoden und Geräte zum Einsatz gekommen. In den folgenden Unterpunkten des Kapitels sollen die wichtigsten Methoden, die verwendeten Geräte und Verfahren sowie die allgemeinen Synthesevorschriften vorgestellt werden.

3.1 Wichtige Charakterisierungsmethoden für MOFs

Aufgrund ihrer Kristallinität sind die am häufigsten angewendeten Methoden zur Strukturaufklärung der Metall-organischen Netzwerke die Röntgenbeugungsexperimente. Dabei wird zwischen der Einkristall- und der Röntgenpulverdiffraktometrie unterschieden. Sind die Kristalle, die aus der MOF-Synthese erhalten wurden, groß genug und von guter Qualität, so ist es möglich, die Struktur aus den Daten der Einkristallmessung zu lösen. Das erhaltene Präzipitat liegt nach dem Entfernen des Lösemittels allerdings häufig in Pulverform vor. Die Kristalle sind zu klein, um eine Einkristallröntgenbeugung an ihnen vorzunehmen. Eine Lösung aus den Röntgenpulverdaten ist aber ebenfalls möglich. Durch die Pulverdiffraktometrie kann auch festgestellt werden, ob die erhaltene Probe phasenrein ist.

Charakteristisch für die Metall-organischen Netzwerke ist natürlich auch ihre Porosität. Viele Porositätseigenschaften der Gerüstverbindungen können mit Hilfe von Sorptionsmessungen ermittelt werden. Durch Gassorptionsuntersuchungen werden Daten zum Grad der Porosität, der spezifischen Oberfläche, der Adsorptionskapazität und dem Porenvolumen gewonnen. Des Weiteren können Methoden der Schwingungsspektroskopie zur Struktur oder dem Vorliegen von Gastmolekülen Aufschluss geben. Die IR- und Raman-Spektroskopie sind hier zwei wichtige Vertreter. Das thermische Verhalten der Verbindungen kann durch die Thermoanalyse, welche oft mit der Massenspektrometrie gekoppelt wird, untersucht werden. Die Partikelgröße und die Morphologie der Probe kann mit Hilfe von optischen Lichtmikroskopen oder Elektronenmikroskopen ermittelt werden. Die gängigsten Charakterisierungsmethoden für die organischen Brückenliganden der MOFs sind kernspinresonanzspektroskopische und massenspektrometrische Methoden. In den folgenden Unterpunkten wird nun auf verwendete Geräte und Verfahren eingegangen.

3.2 Verwendete Geräte und Verfahren

3.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Im Rahmen dieser Dissertation kamen unterschiedliche Einkristalldiffraktometer zum Einsatz. Zum einen ein hochauflösendes Einkristall-Diffraktometer mit einer Quasar Montel Multilayer Röntgenoptik der Firma Incoatec mit Fixed-Chi 3-Kreis Goniometer der Firma Bruker und einem SMART APEXII 4k CCD Detektor, zum anderen ein Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer ausgestattet mit unterschiedlichen Strahlungsquellen (Mikrofokus-Röntgenquellen: Cu und Mo) und einem PHOTON 100 Detektor mit CMOS-Technologie. Die Spezifikation in Form eines Oxford Cryostream-System ermöglichte Messungen zwischen 80 – 500 K. Der Datensatz, aus dem die CFA-1 Struktur gelöst werden konnte, wurde mittels Synchrotronstrahlung am Joint Berlin-MX Labor am BESSY-II in Berlin an der Beamline 14.2 mit einem MX-225 CCD Detektor (Rayonics, Illinois) aufgenommen.

3.2.2 Pulverdiffraktometrie

Die Pulver-XRDs, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden, wurden größtenteils an einem Seifert 3003 TT Diffraktometer mit einem Meteor 1D Detektor und einer Kupferanode mit anschließend eingebautem Nickelfilter gemessen. Das Bragg-Brentano Diffraktometer enthält zusätzlich einen Probenwechsler mit 12 Plätzen. Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme kristalliner Proben wurden an einem D 8 ADVANCE mit LynxEye Detektor von Bruker gemessen. Für Untersuchungen an diesem Pulverdiffraktometer wurde die zu untersuchende Probe in eine Glaskapillare gepackt, welche während der Messung um ihre eigene Achse rotierte. Zusätzlich ist das Diffraktometer mit einer TCPU1 Reaktionskammer ausgestattet, welche es ermöglicht, die Proben während der Messung auf bis zu 1000 °C zu erhitzen. Dieses Gerät arbeitet mit einer Cu-Röntgenröhre. Als drittes Pulverdiffraktometer kam ein Empyrean PANalytical Bragg-Brentano Diffraktometer zum Einsatz. Die verwendete Strahlungsquelle bei diesem Gerät ist eine Cu-Röntgenröhre. Zusätzliche Spezifikationen sind der Probenwechsler (15 Plätze), der programmierbare Divergenzspalt und der Bragg-Brentano^{HD} Spiegel. Des Weiteren kann das Diffraktometer mit der vorhandenen XRK 900 Reaktionskammer von Anton Paar erweitert werden. Dadurch konnten kristalline Pulverproben in unterschiedlicher Atmosphäre, bei Drücken zwischen 1 mbar – 10 bar und Temperaturen im Bereich von 20 – 900 °C gemessen werden. Eine Erweiterung, die ebenfalls für dieses Diffraktometer zur Verfügung steht ist die Tief- bzw. Hochtemperatur-

und Feuchtekkammer von Anton Paar. Der einstellbare Temperaturbereich dieser Kammer erstreckt sich von -180 °C bis 400 °C im Vakuum und von -120 °C bis 300 °C an Luft oder Stickstoff-Atmosphäre. Die auch vorhandene SAXS und WAXS Vakuumkammern kamen im Rahmen dieser Dissertation nicht zum Einsatz. Der Datensatz für die getrocknete CFA-8-Phase, aus dem der Le-Bail-Fit entstanden ist (**Abbildung 73**), wurde am Synchrotron der Diamond Light Source Ltd. aufgenommen (JEEP, Beamline I12).

3.2.3 Physisorptionsanalyse

Die im Rahmen der Dissertation vorgenommenen Gasadsorptionsuntersuchungen wurden an einer Autosorp-1 (Ar-Sorptionsisothermen bei 77 K) sowie einer NO-VA 2000-Sorptionsanlage (Bestimmung der BET-Oberfläche mit N_2 bei 77 K) von Quantachrom durchgeführt. Alle anderen Isothermen wurden an einer Belsorp-MAX von BEL in Kombination mit dem BELCryo-System gemessen.

3.2.4 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an der Universität Augsburg mit Hilfe einer TA Instruments Q500 Anlage durchgeführt. Die Proben waren bei der Aufnahme der Kurven entweder reinem Stickstoff oder synthetischer Luft ausgesetzt. Die typisch gewählte Heizrate ist mit 10 K/min anzugeben. Gemessen wurde in dem Bereich von Raumtemperatur bis 800 °C .

3.2.5 Infrarotspektroskopie

Für infrarotspektroskopische Untersuchungen stand ein Bruker Equinox 55 mit einer Bruker Platinum ATR Messeinheit zur Verfügung. Die Messungen an diesem Spektrometer wurden im Bereich von $4000 - 180\text{ cm}^{-1}$, bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 32 Scans pro Probe aufgenommen. Eine Erweiterung der Apparatur stellt der zur Verfügung stehende Praying-Mantis-Aufbau dar. Mit Hilfe dieses Zusatzes war es möglich, Spektren in diversen Gasatmosphären im Bereich von -100 °C bis $+250\text{ °C}$ aufzunehmen.

3.2.6 UV/vis-Spektroskopie

Die Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich wurden mit dem Lambda 750S der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Datenpunkte der aktivierten pulverförmigen Proben wurden dabei als Reflexionsspektren zwischen 2000 – 200 nm aufgezeichnet. Der Praying-Mantis-Aufbau für diese Apparatur ermöglichte Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen.

3.2.7 Optische Mikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen der kristallinen Metall-organischen Gerüstverbindungen kam ein Olympus IX 70 und ein Olympus BX 51 zum Einsatz. Die Kristalle der synthetisierten Proben wurden teilweise als trockenes Pulver nach dem Abfiltrieren untersucht oder auch als Suspension, indem das abfiltrierte Präzipitat in frischem Lösemittel wieder aufgenommen wurde.

3.2.8 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedisperse Röntgenspektroskopie

Für eine genaue Untersuchung der Morphologie der erhaltenen Kristalle kam ein Rasterelektronenmikroskop (LEO (Zeiss), Gemini 982) zum Einsatz. Dieses bildgebende Verfahren lässt eine noch detailliertere Untersuchung der Kristalloberfläche zu, als es mit Lichtmikroskopen möglich ist. Die energiedisperse Röntgendiffraktometrie wurde mit einem Philips XL 30 FEG durchgeführt, welches mit einem EDAX SiLi Detektor ausgestattet ist. Mit Hilfe der EDX-Untersuchungen konnten die Metallverhältnisse der MOF-Derivate ermittelt werden.

3.2.9 Kernspinresonanzspektroskopie

Kernspin-Resonanz-Spektren (^1H und ^{13}C) in deuterierten Lösemitteln wurden mit zwei unterschiedlichen Geräten aufgenommen. Zum einen waren das ein MERCURYplus 400 High Resolution System der Firma Varian der Universität Augsburg. Zum anderen ein Bruker DRX 400, welches an der Universität Ulm steht. Festkörper-NMR-Spektren wurden ebenfalls an der Universität Augsburg aufgenommen. Dabei kam ein 7 T Bruker Avance III Festkörper-NMR zum Einsatz.

3.2.10 Massenspektrometrie

Die Massenspektren, der noch nicht literaturbekannten Verbindungen, wurden von einem SSQ 7000 der Firma Finnigan MAT aufgenommen. Ionisiert wurde mittels Elektronenstoß bei einer kinetischen Energie von 70 Elektronenvolt. Ein weiteres Gerät, was seit kurzem dem Arbeitskreis zur Verfügung steht und mit dem Spektren aufgenommen wurden, ist ein Micromass Q-TOF Ultima Massenspektrometer mit Elektrospray-Ionisation.

3.2.11 Heizblöcke

Für die Solvothermalsynthesen oder auch die Synthesen bei erhöhter Temperatur der MOF-Verbindungen wurden drei verschiedene Heizblocktypen verwendet. Ein Stuart SBH 200DC (10 ml Ansätze) sowie ein HTC TH23 (10 ml Ansätze) und ein Labotherm mobil s der Firma Barkey (120 ml Ansätze). Der Vorteil der HTC Heizblöcke am Lehrstuhl Volkmer liegt darin, dass unterschiedliche Temperaturprogramme gefahren werden können. Durch das Aufheizen der Reaktionslösungen mit typischerweise 0.1 K/min werden oftmals größere Kristalle der MOFs erhalten, die sich gegebenenfalls zur Untersuchung mit dem Einkristalldiffraktometer eignen.

3.2.12 Synthesemikrowelle

Für die Mikrowellensynthese der MOFs, als auch der Zwischenstufen mancher organischen Linkermoleküle, wurde die CEM Discover S verwendet. Diese Mikrowelle mit Explorer-Autosampler-Aufbau verkürzte viele Reaktionszeiten um ein Vielfaches. Gerätekenndaten der Discover S: 2.45 GHz ($\lambda = 12.5$ cm), 0 – 300 W, 0 – 20 bar, 25 - 300 °C, Druckluftkühlung, 5 ml oder 30 ml Gefäßgröße.

3.2.13 Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer

Für die gaschromatographischen Untersuchungen kam ein Hewlett Packard GC System 6890 mit Rtx-5MS Säule und einem gekoppeltem MSD 5973 Massenspektrometer zum Einsatz.

3.2.14 Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung ihrer Schmelzpunkte wurden die entsprechenden Pulverproben mit einem KSP 1 N der Firma A. KRÜSS optronic in einem Kapillarröhrchen untersucht. Der Messbereich dieses Geräts liegt zwischen 30 – 360 °C und einer Auflösung von 0.1 °C.

3.2.15 Elementaranalyse

Sämtliche Elementaranalysen wurden an einem vario EL III mit Säulen für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel der Firma Elementar-Analysensysteme gemessen.

3.3 Synthese unterschiedlicher Bis-1,2,3-Triazoliganden

Kapitel 3.3 behandelt die organische Synthese der zahlreichen Bis-1,2,3-triazoliganden. Zu Beginn werden die verwendeten Chemikalien, Lösemittel und Gase aufgelistet, ehe die einzelnen Syntheseschritte der fünf unterschiedlichen z. T. sehr aufwendig zu synthetisierenden Linkermoleküle beschrieben werden.

3.3.1 Verwendete Chemikalien

Alle erworbenen Chemikalien wurden, wenn nicht separat im Syntheseteil beschrieben, ohne weitere Aufreinigung direkt in der Synthese eingesetzt. Für etliche Syntheseschritte war es sehr wichtig, unter inerten Bedingungen oder unter Ausschluss von Sauerstoff oder wasserfrei zu arbeiten. Dies ist für die entsprechenden Stufen in der organischen Synthese extra vermerkt. Die benötigten trockenen Lösemittel wurden dabei meist von kommerziellen Anbietern erworben oder nach allgemeinen Vorschriften aus der Fachliteratur selbst getrocknet.

Tabelle 2 Liste verwendeter Feinchemikalien

Chemikalie	Bezogen von
1,2-Bis(chlormethyl)benzol	Sigma Aldrich
1,2-Phenylendiamin	Merck
1-Nitro-2-Aminobenzol	Sigma Aldrich
3,3'-Diaminobenzidin	Alfa Aesar, Acros
Aktivkohle	Fluka
Aluminiumchlorid, wasserfrei ($\geq 98\%$)	Fluka
Ammoniak, 25 %-Lösung	AppliChem
Dimedon	Alfa Aesar
Essigsäure (100 %)	AppliChem
Essigsäureanhydrid, $> 98\%$	Merck
Hydrazin-Hydrat	Sigma Aldrich
Indan-1-on	Merck
Iodmethan	Alfa Aesar
Kaliumcarbonat	VWR

Kaliumhydroxid, techn.	Merck, AppliChem
Magnesiumsulfat, wasserfrei	Sigma Aldrich
Methansulfonsäure, 98 %	Alfa Aesar
Natriumazid	Merck
Natriumcarbonat, wasserfrei	Merck
Natriumchlorid	AppliChem
Natriumhydrid, 60 % in Paraffinöl	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid, p. A.	Merck
Natriumhydroxid, techn. (Perlen)	AppliChem
Natriumnitrit	Merck
Natriumsulfat, wasserfrei	AppliChem
Natriumthiosulfat Pentahydrat	AppliChem
Palladium auf Kohle (10 %)	BASF
para-Toluolsulfonsäurechlorid, 98 %	Alfa Aesar
p-Formaldehyd, z. S.	Merck
Pyren	Merck
Ruthenium(III)chlorid Hydrat	Merck
Salpetersäure, 100 %, rauchend	Merck
Salzsäure, 32 %-Lösung, techn.	AppliChem
Salzsäure, 37 %, rauchend	Merck
Schwefelsäure, p. A.	Sigma Aldrich
Selen(IV)oxid	Merck
tert.-Butylchlorid, > 99 %	Alfa Aesar
Zink-Pulver, > 99 %	Fluka
Zinn-Pulver, 99.5 %	Sigma Aldrich

Tabelle 3 Liste verwendeter Lösemittel

Lösemittel	Bezogen von
1-Butanol, p. A.	Merck
Benzol, p. A.	Merck
Chloroform, techn.	VWR
Chloroform, p. A.	Alfa Aesar
Dichlormethan, p. A.	Promochem
Dichlormethan, techn.	VWR

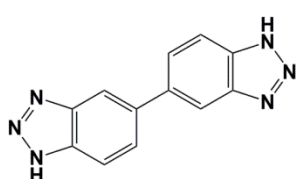
Dichlormethan, trocken	Sigma Aldrich
Diethylenglycol	Fluka
Diethylether (100 %)	VWR
Essigsäure (100 %)	AppliChem
Essigsäure, techn.	Applichem
Essigsäureethylester, techn.	AppliChem
Ethanol, abs.	Acros
Ethanol, techn.	VWR
Methanol, abs.	Sigma Aldrich
Methanol, techn.	VWR
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Sigma Aldrich
n-Hexan	VWR
n-Pentan	Sigma Aldrich
Propan-2-ol	VWR
Pyridin, p. A.	Merck
Tetrahydrofuran	Merck
Tetrahydrofuran, trocken	Acros
Toluol	AppliChem

Tabelle 4 Liste verwendeter Gase

Gas	Bezogen von
Argon (99.999 %)	Linde
Stickstoff (99.999 %)	Linde
Wasserstoff (99.9 %)	Linde

3.3.2 1*H*,1'*H*-5,5'-Bisbenzo[*d*][1,2,3]triazol

Synthese des 1*H*,1'*H*-5,5'-Bisbenzo[*d*][1,2,3]triazols^{93,278}



3,3'-Diaminobenzidin (1.0 g, 4.67 mmol) wurde in 13 ml 70 °C warmer Essigsäure gelöst. Anschließend wurde 1 ml Wasser zugegeben und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu dem Gemisch wurde eine Lösung von Natriumnitrit (0.71 g, 10.23 mmol) in 1.1 ml Wasser in der Art zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht

über 5 °C anstieg. Danach wurde mit 30 ml Wasser verdünnt und der hellbraune Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde zuerst mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen. Zum Abschluss wurde die Verbindung im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.05 g (95 %).

Schmelzpunkt: 342.0 - 342.6 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO, δ (ppm)): 15.83 (s, 2H, NH), 8.24 (s, 2H, Ar-H), 8.02 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, δ (ppm)): 145.20, 139.20, 136.50, 130.10, 127.90, 127.40.

IR (ν (cm⁻¹)): 3070.53, 2982.48, 2894.79, 2763.99, 1512.90, 1414.05, 1248.85, 1198.44, 1024.59, 861.15, 796.40, 546.01, 422.26.

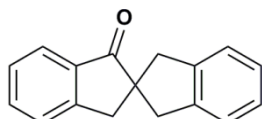
Elementaranalyse (%): berechnet: C 61.01, H 3.41, N 35.58; gefunden: C 61.24, H 3.20, N 35.30.

MS (70 eV), m/z (%): [M⁺] 236 (100), 147 (15), 117 (17), 102 (21), 89 (25), 74 (30).

3.3.3 5,5',7,7'-Tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-spirobi[indeno-[5,6-*d*][1,2,3]triazol]

In den folgenden Unterpunkten wird die Synthese des 5,5',7,7'-Tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-spirobi[indeno[5,6-*d*][1,2,3]triazol]s (H₂-BTSBI) beschrieben. Die Synthese des Liganden erfolgte auf Grundlage der Diplomarbeit von P. Schmieder mit dem Titel „Metallorganische Gerüstverbindungen mit spirozyklischen Bistriazolatligenanden“.⁹³ Im Rahmen der zeitlich-begrenzten Diplomarbeit konnten die einzelnen Stufen der organischen Synthese nicht optimiert werden, was im Zuge dieser Dissertation nachgeholt wurde. In einigen Schritten wurde hinsichtlich der Reaktionszeit, dem verwendeten Lösemittel oder der Aufarbeitung optimiert und für andere Zwischenstufen wurden zum Teil alternative Synthesewege oder unterschiedliche Methoden gewählt. Weitere Varianten, die für die Synthese des H₂-BTSBI in Erwägung gezogen wurden, werden im Kapitel 4 „Ergebnisse und Diskussion“ im entsprechenden Unterpunkt 4.2 zu diesem Bistriazol-liganden aufgeführt.

*Synthese des 1',3'-Dihydro-2,2'-spirobi[inden]-1(3*H*)-ons*²⁷⁹



Unter N₂-Atmosphäre wurde zu einer Lösung von Indan-1-on (1.0 g, 7.57 mmol) in 20 ml trockenem THF Natriumhydrid

(0.55 g, 22.70 mmol, 95 %ig) unter Rühren zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von 1,2-Bis(chlormethyl)benzol (1.33 g, 7.57 mmol) in 20 ml trockenem THF zugetropft. Nach Beenden des Zutropfens wurde die Mischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Im Anschluss daran wurde die Lösung wiederum auf 0 °C gekühlt, mit 2 N HCl-Lösung gequenched und dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde erst mit Natriumthiosulfat-Lösung, dann mit Wasser und anschließend mit NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel mittels Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 1.49 g (84 %).

Schmelzpunkt: 91.2 - 92.0 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 7.68 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.05 (m, 4H, Ar-H), 3.35 (d, *J* = 15.6, 2H, CH₂), 3.00 (s, 2H, CH₂), 2.67 (d, *J* = 15.6, 2H, CH₂).

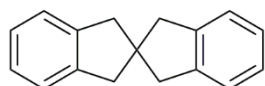
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 209.17, 152.77, 141.61, 136.35, 135.11, 127.70, 126.88, 126.78, 124.56, 124.37, 57.69, 44.94, 44.09.

(¹H- und ¹³C-Spektrum im Anhang in Abbildung-A 1 abgebildet)

IR (ν (cm⁻¹)): 3018.40, 2933.35, 1702.19, 1605.71, 1464.95, 1427.96, 1291.73, 1259.42, 922.89, 734.03, 675.27, 439.04.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 87.15, H 6.02; gefunden: C 87.28, H 5.98.

Synthese des 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]²⁸⁰



1,1',3,3'-Dihydro-2,2'-spirobi[inden]-1(3H)-on (15.63 g, 66.71 mmol) wurden in 450 ml Diethylenglycol gelöst, dazu wurde das feste Kaliumhydroxid (59.89 g, 1067.36 mmol) und anschließend das Hydrazin-Hydrat (54.73 ml, 113.68 mmol) zugegeben.²⁸⁰ Mit einem Dean-Stark-Wasserabscheider und Rückflusskühler auf einem 1000 ml-Einhalskolben wurde das Reaktionsgemisch dann unter ständigem Rühren für zwei Stunden auf 140 °C und für weitere acht Stunden auf 200 °C erhitzt. Die Lösung kühlte über Nacht ab, ehe sie mit 1500 ml Wasser verdünnt wurde. Anschließend wurde dreimal mit je 350 ml Dichlormethan extrahiert. Das Lösemittel wurde entfernt und das Öl zur Aufreinigung kurz in einer Suspension von Aktivkohle und Dichlormethan aufgeköcht. Das warme Reaktionsgemisch wurde dann über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde wiederum vollständig eingeeengt und es wurde ein gelb-oranges Öl erhalten. Eine anschließende Kugelrohrdestillation lieferte das farblose Produkt, welches nach dem Abkühlen erstarrte.

Ausbeute: 12.28 g (92 %).

Schmelzpunkt: 62.1 - 62.9 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 7.51 (m, 8H, Ar-H), 3.03 (s, 8H, CH_2).

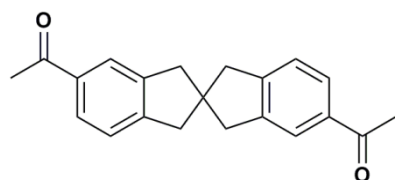
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 143.55, 125.12, 52.84, 46.14.

(^1H - und ^{13}C -Spektrum im Anhang in Abbildung-A 2 abgebildet)

IR (v (cm^{-1})): 3015.30, 2927.90, 2835.91, 1472.90, 1456.50, 1431.27, 1213.52, 743.79, 685.33, 413.15.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 92.68, H 7.32; gefunden: C 92.66, H 7.32.

Synthese des 1,1'-(1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobif[inden]-5,6'-diyl)diethanons²⁸¹



Eine Lösung von 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobif[inden] (4.0 g, 18.16 mmol) in 50 ml trockenem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von Aluminiumchlorid (12.34 g, 92.55 mmol) und Essigsäureanhydrid (5.15 ml, 54.48 mmol) in 50 ml trockenem Dichlormethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Stickstoffatmosphäre gerührt und anschließend auf ein Gemisch aus Eis und konz. HCl-Lösung gegeben. Die organische Phase wurde dann mit 10 %iger Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, ehe sie über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nachdem das Lösemittel abrotiert wurde, blieb ein braun-schwarzes Öl als Rückstand übrig. Der nach Kristallisation aus Methanol erhaltene hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem MeOH gewaschen. Eine erneute Umkristallisation aus MeOH lieferte das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes.

Ausbeute: 4.26 g (77 %).

Schmelzpunkt: 118.8 - 120.0 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 7.79 (d, 4H, $J = 8$ Hz, Ar-H), 7.28 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar-H), 3.02 (s, 8H, CH_2), 2.59 (s, 6H, CH_3).

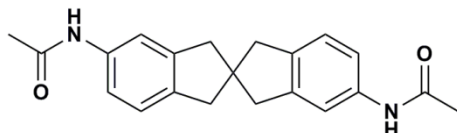
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 198.17, 148.91, 143.52, 136.02, 127.32, 124.77, 53.01, 45.57, 26.78.

(^1H - und ^{13}C -Spektrum im Anhang in Abbildung-A 3 abgebildet)

IR (v (cm^{-1})): 2932.61, 1669.52, 1604.26, 1421.47, 1355.67, 1264.47, 831.15, 612.35, 576.19.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 82.86, H 6.62; gefunden: C 82.03, H 6.58.

Synthese des N,N'-(1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,6'-diyl)diacetamids²⁸²



Das synthetisierte 1,1'-(1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,6'-diyl)diethanon (1.0 g, 3.28 mmol) wurde in 3 ml trockenem THF unter

N₂-Atmosphäre weitestgehend gelöst. Die Lösung wurde nun auf -30 °C gekühlt und 5 ml Methansulfonsäure zugegeben. Portionsweise und unter sehr vorsichtigem Rühren wurde das Natriumazid (1.28 g, 19.71 mmol) zugegeben. Erst als kein Stickstoff mehr entstand, wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurde für vier Stunden gerührt. Anschließend wurden weitere 18 ml THF zugegeben und mit Hilfe von konzentriertem Ammoniakwasser wurde auf etwa pH 9 eingestellt. Das Produkt fällt nun als hellbrauner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und im Anschluss im Vakuum getrocknet. Eine zweite Aufarbeitung war hier unbedingt nötig. Bis auf das Wasser wurde das Lösemittel komplett einrotiert. Der Niederschlag, der sich nun im Wasser bildete und sich zudem nicht in Dichlormethan löste, war ebenfalls das gewünschte Produkt.

Ausbeute: 8.67 g (79 %).

Schmelzpunkt: 253.2 - 254.0 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO, δ (ppm)): 9.80 (s, 2H, NH), 7.46 (s, 2H, Ar-H), 7.26 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ar-H), 2.82 (d, *J* = 13.2 Hz, 8H, CH₂), 2.00 (s, 6H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, δ (ppm)): 167.92, 143.17, 137.67, 137.32, 124.41, 117.27, 115.67, 52.61, 45.26, 23.92.

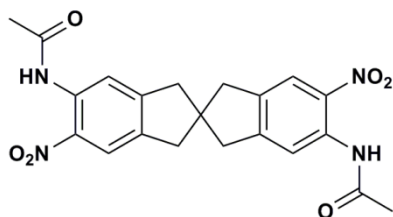
(¹H- und ¹³C-Spektrum im Anhang in Abbildung-A 4 abgebildet)

IR (ν (cm⁻¹)): 3251.08, 3070.39, 2899.68, 2842.72, 1659.16, 1597.72, 1542.24, 1488.62, 1421.78, 1290.38, 818.60, 801.04, 763.05.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 75.42, H 6.63, N 8.38; gefunden: C 74.44, H 6.80, N 8.31.

MS (70 eV), m/z (%): [M⁺] 334 (96), 292 (78), 119 (84), 72 (78), 59 (100), 55 (58).

Synthese des N,N' -(5,5'-Dinitro-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-6,6'-diyl)-diacetamids²⁸³



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 20 ml 100 %iger Salpetersäure und 40 ml 100 %iger Essigsäure wurde das N,N' -(1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,6'-diyl)diacetamid (2.0 g, 5.98 mmol) portionsweise zugegeben und für 45 min bei Raum-

temperatur gerührt. Nach Zugabe der Reaktionslösung auf 250 ml Wasser wurde das ausgefallene gelbe Produkt abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 2.16 g (85 %).

Schmelzpunkt: 131.4 - 132.6 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO, δ (ppm)): 10.05 (s, 2H, NH), 7.73 (s, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 2.91 (d, $J = 12.8$ Hz, 8H, CH₂), 1.99 (s, 6H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, δ (ppm)): 168.40, 149.62, 141.22, 139.92, 130.22, 121.28, 120.72, 53.21, 44.45, 43.70, 23.40.

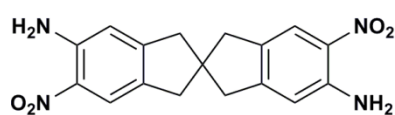
(¹H- und ¹³C-Spektrum im Anhang in Abbildung-A 5 abgebildet)

IR (v (cm⁻¹)): 1699.34, 1580.88, 1484.00, 1320.74, 1255.56, 1038.44, 760.67.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 59.43, H 4.75, N 13.20; gefunden: C 59.28, H 4.83, N 13.08.

MS (70 eV), m/z (%): [M⁺] 424 (44), 378 (76), 340 (52), 72 (52), 59 (100), 55 (56).

Synthese des 6,6'-Dinitro-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5'-diamins²⁸⁴



Zu einem Gemisch aus 20 ml Ethanol und 20 ml Wasser wurde unter kräftigem Rühren das N,N' -(5,5'-Dinitro-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-6,6'-diyl)di-

acetamid (1.0 g, 2.36 mmol) zugegeben. Zu der orangenen Suspension wurde anschließend eine Lösung von 5.4 g NaOH in 11 ml Wasser zugetropft. Das Reaktionsgemisch veränderte dabei seine Farbe in dunkel grün bis schwarz. Das Gemisch wurde dann 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das nach 15 h bei -20 °C ausgefallene Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend in einem Gemisch aus Methanol und Chloroform (1 : 9, 60 ml) eine Stunde refluxiert. Das Produkt wurde durch Filtration und anschließendem vollständigen Einengen des Filtrates in Form eines hellbraunen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 0.48 g (60 %).

Schmelzpunkt: 249.8 - 250.7 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO, δ (ppm)): 7.77 (s, 2H, Ar-H), 7.38 (s, 4H, NH₂), 6.85 (s, 2H, Ar-H), 2.79 (m, 8H, CH₂).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, δ (ppm)): 152.79, 146.11, 130.97, 129.01, 120.16, 114.08, 52.55, 44.17, 42.86.

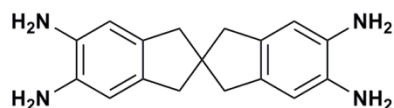
(¹H- und ¹³C-Spektrum im Anhang in Abbildung-A 6 abgebildet)

IR (ν (cm⁻¹)): 3479.70, 3361.25, 2926.31, 1640.31, 1568.10, 1490.24, 1415.21, 1386.95, 1314.03, 1230.89, 762.17.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 59.99, H 4.74, N 16.46; gefunden: C 59.84, H 4.72, N 16.20.

MS (70 eV), m/z (%): [M⁺] 340 (100), 189 (40), 164 (28), 72 (28), 59 (58), 57 (45), 55 (37).

Synthese des 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5',6,6'-tetraamin-tetrahydrochlorids²⁸⁵ und des 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5',6,6'-tetraamins²⁸⁶



Die Reduktion der beiden Nitrogruppen der Vorstufe wurde auf unterschiedliche Art und Weise durchgeführt. Eine Diskussion der beiden Alternativen A und B findet im Kapitel Ergebnisse und Diskussion statt.

A) Zu einer Suspension von 6,6'-Dinitro-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5'-diamin (1.0 g, 2.94 mmol) in 15 ml 37 %iger HCl-Lösung wurde Zinn-Pulver (2.09 g, 17.63 mmol) portionsweise zugegeben. Die Mischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur und für weitere drei Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch langsam abgekühlt und über Nacht unter Inertgasatmosphäre gerührt (N₂). Am folgenden Tag wurde die gelbe Lösung mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Der entstandene hellbraune Niederschlag wurde mit kalter konz. Salzsäurelösung sowie kaltem Ethanol gewaschen und abfiltriert. Abschließend wurde mit Diethylether nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

B) Unter inerter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Lösung von 6,6'-Dinitro-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5'-diamin (1.0 g, 2.94 mmol) in 100 ml trockenem THF

Hydrazin-Hydrat (4 ml) und eine kleine Spatelspitze Raney-Nickel gegeben. Die Suspension wurde so lange refluxiert bis mittels DC-Kontrolle (Laufmittel: Chloroform/MeOH = 9/1) die vollständige Reduktion der Nitrogruppen festgestellt wurde (4 h). Nach dem Abkühlen wurde unter N₂ über Kieselgel abfiltriert. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer konnte das Produkt als leicht brauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.76 g (92 %).

Schmelzpunkt: 219.2 - 219.5 °C.

¹H NMR (400 MHz, D₂O, δ (ppm)): 7.28 (s, 4H, Ar-H), 2.96 (s, 8H, CH₂).

¹³C NMR (100 MHz, D₂O, δ (ppm)): 145.62, 122.88, 120.97, 53.23, 43.92.

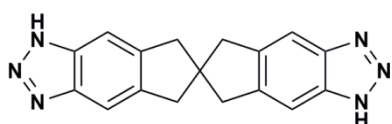
(¹H- und ¹³C-Spektrum im Anhang abgebildet)

IR (v (cm⁻¹)): 2828.49, 2537.29, 1488.69, 1068.05, 595.93, 435.33.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 47.90, H 5.67, N 13.14; gefunden: C 47.24, H 5.52, N 12.90.

MS (70 eV), m/z (%): [M⁺] 280 (98), 159 (32), 97 (40), 83 (44), 69 (60), 55 (100).

Synthese des 5,5',7,7'-Tetrahydro-1H,1'H-6,6'-spirobi[indeno[5,6-d][1,2,3]triazol]s²⁷⁸



1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5',6,6'- tetraamin (1.0 g, 3.57 mmol) wurde in 7.0 ml warmer Essigsäure gelöst. Anschließend wurden 1.0 ml Wasser zu-

gegeben und mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Dann wurde eine Lösung aus Natriumnitrit (0.75 g, 10.87 mmol) in 4 ml Wasser in der Art zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 10 °C anstieg. Das Gemisch wurde dann mit 200 ml Wasser verdünnt und der hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert. Dieser wurde erst mit Wasser und anschließend mit Methanol gründlich gewaschen. Zum Abschluss wurde die Verbindung im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.25 g (95 %).

Schmelzpunkt: > 350.0 °C Zersetzung.

¹H NMR (400 MHz, DMSO, δ (ppm)): 15.41 (s, 2H, NH), 7.78 (s, 2H, Ar-H), 7.53 (s, 2H, Ar-H), 3.02 (s, 8H, CH₂).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, δ (ppm)): 139.76, 132.78, 113.44, 53.83, 43.92.

(¹H- und ¹³C-Spektrum im Anhang in Abbildung-A 8 abgebildet)

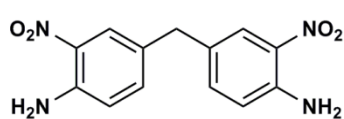
IR (ν (cm^{-1})): 2899.51, 2834.36, 1301.77, 1201.36, 1074.94, 541.29, 453.34.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 67.54, H 4.67, N 27.80; gefunden: C 66.26, H 3.99, N 27.64.

MS (70 eV), m/z (%): $[M^{+}]$ 302 (80), 335 (58), 276 (35), 100 (27), 85 (33), 71 (28).

3.3.4 6-((1H-Benzo[d][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol

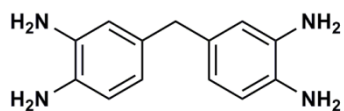
*Synthese des 4,4'-Methylenbis-(2-nitroanilin)s*²⁸⁷



1-Nitro-2-aminobenzol (12.5 g, 9.05 mmol) und para-Formaldehyd (1.35 g, 4.52 mmol) wurden in 25 % HCl-Lösung (200 ml) für 5 h refluxiert. Die gelb-orange Lösung wurde anschließend auf 600 ml Wasser gegeben und mit 25 %iger NaOH-Lösung auf circa pH 10 eingestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Anschließend wurde das gelb-orange Produkt im Vakuum getrocknet. Alle analytischen Daten entsprechen den Werten in der Literatur.

Ausbeute: 23.9 g (92 %).

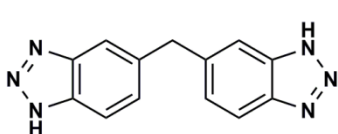
*Synthese des 4,4'-Methylenbis-(1,2-phenylendiamin)s*²⁸⁷



Auch das literaturbekannte Tetraamin wurde nach Vorschrift synthetisiert. Dazu wurde 4,4'-Methylenbis-(2-nitroanilin) (3.0 g, 10.4 mmol) mit Zink-Pulver (10.9 g, 166 mmol) in Ethanol (120 ml) unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Nach tropfenweiser Zugabe einer wässrigen NaOH-Lösung (30 ml, 0.1 M) wurde die Lösung für 2 h unter Rückfluss erhitzt und dann auf 100 ml kaltes Wasser gegeben. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die analytischen Daten entsprechen den Angaben in der Literatur.

Ausbeute: 6.0 g (70 %).

*Synthese des 6-((1H-Benzo[d][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1H-benzo[d][1,2,3]triazols*²⁸⁸



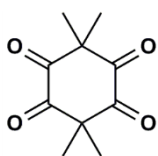
Zu 4,4'-Methylenbis-(1,2-phenylendiamin) (5.4 g, 23.6 mmol) in MeOH (81 ml) wurden unter Stickstoffatmosphäre bei konstant 40 °C frisch synthetisiertes Methylnitrit (4.0 g, 65.6 mmol) über eine Kanüle in die Lösung eingeleitet. Das Methylnitrit

wurde mittels konzentrierter Salzsäure aus einer wässrig-methanolischen Natriumnitrit-Lösung bei 40 °C ausgetrieben. Nach zwei Stunden bei 50 °C wurde die braune Suspension auf 250 ml Wasser gegeben und das Produkt abfiltriert. Nach Umkristallisation aus MeOH wurde das Produkt in Form eines nahezu farblosen Feststoffes erhalten. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen den Werten der Literatur.

Ausbeute: 5.1 g (88 %).

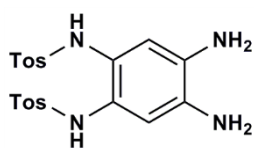
3.3.5 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]-chinoxalin-[2,3-b][1,2,3]triazol[4,5-*l*]phenazin

Synthese des 3,3,6,6-Tetramethylhexan-1,2,4,5-tetraons^{289,290}



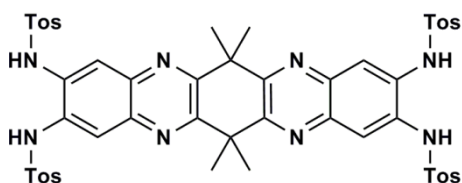
Das literaturbekannte Tetraketon wurde nach entsprechender Vorschrift synthetisiert. Dazu wurde zu einer Lösung von 12.6 g (90 mmol) Dimedon in 150 ml Ethanol/Wasser (1 : 1) 24.9 g (180 mmol) Kaliumcarbonat und 15 ml (230 mmol) Iodmethan gegeben und 4 h bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 180 ml demineralisiertem Wasser wurde dreimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel fast komplett am Rotationsverdampfer entfernt. Noch während dem Einengen beginnt das Produkt farblos zu kristallisieren. Nach Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht konnte das Dimethyldimedon durch Filtration isoliert werden (8.9 g, 59 %). Die analytischen Daten sind literaturbekannt und stimmen mit den gemessenen Werten gut überein. In einem zweiten Reaktionsschritt wurde eine Mischung aus Dimethyldimedon (5 g, 0.03 mol) und SeO₂ (10 g, 0.09 mol) in 50 ml Eisessig für 30 min refluxiert. Nach Erkalten der Suspension wurde abfiltriert und 200 ml Benzol zu der Lösung gegeben. Anschließend erfolgte wiederum eine Filtration, ehe das Benzol nahezu komplett einrotiert wurde. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss auf eine Mischung aus 150 ml Wasser und 150 ml gesättigter NaCl-Lösung gegeben. Das gebildete Tetraketon wurde nun fünfmal mit Et₂O extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über NaSO₄ getrocknet. Das vollständige Einengen des Ethers lieferte das gewünschte Rohprodukt. Eine anschließende Umkristallisation aus Toluol lieferte das 3,3,6,6-Tetramethylhexan-1,2,4,5-tetraon (2.45 g, 42 %). Die erste Charge wurde analog zu der Originalvorschrift in Benzol durchgeführt. Anschließende Nachsynthesen des Ketons wurden aufgrund ökologischer Gesichtspunkte in Toluol statt Benzol durchgeführt. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

*Synthese des N,N' -(4,5-Diamin-1,2-phenylen)bis(4-methylbenzolsulfonamid)s*²⁹¹⁻²⁹³



Die Synthese des zweifach tosyl-geschützten Tetraaminobenzols verlief über die literaturbekannte Vorschrift. Dazu wurde das 4,5-Dinitro-1,2-ditosyl-o-phenyldiamin (2.0 g, 3.9 mmol) und Pd/C (200 mg, 10 %) in 150 ml Ethanol suspendiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur unter Wasserstoff-Atmosphäre (5 bar) für 24 h im Glasautoklav gerührt. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert und mit heißem Ethanol nachgewaschen. Nach dem Einrotieren des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt aus MeOH umkristallisiert. Das farblose Produkt kann in der Kälte durch Filtration isoliert werden (1.62 g, 92 %).

*Synthese des N,N',N'',N''' -(6,6,13,13-Tetramethyl-6,13-dihydroquinoxalin[2,3-b]phenazin-2,3,9,10-tetrayl)tetrakis(4-methylbenzolsulfonamid)s*²⁹⁴



In einem Mikrowellenröhrchen (35 ml, CEM Mikrowelle) mit Rührfisch wurden das 3,3,6,6-Tetramethylhexan-1,2,4,5-tetraon (200 mg, 1.02 mmol) und das N,N' -(4,5-Diamin-1,2-phenylen)bis(4-methylbenzolsulfonamid) (1.0 g, 2.2 mmol) eingewogen. Anschließend wurden 8 ml einer Methanol : Essigsäure-Lösung (9 : 1) hinzugefügt und für 12 min bei 150 °C und 300 Watt in die Reaktionskammer der Mikrowelle gegeben. Die rote Lösung wurde in ein Eisbad gestellt und das Produkt kristallisierte nach einiger Zeit in Form gelblicher Kristalle aus. Eine anschließende Umkristallisation aus MeOH ergab ein farbloses Produkt.

Ausbeute: 0.9 g (89 %).

Schmelzpunkt: > 310.0 °C Zersetzung.

¹H NMR (400 MHz, DMSO, δ (ppm)): 9.72 (s, 4H, NH), 7.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H, Ar-H), 7.68 (s, 4H, Ar-H), 7.35 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H, Ar-H), 2.33 (s, 12H, -CH₃), 1.72 (s, 12H, -CH₃).

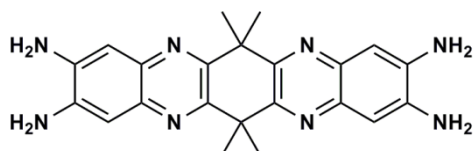
¹³C NMR (100 MHz, DMSO, δ (ppm)): 155.72, 144.51, 138.71, 136.30, 132.15, 130.38, 127.45, 119.30, 44.71, 31.39, 21.46.

IR (ν (cm⁻¹)): 3239.58, 1496.26, 1331.75, 1161.21, 1086.02, 929.01, 697.54, 562.11, 503.73.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 59.04, H 4.76, N 11.02; gefunden: C 59.10, H 4.79, N 11.04.

MS ((-)-ESI), m/z (%): [M-H]⁻ 1014 (89), 507 (38), 263 (25), 205 (27).

Synthese des 6,6,13,13-Tetramethyl-6,13-dihydroquinoxalin[2,3-b]phenazin-2,3,9,10-tetraamins²⁹³



Nach einer allgemeinen Vorschrift zur Entfernung der Tosylschutzgruppe von Aminen wurde auch das 6,6,13,13-Tetramethyl-6,13-dihydro-quinoxalin[2,3-b]phenazin-2,3,9,10-

tetraamin erhalten. Dazu wurden 1.2 g der vollständig tosyl-geschützten Vorstufe (1.18 mmol) in 25 ml konz. Schwefelsäure gegeben und für 6 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das warme Reaktionsgemisch auf eine Mischung aus Eis und Wasser gegeben (ca. 300 ml) und durch vorsichtiges Zutropfen einer Natriumcarbonatlösung auf pH 8 eingestellt. Das ausgefallene orange Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, ehe es im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.45 g (95 %).

Schmelzpunkt: > 360.0 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO, δ (ppm)): 6.95 (s, 4H, Ar-H), 5.34 (s, 8H, -NH₂), 1.72 (s, 12H, -CH₃).

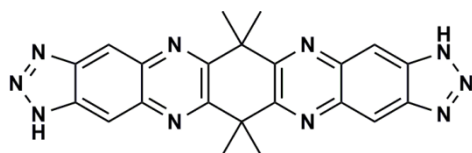
¹³C NMR (100 MHz, DMSO, δ (ppm)): 150.01, 141.47, 138.75, 106.12, 43.26, 31.67.

IR (ν (cm⁻¹)): 3205.14, 2079.47, 1652.77, 1495.24, 1336.54, 1250.21, 1094.33, 982.05, 612.68.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 65.98, H 6.04, N 27.98; gefunden: C 66.00, H 5.99, N 28.01.

MS ((-)-ESI), m/z (%): [M-H]⁻ 400 (85), 263 (38), 205 (29), 200 (55), 71 (28).

Synthese des 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]chin-oxalin-[2,3-b][1,2,3]triazol[4,5-i]phenazins²⁸⁵



Das 6,6,13,13-Tetramethyl-6,13-dihydroquinoxalin-[2,3-b]phenazin-2,3,9,10-tetraamin wurde nach Vorbild einer literaturbekannten Synthesevorschrift für ähnliche Moleküle mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung umgesetzt. Das

Tetraamin (1 g, 2.46 mmol) wurde in 8 ml warmer Essigsäure gelöst. Anschließend wurde 1 ml Wasser zugegeben und mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Nun wurde eine Lösung von Natriumnitrit (0.5 g, 7.2 mmol) in 4 ml Wasser in der Art zuge-
tropft, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 5 °C anstieg. Nach weite-
ren 30 min Rühren wurde das Gemisch mit 200 ml Wasser verdünnt und der hellbrau-
ne Niederschlag wurde abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen.

Ausbeute: 0.8 g (73 %).

Schmelzpunkt: > 350.0 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO/TFA, δ (ppm)): 11.67 (s, 4H, NH), 8.64 (s, 4H, Ar-H), 2.01 (s, 12H, -CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO/TFA, δ (ppm)): 156.65, 139.88, 138.47, 112.52, 45.83, 31.23.

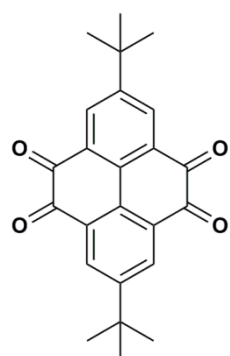
IR (ν (cm⁻¹)): 1459.53, 1225.48, 1097.79, 850.99, 611.90, 412.05.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 62.55, H 4.29, N 33.16; gefunden: C 62.58, H 4.20, N 33.22.

MS ((-)-ESI), m/z (%): [M-H]⁻ 420 (90), 263 (28), 205 (33), 210 (47).

3.3.6 2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5''':6',7']chinaxolin-[2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5-abc][1,2,3]triazol-[4,5-]phenazin

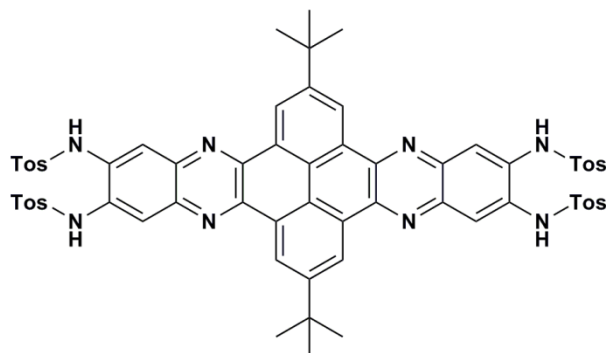
Synthese des 2,7-Di-tert-butylpyren-4,5,9,10-tetraons^{292,295}



Zu einer Lösung von 2,7-Di-tert.-butylpyren (3.1 g, 10 mmol) in Dichlormethan (40 ml) und Acetonitril (40 ml) wurde Natriumperiodat (17.5 g, 81.8 mmol), Wasser (50 ml) und Ruthenium(III)chlorid · Hydrat (0.25 g, 1.2 mmol) gegeben. Die braune Suspension wurde über Nacht bei 40 °C gerührt und anschließend auf 200 ml Wasser gegeben. Der Feststoff wurde durch Filtration entfernt und die organische Phase separiert. Die wässrige Phase wurde noch dreimal mit Dichlormethan (je 30 ml) ausgeschüttelt und mit der zuvor erhaltenen organischen Phase vereinigt, ehe die organische Phase nochmals gegen Wasser ausgeschüttelt wurde. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer vollständig einrotiert. Nach einer Umkristallisation aus Dichlormethan kristallisierte das Produkt in Form

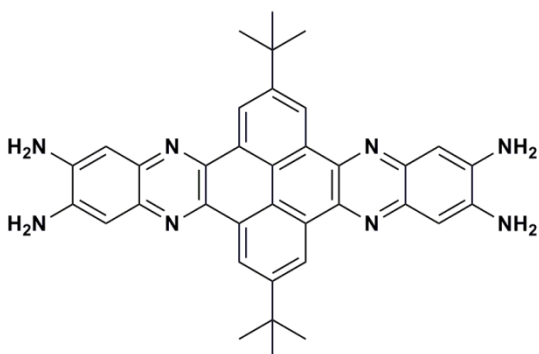
oranger Plättchen aus (1.5 g, 41 %). Die analytischen Daten stimmen mit den Werten der Literatur überein.

Synthese des N,N',N'',N'''-(2,11-Di-tert-butylquinoxalin[2',3':9,10]phenanthro[4,5-abc]phenazin-6,7,15,16-tetrayl)tetrakis(4-methylbenzolsulfonamid)^{292,294}



In einem 35-ml-Mikrowellenröhrchen mit Rührfisch wurde das 2,7-Di-tert-butylpyren-4,5,9,10-tetraon (100 mg, 0.27 mmol) und das *N,N*-(4,5-Diamin-1,2-phenylen)bis(4-methylbenzolsulfonamid) (265 mg, 0.6 mmol) eingewogen. Anschließend wurden 7 ml einer Methanol : Essigsäure-Lösung (9 : 1) hinzugefügt und für 15 min bei 150 °C und 300 Watt in die Reaktionskammer der Mikrowelle gegeben. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet (122 mg, 37 %). Die analytischen Daten stimmen mit den Werten der Literatur überein.

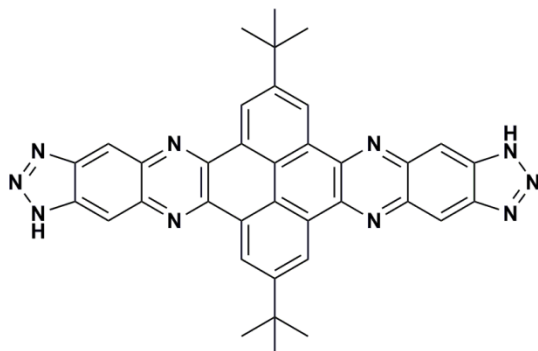
Synthese des 2,11-Di-tert-butylquinoxalin[2',3':9,10]phenanthro[4,5-abc]phenazin-6,7,15,16-tetraamins^{292,293}



Zur Entschützung der Amingruppen wurden 122 mg der vollständig tosylgeschützten Vorstufe (0.1 mmol) in 3 ml konz. Schwefelsäure gegeben und für 6 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das warme Reaktionsgemisch auf eine Mischung aus Eis und Wasser gegeben (ca. 30 ml) und durch vorsichtiges Zutropfen einer Natriumcarbonatlösung auf pH 8 eingestellt. Das ausgefallene blaue Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, ehe es im Vakuum getrocknet wurde (52 mg, 90 %). Die erhaltenen analytischen Daten wurden mit den Literaturdaten abgeglichen und stimmten überein.

Das ausgefallene blaue Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, ehe es im Vakuum getrocknet wurde (52 mg, 90 %). Die erhaltenen analytischen Daten wurden mit den Literaturdaten abgeglichen und stimmten überein.

Synthese des 2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5''':6',7']chinaxolin-[2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5-abc][1,2,3]triazol-[4,5-i]phenazins²⁸⁵



Das 2,11-Di-tert-butylquinoxalin[2',3':9,10]-phenanthro[4,5-abc]phenazin-6,7,15,16-tetraamin (0.1 g, 0.2 mmol) wurde in 3 ml Essigsäure suspendiert. Anschließend wurden 0.5 ml Wasser zugegeben und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu dem Gemisch wurde eine Lösung von Natriumnitrit (0.1 g, 1.4 mmol) in 1 ml Wasser in der Art

zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 5 °C anstieg. Danach wurde mit 10 ml Wasser verdünnt und der hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert. Dieser wurde zuerst mit Wasser und anschließend mit reichlich Methanol gewaschen. Zum Abschluss wurde die Verbindung im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.1 g (89 %).

Schmelzpunkt: > 350.0 °C.

¹H und ¹³C NMR: Konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht aufgenommen werden.

IR (v (cm⁻¹)): 2953.91, 1635.04, 1433.72, 1322.53, 1109.58, 973.66, 867.94, 844.02, 729.46, 550.24, 458.09.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 71.98, H 4.70, N 23.32; gefunden: C 72.01, H 4.80, N 23.19.

MS ((-)ESI), m/z (%): [M-H]⁻ 599 (100), 413 (10), 345 (19), 220 (70), 212 (38).

3.4 Synthese der Metall-organischen Gerüstverbindungen

In diesem Unterpunkt 3.4 geht es um die Synthese der im Rahmen der Dissertation erhaltenen Metall-organischen Gerüstverbindungen. Durch passende Kombination von organischen Liganden und diversen Metallsalzen sowie durch geeignete Reaktionsbedingungen ist es gelungen, drei poröse Bistriazol-Netzwerke darzustellen. Die drei Gerüstverbindungen unterscheiden sich bezüglich ihrer Symmetrie und ihren Eigenschaften sehr stark voneinander. Im Folgenden sollen die Synthesebedingungen erläutert werden, ehe sich in Kapitel 4 der Ergebnis- und Diskussionsteil anschließt.

3.4.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Alle erworbenen Chemikalien wurden, wenn nicht separat im Syntheseteil beschrieben, ohne weitere Aufreinigung direkt in die Synthese eingesetzt. Die benötigten trockenen Lösemittel wurden meist von kommerziellen Anbietern erworben oder nach allgemeinen Vorschriften aus der Fachliteratur selbst getrocknet.

Tabelle 5 Liste verwendeter Feinchemikalien

Chemikalie	Bezogen von
Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat	Fluka
Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat	Alfa Aesar
Eisen(II)acetat, wf	ABCR
Eisen(II)chlorid, wf	Fluka
Kupfer(II)acetat-Monohydrat	Sigma Aldrich
Kupfer(II)chlorid-Dihydrat	Fluka
Kupfer(II)chlorid, wf	Merck
Nickel(II)acetat-Tetrahydrat	Acros
Nickel(II)chlorid, wf	Riedel
Zink(II)acetat-Dihydrat	Merck
Zink(II)bromid, wf	Alfa Aesar
Zink(II)chlorid, wf	Fluka
Zink(II)iodid, wf	ABCR
Zink(II)nitrat-Hexahydrat	AppliChem

Tabelle 6 Liste verwendeter Lösemittel

Lösemittel	Bezogen von
Acetonitril, abs.	Acros
Dichlormethan	VWR
Dichlormethan, trocken	Sigma Aldrich
Essigsäure (100%)	AppliChem
Essigsäure, techn.	AppliChem

Ethanol, abs.	Merck
Ethanol, techn.	VWR
Methanol, abs.	AppliChem.
Methanol, techn.	VWR
<i>N,N</i> -Diethylformamid	TCI
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	Roth
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	VWR
<i>N,N</i> -Dimethylformamid, abs.	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Methylformamid (99 %)	Alfa
Propan-2-ol, techn.	VWR
Tetrahydrofuran, p. A.	Merck
Tetrahydrofuran, techn.	AppliChem

Tabelle 7 Liste verwendeter Gase

Gas	Bezogen von
Argon (99.999 %)	Linde
Kohlendioxid (99.9 %)	Linde
Kohlenmonoxid (10 % in Argon)	Linde
Stickstoff (99.999 %)	Linde
Stickstoffmonoxid (5 % in Argon)	Linde
Synth. Luft (20 % Sauerstoff, Rest Stickstoff)	Linde
Wasserstoff (99.9 %)	Linde

3.4.2 Coordination Framework Augsburg University-1

Synthese des CFA-1 im Heizblock:

In ein 10-ml-Glasröhrchen wurden Zink(II)acetat-Dihydrat (37.17 mg, 0.17 mmol) und 1*H*,1'*H*-5,5'-Bisbenzo[*d*][1,2,3]triazol (10 mg, 0.04 mmol) eingewogen. Zu dem Feststoff wurden 4 ml *N*-Methylformamid (NMF) gegeben und das Röhrchen fest verschlossen bei 90 °C für 3 Tage in den Heizblock gestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension abfiltriert und gründlich mit 3 x 2 ml NMF und MeOH

gewaschen. Die CFA-1 Kristalle wurden anschließend bei 250 °C im Vakuum getrocknet (51 mg, 89 %).⁵⁰

IR (v (cm⁻¹)): 2982, 2764, 1633, 1414, 1272, 1249, 1198, 1025, 796, 546, 422.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 41.75, H 2.39, N 19.92; gefunden: C 40.85, H 2.20, N 19.56.

Synthese des Co-CFA-1 im Heizblock:

In einem verschließbaren 10-ml-Glasröhrchen wurde Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat (3.0 mg, 0.01 mmol) in 4 ml NMF gelöst. Anschließend wurden 10 mg CFA-1 (0.01 mmol) in die Lösung gegeben. Die Suspension wurde für 24 Stunden vorsichtig bei 60 °C gerührt. Der violette Feststoff wurde am Folgetag abfiltriert und gründlich mit NMF und Methanol gewaschen. Das MOF wurde daraufhin bei 250 °C im Vakuum getrocknet.

IR (v (cm⁻¹)): 2981, 1571, 1443, 1189, 1011, 796, 692, 656, 607, 559, 258, 206.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 41.97, H 2.40, N 20.02; gefunden: C 41.88, H 2.22, N 20.06.

3.4.3 Coordination Framework Augsburg University-7

Synthese im Heizblock:

Zink(II)chlorid (10.8 mg, 0.08 mmol) und 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]chinoxalin-[2,3-*b*][1,2,3]triazol[4,5-*l*]phenazin (10 mg, 0.02 mmol) wurden in ein Pyrex-Glasröhrchen (10 ml) eingewogen. Vor dem Verschließen wurden 4 ml *N,N*-Dimethylformamid (DMF) in das Röhrchen gegeben und bei 130 °C für drei Tage in den Heizblock gestellt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit DMF (3 x 2 ml) und MeOH (3 x 5 ml) gründlich gewaschen. Die CFA-7 Kristalle wurden danach bei 300 °C im Vakuum getrocknet (17.65 mg, 51 %).⁵¹

Synthese in der Mikrowelle:

Eine Mischung aus Zink(II)chlorid (21.6 mg, 0.16 mmol) und 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]chinoxalin-[2,3-*b*][1,2,3]triazol[4,5-*l*]phenazin (20 mg, 0.04 mmol) wurde in ein 10-ml-Mikrowellenröhrchen gegeben und mit 1 ml DMF versetzt. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und in den Autosampler des CEM-Mikrowellenreaktors gestellt. Die Reaktion wurde bei 160 °C mit 250 W für zehn Minuten durchgeführt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit DMF (3 x 2 ml) und MeOH (3 x 5 ml) sorgfältig gewaschen. Die CFA-7 Kristalle wurden danach bei 300 °C im Vakuum getrocknet (26.47 mg, 75 %).⁵¹

IR (v (cm⁻¹)): 1456, 1271, 1211, 1146, 1105, 1070, 850, 613, 310.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 45.82, H 2.80, N 24.29; gefunden: C 45.89, H 2.71, N 24.30.

Synthese der CFA-7 Derivate im Heizblock:

Auch für das CFA-7 sind, ähnlich zum CFA-1, postsynthetische Metallaustausch-Reaktionen möglich. Es können CFA-7-Derivate erhalten werden, die statt Zink-Ionen z. T. Co²⁺-, Ni²⁺- oder Cu²⁺-Ionen in den peripheren Tetraeder-Positionen sitzen haben. Dazu wurde das entsprechende Metall(II)chlorid (0.80 mmol) in 4 ml *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine zuvor aktivierte Probe von CFA-7 (5.0 mg, 0.003 mmol) zu der Lösung zugegeben. Die Suspension wurde unter vorsichtigem Rühren für 16 h auf 60 °C erwärmt. Danach wurde der Feststoff abfiltriert und gründlich mit DMAc, Methanol und Dichlormethan gewaschen. Nach dem Trocknen bei 300 °C im Vakuum wurde die Ausbeute der CFA-7 Derivate bestimmt. Die Ausbeute liegt abhängig vom Metallsalz zwischen 90 – 97 %. Die genauere Analytik zu den Derivaten wird im Ergebnisteil im entsprechenden Kapitel 4.4 diskutiert.

3.4.4 Coordination Framework Augsburg University-8

Synthese im Heizblock:

In ein verschließbares Glasröhrchen wurden Kupfer(II)chlorid (20 mg, 0.15 mmol) und 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]chinoxalin-[2,3-*b*][1,2,3]-triazol-[4,5-*l*]phenazin (5 mg, 0.01 mmol) eingewogen. Das Feststoffgemisch wurde in 4 ml *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und dicht verschlossen für 2 Tage bei 130 °C in den Heizblock gestellt. Nach dem Abkühlen wurde der orange-rote Niederschlag abfiltriert und mit DMAc (3 x 2 ml) und MeOH (3 x 3 ml) gewaschen. Die CFA-8 Kristalle wurden bei 250 °C im Vakuum getrocknet (10.3 mg, 94 %).

IR (v (cm⁻¹)): 2968, 1456, 1371, 1272, 1211, 1146, 1105, 850, 806, 613, 426, 370, 310.

Elementaranalyse (%): berechnet: C 48.26, H 2.95, N 25.58; gefunden: C 48.29, H 2.99, N 25.70.

Testreaktion zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaft des CFA-8

Für einen einfachen Test, ob das CFA-8 katalytisch aktiv ist, wurde die Oxidation von Ethylbenzol mit Luftsauerstoff und NHPI (NHPI = *N*-Hydroxyphthalimid) als Co-Katalysator ausgewählt. Dazu wurden Ethylbenzol (1.06 g, 10 mmol) und *n*-Dekan (0.71 g, 5 mmol) in 40 ml eines Gemisches aus Acetonitril und Wasser (98:2) gegeben. Anschließend wurde der Co-Katalysator NHPI (0.16 g, 1 mmol) und das aktivierte CFA-8 (30 mg, 0.01 mmol) zu der Lösung gegeben. Die Suspension wurde daraufhin auf 40 °C im Kolben mit Rückflusskühler erwärmt. Der nötige Sauerstoff (Luftsauerstoff) konnte durch den offenen Rückflusskühler mit der Suspension im Kolben reagieren. Nach einigen Stunden wurden Proben entnommen und mit Hilfe des GC/MS Gerätes auf deren Zusammensetzung untersucht. Bei der Probenentnahme wurden 0.5 ml der Suspension mit einer Spritze aus dem Kolben entnommen. Über einen Spritzenfilter (PTFE-Filter mit einer Porengröße von 0.45 µm) wurde der Katalysator grob abgetrennt. Die entnommene Probe wurde mit einem Gemisch aus Diethylether, Dichlormethan und Methanol (10:10:1) auf 3 ml verdünnt und durch neutrales Aluminiumoxid filtriert. Spätestens damit waren alle Katalysatorreste entfernt. Anschließend wurde die Probe in das GC/MS eingespritzt und die Ergebnisse ausgewertet. Die quantitative Auswertung der Katalyse erfolgte mittels Kalibriergeraden mit Acetophenon und *n*-Dekan. Die Resultate der Oxidation werden im Ergebnis- und Diskussionsteil des CFA-8 dieser Dissertation vorgestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der durchgeführten Experimente dieser Dissertation stand vor allem die Synthese und Charakterisierung neuer Bistriazolot-basierter Liganden im Vordergrund. Dabei wurde das Hauptaugenmerk zunächst darauf gelegt, Bistriazolotliganden mit unterschiedlicher Länge, Geometrie oder unterschiedlichen Eigenschaften zu synthetisieren und sie später mit Metallsalzen zu neuen Metall-organischen Gerüstverbindungen umzusetzen. In den Abschnitten 4.1, 4.4 und 4.5 werden Systeme beschrieben, in denen ein neuer organischer Triazolotligand erfolgreich zu einem porösen Netzwerk umgesetzt wurde. Der Abschnitt 4.2 beschreibt eine sehr aufwendige organische Synthese, um einen Bistriazolotliganden zu synthetisieren, welcher im Zentrum seines Gerüsts eine Spiroeinheit aufweist. Ein weiterer Bistriazolotligand wird in Kapitel 4.3 charakterisiert. Dieser Ligand zeichnet sich durch seine große Flexibilität aus. In dem letzten Abschnitt dieses Kapitels wird noch die Synthese eines vollständig durchkonjugierten Bistriazolotlinker beschrieben, der durch sein Pyrengrundgerüst ein großes π -System aufweist und zu elektronisch sehr interessanten MOFs führen könnte, sofern ein erfolgreicher Syntheseweg gefunden wird, um ein kristallines und dreidimensionales, poröses Netzwerk herzustellen.

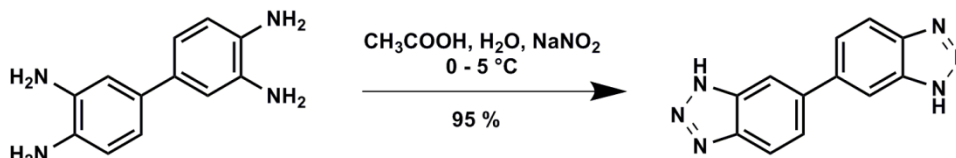
4.1 Coordination Framework Augsburg University-1

Den Anfang, der hier im Rahmen dieser Dissertation beschriebenen Netzwerke, macht das Coordination Framework Augsburg University-1 (CFA-1).⁵⁰ Für die Synthese dieses Netzwerkes wurde ein organischer Bistriazolotlinker mit Biphenyleinheit als Grundgerüst hergestellt und mit einem Zinksalz zu dem entsprechenden MOF umgesetzt. In den folgenden Abschnitten erfolgt eine genaue Beschreibung der Synthese des Linkers und des Netzwerkes, ehe sich die detaillierte Charakterisierung und eine umfassende Zusammenfassung anschließt. Die folgenden Daten sind dabei zum Teil aus der bereits veröffentlichten Literaturstelle zu dem Metall-organischen Netzwerk CFA-1.⁵⁰

4.1.1 Synthese des Linkers und des MOFs

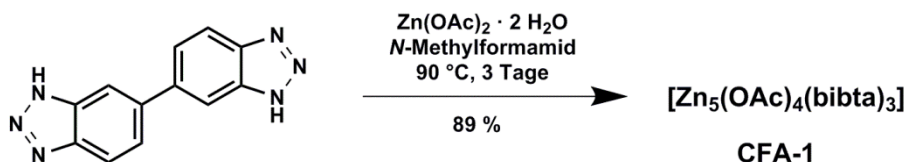
Der 5,5'-Bisbenzotriazolotlinker ist sehr einfach zugänglich und wurde über eine einstufige Synthese, nach einer typischen Literaturvorschrift, gewonnen (**Schema 2**). Das 3,3'-Diaminobenzidin, als Ausgangsverbindung dieser Synthese, ist kommerziell erhältlich.

lich. Das Tetraamin wird bei 70 °C in Essigsäure gelöst und dann mittels Eisbad auf fast 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Natriumnitrit in Wasser in der Art zugegeben, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 5 °C ansteigt. Nach Verdünnen mit Wasser fällt das Produkt als leicht bräunlicher Niederschlag aus. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind bei $\delta = 15.83$ und $\delta = 8.24$ zwei Singulets sowie bei $\delta = 8.02$ und $\delta = 7.84$ zwei Dubletts zu sehen.



Schema 2 Synthese von 1*H*,1'*H*-5,5'-Bisbenzo[*d*][1,2,3]triazol ausgehend von 3,3'-Diaminobenzidin.

Die Ausbeute der einstufigen Synthese liegt nach dem Waschen und Trocknen des Liganden bei sehr guten 95 %. Eine Umkristallisation oder chromatografische Aufreinigung ist bei diesem Linker eigentlich nicht notwendig, sodass der Feststoff direkt in die MOF-Synthese eingesetzt werden konnte. Aufgrund der leichten Braunfärbung des Bistriazoliganden wurde aber auch ein Versuch zur Aufreinigung unternommen. Eine Umkristallisation aus Methanol oder Ethanol brachte nicht den gewünschten Erfolg. Jedoch wird ein farbloses Produkt erhalten, wenn das kommerziell erworbene Edukt vor der Umsetzung zum Bistriazol, einer Vakuum-Sublimation unterzogen wird. Das gekaufte Tetraamin erscheint schon beim erstmaligen Öffnen des Gebindes als schwarze Plättchen. Die Sublimation des Tetraamins bei 280 °C/Vakuum erwirkt eine Aufreinigung und es wird ein gelbes Edukt erhalten. Das so vorbehandelte 3,3'-Diaminobenzidin liefert nach Umsetzung mit Natriumnitrit in Essigsäure ein farbloses Bistriazol. Die Umsetzung des 1*H*,1'*H*-5,5'-Bisbenzo[*d*][1,2,3]triazols mit einem Überschuss an Zink(II)acetat-Dihydrat für drei Tage bei 90 °C in NMF führte zur Ausbildung von farblosen prismenförmigen CFA-1-Kristallen (**Schema 3, Abbildung 15**). Die kristalline Probe wurde nach dem Abkühlen über einen Büchnertrichter abfiltriert und mehrmals mit NMF und danach mit Methanol gewaschen. Zum Entfernen des Lösemittels wurde die Probe bei 250 °C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute für dieses System liegt bei 89 %.



Schema 3 Synthese der Metall-organischen Gerüstverbindung CFA-1.

4.1.2 Charakterisierung des CFA-1

Wie im oberen Teilabschnitt schon erwähnt, kristallisiert das *Coordination Framework Augsburg University-1* in Form farbloser Prismen aus (**Abbildung 15**). Die größte Ausdehnung der Prismen beträgt etwa 30 μm . Zur Lösung der Kristallstruktur wurde ein Datensatz eines CFA-1-Kristalls am Synchrotron gemessen. Die intensivere Synchrotronstrahlung war in diesem Fall zur Datensammlung nötig, da die Kristalle minimal zu klein waren, um an einem Einkristalldiffraktometer mit herkömmlicher Strahlungsquelle zu messen. Aus der Synchrotronmessung konnte gefolgert werden, dass CFA-1 in dem trigonalen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe $P321$ (Nummer 150) auskristallisiert. Die Pulverprobe stellt dabei ein racemisches Gemisch von zwei enantiomeren Formen an MOF-Kristallen dar. Jeder Kristall ist für sich allein betrachtet homochiral. Aus den SEM-Aufnahmen und den simulierten Morphologien der zwei Enantiomeren der Kristalle ist ersichtlich, dass sich die beiden Formen wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die beiden chiralen Isomere lassen sich durch Rotation oder Wenden nicht miteinander zur Deckung bringen (**Abbildung 16**).

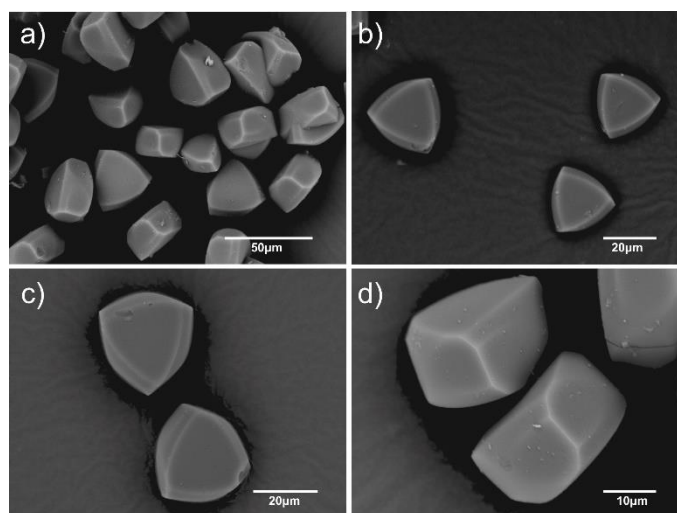


Abbildung 15 SEM-Aufnahmen von CFA-1; a) Übersichtsaufnahme mit geringer Vergrößerung; b) - d) typische Morphologie der prismenförmigen CFA-1-Kristalle entlang der c -Achse (b, c) sowie entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung für d).

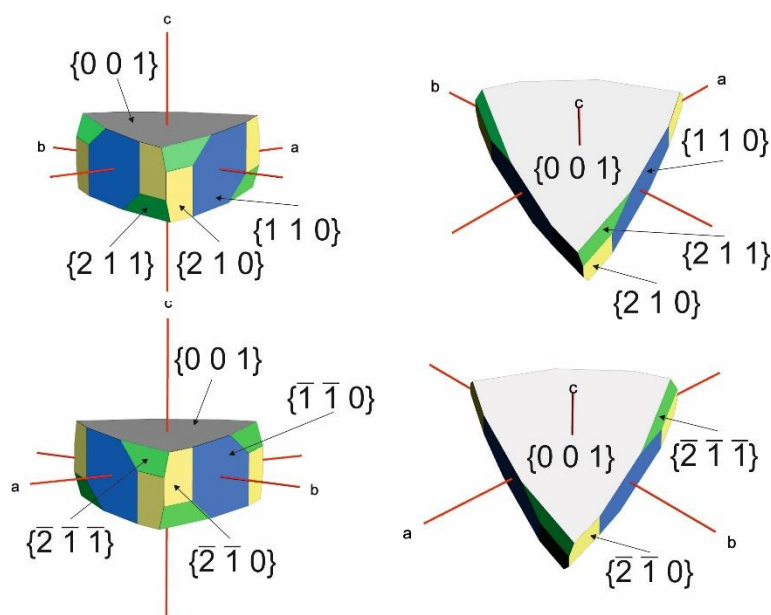


Abbildung 16 Simulierte Morphologie der beiden enantiomeren Formen der chiralen CFA-1 Kristalle (simuliert mit WinXMorph^{296,297}). Die Miller-Indizes der symmetrie-äquivalenten Kristallflächen sind in Klammern angegeben.

Grundsätzlich sind drei verschiedene Ansätze möglich, um ein chirales Netzwerk zu erhalten. Die erste Strategie, um ein homochirales MOF darzustellen, wäre der Einsatz von enantiomerenreinen, chiralen organischen Linkermolekülen. Bei diesem Weg ist es ausschlaggebend, dass die Absolutkonfiguration des enantiomerenreinen Linkers auch während den z. T. sehr harschen Bedingungen einer MOF-Synthese erhalten bleibt. Eines der ersten Beispiele für ein homochirales MOF nach dieser Strategie, welches zudem katalytische Aktivität aufweist, wurde von der Arbeitsgruppe Kim *et. al.* veröffentlicht.²²⁵ Dabei wurde ein Weinsäurederivat als chiraler organischer Baustein mit Zink(II)nitrat umgesetzt, was am Ende in einem homochiralen MOF resultierte. Eine weitere Arbeitsgruppe, die sich auf chirale Linker spezialisiert hat, ist die Gruppe um Wenbin Lin. Durch den Gebrauch von enantiomerenreinen Binaphtyllinkern wurden schon mehrere homochirale Netzwerke in der Literatur platziert.^{218,220,298,299,226} Der Einsatz von enantiomerenreinen Liganden in der MOF-Synthese ist sicherlich der erfolgversprechendste. Eine alternative Route, um homochirale Netzwerke aufzubauen, ist der Gebrauch von chiralen Zusatzstoffen. Dabei werden MOFs aus achiralen organischen Liganden und Metallsalzen synthetisiert, die durch geschickte Kombination, die chirale Information von einem zusätzlich in die Synthese eingebrachten Additivs erhalten. Ein literaturbekanntes Beispiel wurde von Rosseinsky *et. al.* veröffentlicht bei dem enantiomerenreines 1,2-Propandiol als chirales co-Agens in die MOF-Synthese eingesetzt wurde.^{300,301} Das Diol koordiniert dabei in der Art an den Metallzentren, dass es später die absolute Helizität der wachsenden polymeren Struktur vorgibt. Ein dritter

Ansatz für die Synthese eines homochiralen MOFs ist die spontane Kristallisation des Netzwerkes. Ein Cadmium-basiertes Gerüst der Arbeitsgruppe um Ayoma ist ein Vertreter dieser Variante.³⁰² Dabei ist das sechsfach koordinierte Cd-Kation an ein Pyrimidinderivat gebunden. Die Chiralität des Netzwerkes beruht auf der unterschiedlich verdrehten Anordnung der koordinierenden Pyrimidin-Ringe.

Auch bei dem CFA-1-Netzwerk kommt mit dem *1H,1'H-5,5'*-Bisbenzo[*d*][1,2,3]triazol (*1H,1'H-5,5'*-Bisbenzo[*d*][1,2,3]triazol = H₂-bibta) ein achiraler Ligand zum Einsatz. Das Lösemittel sowie das eingesetzte Zink(II)acetat enthalten ebenfalls keinerlei chirale Information und dennoch ist hier jeder einzelne Kristall homochiral. Die unterschiedliche Anordnung der Biphenyleinheit des eingesetzten Linkers sorgt bei dem CFA-1-Netzwerk dafür, dass die gebildeten Kanäle der Struktur entlang c-Richtung rechts- oder links-drehend sind (**Abbildung 17**).

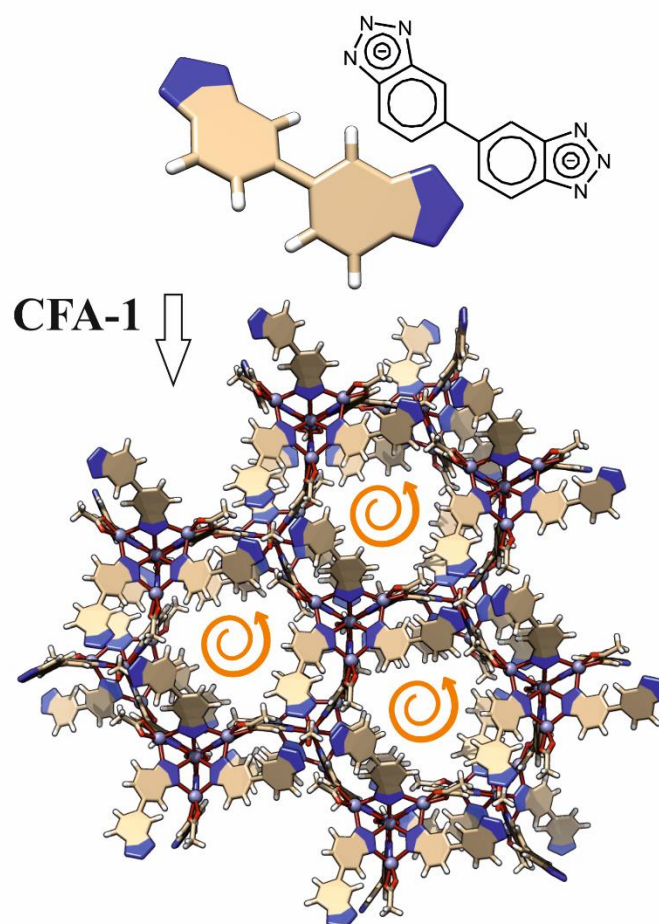


Abbildung 17 Darstellung der verdrehten Biphenyleinheit des organischen Linkers (oben) und das daraus resultierende CFA-1-Netzwerk; in diesem Fall mit linksdrehender Kanalstruktur entlang der c-Achse (unten).

Die asymmetrische Einheit des Netzwerkes enthält drei Zink-, sechzehn Kohlenstoff-, sechs Stickstoff-, sechs Sauerstoff- und sechzehn Wasserstoff-Atome (**Abbildung 18**). Das Netzwerk ist aus $\{Zn_5(OAc)_4\}^{6+}$ -Koordinationseinheiten als strukturelle Baueinheiten (SBUs) aufgebaut, welche über achirale $bibta^{2-}$ -Liganden miteinander verbunden sind. Das zentrale Zn^{2+} -Ion ist oktaedrisch umgeben, wobei die übrigen vier peripheren Zn^{2+} -Kationen fünffach koordiniert sind. Jede $\{Zn_5\}$ Einheit ist zu sechs $bibta$ -Liganden durch insgesamt 18 Zn-N-Bindungen koordiniert. Dabei bindet jeweils das mittlere N-Atom der Triazoleinheit des organischen Linkers mit dem oktaedrisch umgebenen Zn-Ion im Zentrum und die beiden randständigen N-Atomen der Triazolateinheit koordinieren mit zwei unterschiedlichen peripheren Zn-Atome (**Abbildung 19**). Die Abstände der Zn-N-Bindung nimmt Werte im Bereich von 2.191(3) - 2.203(3) Å im Fall des oktaedrisch umgebenen Zn1 und Werte im Bereich von 2.037(3) - 2.043(3) Å für die Bindungslängen zwischen fünffach koordinierten Zn2- und Zn3-Atomen zu dem N-Atom des organischen Linkers an. Diese Abstände stimmen sehr gut mit den Werten der anderen Netzwerke der MFU-4-Familie überein und zeigen die enge Verwandtschaft zu den veröffentlichten kubischen Netzwerken.^{50-53,89,90,92}

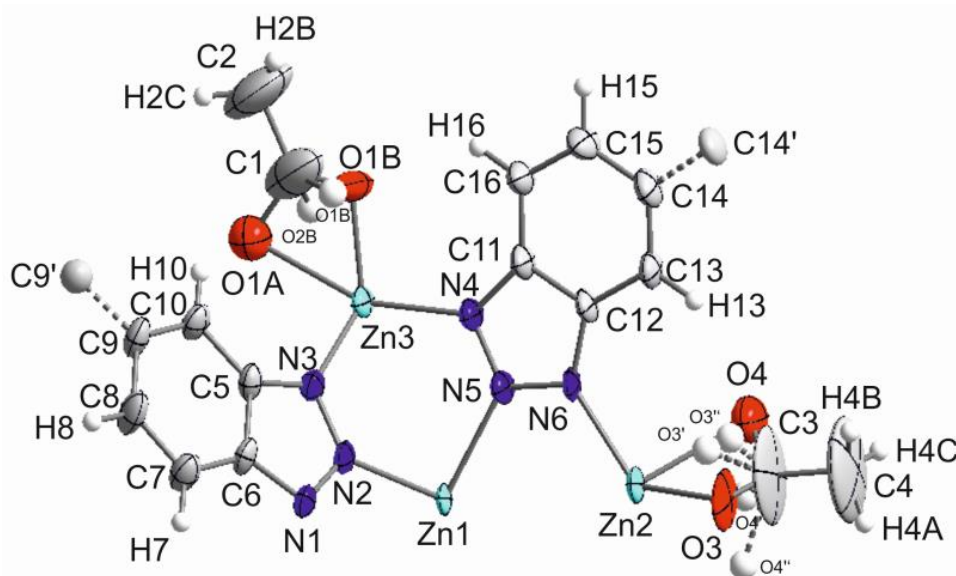


Abbildung 18 Ortep-style Darstellung der asymmetrischen Einheit von CFA-1 (Atome sind als Ellipsoide dargestellt).

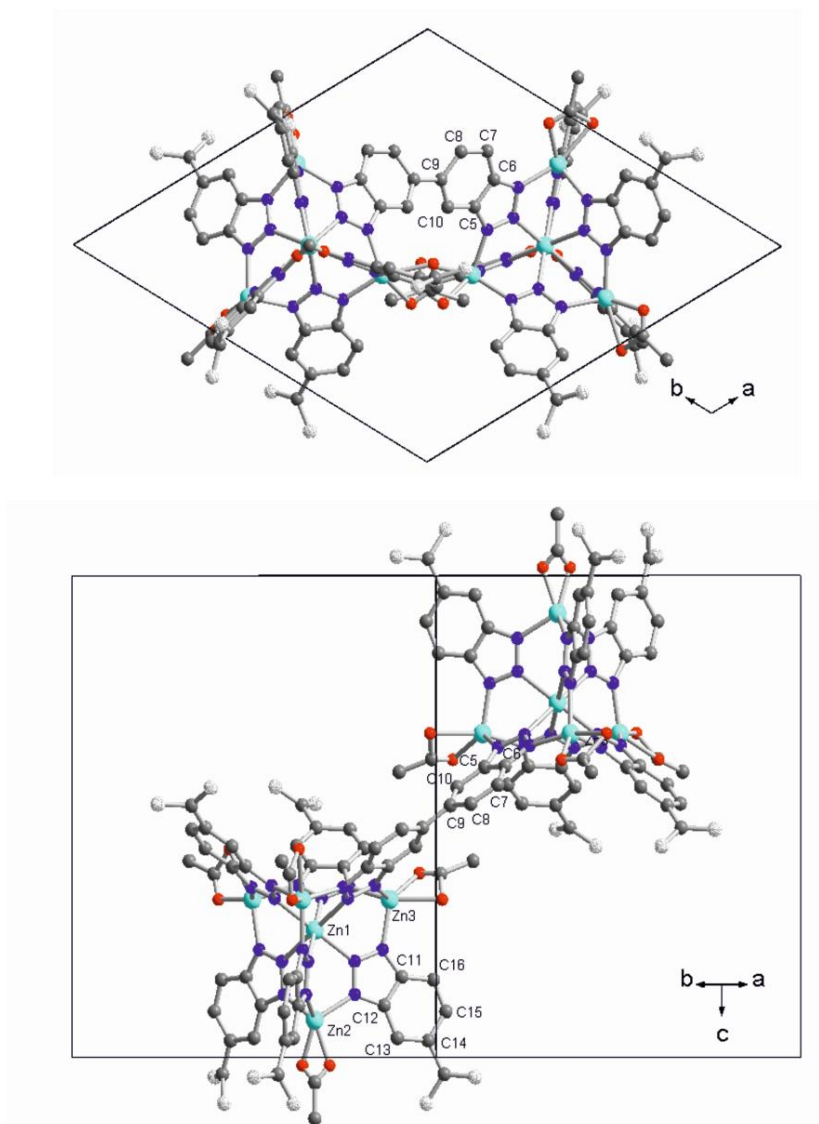


Abbildung 19 Kristall-Packungsplots von CFA-1; oben: Ball-Stab-Modell zweier Kuratowski-SBUs (Sicht entlang der c-Richtung); unten: selber Ausschnitt wie oben aber Sicht entlang der [110]-Richtung.

Auch für den bibta^{2-} -Liganden in der Struktur gibt es unterschiedliche Möglichkeiten der Anordnung. Die beiden Benzotriazolateinheiten eines Linkermoleküls sind gegeneinander verdreht. Die zwei Ebenen der bibta^{2-} -Moleküle mit den Atomen {N1 - N3, C5 - C10} sind um $42.1(2)^\circ$ um die frei rotierbare Einfachbindung im Zentrum des organischen Moleküls verdreht. Die zweite Verschiebung der beiden planaren Benzotriazolatebenen {N4 - N6, C11 - C16} desselben Linkermoleküls beträgt $36.4(2)^\circ$. Das dreidimensionale CFA-1-Netzwerk der Zusammensetzung $[\text{Zn}_5(\text{OAc})_4(\text{bibta})_3]$ ist über Kuratowski-verknüpfte SBUs aufgebaut. Die Packungsplots in den folgenden Abbildungen (**Abbildung 20** und **Abbildung 21**) sollen die CFA-1 Struktur verdeutlichen.

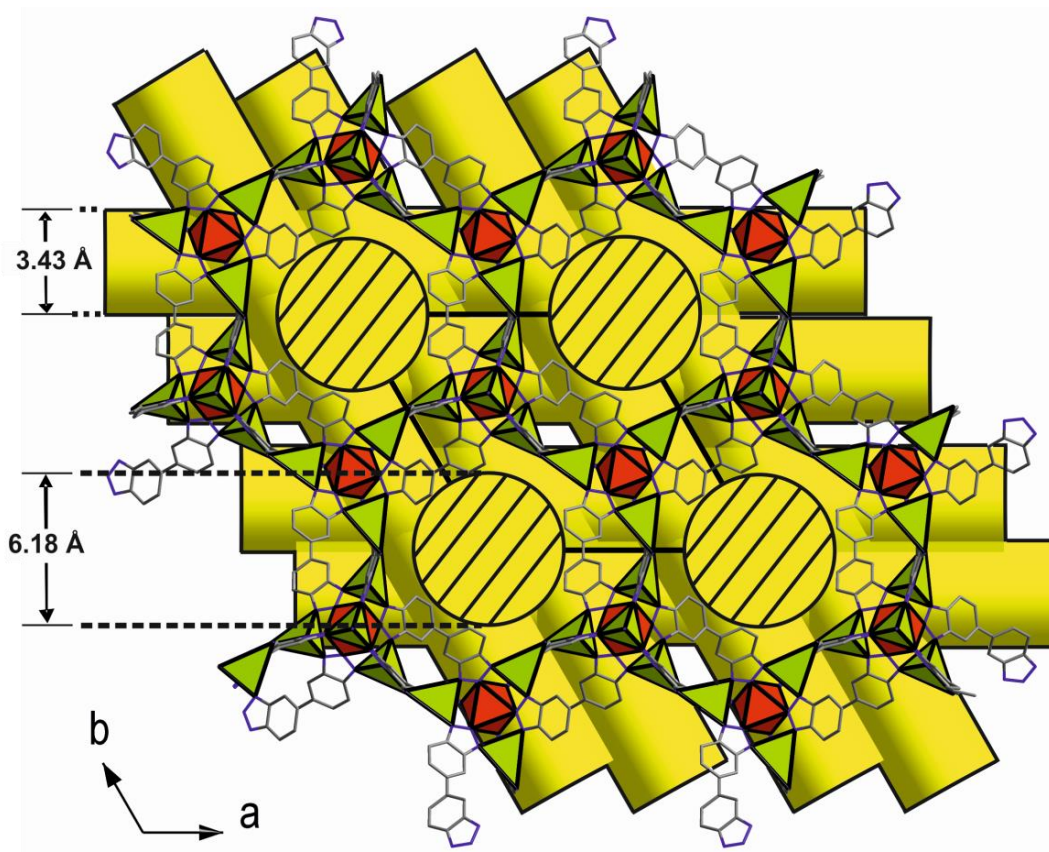


Abbildung 20 Schematische Darstellung der Kanäle des CFA-1-Netzwerks entlang der c-Achse (gelbe Röhren). Die beiden unterschiedlichen Kanaldurchmesser betragen 3.43 Å für die engeren und 6.18 Å für die Kanäle mit größerem Durchmesser.

In dem CFA-1-Netzwerk existieren hydrophobe Kanäle. Die Kanäle haben in a- und b-Richtung einen Durchmesser von 3.43 Å und entlang c-Richtung einen Durchmesser von 6.18 Å. Die größte Porenöffnung, die in die Struktur gelegt werden kann, hat eine Maximalweite von 14.35 Å. Dies stellt den Abstand zweier Kohlenstoffatome gegenüberliegender Benzotriazolateinheiten dar, abzüglich der van-der-Waals Radien von 1.7 Å für Kohlenstoffatome. Die Kanäle einer frisch synthetisierten und anschließend abfiltrierten Probe sind mit Lösemittelmolekülen gefüllt. Die fehlgeordneten NMF Moleküle lassen sich nicht verfeinern. Über die SQUEEZE Operation³⁰³ kann eine Restelektronendichte von 615 pro Elementarzelle ermittelt werden. Diese Restelektronendichte entspricht in etwa 19 N-Methylformamid Molekülen, sodass die Zusammensetzung der CFA-1 Probe mit Lösemittel mit $[\text{Zn}_5(\text{OAc})_4(\text{bibta})_3] \cdot 9.5 \text{ NMF}$ angegeben werden kann.

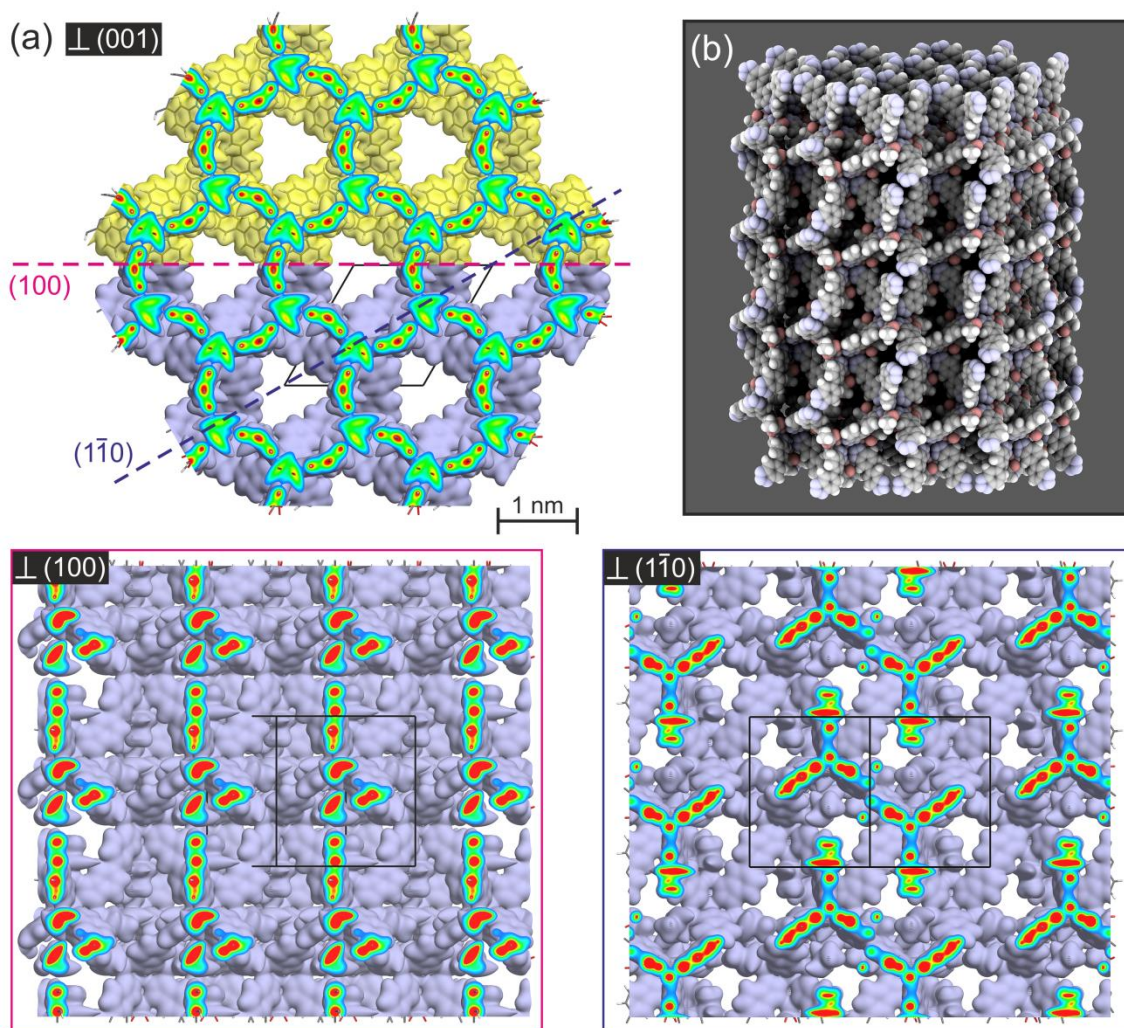


Abbildung 21 Packungsplots von CFA-1; a) Kanäle des trigonalen Netzwerks entlang der c-Achse. Die Atome der Struktur sind als farbkodierte Elektronendichte-Isoflächen dargestellt (schwach gelb / blau = $0.1 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-1}$)³⁰⁴; b) 3-D-Darstellung als raumfüllendes Modell der CFA-1 Struktur (erstellt mit Qutemol³⁰⁵); unten: Darstellung zweier unterschiedlicher Schnittebenen durch das Netzwerk.

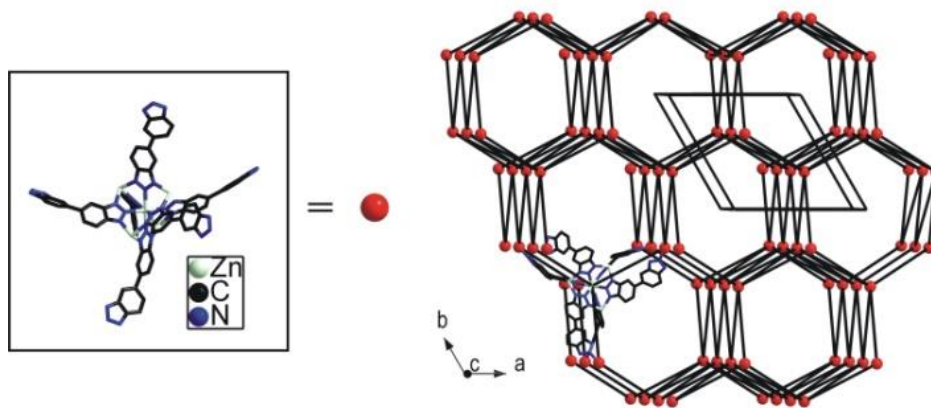


Abbildung 22 Topologische Darstellung des CFA-1 Netzwerks (fehlgeordnete Acetatgruppen wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit entfernt).

Werden die Kuratowski-Einheiten des Netzwerkes schematisch als sechs-fach koordinierte Knotenpunkte gezeichnet, ergibt sich für CFA-1 eine Netzwerktopographie des Typs *acs* (**Abbildung 22**).³⁰⁶

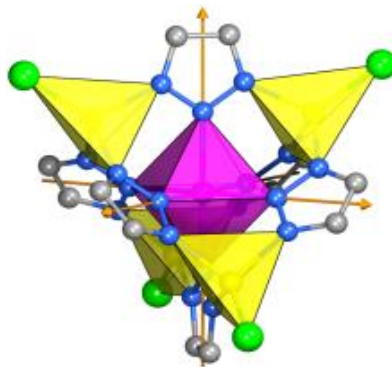


Abbildung 23 Kuratowski-SBU als typische Wiederholungseinheit der Netzwerke der MFU-4-Familie (violetter Oktaeder: zentrales, sechs-fach-koordiniertes Metallkation; gelbe Tetraeder: periphere, vier-/fünf-fach-koordinierte Metallkationen).

Es ist möglich, das CFA-1 Netzwerk der Zusammensetzung $[Zn_5(OAc)_4(bibta)_3]$ nachträglich zu modifizieren. Die Zinkkationen in peripherer Position jeder Kuratowski-Einheit (**Abbildung 23**) können, durch passend gewählte Synthesebedingungen, gegen andere Metallionen ersetzt werden. Beispielsweise ist es für das CFA-1 Netzwerk

möglich, die vier peripheren Zn^{2+} -Kationen durch Co^{2+} -Kationen auszutauschen, indem die Lösung in 60 °C warmer $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -DMAc-Lösung über Nacht in den Heizblock gestellt wird. Je nach Konzentration der eingesetzten $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -Lösung werden 1 - 4 Zinkkationen der Kuratowski-SBU in peripherer Position gegen Co^{2+} -Kationen ausgetauscht (**Abbildung 24**). Die Zusammensetzung der so erhaltenen CFA-1 Derivate kann folgendermaßen beschrieben werden: $[\text{ZnZn}_{4-x}\text{Co}_x(\text{OAc})_4(\text{bibta})_3]$. Auf diese Art wurde das Cobalt-Derivat (Co-CFA-1) des CFA-1 Gerüsts mit der Zusammensetzung $[\text{ZnZn}_3\text{Co}(\text{OAc})_4(\text{bibta})_3]$ hergestellt.

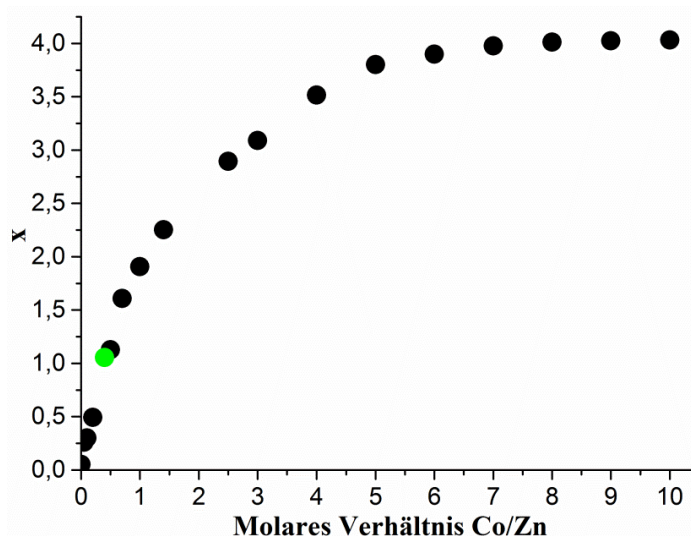


Abbildung 24 Gesamtanzahl x an Co^{2+} -Ionen pro $[\text{ZnZn}_{4-x}\text{Co}_x(\text{OAc})_4(\text{bibta})_3]$ Einheit als Funktion des molaren Verhältnisses Co/Zn nach der postsynthetischen Austauschreaktion bei 60 °C in DMAc. Der grüne Punkt markiert die Bedingungen für die Synthese des Co-CFA-1.

Die thermische und strukturelle Stabilität des CFA-1 und des Co-CFA-1 wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) und temperaturabhängige XRD-Messungen (VTXRPD) untersucht. Für die TGA-Messungen wurden die Proben nach der Synthese abfiltriert, mehrmals mit frischem NMF gewaschen und anschließend in einem Behälter über NMF gelagert. In den TGA-Kurven der beiden Verbindungen ist im Bereich von 20 – 200 °C ein Gewichtsverlust von knapp 45 % zu beobachten (**Abbildung 25**). Dieser Rückgang der Masse resultiert aus dem Lösemittelverlust aus den Hohlräumen der porösen Verbindung. Für eine idealisierte Zylinderform der Kanäle der Struktur kann berechnet werden, dass mit einem Gewichtsverlust von knapp 38 % nach Lösemittelentfernung zu rechnen ist. Diese Berechnung berücksichtigt jedoch nicht, dass sich NMF-Moleküle auch in etwas größeren Poren bzw. auf der Kristalloberfläche aufhalten können. Beide Verbindungen sind laut thermogravimetrischer Analyse unter Stickstoff-

Atmosphäre bis mindestens 380 °C stabil. Ab dieser Temperatur beginnt die Zersetzung des Netzwerkes.

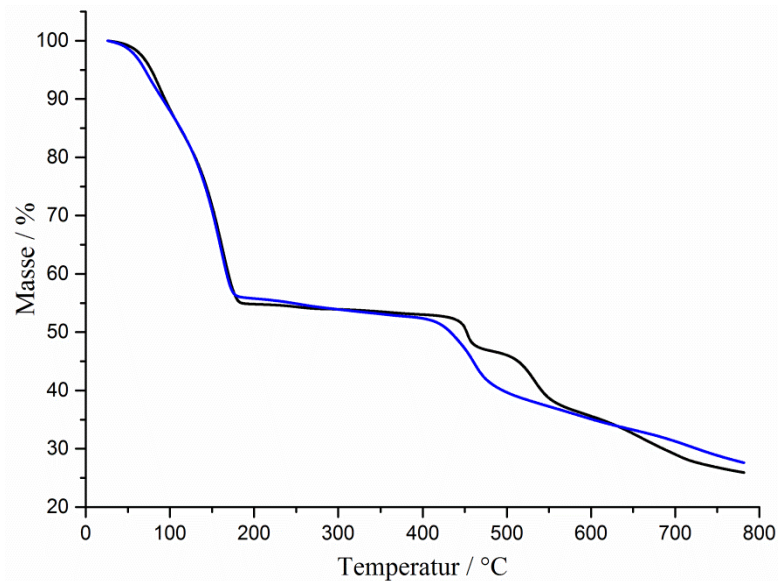


Abbildung 25 Thermogravimetrische Analyse von CFA-1 (schwarze Kurve) und Co-CFA-1 (blaue Kurve) unter N₂-Atmosphäre.

Das experimentell erhaltene Pulver-Diffraktogramm von CFA-1 stimmt sehr gut mit dem simulierten XRD aus der Einkristallstrukturanalyse überein (**Abbildung 26**). Die temperaturabhängigen XRD Messungen bekräftigen die Ergebnisse der TGA-Messungen und zeigen, dass beide Netzwerke bis über 350 °C ihren kristallinen Charakter beibehalten und thermisch stabil sind (**Abbildung 26** und **Abbildung 27**). Bei Temperaturen größer 400 °C treten die ersten Fremdreﬂexe im XRD auf, welche Zink(II)oxid zuzuordnen sind (PDF Nummer: 36-1451).

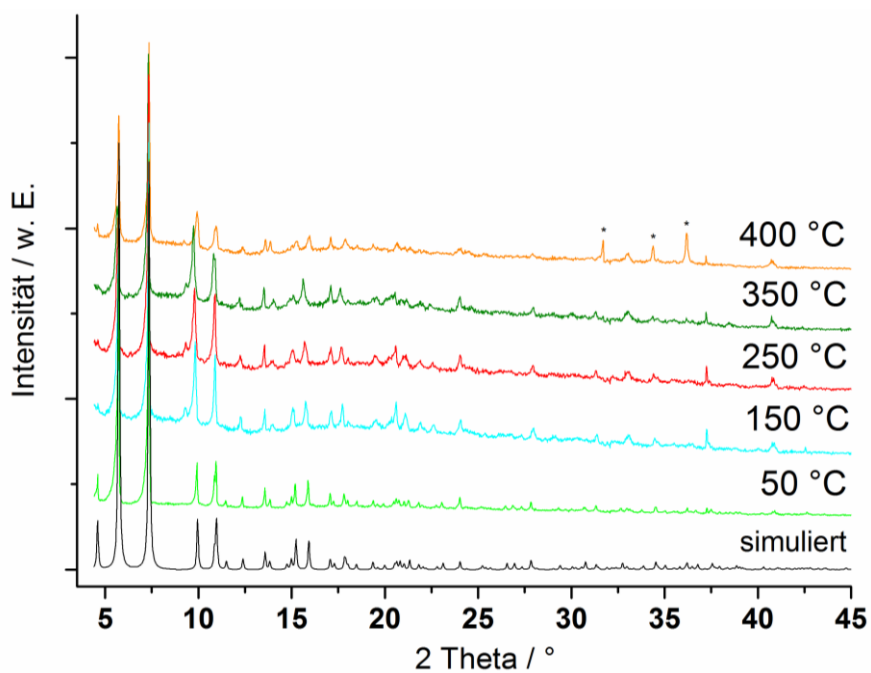


Abbildung 26 VTXRPDs des CFA-1 Netzwerkes im Bereich von 50 – 400 °C. Das unterste XRD wurde aus der Einkristalllösung simuliert und dient zum Vergleich der Phasen. Die mit Sternchen (*) gekennzeichneten Reflexe gehören zu ZnO.

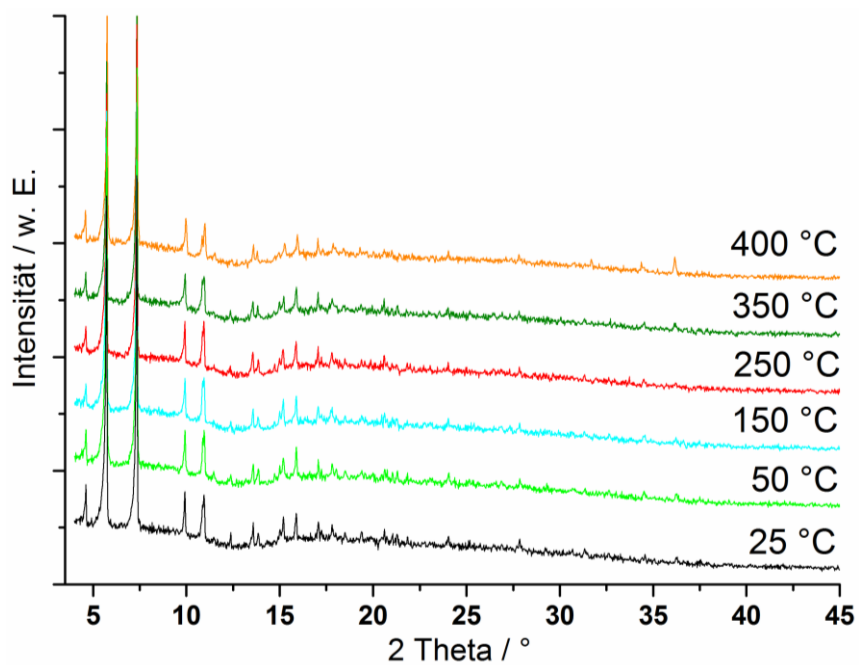


Abbildung 27 VTXRPDs des Co-CFA-1 im Bereich von 25 – 400 °C.

Um die Co-CFA-1 Probe noch etwas genauer zu charakterisieren, wurde ein UV/vis-Spektrum aufgenommen (**Abbildung 28**). Das Kubelka-Munk transformierte Spektrum zeigt fünf Absorptionsbanden bei 567, 741, 1027, 1413 und 1708 nm. Um die genauen Maxima der hinteren vier Absorptionsbanden zu ermitteln, wurden die Banden mittels Gauss-Funktionen und der Origin-Software angefitet.³⁰⁷ Die ermittelten Maxima stimmen sehr gut mit den Bandenlagen für fünffach-koordinierte Co^{2+} -Komplexe in der Literatur überein.³⁰⁸ Beispielsweise zeigt das Absorptionsspektrum des $\text{Co}(\text{NP}_3)\text{Br}^+$ Komplexes mit C_{3v} -Punktsymmetrie, das vergleichbar zum Co-CFA-1 System mit fehlgeordneten Acetatliganden ist, Absorptionsbanden bei 571, 752, 1000, 1111 und 1754 nm.^{309,310}

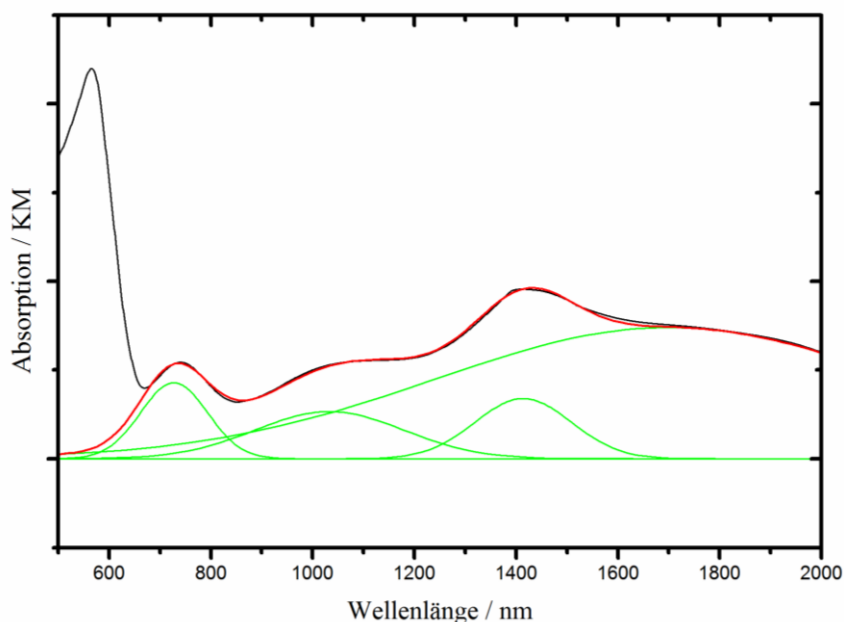


Abbildung 28 UV/vis Spektrum des Co-CFA-1 (schwarze Kurve); angepasste Gauss-Funktionen (grüne Kurven) und die resultierende Gauss-Anpassung (rote Kurve).

Des Weiteren wurde das CFA-1 MOF auch durch rechnergestützte Untersuchungen genauer charakterisiert. Um FT-IR Spektren sowie später auch NMR Spektren zu berechnen, war es nötig, die sehr umfangreiche Struktur des CFA-1 Netzwerkes auf weniger komplexe Cluster herunterzubrechen. Dabei wurden den Berechnungen drei unterschiedliche Cluster zu Grunde gelegt. Cluster 1 und Cluster 2 (**Abbildung 29**) enthalten die SBU, die das CFA-1 Netzwerk aufbaut. Dabei beschreibt Cluster 1 mit seiner fünf-kernigen Zn-Einheit, welche zu sechs Benzotriazolateinheiten verknüpft ist, sehr gut die oktaedrische Umgebung des zentralen Zn^{2+} -Ions. Der Cluster 2 hingegen beschreibt die Wechselwirkung der Acetatgruppen im CFA-1 Netzwerk wesentlich besser. Einen sehr viel größeren Ausschnitt mit 221 Atomen und zusätzlichen topologischen

sowie symmetrischen Informationen des CFA-1 Netzwerk stellt der Strukturausschnitt mit der Bezeichnung Cluster 3 dar (**Abbildung 30**).

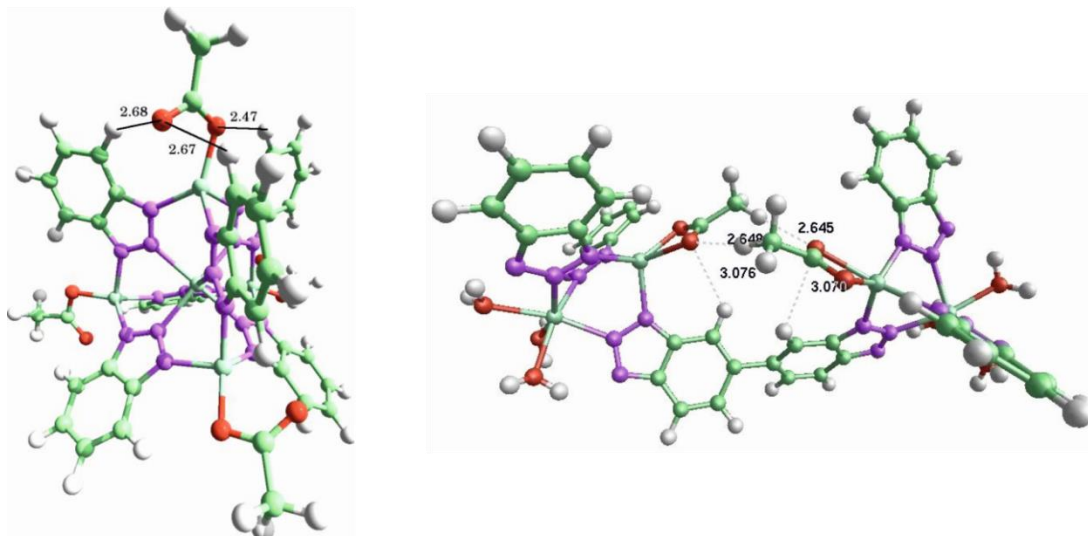


Abbildung 29 links: Cluster 1 der Zusammensetzung $[Zn_5(OAc)_4(bta)_6]$ (mit $bta^- = 1,2,3$ -Benzotriazolot) mit ausgewählten Wasserstoffbrückenbindungen (Abstände in Å); rechts: Cluster 2 als Modelausschnitt des CFA-1 Gerüsts mit interagierenden Acetatgruppen und ihren Wasserstoffbrückenbindungen (Abstände in Å).

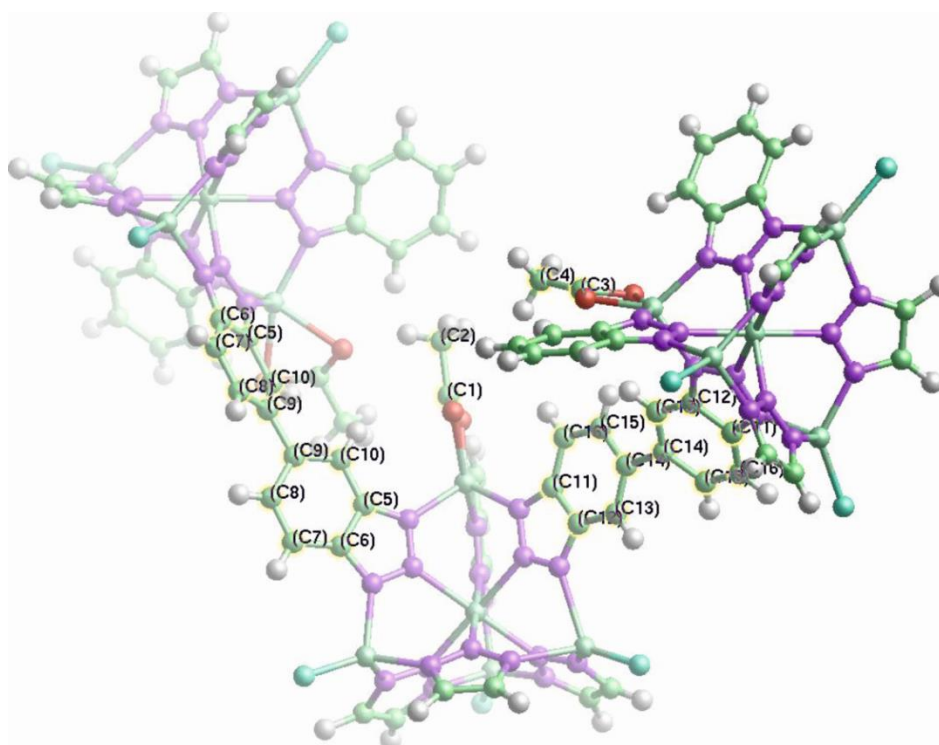


Abbildung 30 Größtes Strukturmodell der rechnergestützten Charakterisierung von CFA-1: Cluster 3 mit 221 Atomen, der den IR und NMR-Berechnungen zugrunde gelegt wurde. Der Cluster enthält drei Acetatgruppen sowie die beiden unterschiedlich angeordneten bibta-Liganden.

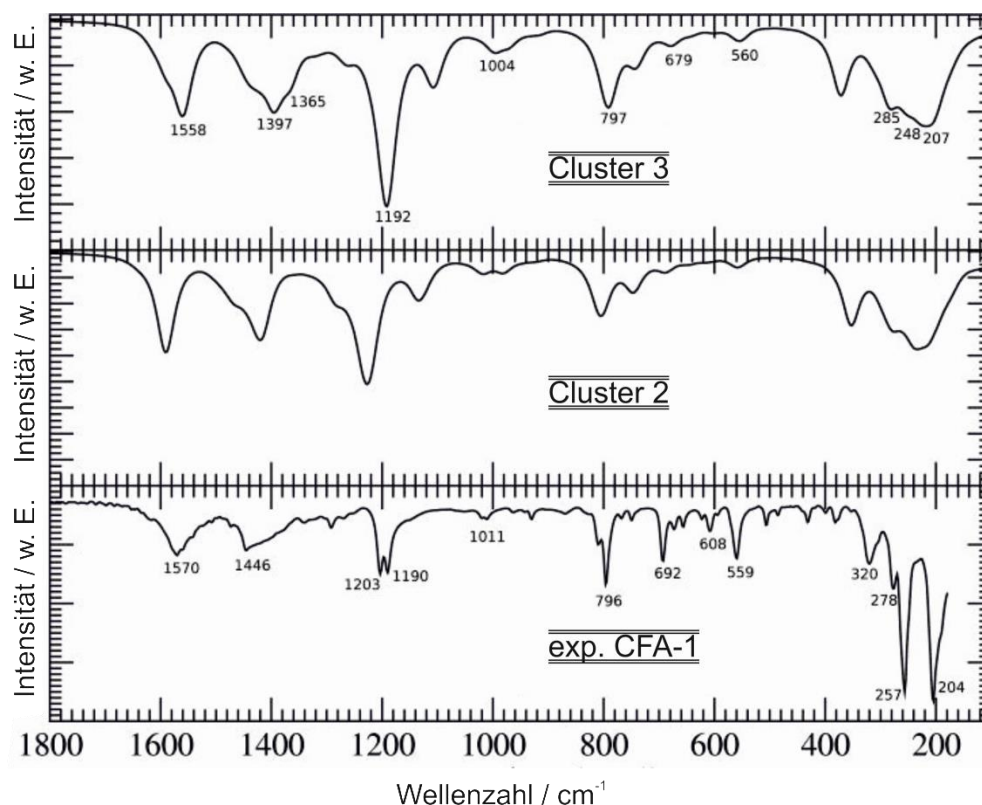


Abbildung 31 Berechnetes IR Spektrum von Cluster 3 (oben) und berechnetes Spektrum von Cluster 2 (Mitte) verglichen mit dem experimentell aufgenommenen IR Spektrum des CFA-1 Netzwerkes (unten).

Tabelle 8 DFT-berechnete aktive Schwingungsmoden in dem Infrarot-Spektrum der Cluster 2 und 3 verglichen mit den experimentell erhaltenen Banden.

(CFA-1) (exp.) (cm ⁻¹)	Zuordnung	(Cluster-2) (ber.) (cm ⁻¹)	(Cluster-3) (ber.) (cm ⁻¹)
204, 257, 278	Zn-bta	210 - 260	207, 248, 261, 285
320	Zn-Acetat	295	310
559	bta	560	560
608	Acetat	--	603
692	Acetat	689	679
796	bta	800	797
1011	bta	1019	1004, 1027
1190, 1203	Zn-bta	1220 - 1230	1189, 1192
1446	Acetat	1414 - 1426	1365, 1397
1570	Acetat	1590	1558

Aus **Abbildung 31** und **Tabelle 8** wird ersichtlich, dass die Berechnungen an den Modellen und den daraus erhaltenen IR-Spektren sehr gut mit dem experimentell erhaltenen Spektrum des CFA-1 Gerüsts übereinstimmt. Die Frequenzen bei kleinen Wellenzahlen (experimentell 205, 256, 277 cm^{-1} und berechnet 207, 248, 261 285 cm^{-1}) stimmen gut überein und sind den Biege- bzw. Streckschwingungen des Zinks und des Benzotriazoltringes zuzuordnen. Auch die berechneten Maxima bei 1189 und 1192 cm^{-1} gehören zu den Schwingungen der Zn-bta Bindungen. Die berechneten Banden bei 560, 797, 1004 und 1027 cm^{-1} sind Schwingungsmoden des 1,2,3-Benzotriazolates und liegen im experimentell erhaltenen Spektrum des CFA-1 bei 559, 796 und 1011 cm^{-1} . Nun können noch die Bandenlagen der Acetatgruppen verglichen werden, dabei liegen die berechneten Werte bei 603, 679, 1365, 1397 und 1558 cm^{-1} , wohingegen die experimentellen Daten Maxima bei 608, 692, 1446 und 1570 cm^{-1} zeigen.

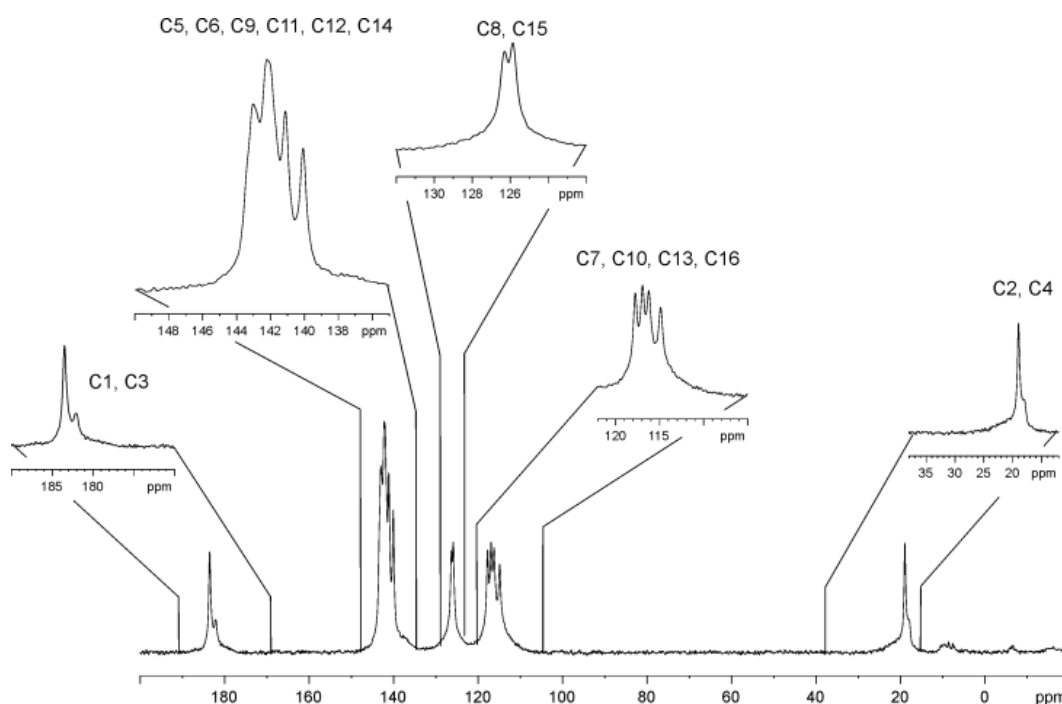


Abbildung 32 ^{13}C CPMAS Spektrum des CFA-1; Nummerierung der Kohlenstoff-Atome entsprechen den Markierungen in der asymmetrischen Einheit (**Abbildung 18**).

In dem ^{13}C CPMAS NMR Spektrum des CFA-1 konnten 16 unterschiedliche Signalpositionen ausgemacht werden (**Abbildung 32**). Die Signale um 19 ppm und 183 ppm können den Kohlenstoff-Atomen der Acetatliganden in dem Netzwerk zugeordnet werden (18.0 und 18.9 ppm: C2 und C4; 182.0 und 183.5 ppm: C1 und C3). Aus diesen Verschiebungen geht hervor, dass zwei unterschiedliche Typen an Acetatliganden in

dem CFA-1-Netzwerk vorliegen müssen. Die übrigen zwölf Signale liegen alle in einem Bereich, der typisch für aromatische Kohlenstoff-Atome ist (114.8, 116.2, 116.9 und 117.7 ppm; 125.8 und 126.3 ppm; 140.0, 141.1, 142.0, 142.2, 142.8, 143.0 ppm). Diese Verschiebungen deuten bereits auf das Vorhandensein zweier unterschiedlich angeordneter BIBTA²⁻-Liganden in CFA-1 hin.

Durch computerunterstützte Berechnungen wurde für das CFA-1-MOF des Weiteren die chemische Verschiebung für ¹³C NMRs berechnet. Die Ergebnisse der Cluster- und periodischen-DFT-Berechnungen mit den experimentell erhaltenen chemischen Verschiebungen sind in der folgenden Tabelle dargestellt (**Tabelle 9**).

Tabelle 9 Chemische Verschiebungen (berechnet und experimentell) des ¹³C NMRs (ppm) des CFA-1 MOFs.

Kohlenstoff Label ^a	periodisch-DFT berechnet ^b	Cluster-DFT berechnet	experimentell
C1 (6)	164.3	181.6, 184.3	179.6, 182.0, 183.5
C3 (2)	164.3	180.2	
C2 (6)	23.2	19.9, 21.1	18.0, 18.9, 21.7
C4 (2)	22.8	21.2	
C5 (6)	152.4	141.4	140.0, 142.0, 142.2, 142.8
C6 (6)	151.2	141.0	
C11 (6)	150.9	141.2	
C12 (6)	152.1	141.5	
C7 (6)	124.9	117.0	114.8, 116.2, 116.9, 117.7
C10 (6)	126.2	116.0	
C13 (6)	123.6	116.3	
C16 (6)	125.4	116.7	
C8 (6)	135.3	128.2	125.8, 126.3
C15 (6)	135.5	128.2	
C9 (6)	151.9	141.1	141.0, 143.3
C14 (6)	149.8	143.0	

^a vgl. Abbildung 18: Labels wie in asymmetrischer Einheit

^b Für äquivalente Kohlenstoffatome sind die berechneten Werte sehr ähnlich (mit Ausnahme von C1 - C4). Die Werte sind gemittelt. Die Werte der berechneten Kohlenstoffatome C1 - C4 variieren sehr stark, da insgesamt acht unterschiedliche Acetatgruppen pro Elementarzelle in CFA-1 vorliegen.

Beim Vergleich der Daten kann als allgemeiner Trend festgehalten werden, dass die Cluster-DFT-berechneten Werte eine bessere Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen zeigen als die periodisch gerechneten. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass die ausgeprägte Größe des Clusters 3 eine nahezu akkurate Kopie der realen Umgebung der C-Atome des CFA-1 Gerüsts darstellt. Je besser die lokalen Eigenschaften der C-Atome wiedergegeben werden können, desto genauer kann die chemische Verschiebung berechnet werden.

Im folgenden Abschnitt wird noch genauer auf die Physisorptionsmessungen der beiden porösen Netzwerke CFA-1 und Co-CFA-1 eingegangen. Beide Verbindungen zeigen permanente Porosität, was durch Argon-Gas-Sorptionsuntersuchungen festgestellt wurde. Die Argon-Absorptionsisothermen bei 77 K beider Verbindungen sind sehr ähnlich und zeigen ein typisches Verhalten für mikroporöse Verbindungen (Typ-I, **Abbildung 33**).

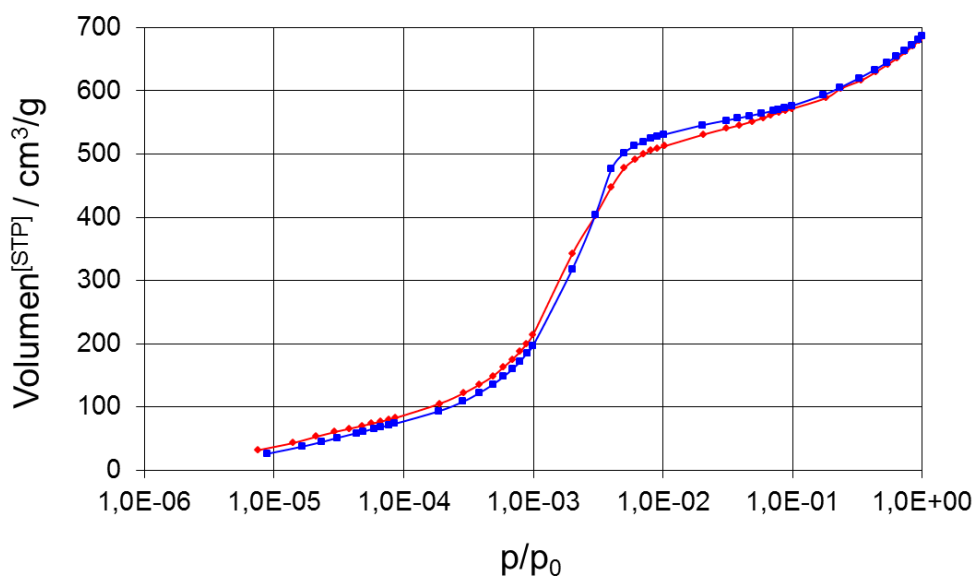


Abbildung 33 Argon Absorptionsisothermen bei 77 K; semilogarithmische Auftragung für CFA-1 (rot) und Co-CFA-1 (blau).

Das Porenvolumen der beiden Verbindungen, das aus den Sorptionsisothermen und anschließender NLDFT Methode berechnet werden kann, beträgt $0,756 \text{ cm}^3/\text{g}$ für CFA-1 und $0,762 \text{ cm}^3/\text{g}$ für das Co-CFA-1. Aus den kristallografischen Daten wird für einen Messfühleradius von $1,68 \text{ \AA}$ und der Berechnung durch die Platon/Squeeze

Software³⁰³ ein Wert von $0.784 \text{ cm}^3/\text{g}$ erhalten und zeigt damit sehr gute Übereinstimmung. Zudem zeigen diese Untersuchungen sowie die Röntgenpulverdiffrakogramme, dass das Netzwerk auch nach Entfernen des Lösemittels stabil ist. Die BET-Oberflächen der beiden Verbindungen sind mit $1965 \text{ m}^2/\text{g}$ für CFA-1 und $2003 \text{ m}^2/\text{g}$ für Co-CFA-1 nahezu identisch. Die Auswertung der Sorptionsisothermen bei 77 K liefert zudem die Porengrößenverteilung der beiden Netzwerke (**Abbildung 34**). Die Poren zeigen Weiten im Bereich von $9 - 12 \text{ \AA}$ mit einem Maximum von 10.3 \AA .

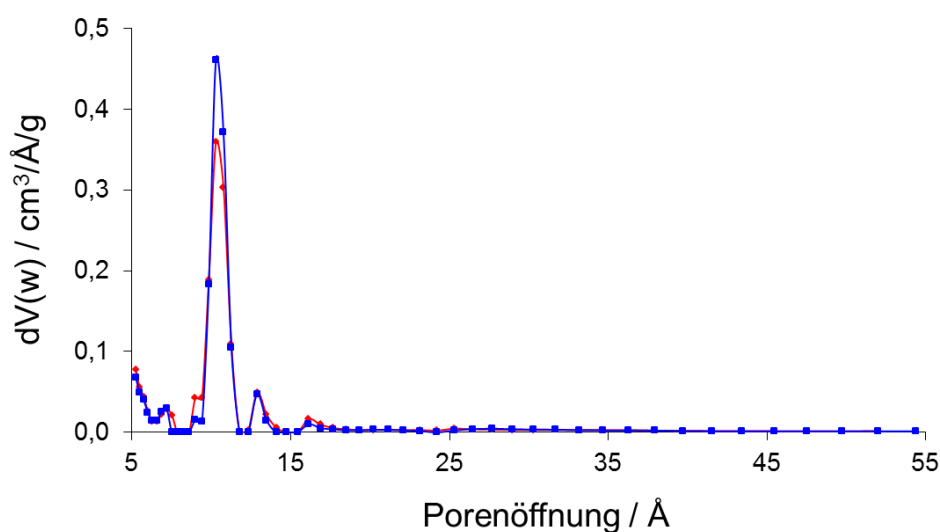


Abbildung 34 Porengrößenverteilung für CFA-1 (rot) und Co-CFA-1 (blau).

Zur Strukturlösung des CFA-1 Netzwerkes wurde eine Probe abfiltriert, mehrmals mit *N*-Methylformamid gewaschen und wieder in frischem NMF suspendiert. Aus dieser Suspension wurde später ein Einkristall entnommen, in Paratone-N Öl überführt und in einer Cryo-Schleife befestigt. Die Daten wurden am Joint Berlin-MX Laboratory am Elektronenspeicherring BESSY-II mittels Synchrotronstrahlung an der Beamline 14.2 aufgenommen. Die Messung wurde bei 100 K durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem MX-225-CCD-Detektor (Rayonics, Illinois). Die erhaltenen Daten wurden mit dem XDS-Software³¹¹ Paket integriert und skaliert. Mit Hilfe des SHELXS-97 Programms^{312,313} wurde die Struktur über die direkte Methode gelöst. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte über das SHELXL-97^{312,313}. Sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome wurden für das CFA-1 MOF mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (**Tabelle 10**).

Tabelle 10 Kristallografische Daten zur Strukturverfeinerung von CFA-1.

	CFA-1
Empirische Formel	$C_{44} H_{30} N_{18} O_8 Zn_5$
Formelgewicht	1265.71
Temperatur	100(2) K
Strahlung, Wellenlänge	Synchrotron, 0.88561 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}21$, Nr. 150
Zellparameter	$a = 17.750(3)$ Å $c = 19.192(4)$ Å
Volumen	$5236.7(15)$ Å ³
Z	2
Berechnete Dichte	0.803 g cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	2.097 mm ⁻¹
$F(000)$	1268
Kristallgröße	$0.06 \times 0.04 \times 0.04$ mm
Messbereich θ	1.65° bis 33.98°
h,k,l-Bereich	$-22 \leq h \leq 21$, $-22 \leq k \leq 22$, $-24 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	17630
Unabhängige Reflexe	7177 [$R(\text{int}) = 0.0556$]
Vollständigkeit bis θ_{max}	97.4 %
Absorptionskorrektur	Keine
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	7177 / 7 / 257
Goodness-of-fit gegen F^2	1.044
Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0450$
R Indizes (aller Reflexe)	$wR_2 = 0.1131$
Absoluter Strukturparameter	0.033(9)
Maximale und minimale Restelektronendichte	1.041 und -0.426 e Å ⁻³

Die Struktur des Co-CFA-1 wurde über eine Rietveld-Verfeinerung gelöst. Dazu wurde das Pulver-XRD in Transmission der Probe in einer Kapillare aufgenommen ($4 - 70^\circ$

2 θ , 0.02 °, 8 s Schritt⁻¹). Die Rietveld-Verfeinerung wurde mittels der Jana2006 Software³¹⁴ durchgeführt. Wasserstoffatome wurden mit Hilfe des SHELXL Programms^{312,313} positioniert. Die abgeschlossenen Rietveld-Verfeinerungsplots sind in folgender **Abbildung 35** dargestellt. Die kristallografischen Daten der Strukturlösung des Co-CFA-7 mit der Zusammensetzung [ZnZn₃Co(OAc)₄(bibta)₃], sind in der **Tabelle 11** zusammengefasst.

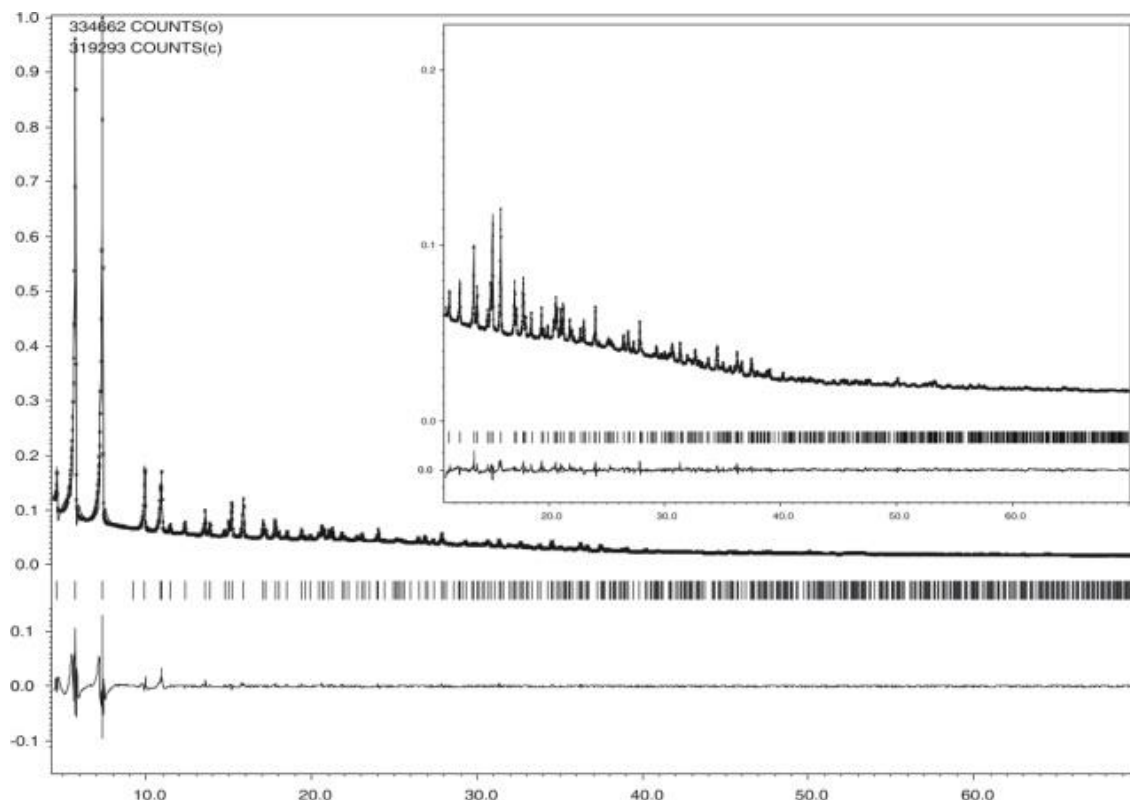


Abbildung 35 Rietveld-Verfeinerungsplots des Co-CFA-1. Gepunktete und durchgezogene Linien zeigen experimentell erhaltenes und berechnetes Diffraktogramm. Die Differenzdarstellung der beiden Plots ist ganz unten geplottet. Das insertierte Fenster zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von 11 - 70 ° 2 θ .

Tabelle 11 Kristallografische Daten zur Strukturverfeinerung von Co-CFA-1.

Co-CFA-1	
Diffraktometer	Bruker D8 Advance
Strahlungsquelle / Wellenlänge	Cu, 1.5425 Å
Temperatur	293(3) K

Zusammensetzung	[ZnZn ₃ Co(OAc) ₄ (bibta) ₃]
Empirische Formel	C ₄₄ H ₃₀ Co ₁ N ₁₈ O ₈ Zn ₄
M _r	1259.3
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 321, Nr.150
Zellparameter	<i>a</i> = 17.7771(7) Å <i>c</i> = 19.1129(16) Å
Volumen	5230.9(5) Å ³
Z	2
Berechnete Dichte	0.7801 g cm ⁻³
<i>F</i> (000)	1202
Probenbeschaffenheit	leicht rötliches Pulver
Gemessener 2θ Bereich	4.4 – 70.0 °
Erhaltene Reflexe	3799
R _{wp}	6.44 %
R _p	3.54 %

4.1.3 Zusammenfassung zu CFA-1

Durch die einstufige Synthese war der organische Bistriazolligand (H₂-BIBTA) ohne Probleme im Multi-Gramm-Maßstab zugänglich. Dadurch war es möglich diesen Liganden mit vielen unterschiedlichen Metallsalzen umzusetzen, um so weitere Koordinationspolymere, die durch diesen Liganden aufgespannt werden, zu erhalten. Eine Übersicht der Reaktionsbedingungen und der durchgeführten Testreaktionen befinden sich im Anhang dieser Dissertation (Tabelle-A 2). Keine der getesteten Kombinationen, mit Ausnahme der Umsetzungen mit Zinkacetat, führte zu einem kristallinen Ergebnis. Die amorphen Niederschläge in den Reaktionsröhrchen wurden nach dem Betrachten unter dem Lichtmikroskop nicht weiter analysiert und verworfen.

Die Metall-organische Gerüstverbindung CFA-1 ist mit seiner Kuratowski-verknüpften Untereinheit ein weiterer Vertreter der MFU-4-Familie. Dieses neu-synthetisierte Netzwerk ist im Gegensatz zu den kubischen Gerüsten des MFU-4 und MFU-4*large* das erste Mitglied der MFU-4-Familie, das in einem trigonalen System kristallisiert. Des Weiteren ist es das erste chirale Netzwerk mit Kuratowski-Einheiten als SBU. Analog zu dem MFU-4*large* ist es auch bei CFA-1 möglich, unterschiedliche Übergangsmetallkationen in die Verbindung einzubauen. Durch postsynthetische Modifikation des Zink-MOFs wurde statistisch ein peripheres Zn^{2+} -Kation jeder SBU durch ein Co^{2+} -Ion ersetzt. Speziell das Co-CFA-1 wurde im Rahmen dieser Dissertation genauer charakterisiert. Diese nachträgliche Modifizierung ermöglicht den Zugang zu vielen Übergangsmetallderivaten des chiralen CFA-1 Gerüsts. Die einfache Ein-Stufen-Synthese des Liganden macht das Netzwerk ebenfalls sehr attraktiv. Das günstig zu erwerbende Edukt kann durch eine schlichte Ringschlussreaktion zum Bistriazolot umgesetzt werden, sodass es kein Problem darstellt, eine große Menge an CFA-1 und dessen Derivate herzustellen. Gerade bei dem Versuch, die MOFs in praktische Anwendungen zu bekommen und interessante Versuchsaufbauten zu testen, kann es von großem Vorteil sein, wenn nicht nur wenige Milligramm der MOF-Verbindung zur Verfügung stehen, sondern ohne Weiteres im Gramm-Maßstab produziert werden kann.

Jeder einzelne Kristall des Systems kristallisiert homochiral aus. Das Pulver stellt nach der Synthese im Ganzen ein racemisches Gemisch mit Kristallen dar, die links- bzw. rechtsdrehende schraubenförmige Kanäle aufweisen. Eine große Herausforderung wird es sein, das Enantiomerenverhältnis des Bulk-Materials in Richtung eines Enantiomers hin zu verschieben. Zu Beginn dieses Unterpunktes wurde auf mehrere Literaturstellen verwiesen, in denen Forschergruppen von der erfolgreichen Synthese homochiraler Netzwerke berichten. Durch unterschiedliche Ansätze, wie die Verwendung von enantiomerenreinen organischen Liganden oder durch Einsatz chiraler Additive, konnten die Forscher homochirale MOFs synthetisieren. Wie schon erwähnt kristallisiert das CFA-1 in Form eines Razemats, wobei jeder einzelne Kristall homochiral ist. Es wurden diverse Versuche mit diesem System unternommen, um dieses 50:50-Verhältnis zugunsten eines Enantiomers hin zu verschieben. Ein Ansatz war es, die Synthese des CFA-1 durch chirale Additive zu beeinflussen. Leider blieben kristalline Präzipitate aus, als Zusätze wie (S)-1-Phenylethanol, (R)-(-)-2-Butanol oder (S)-(-)-1-Phenylethylamin in unterschiedlichen Konzentrationen, zu der Synthese gegeben wurden. Auch die CFA-1-Synthese in einer chiralen ionischen Flüssigkeit, wie es Morris et al. schon einmal für ein Koordinationspolymer beschrieben hatten, brachte in diesem Fall keinen Erfolg. Das 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumprolinat konnte zwar erfolgreich

hergestellt werden (Abbildung-A 9), aber das CFA-1 ließ sich in dieser Umgebung nicht herstellen.³¹⁵⁻³¹⁷ Eine weitere Variante, um das homochirale CFA-1 direkt zu synthetisieren, stellt der Einsatz eines chiralen Zinksalzes (statt des Zink(II)acetats) dar. Dazu wurden die Zink(II)-Salze der (S)-(+)-Mandelsäure bzw. der (R)-(-)-Aminophenylelessigsäure hergestellt. Die MOF-Experimente mit diesen Zinksalzen und dem H₂-BIBTA lieferten allerdings nur amorphe Niederschläge, die nach dem Betrachten unter dem Lichtmikroskop verworfen wurden. Eine weitere Idee war es, die beiden Enantiomere des CFA-1 durch Einlagerung von enantiomeren-reinen Farbstoffen, unterscheiden zu können.^{318,319} Voraussetzung für eine optische Trennung wäre die unterschiedliche Wechselwirkung des enantiomeren-reinen Farbstoffs mit der links- oder rechtsdrehenden Form des porösen CFA-1 Netzwerks. Für diese Einlagerungsversuche wurden (R)-(+)-6,6'-Dimethyl-2,2'-biphenyldiamin, (R)-*N,N*-Dimethyl-1,1'-binaphthyldiamin und das (R)-(+)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binathalin getestet. Die Farbstoffe wurden zur Reaktionsmischung der Synthese des CFA-1 zugegeben. In allen drei Fällen wurde das CFA-1-Netzwerk aus dem MOF-Experiment erhalten. Nach dem Abfiltrieren und Waschen der Präzipitate wurden die Proben mit einer UV-Lampe unter dem Mikroskop betrachtet (Abbildung-A 10). Leider war kein Farbunterschied unter dem Fluoreszenzmikroskop auszumachen, der anders wirkende Farbton mancher Kristalle lag an der unterschiedlichen Orientierung der Prismen auf dem Objektträger.

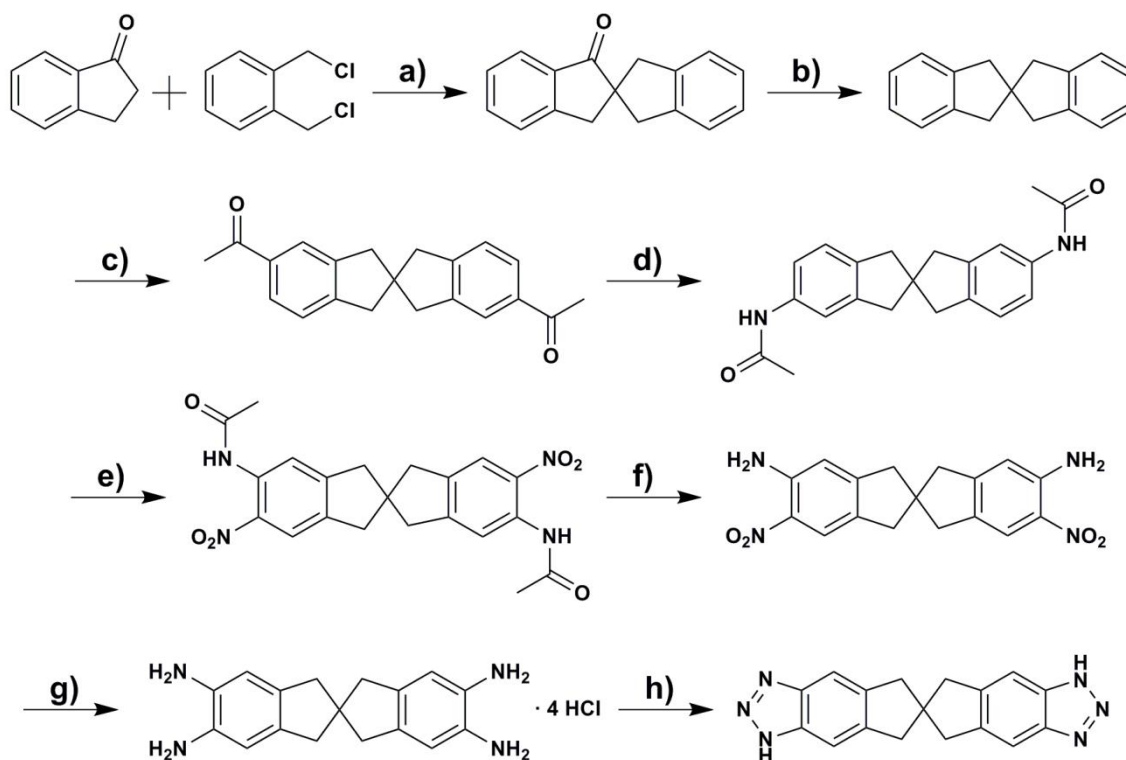
Die Versuche zur Beeinflussung des Enantiomerengleichgewichts bei der Synthese des CFA-1 blieben leider erfolglos. Eine enantiomerenreine Probe an CFA-1 könnte später unter Umständen gut in der heterogenen asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden. Durch die postsynthetische Modifizierungsmöglichkeit des Netzwerkes wäre ein Zugang zu einem ganzen Katalysator-Set geschaffen, bei welchem nahezu beliebige Metall-Ionen in die poröse Struktur eingebaut und gezielt organische Reaktionen katalysiert werden könnten.

4.2 Das 5,5',7,7'-Tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-spirobi[indeno-[5,6-*d*][1,2,3]triazol]

Der im Folgenden beschriebene Spiro-Bistriazolatlignand stellt aufgrund seiner aufwendigen organischen Synthese eine sehr anspruchsvolle Verbindung dar. Als Spiroverbindungen werden alle Moleküle bezeichnet, die polycyclisch sind und in denen zwei Ringe nur über ein gemeinsames Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind. Die so verknüpften Ringe können sich gegeneinander verdrehen. Die folgende Syntheseroute des H₂-BTSBI baut größtenteils auf den Ergebnissen der Diplomarbeit „Metallorganische Gerüstverbindungen mit spirozyklischen Bistriazolatlignanden“⁹³ auf. Die mehrstufige Synthese wurde für viele Schritte hinsichtlich Lösemittel, Reaktionszeiten oder eingesetzten Stoffmengen optimiert. Manche Zwischenstufen wurden über alternative Methoden synthetisiert. Im folgenden Unterpunkt wird die organische Synthese des Liganden vorgestellt, ehe sich eine Charakterisierung und Zusammenfassung anschließt.

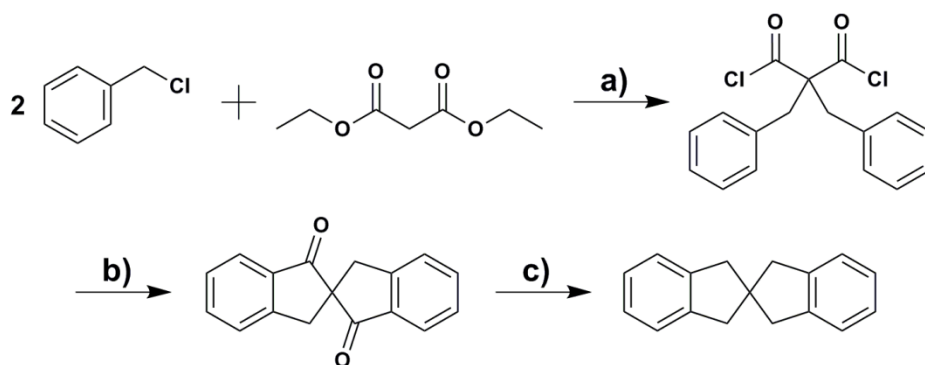
4.2.1 Synthese des Liganden

Der organische Linker mit dem Spirobiindan-Grundgerüst wurde in einer achtstufigen Synthese, ausgehend von Indan-1-on und 1,2-Bis(chlormethyl)benzol, dargestellt. Dabei wurden für mehrere Stufen verschiedene Reaktionswege getestet. Ein möglichst einfacher Syntheseweg, bei dem das Produkt ohne Verunreinigungen erhalten werden kann, stand zunächst im Vordergrund. In den folgenden Nachsynthesen sollten neben den saubereren Zwischenstufen auch die Bedingungen und schlussendlich die Ausbeute optimiert werden. Das entwickelte Syntheschema wird in **Schema 4** vorgestellt. Das 5,5',7,7'-Tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-spirobi[indeno-[5,6-*d*][1,2,3]triazol] wird im Folgenden vereinfacht H₂-BTSBI genannt.



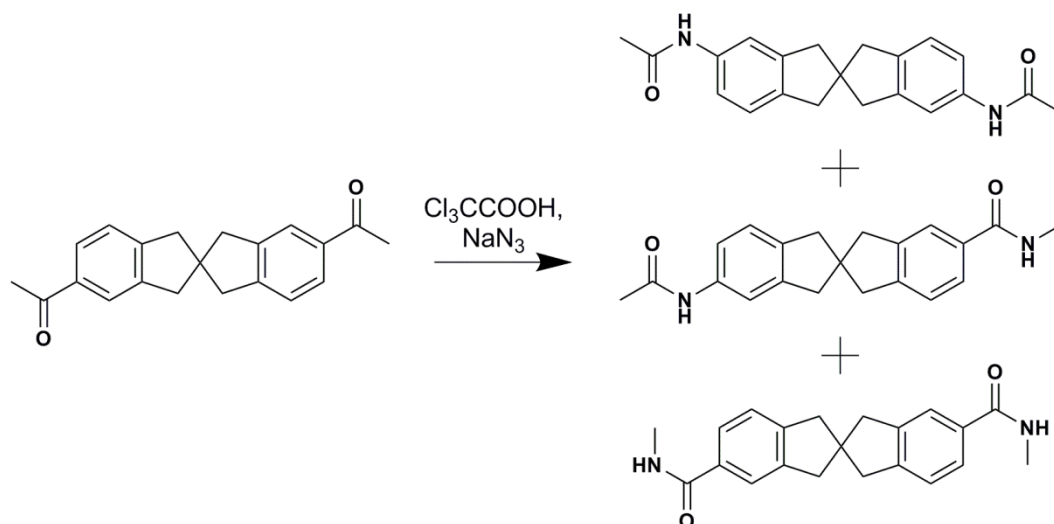
Scheme 4 Syntheschema des H₂-BTSBI über acht Stufen; a) NaH, THF, 0 °C, 12 h, 84 %; b) N₂H₄·H₂O, (HOCH₂CH₂)₂O, 2 h: 140 °C, 8 h: 200 °C, 91 %; c) CH₂Cl₂, 1. (CH₃CO)₂O, AlCl₃, 16 h, 2. HCl-Eis-Gemisch, 0 °C, 77 %; d) CH₃SO₃H, NaN₃, THF, -30 °C, 5 h, 79 %; e) HNO₃ : CH₃COOH = 1:2, 0 °C - RT, 40 min, 85 %; f) EtOH : H₂O = 1 : 1, NaOH, 95 °C, 24 h, 60 %; g) Sn/HCl, 100 °C, 3 h, 96 % oder N₂H₄·H₂O, Raney-Ni, THF, 92 %; h) CH₃COOH, H₂O, 0 °C, NaNO₂, 95 %.

Die Synthese des zweifach-acetylierten Spirobiindan-Gerüsts, 1,1'-(1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,6'-diyl)diethanon, wurde bereits 1977 von Neudeck und Schlögl beschrieben.²⁸¹ Allerdings ist die Darstellung der Vorstufe nämlich des 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden] dort sehr umständlich beschrieben (**Scheme 5**). Ausgehend von dem Malonsäurediethylester und dessen partieller Deprotonierung erfolgt ein Angriff des so gebildeten Enolats auf die Methyleneinheit des Benzylchlorids. Dieser Angriff erfolgt zweimal unter Abspaltung eines Chloridanions. Die anschließende alkalische Aufarbeitung liefert die 2,2-disubstituierte Malonsäure, die mit Hilfe von Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt werden kann. Die zweifache intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung liefert in der Literatur das 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion.⁹³ Die literaturbekannte Synthese verläuft jedoch über mehrere Stufen und liefert eine schlechtere Ausbeute als die Syntheseroute in der Abbildung.^{281,320}



Schema 5 Syntheseroute der literaturbekannten Spirobiindan-Synthese; a) 1. EtONa/EtOH, 2. NaOH, EtOH, H₂O, 3. SOCl₂, 83 %; b) P₄O₁₀, 30 % oder FeCl₃, 60 %; c) H₂, Pd/C, Isopropanol, 90 %.

Alternativ zu der bereits veröffentlichten Synthese wurde ein Weg ausgehend von Indanon und 1,2-Bis(chlormethyl)benzol gewählt. Diese Edukte werden zusammen mit Natriumhydrid in THF bei 0 °C zu dem Spirobiindan-1-on umgesetzt.²⁷⁹ Bei einer alternativen Reaktion mit Kalium-tert-butoxid, statt NaH, war die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches weitaus aufwendiger und die erhaltene Ausbeute mit 48 % nicht zufriedenstellend. Das Spirobiindan-1-on wurde anschließend mittels einer Wolff-Kischner-Reduktion mit Hydrazin-Hydrat und Kaliumhydroxid zum Spirobiindan reduziert.²⁸⁰ Dabei läuft die Reaktion zwar unter sehr harschen Bedingungen ab, aber die Aufarbeitung der Reaktion stellt sich als sehr einfach dar und die Ausbeute liegt bei guten 91 %. Die folgende Friedel-Craft-Acylierung wurde, wie von Schlögl et al. veröffentlicht, mit Essigsäureanhydrid und Aluminiumchlorid durchgeführt und lieferte das Diacetylspirobiindan.²⁸¹ Diese Reaktion hat zwar eine lange Reaktionszeit, aber die Ausbeute des Produktes ist gut. An dieser Stelle war es durch eine einfache Umkristallisation aus Methanol möglich die Zwischenstufe frei von Verunreinigungen zu erhalten. Um das Essigsäureamid zu synthetisieren, wurden unterschiedliche Ansätze getestet, allerdings führte nur einer zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Bei der ersten Variante wurde das Diacetylspirobiindan mit Trichloressigsäure und Natriumazid nach einer allgemeinen Literaturvorschrift umgesetzt.³²¹ Hierbei wurde nur bei Verwendung frisch gekaufter Trichloressigsäure eine Reaktion beobachtet. Es entsteht bei dieser Stufe ein Isomerengemisch, welches nur aufwendig zu trennen ist (**Schema 6**).⁹³

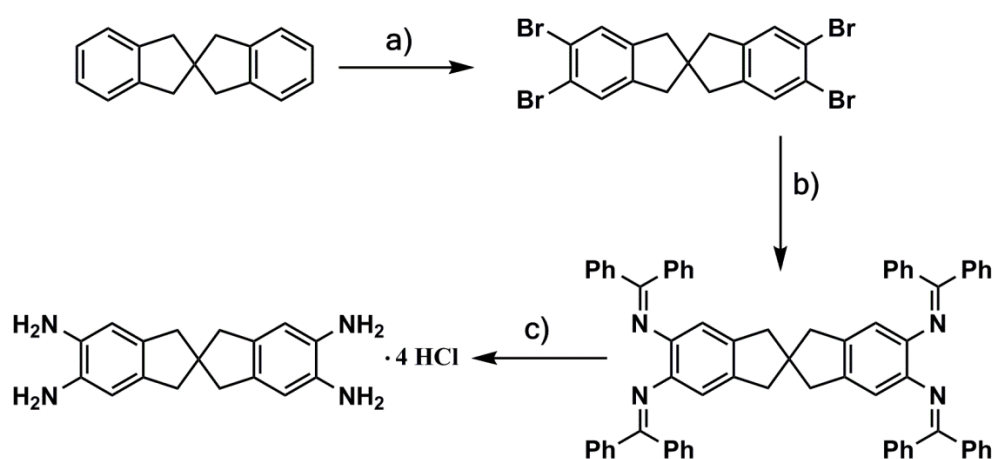


Schema 6 Isomerengemisch der literaturbekannten Umsetzung des Diacetylspirobiindan mit Trichloressigsäure und Natriumazid.

Aufgrund der angesprochenen Nachteile wurde ein anderer Weg gewählt, bei welchem das Diacetylspirobiindan in trockenem THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Stickstoffatmosphäre mit Methansulfonsäure versetzt wurde, ehe portionsweise Natriumazid zugegeben wurde.²⁸² Sobald das komplette Azid zugegeben war und kein Stickstoff mehr aus der Reaktionslösung entwich, wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer kurzen Aufarbeitung wurde das gewünschte *N,N'*-(1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,6'-diyl)diacetamid in einer ordentlichen Ausbeute von 79 % erhalten. Für die Nitrierung des Acetanilids wurde ein Gemisch aus Acetanilid, Salpeter- und Essigsäure hergestellt und eine etablierte Literaturvorschrift zur Nitrierung angewendet.²⁸³ Die folgende Hydrolyse zum Diaminodinitrospirobiindan lieferte die niedrigste Ausbeute der achtstufigen Synthese.²⁸⁴ Die geringe Ausbeute könnte mit der schlechten Löslichkeit des Eduktes zusammenhängen. Allerdings zeichnet sich dieser Schritt dadurch aus, dass das Produkt sauber erhalten werden konnte. Die anschließende Reduktion der Nitrogruppen mit Zinn-Pulver in konzentrierter Salzsäure zum Tetraaminospirobiindan-Tetrahydrochlorid verlief nahezu quantitativ. Ein großes Problem dieser Reaktion stellte sich allerdings erst später heraus, da nach der Umsetzung zum Bistriazol stets zinnhaltige Verunreinigungen im Endprodukt gefunden werden konnten. Normalerweise ist es bei dieser Art von Reduktion üblich, gründlich mit kalter konzentrierter Salzsäure nachzuwaschen, um alle Zinnchloride in die wässrige Phase zu spülen. Nach dem mehrfachen Behandeln der reduzierten Zwischenstufe mit 37 %-iger HCl-Lösung wurde aber nur noch ein Bruchteil der Ausbeute erhalten, so dass auch hier ein alternativer Weg zur Reduktion der Nitrogruppen gewählt wurde.

Anstatt mit einem Gemisch aus Zinn und konz. Salzsäure wurden die Nitrogruppen über eine Reaktion mit Hydrazin-Hydrat und Raney-Nickel reduziert.²⁸⁶ Die Ausbeute war mit 92 % nur unwesentlich geringer und es gab keine Probleme mit Zinn-Verunreinigungen. Die letzte Stufe, die Umsetzung des 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5',6,6'-tetraamins mit Natriumnitrit in einem Gemisch aus Essigsäure und Wasser, erfolgte ohne größere Probleme und ist mit einer Ausbeute von 95 % sehr effektiv.²⁷⁸ Das ¹H-NMR-Spektrum des H₂-BTSBI zeigt vier Singulets bei $\delta = 15.41$ (2H), $\delta = 7.78$ (2H), $\delta = 7.53$ (2H) und $\delta = 3.02$ (8H). Somit stellt die ausgearbeitete Methode einen effizienten und gut reproduzierbaren Syntheseweg dar.⁹³

Alternativ zu dem oben beschriebenen Syntheseweg war noch eine andere Syntheseroute denkbar, die im Rahmen dieser Dissertation allerdings nicht komplett durchgeführt wurde (**Schema 7**). Ausgehend von dem blanken 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-Gerüst wurde eine Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Brom in Acetonitril durchgeführt.³²² Die Ausbeute der Reaktion lag nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und der Umkristallisation aus Hexan:Toluol (1:2) bei 83 % (¹H-NMR in Abbildung-A 11). Die gedachte Syntheseroute sieht dann eine Umsetzung des Bromderivats mit Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium und *rac.*-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalen (*rac.*-BINAP) in Toluol vor.³²³ Das so erhaltene Diphenylmethyliden-Derivat könnte mittels HCl-Lsg. zum 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5',6,6'-tetraamin-tetrahydrochlorid hydrolysiert werden. Die Umsetzung des Tetrabromids mit dem Palladium-Katalysator und die anschließende Hydrolyse zu dem Tetraamin-Derivat wurden experimentell nicht durchgeführt.



Schema 7 Alternative Syntheseroute des 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5',6,6'-tetraamin-tetrahydrochlorids ausgehend vom 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]; a) Br₂, Fe/PhNO₂^{324,325} oder *N*-Bromsuccinimid, Br₂/Acetonitril;³²² b) Ph₂C=NH, Pd₂(dba)₃, *rac.*-BINAP/Toluol;³²³ c) 2.0 M HCl-Lsg./THF.³²³

4.2.2 Charakterisierung des Spirobistriazoliganden

Neben der erfolgreichen Synthese dieses organischen Linkers, war es natürlich auch ein Ziel, ein Metall-organisches Gerüst mit diesem 5,5',7,7'-Tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-spirobi[indeno-[5,6-*d*][1,2,3]triazol] zu synthetisieren. In der Literatur sind nur sehr wenige Koordinationspolymere zu finden, in denen Spiroliganden erfolgreich eingebaut wurden.³²⁶⁻³³⁰ Die Gruppe um Kaskel publizierte 2010 das DUT-7 (Dresden University of Technology-7). Dieses MOF ist aus dem bifunktionellen Spiro-Carbonsäureligand mit Indan-Grundgerüst und Zinknitrat aufgebaut.³²⁸

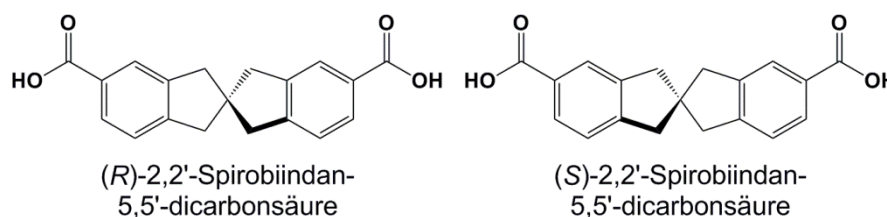


Abbildung 36 Beide enantiomeren Formen des organischen Liganden des DUT-7 Netzwerks.³²⁸

In diesem Beispiel kommt noch dazu, dass die Verbindung DUT-7 als homochirales Netzwerk dargestellt werden kann, sofern die beiden enantiomeren Formen (**Abbildung 36**) des organischen Linkers vor der MOF Synthese über eine chirale Säule getrennt werden. Die Gruppe um Kaskel trennte die Isomere und setzte in die Synthese des MOFs lediglich das (*S*)-Enantiomer der Dicarbonsäure ein, was im anschließenden Umsetzen mit Zinknitrat zu dem homochiralen und porösen DUT-7 Netzwerk führte.

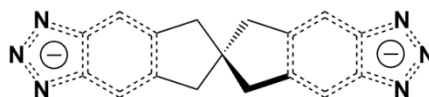


Abbildung 37 Zweifach deprotonierter BTSBI²⁻-Ligand.

Mit dem im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten Spirolinker verhält es sich etwas anders. In der MOF-Synthese wird das Bistriazoliat durch eine Hilfsbase deprotoniert, um über alle sechs Koordinationsstellen der Stickstoffatome Bindungen ausbilden zu können. In diesem Fall ist der Spirolinker ein symmetrisches Molekül mit einer Ver-

drehung am zentralen Spirokohlenstoffatom. Der deprotonierte Ligand ist im Gegensatz zu der zuvor diskutierten Dicarbonsäure nicht chiral (**Abbildung 37**).

Der komplett charakterisierte neue Spirobistriazoligand wurde im Anschluss an die erfolgreiche Synthese in Experimenten zur MOF-Darstellung eingesetzt. Die Variationsmöglichkeiten der Reaktionsbedingungen sind in der Materialklasse der Metallorganischen Gerüstverbindungen nahezu unbegrenzt. Mit diesem Liganden wurden etliche hundert Ansätze gefahren, in denen diverse Metallsalze zum Einsatz kamen (Tabelle-A 3). Es wurden die Reaktionstemperaturen, die Konzentrationen und auch die Verhältnisse zwischen Metallsalz und organischem Linker variiert. Auch der gewählte pH-Wert spielt in der MOF-Synthese eine wichtige Rolle. Dieser wurde im Bereich von stark alkalisch bis schwach sauer ebenfalls abgeändert. Die große Auswahl an Lösemitteln und generell unterschiedliche Synthesemethoden wurden getestet, aber keine Kombination der Parameter führte zu einem reproduzierbaren, kristallinen Ergebnis. In **Abbildung 38** sind zwei simulierte Kuratowski-verknüpfte SBUs mit dem H₂-BTSBI-Liganden gezeigt. Auf der linken Seite ist ein kubisches Kristallsystem und auf der rechten Seite ein trigonales Gitter zu Grunde gelegt (Lagekoordinaten der Atome der asymmetrischen Einheit in **Tabelle 12** bzw. **Tabelle 13** aufgelistet). Aus der Simulation ist ersichtlich, dass im Falle der kubischen Zelle eine Streckung des Liganden im Netzwerk erfolgen müsste. Die Ringe in dem organischen Liganden sind zwar gegeneinander verdreht, jedoch ist der Bistriazol-Ligand in diesem Fall nahezu linear angeordnet. Die Simulation in dem trigonalen Kristallsystem zeigt, zusätzlich zu der Rotation um das zentrale Spiro-Kohlenstoffatom, auch eine Beugung des organischen Liganden. Dieser Knick in dem polycyclischen Molekül lässt sich auch in der Kristallstruktur des oben erwähnten DUT-7 MOFs mit dem Spiro-Biscarboxylatligand (vgl. **Abbildung 36**) beobachten. In dem Carboxylat-MOF beträgt der Winkel zwischen 153 ° und 142 °.³²⁸

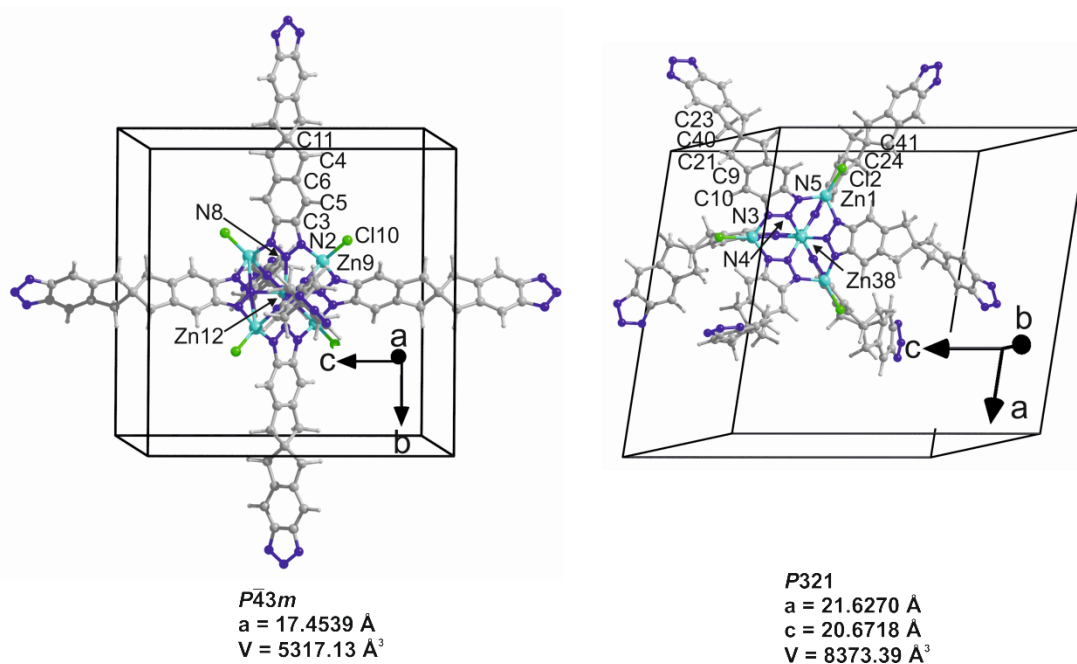


Abbildung 38 Zwei simulierte Modelle eines möglichen Metall-organischen Gerüsts mit dem H_2 -BTSBI-Liganden; kubisches (links; **Tabelle 12**) und trigonales (rechts; **Tabelle 13**) Kristallsystem.

Tabelle 12 Atome der asymmetrischen Einheit der simulierten Struktur im kubischen Kristallsystem mit Atomlabel und entsprechenden Lagekoordinaten (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt).

Label	x	y	z
Zn9	0.39134	0.60866	0.60866
Zn12	0.50000	0.50000	0.50000
N2	0.45574	0.65851	0.54426
N8	0.50000	0.61507	0.50000
C3	0.47224	0.73166	0.52776
C4	0.44928	0.94600	0.55072
C5	0.44190	0.79898	0.55810
C6	0.47187	0.86766	0.52813
C11	0.50000	1.00000	0.50000
Cl10	0.31908	0.68092	0.68092

Tabelle 13 Atome der asymmetrischen Einheit der simulierten Struktur im trigonalen Kristallgitter mit Atomlabel und entsprechenden Lagekoordinaten (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt).

Label	x	y	z
Zn1	0.19955	0.68495	0.70975
Zn38	0.33333	0.66667	0.76161
Zn39	0.33333	0.66667	0.92059
N3	0.24809	0.53677	0.68228
N4	0.25283	0.59604	0.70628
N5	0.19662	0.60157	0.68874
N12	0.21116	0.68816	0.79723
N13	0.26341	0.67750	0.81790
N14	0.26196	0.67252	0.88189
C6	0.15396	0.54326	0.65369
C7	0.18795	0.50450	0.64708
C8	0.08608	0.52029	0.62790
C9	0.09776	0.42627	0.57424
C10	0.16298	0.44605	0.60540
C11	0.05715	0.45742	0.59048
C15	0.17618	0.69104	0.85006
C16	0.20644	0.67793	0.90261
C17	0.17537	0.66345	0.96363
C18	0.11364	0.66869	0.96937
C19	0.11810	0.70255	0.85626
C20	0.09026	0.69502	0.91955
C21	0.06517	0.37516	0.51995
C22	0.03037	0.70485	0.94220
C23	0.01416	0.43304	0.44076
C24	0.06369	0.64349	1.02445
C40	0.00000	0.38320	0.50000
C41	0.00000	0.65195	1.00000
Cl2	0.11033	0.69740	0.67453
Cl37	0.33333	0.66667	1.02731

4.2.3 Zusammenfassung zu dem Spirobistriazolinker

Zusammenfassend stellt das 5,5',7,7'-Tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-spirobi[indeno-[5,6-*d*][1,2,3]triazol] ein sehr aufwendig zu synthetisierendes, aber interessantes Spiroliganden dar. Durch die besondere Geometrie der Spiroverbindungen ist es zukünftig vielleicht möglich, ein MOF mit diesem Liganden aufzubauen, das sehr interessante

Kanalstrukturen aufweist. Es ist vorstellbar, dass der organische Teil mit seiner 90 °-Verdrehung im Zentrum des Moleküls sehr dynamisch auf Befüllung mit Lösemit- tel- oder Gastmolekülen oder bei Beladung mit unterschiedlichen Gasen reagieren könnte. Die simulierten Modelle im kubischen, respektive trigonalen System zeigen, dass der Ligand für beide Netzwerke eine etwas gespannte Geometrie einnehmen muss. Dies könnte auch der Grund sein, warum es bisher nicht gelungen ist, diesen neu synthetisierten Liganden erfolgreich in ein Metall-organisches Gerüst einzubauen.

4.3 Das 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazol

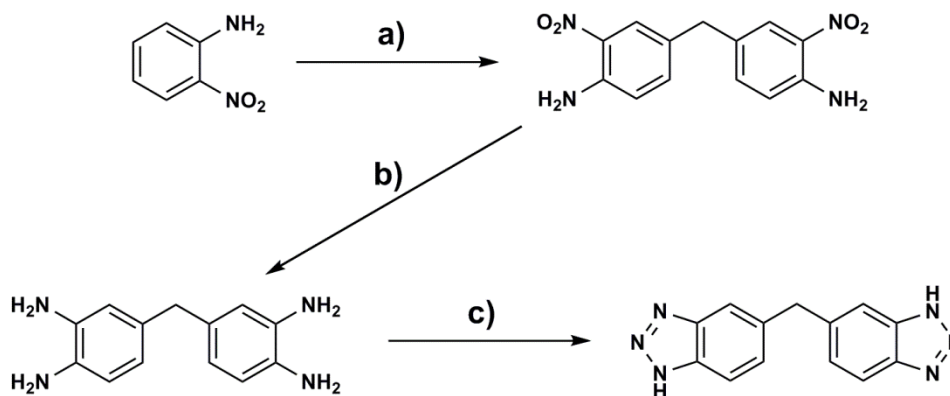
Dieses Kapitel widmet sich der Synthese eines weiteren Bistriazolliganden, der sich grundsätzlich zum Aufbau von Metall-organischen Gerüstverbindungen eignet. Das 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazol (H_2 -btmbt) ist ein nicht planarer und sehr flexibler Triazolligand mit einem Diphenylmethan-Grundgerüst. Die Synthese des Liganden wird im Folgenden beschrieben.

4.3.1 Synthese des Liganden

Der oben diskutierte 5,5'-Bisbenzotriazolinker (H_2 -BIBTA) war sehr einfach zugänglich und wies im späteren Metall-organischen Gerüst eine gewisse Flexibilität auf. Auch die Synthese des 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazols wurde bewusst gewählt, um diese Flexibilität gegenüber des H_2 -BIBTA Liganden noch weiter zu steigern. Die zusätzliche CH_2 -Einheit des organischen Linkers, die die beiden Benzotriazoleinheiten miteinander verbrückt, macht den organischen Bistriazololinker sehr beweglich. Die mehrstufige Synthese des Liganden ist mit einer Gesamtausbeute von 56 % über alle Stufen befriedigend (**Schema 8**). Ausgehend von einer Literaturvorschrift wurde zunächst das 1-Nitro-2-aminobenzol mit Paraformaldehyd umgesetzt und später alkalisch aufgearbeitet.²⁸⁷ Das orange-gelbe Produkt konnte aus der schwach alkalischen, wässrigen Phase abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute des ersten Schritts ist mit 92 % sehr gut. Die anschließende Reduktion der beiden Nitrogruppen des organischen Moleküls wurde in heißem Ethanol und Stickstoffatmosphäre mittels Zink-Pulver durchgeführt.²⁸⁷ Das dabei entstandene 4,4'-Methylenbis-(1,2-phenylendiamin) wurde zunächst bei 0 °C in Essigsäure mit wässriger Natriumnitrit-Lösung, analog zu den bislang vorgestellten Ringschlussreaktionen, behandelt. Allerdings blieb in diesem Fall die gewünschte Reaktion des Tetraamins zum Bistriazololinker aus.

Auf der Suche nach anderen Möglichkeiten, um zum gewünschten Produkt zu gelangen, wurde eine Vorschrift von Wie-Ming Xu et al. verwendet.²⁸⁸ Anstatt Natriumnitrit zu verwenden, wurde hier Methylnitrit in eine methanolische Lösung des Tetraamins in Wasser unter Stickstoffatmosphäre verwendet. Dabei wurde das Methylnitrit in situ für die Reaktion hergestellt, indem eine 12 molare Salzsäurelösung zu einer methanolischen Lösung von Natriumnitrit vorsichtig zugetropft wurde. Das gasförmige Methylnitrit wurde dann direkt in den benachbarten Reaktionskolben mit dem Tetraamin eingeleitet, wodurch jeweils zwei Mol mit einem Mol des vorgelegten Edukts reagieren

können. Später wurde das Reaktionsgemisch zur Präzipitation auf Wasser gegeben und abfiltriert.



Schema 8 Syntheschema des 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazols über drei Stufen; a) 1. (CH₂O)_x, 25 %-HCl-Lsg., 120 °C, 5 h; 2. H₂O, 25 %-NaOH-Lsg., 92 %; b) N₂-Atm., Zn-Pulver, EtOH, NaOH-Lsg., 100 °C, 2 h, 70 %; c) N₂-Atm., MeOH, CH₃ONO, 3 h: 40 °C, 2 h: 50 °C, 88 %.

4.3.2 Charakterisierung des Bistriazolliganden

Das 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazol mit seinem Diphenylmethan-Grundgerüst stellt aufgrund der zentralen (-CH₂-)-Gruppe einen sehr flexiblen Ligand dar. Das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom im Zentrum erlaubt eine freie Rotation der beiden Benzotriazol-Einheiten. Nach der kompletten Charakterisierung des organischen Liganden wurde durch etliche Experimente getestet, ob selbiger mit einem Metallsalz zu einem Metall-organischen Gerüst reagiert (Tabelle-A 4).

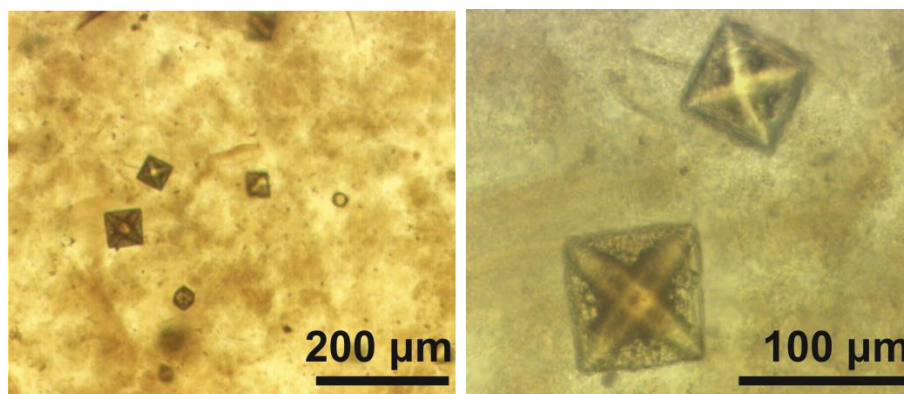


Abbildung 39 Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Präzipitats des MOF-Experiments des 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazols umgesetzt in DMF mit Cobalt(II)chlorid.

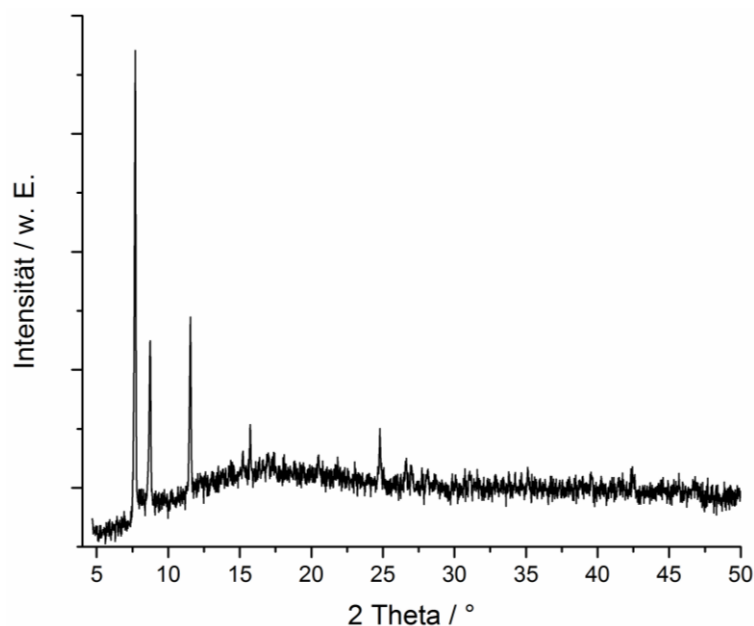


Abbildung 40 Aufgenommenes Pulver-Diffraktogramm der erhaltenen kristallinen Verbindung aus der Umsetzung von Cobalt(II)chlorid mit dem Bistriazolatlignand.

Die Synthese eines MOFs unter Verwendung des Liganden stellte sich als schwierig heraus. Es ist nur einmal gelungen, bei der Umsetzung des Bistriazols mit Cobalt(II)chlorid, ein kristallines Präzipitat zu erhalten. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen dieses Niederschlags zeigen vereinzelte grünliche Oktaeder mit einer Größe von bis zu 80 μm (**Abbildung 39**). Leider war es nicht möglich, die Zellparameter aus einer Einkristalluntersuchung am Diffraktometer zu ermitteln. Die Qualität der Einkristalle war nicht gut genug, um eindeutige und intensive Reflexe zu erhalten. Die Probe wurde daraufhin komplett abfiltriert und mit viel DMF sowie Methanol nachgewaschen. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm (**Abbildung 40**) zeigt mitunter nur sehr wenige Reflexe, sodass auch über das Pulver-XRD keine Indizierung der Zelle vorgenommen werden konnte. Des Weiteren fällt in dem Diffraktogramm auf, dass der amorphe Untergrund relativ groß ist. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis lässt es nicht zu, im höheren 2 Theta-Bereich ein Signal als Reflex der Verbindung zu deklarieren. Experimente, die Verbindung noch einmal sauber und ohne amorphe Verunreinigungen zu synthetisieren, scheiterten. Auch das Variieren des Lösemittels und der Reaktionstemperatur führte leider nicht zum gewünschten Erfolg. Damit müssen diese vereinzelt auftretenden Oktaeder als einmalige Beobachtung abgestempelt werden. Es kann für künftige Untersuchungen mit diesem Liganden vielleicht eine kleine Hilfe sein, weshalb die unvollständigen Ergebnisse hier dokumentiert wurden.

4.3.3 Zusammenfassung zu dem 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazol

Die gezielte Synthese dieses Liganden sollte eine Erweiterung zu dem publizierten und oben erwähnten CFA-1 darstellen. Der 1*H*,1'*H*-5,5'-Bisbenzo[*d*][1,2,3]triazol-Ligand und der in diesem Kapitel behandelte 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]-triazol-Ligand unterscheiden sich lediglich durch Einführung einer zusätzlichen (-CH₂-)Gruppe im Zentrum des Bistriazolatomoleküls. Diese Erweiterung ändert die Geometrie des Liganden aber merklich, sodass es sich als sehr viel schwieriger erwies, ein Metall-organisches Gerüst mit diesem Liganden aufzubauen. Eine Literaturrecherche zur chemischen Stabilität ähnlicher Verbindungen lieferte keine Hinweise, dass diese Moleküle mit Diphenylmethangerüst sonderlich anfällig in basischer oder saurer Umgebung zu sein scheinen. Festzuhalten bleibt, dass die einfache Synthese des Linkers über drei Stufen und einer erhaltenen Gesamtausbeute von 56 % dieses Bistriazolats zu einem potentiellen und günstig herzustellenden MOF-Linker macht. Ist erst einmal eine passende Synthesebedingung für ein Netzwerk gefunden, spricht die überschaubare Synthese und das billige Edukt des organischen Linkers auch nicht gegen eine großtechnische Herstellung eines Gerüsts mit diesem Bistriazolats.

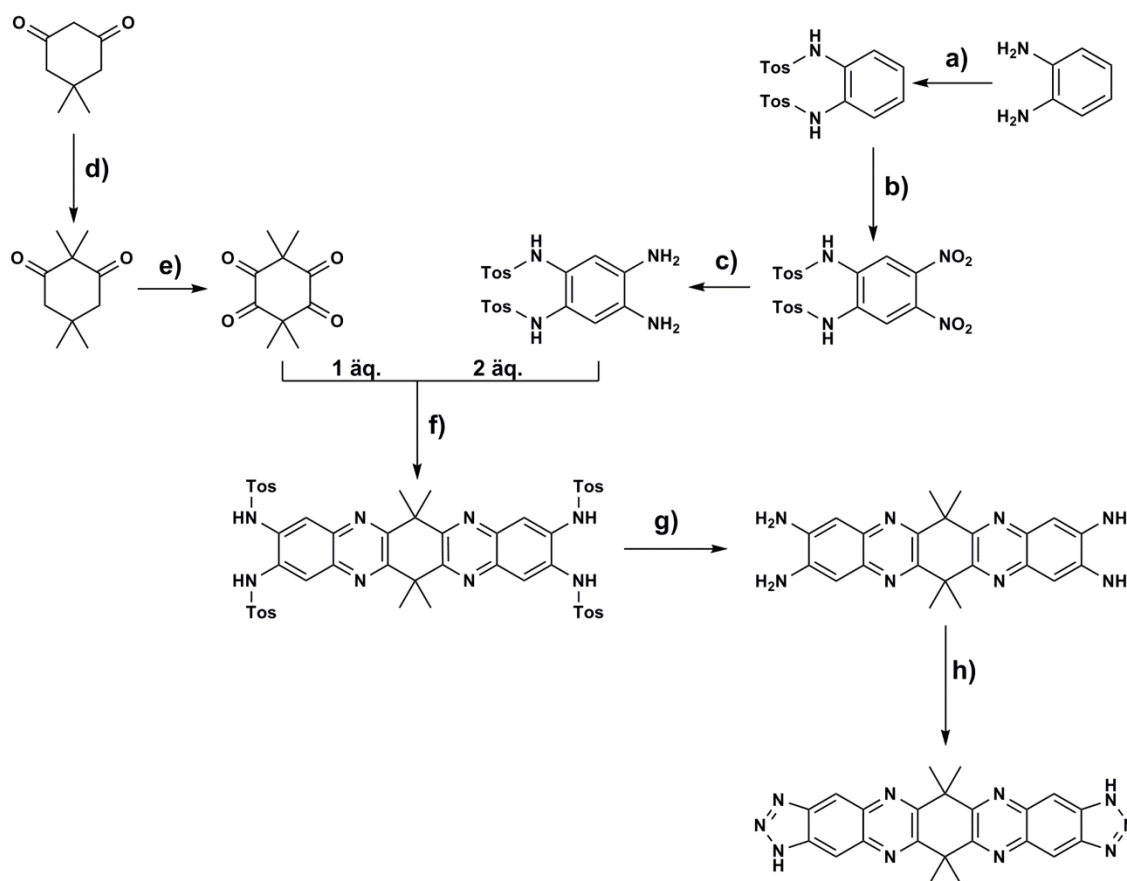
4.4 Coordination Framework Augsburg University-7

Die bereits vorgestellte MFU-4-Familie stellt mit ihrer Kuratowski-verknüpften SBU eine sehr interessante Gruppe an MOFs dar. Metall-organische Gerüstverbindungen, an denen Metall-Austauschreaktionen postsynthetisch durchgeführt werden können, besitzen enormes Anwendungspotential. Ein großes Ziel der Arbeitsgruppe Volkmer ist daher die systematische Erweiterung dieser Netzwerke mit fünfkernigen Kuratowski-Einheiten. Im Rahmen dieser Dissertation wurde mit dem CFA-1 das erste trigonale und chirale MOF der MFU-4-Familie vorgestellt. Im Folgenden wird ein weiterer Vertreter dieser Gruppe präsentiert, der einen längeren und nicht völlig planaren organischen Liganden enthält. Die nachfolgenden Abschnitte orientieren sich dabei an der Publikation zu dem CFA-7-Gerüst.⁵¹

4.4.1 Synthese des Linkers und des MOFs

Für die systematische Erweiterung der MFU-4-Familie mit Kuratowski SBU wurde der Ligand 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]chinoxalin-[2,3-*b*][1,2,3]triazol[4,5-*l*]phenazin (H₂-TQPT) entwickelt. Der lineare Ligand ist nicht völlig planar, da er im Zentrum des organischen Moleküls eine aliphatische Cyclohexyleinheit aufweist. Dennoch stellt er eine logische Erweiterung der Triazolatlinker der Arbeitsgruppe Volkmer dar. Das Syntheschema von den Edukten bis hin zu dem fertigen H₂-TQPT Liganden ist in **Schema 9** dargestellt.

Die Synthese des H₂-TQPT Linkers ist relativ aufwendig über viele Stufen. Allerdings verlaufen die meisten davon mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Außerdem sind viele Syntheseschritte literaturbekannt. Manche Syntheserouten wurden im Hinblick auf Reaktionszeit oder Volumen der verwendeten Lösemittel drastisch optimiert. Solche Verbesserungen der Reaktionsbedingungen sollten unter dem Aspekt der „Grünen Chemie“ auch in der Forschung und Entwicklung nie aus den Augen verloren werden.

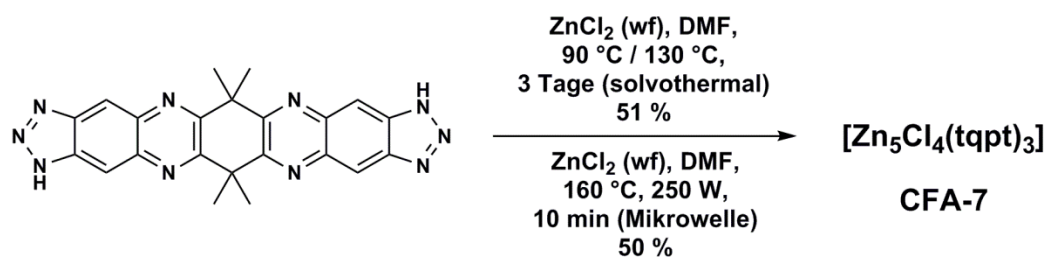


Schema 9 Syntheschema des H₂-TQPT; a) TosCl, Pyridin, 18 h, 25 °C, 97 %; b) CH₃COOH, HNO₃ (100 %), 40 min, 65 °C, 94 %; c) EtOH, Pd/C (10 %), H₂ (5 bar), 24 h; 92 %; d) 1. K₂CO₃, MeOH, 45 min, 80 °C, 2. CH₃I, 1 h: 0 °C, 1 h: 80 °C, 59 %; e) SeO₂, CH₃COOH, 1 h, 120 °C, 42 %; f) MeOH:CH₃COOH = 9:1, 12 min, 150 °C, 300 W, 89 %; g) H₂SO₄ (konz.), 6 h, 60 °C, 95 %; h) CH₃COOH, H₂O, NaNO₂, 0 - 5 °C, 89 %.

Für die Synthese des Grundgerüsts des Bistriazolatligenanden werden zwei Moleküle als Bausteine benötigt, die später über eine Kondensationsreaktion miteinander reagieren. Zum einen ist es das *N,N'*-(4,5-Diamin-1,2-phenylen)bis(4-methylbenzolsulfonamid) und zum anderen das 3,3,6,6-Tetramethylhexan-1,2,4,5-tetraon. Das Diamin wird über drei Schritte ausgehend von ortho-Phenyldiamin gewonnen.²⁹¹⁻²⁹³ In einem ersten Schritt wird das o-Phenyldiamin in Pyridin als Hilfsbase mit zwei Äquivalenten p-Toluolsulfonsäurechlorid umgesetzt. Unter Abspaltung von HCl, welches von der Hilfsbase gebunden wird, binden sich die beiden Tosyl-Gruppen (= Tos) an die Amine. Beide funktionellen Amingruppen sind dadurch geschützt und es ist eine Doppelnitrierung des geschützten organischen Moleküls in einem Gemisch aus Essigsäure und rauchender Salpetersäure mit guten Ausbeuten möglich. In einer letzten Reaktion für diesen Baustein werden die beiden Nitrogruppen durch Palladium auf Kohle in Wasserstoff-Atmosphäre zu den Aminen reduziert. Die Gesamtausbeute für dieses Molekül

über drei Schritte beträgt 84 %. Das Tetraketon wird ausgehend von Dimedon mit Methyljodid in methanolischer Lösung methyliert. Die anschließende Oxidation des Diketons mit Selenoxid in Essigsäure liefert mit einer Ausbeute von 42 % das gewünschte Tetraketon.^{289,290} Die Oxidation des Dimethyldimedons liefert mit Abstand die schlechteste Ausbeute in diesem Reaktionsschema. Die Kondensationsreaktion von zwei Äquivalenten des *N,N*-(4,5-Diamin-1,2-phenylen)bis(4-methylbenzolsulfonamid) mit einem Äquivalent des 3,3,6,6-Tetramethylhexan-1,2,4,5-tetraon liefert das Grundgerüst des H₂-TQPT Liganden. In der Literatur werden diese Kondensationsreaktionen von 1,2-Diketonen mit Diaminen meist in Eisessig oder unter Katalyse von einigen Tropfen Trifluoressigsäure und sehr langen Reaktionszeiten durchgeführt. Neben dem großen Lösemittelverbrauch ist an dieser Reaktionsführung auch die lange Reaktionszeit störend. Eine Optimierung stellt dabei sicherlich die hier eingeführte Mikrowellensynthese des Reaktionsschrittes dar. In einer kleinen Menge eines Gemisches aus Methanol und wenig Essigsäure können in der Mikrowelle größere Mengen der beiden Bausteine miteinander reagieren. Die Reaktionszeit wurde dabei von mehreren Stunden auf nur 12 min reduziert. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass das gewünschte Produkt dieses Reaktionsschrittes direkt in der Kälte auskristallisiert und ohne weitere Aufarbeitung in die Entschützung mit konzentrierter Schwefelsäure eingesetzt werden kann.²⁹⁴ Nach dem Abspalten der Tosyl-Schutzgruppen in konz. Schwefelsäure²⁹³ entsteht direkt das Tetraamin, das, wie oben erwähnt, mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung zu dem Bistriazolatliganden reagiert.²⁸⁵

Der H₂-TQPT Ligand sollte im Anschluss erfolgreich als MOF Linker eingesetzt werden. Dazu wurde der Linker mit unterschiedlichen Zinksalzen im hochsiedenden Formamid-Lösemittel umgesetzt. Mit mehreren Salzen wurden dabei kristalline Präzipitate erhalten. Im Folgenden wird hauptsächlich das CFA-7-Chlorid thematisiert (**Schema 10**).



Schema 10 Synthese der Metall-organischen Gerüstverbindung CFA-7.

Die Synthese des CFA-7 Netzwerks ist sowohl solvothermal als auch als mikrowellenunterstützte Synthese möglich. In einem Heizblock wird ein Gemisch aus wasserfreiem Zink(II)chlorid und H₂-TQPT Ligand in DMF gelöst und nach kurzem Rühren für drei Tage bei 90 °C oder 130 °C in einem verschlossenen Röhrchen erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit wird die kalte Probe abfiltriert und mehrmals mit DMF und anschließend mit Methanol gewaschen. Zum Entfernen des Lösemittels aus den Poren des CFA-7 MOFs kann bei 300 °C im Vakuum erhitzt werden. Eine alternative Route, die sowohl lösemittel- als auch energiesparend ist, stellt die Mikrowellensynthese des Materials dar. Dazu wird nur ein Viertel der Lösemittelmenge des solvothermalen Ansatzes benötigt und die Reaktionszeit verkürzt sich von drei Tage auf 10 min. Die Ausbeute ist mit 50 % nahezu identisch zur Heizblocksynthese.

4.4.2 Charakterisierung des CFA-7

Bei der Umsetzung des organischen Linkers H₂-TQPT mit dem Zink(II)chlorid werden leicht gelbliche Kristalle als Präzipitat erhalten. Je nach gewählter Reaktionstemperatur bilden sich Kristalle mit pseudo-kubischer oder hexagonal-prismatischer Morphologie. Die bei 130 °C erhaltenen Pseudo-Kuben haben eine Kantenlänge von circa 10 µm, wohingegen die hexagonal-prismatischen Kristalle bei 90 °C etwas größer wachsen und einen Durchmesser von rund 30 µm aufweisen (**Abbildung 41**).

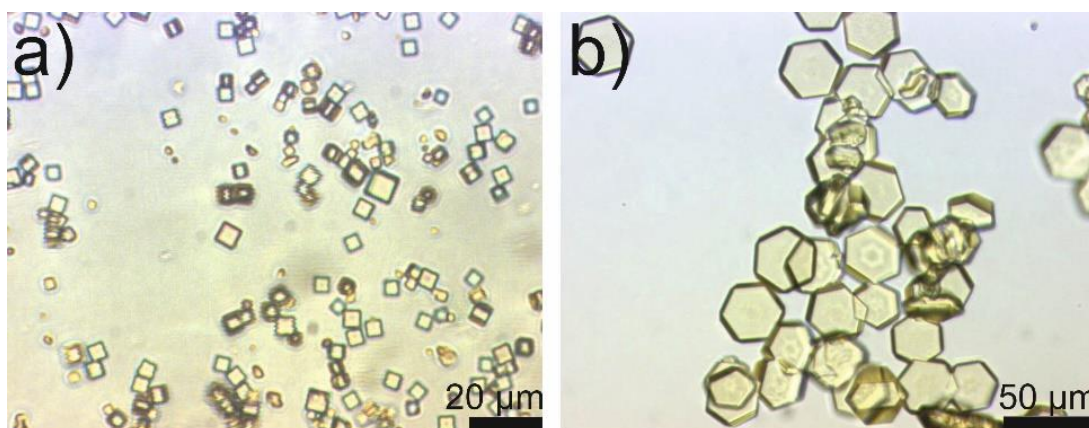


Abbildung 41 Lichtmikroskopieaufnahmen von CFA-7; a) Übersichtsaufnahme der frisch synthetisierten Probe; Kristalle als Pseudo-Kuben auskristallisiert (130 °C); b) Hexagonal-prismatische CFA-7 Kristalle (Synthese bei 90 °C).

Die hexagonal-prismatischen MOF-Kristalle wurden durch unterschiedliche Messmethoden noch genauer untersucht. Aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen war nicht mit absoluter Sicherheit festzustellen, ob die Kristalle eine glatte Oberfläche aufweisen.

Bei genauer Betrachtung mancher Kristalle im Durchlichtmikroskop zeichnete sich ein sternförmiges Muster ab. Dieser Beobachtung wurde nachgegangen, um zu prüfen, ob hier eine Unregelmäßigkeit an der Oberfläche oder im Inneren der Kristalle festzumachen ist. Um die Oberflächenmorphologie genauer zu untersuchen wurden daher Differentialinterferenzkontrast- (DIC, engl.: differential interference contrast microscopy), Rasterelektronenmikroskopie- (SEM, engl.: scanning electron microscopy) und Rasterkraftmikroskopaufnahmen (AFM, engl.: atomic force microscopy) herangezogen. Die DIC-Aufnahmen zeigten einheitliche hexagonale Prismen mit einem Durchmesser von etwa 30 μm , die aufgenommenen Kristalle eine sehr definierte hexagonal-prismatische Morphologie. Es war kein Artefakt an der Oberfläche zu erkennen (**Abbildung 42**). Diese Beobachtung wurde auch von den SEM-Aufnahmen (**Abbildung 43**) bestätigt.

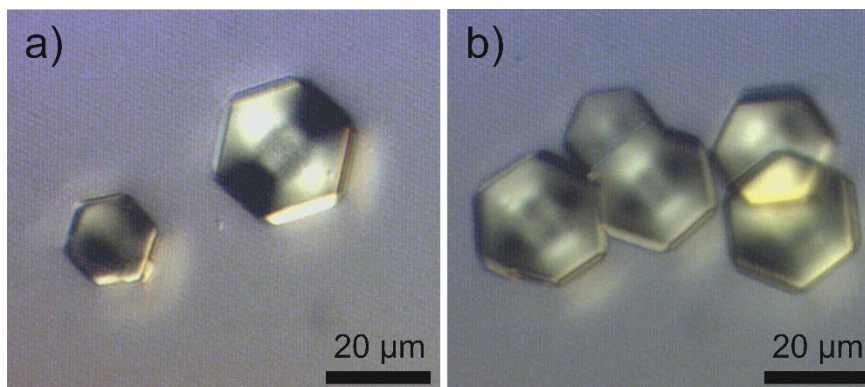


Abbildung 42 Differentialinterferenzkontrast-Aufnahmen der hexagonal-prismatischen CFA-7 Kristalle; a) und b) zwei unterschiedliche Chargen an CFA-7 Kristallen.

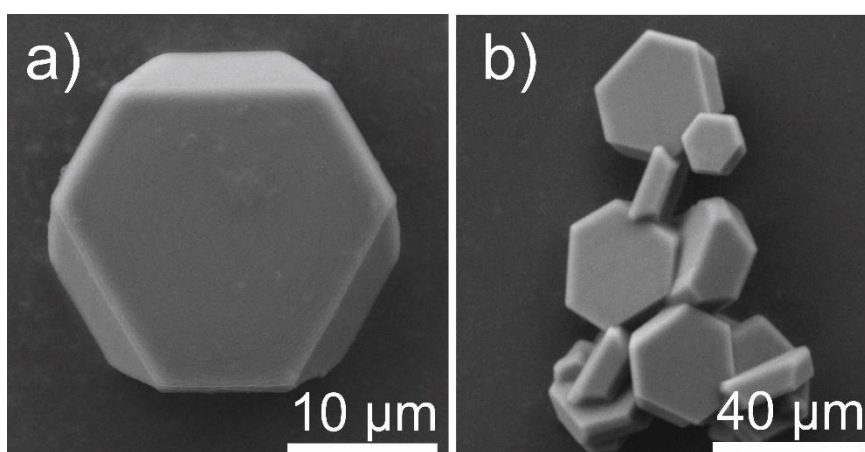


Abbildung 43 Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der hexagonal-prismatischen CFA-7 Kristalle; a) hexagonales Prisma als Einkristall; b) z. T. verwachsene Kristalle hexagonal-prismatischer Morphologie.

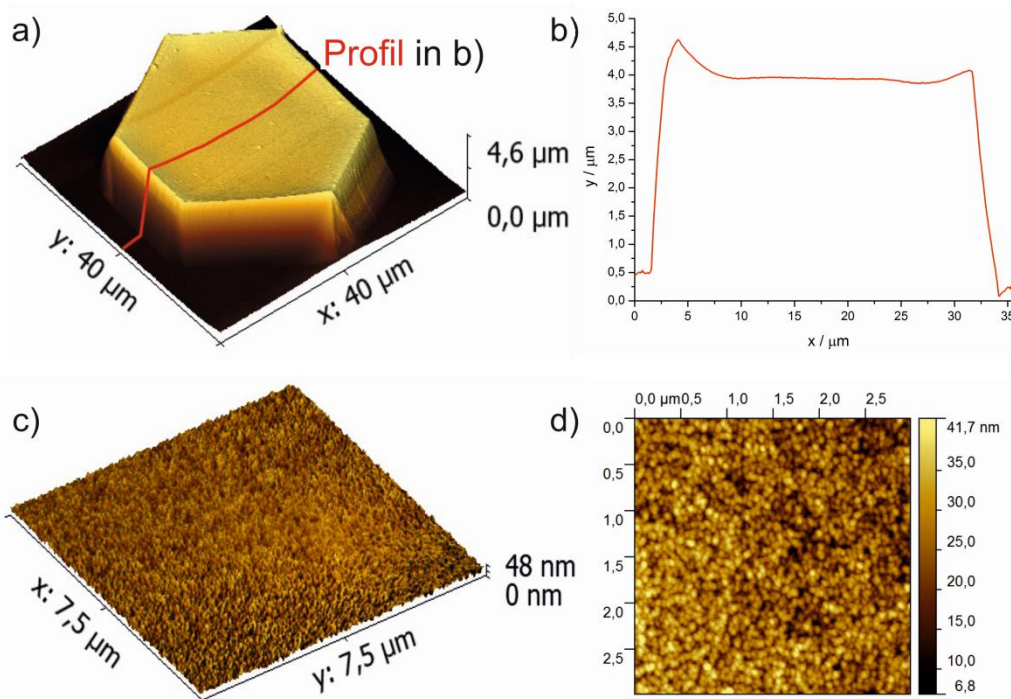
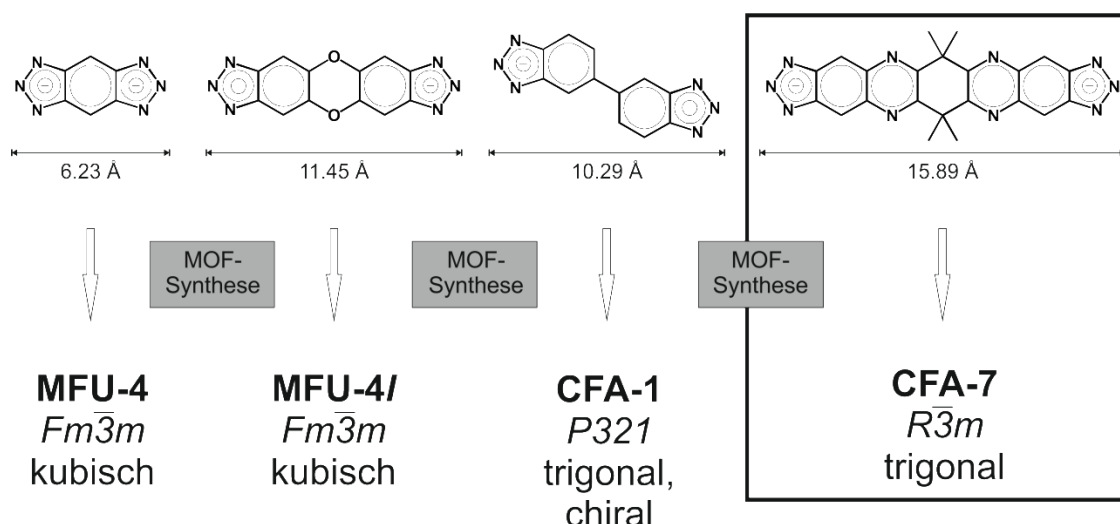


Abbildung 44 AFM-Aufnahmen eines einzelnen CFA-7 Kristalls; a) dreidimensionale Ansicht des vermessenen Kristalls; b) Profil-Querschnitt durch den Einkristall; c) dreidimensionaler Ausschnitt der Oberfläche des Kristalls; d) zweidimensionaler Höhen-Plot der Oberfläche.

Auch die AFM-Aufnahmen mehrerer Einkristalle sind ein Beleg dafür, dass an der Oberfläche keinerlei Unregelmäßigkeiten auftauchen. Die Oberflächenmorphologie der Einkristalle ist eben und glatt. In **Abbildung 44 b)** ist das Profil eines Querschnitts durch den Einkristall gezeigt. Im Bereich von 7 – 27 μm ist ein ausgeprägtes Plateau zu erkennen. Links und rechts dieser ebenen Fläche scheint der Kristall etwas erhöht zu sein. Dem ist jedoch nicht so, da die scheinbar seitliche Erhöhung durch die Messmethode entsteht und von der Geschwindigkeit abhängt, mit der die Cantilever-Messnadel über die Probe rastert. Bei dieser Messung wurde bereits eine langsame Geschwindigkeit gewählt, dennoch ist ein Messartefakt durch das Überschwingen des Cantilevers über die hohe Kante des Kristalls noch deutlich zu erkennen. Die beiden unteren Abbildungen zeigen mehrdimensional die Oberflächenbeschaffenheit des CFA-7. Die Rauheit der Kristalle beträgt nur wenige Nanometer.

Mit dem neuen $\text{H}_2\text{-TQPT}$ Ligand und dem daraus synthetisierten CFA-7 wurde die MFU-4-Familie systematisch erweitert (**Schema 11**).



Schema 11 Übersicht über die Bistriazolatligenanden und die daraus synthetisierten Netzwerke der MFU-4-Familie.⁵⁰⁻⁵³

Zeitgleich zu der organischen Synthese des Liganden wurde auf Grundlage der bereits bekannten kubischen Strukturen des MFU-4⁵² und des MFU-4large⁵³ ein DFT-Modell für den H₂-TQPT Liganden berechnet. Die Berechnung lieferte ein kubisches System für ein MOF mit Kuratowski-SBUs der hypothetischen Zusammensetzung [Zn₅Cl₄(TQPT)₃]. Dieses idealisierte und berechnete Modell wird im Folgenden MFU-4extra large (MFU-4XL) genannt. Die kubische Zelle der berechneten Struktur hat eine Länge von 41.18 Å. Im Vergleich dazu sind die Zellen von MFU-4 21.63 Å und die des MFU-4large 31.02 Å (**Abbildung 45**). Das bereits veröffentlichte Modell des MFU-4large hat zwei unterschiedliche Poren, je nachdem wie die vier Chlorid-Liganden der Kuratowski-SBU angeordnet sind. Die kleineren A-Poren im MFU-4l haben einen Durchmesser von 11.97 Å und die größeren B-Poren eine Ausdehnung von 18.56 Å. Auch das DFT-berechnete Modell des MFU-4XL hat voneinander abweichende Poren A und B. Die kleineren Poren haben einen Durchmesser von 20.60 Å und die größeren von 22.46 Å.

Im Gegensatz zu den kubischen Strukturen des MFU-4 und MFU-4(extra)large ist das synthetisierte Netzwerk des CFA-7 zweifach interpenetriert. Die beiden interpenetrierten Netzwerke zeigen das hypothetisch angenommene Verknüpfungsschema, wie es typisch für die MFU-4-Familie ist.

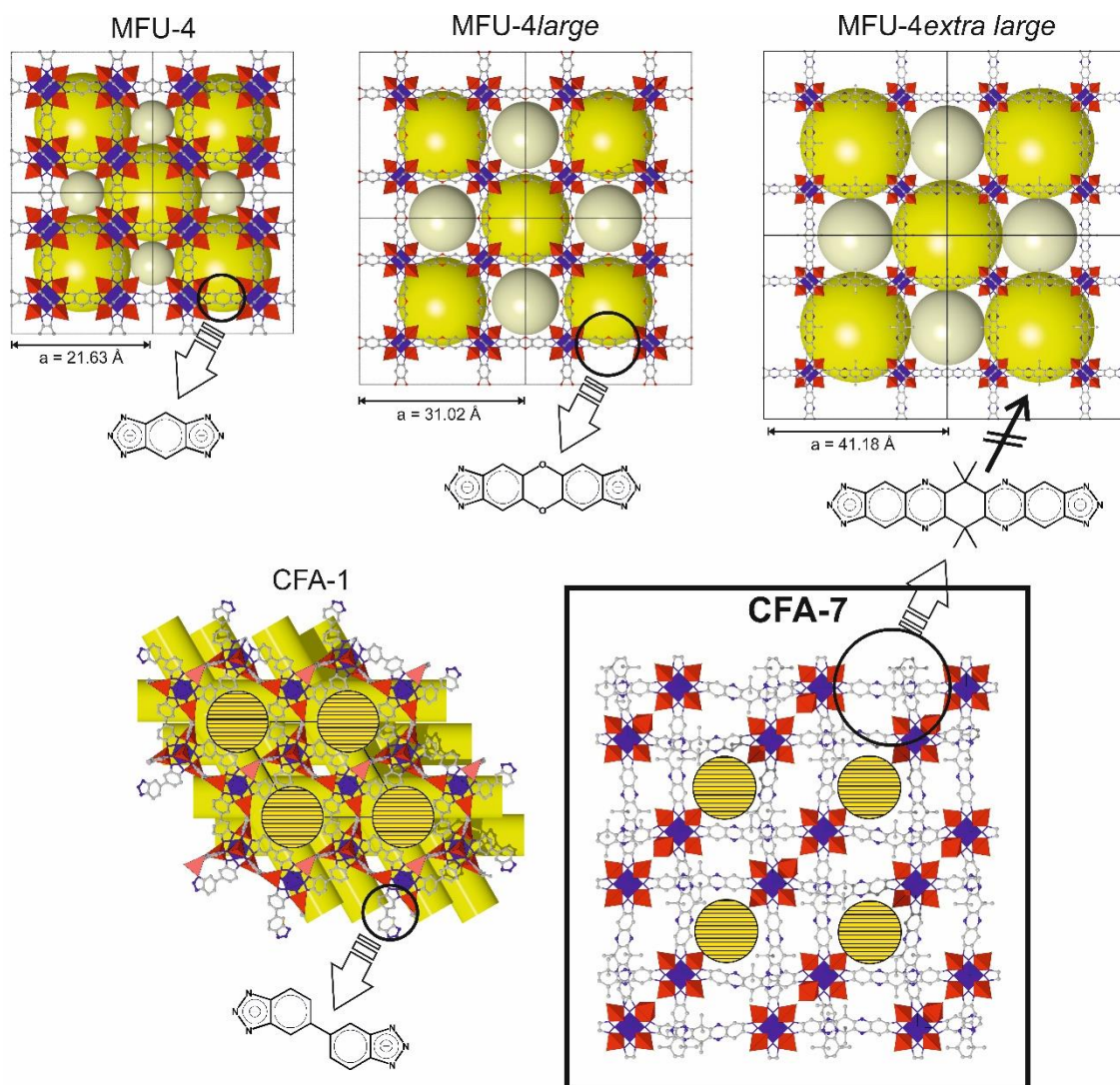


Abbildung 45 Überblick über die MFU-4-Familie mit den unterschiedlichen Bistriazolatlignanden als organische Linker zwischen den Metallknoten.

Die Einkristallstrukturanalyse eines hexagonal-prismatischen CFA-7 Kristalls zeigt, dass das MOF in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) kristallisiert. Auch ein pseudo-kubischer Kristall mit den Abmessungen von $30 \times 40 \mu\text{m}$ wurde auf dem Einkristalldiffraktometer gemessen. Die vorgenommene Einkristallstrukturanalyse führte zu dem exakt gleichen Ergebnis (trigonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$). Jedoch war die Qualität des Datensatzes hinsichtlich der Auflösung bei hohen 2 Theta Winkeln etwas schlechter. Die Zusammensetzung des CFA-7 wurde oben mit $[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{tqpt})_3]$ angegeben. Die exakte Zusammensetzung zeigt, dass an einigen Stellen anstatt dem Cl-Ligand Wasserliganden an den peripheren Zinkkationen der Kuratowski-SBU gebunden sind.

Ganz genau könnte die Zusammensetzung des CFA-7 wie folgt beschrieben werden. Das CFA-7 Netzwerk ist aufgebaut aus $\{Zn_5Cl_{4-x}(H_2O)_x\}^{(6+x)+}$ SBUs, die über zweifach deprotonierte tqpt²⁻-Liganden miteinander verknüpft sind. Die asymmetrische Einheit des MOFs besteht aus 33 Kohlenstoff-, 24 Wasserstoff-, 16 Stickstoff-, drei Chlor-, zwei Sauerstoff- und sechs Zinkatomen.

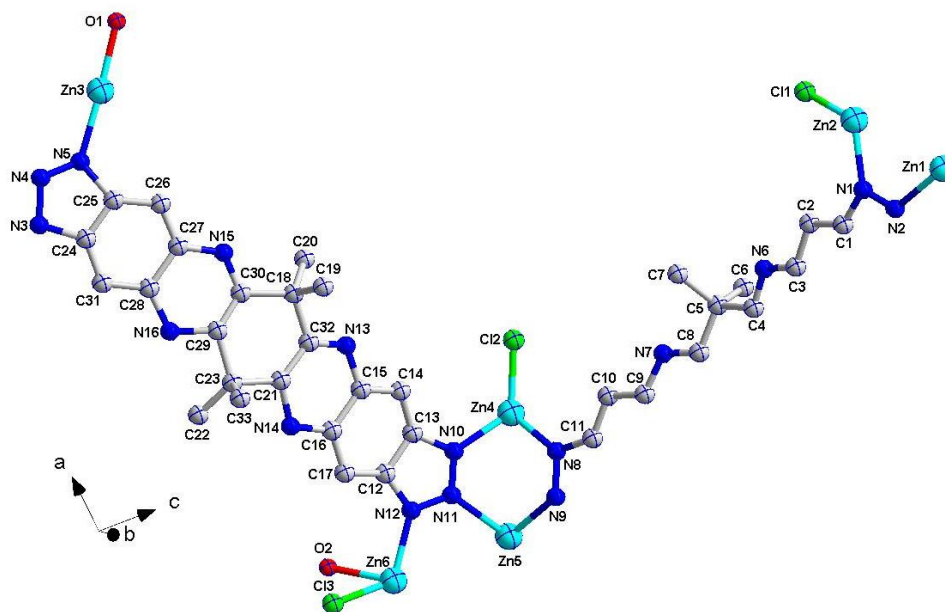


Abbildung 46 Asymmetrische Einheit des CFA-7 Netzwerkes (grau: C; türkis: Zn; blau: N; grün: Cl; rot: O; Atome sind als Ellipsen dargestellt).

Gemittelt besteht das CFA-7 zu 80 % aus Kuratowski-SBUs mit der Zusammensetzung $\{Zn_5Cl_4(\text{triazolat})_6\}$ und zu 20 % aus Kuratowski-verknüpften Einheiten der Zusammensetzung $\{Zn_5Cl_3(H_2O)_3(\text{triazolat})_6\}^+$. Im zweiten Fall ist es so, dass ein Chlorid-Ligand, der zu einem peripheren Zinkkation gebunden ist, durch drei Wasserliganden ersetzt wird. Das zuvor tetraedrisch umgebene Zink-Kation ist dann oktaedrisch umgeben. Die für den Ladungsausgleich fehlende negative Ladung wird durch ein fehlgeordnetes Chlorid-Anion, welches in den Poren des Gerüsts sitzt, kompensiert. Die Zn^{2+} -Kationen im Zentrum einer jeden SBU sind - wie auch im Fall von CFA-1 - oktaedrisch koordiniert zu sechs Stickstoff-Atomen von sechs unterschiedlichen tqpt²⁻-Liganden. In dieser Struktur trifft das für die Zinkatome Zn1 oder Zn5, die auf $3m$ Lagesymmetrie positioniert sind, zu. Die peripheren Zn-Ionen, Zn2 oder Zn4, sind tetraedrisch koordiniert zu drei N-Atomen von drei unterschiedlichen tqpt²⁻ Liganden und zu einem Chlorid-Anion. Zn3 und Zn6 sind ebenfalls peripher angeordnete Zink-Atome der Kuratowski-Einheit. Diese sind, wie oben erwähnt, oktaedrisch umgeben. Die sechsfache

Koordination besteht aus drei Bindungen zu N-Atomen unterschiedlicher Triazolatligenanden und aus drei Bindungen zu Sauerstoffatomen von Wassermolekülen (**Abbildung 47 b**). Die je drei Sauerstoffatome der Wasser-Liganden an Zn3 oder Zn6 der interpenetrierten Netze zweier benachbarter Kuratowski-Einheiten ordnen sich gestaffelt zueinander an (**Abbildung 47 a**). Die Abstände der nicht-bindenden Sauerstoffatome der beiden angrenzenden SBUs liegen im Bereich zwischen 2.87 – 4.16 Å. Es ist sehr gut möglich, dass sich zwischen diesen Liganden Wasserstoff-Bücken-Bindungen ausbilden. Die Zn-O-Abstände innerhalb derselben SBU liegen zwischen 2.07 - 2.09 Å. Diese stimmen sehr gut mit den in der Literatur zu findenden Zn(II)-Verbindungen überein, die oktaedrisch umgeben sind und neben drei N-Liganden zu Wasserliganden gebunden sind.³³¹⁻³³³ Die Zn-N Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.150(10) - 2.209(10) Å für die oktaedrisch umgebenen Zink-Ionen, Zn1 und Zn5, und zwischen 2.010(6) – 2.135(13) Å für Zn2, Zn3, Zn4 und Zn6. Auch diese Werte stimmen sehr gut mit den Werten für Zn-Triazolatligenanden der MFU-4-Familie überein.^{50-53,118}

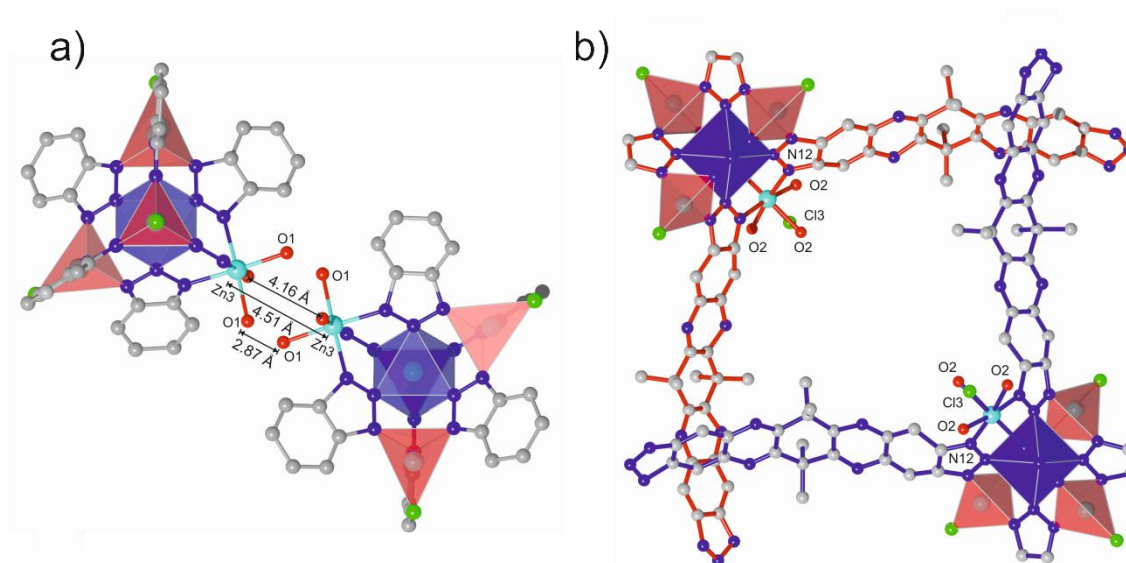


Abbildung 47 Koordinationsumgebung der Zink-Ionen in dem CFA-7 Gerüst; a) zwei Kuratowski-Einheiten mit je drei Wasser-Liganden; b) periphere Zn-Kationen, die z. T. zu einem Chlorid- oder drei Wasserliganden gebunden sind.

Das dreidimensionale zweifach interpenetrierte Netzwerk des CFA-7 Gerüsts ist aus den fünfkernigen Kuratowski-Einheiten aufgebaut. Damit ist es ein echter Vertreter der MFU-4-Familie. Ein Packungsplot des CFA-7 zeigt zwei interpenetrierte Netze

(Abbildung 48). Es gibt keine kovalente Bindung zwischen dem roten und dem blauen Netzwerk.

Die Gerüste sind um 4.51 Å in [001] Richtung gegeneinander verschoben. Dieser Abstand stellt die kürzeste Entfernung zweier Zn-Atome unterschiedlicher Basisnetze dar (Abbildung 49). Die schematische Darstellung des interdigitierten MOFs in **Abbildung 49** zeigt die pseudo-kubische Natur des Gerüsts und damit die Ähnlichkeit des hypothetischen, DFT-berechneten und nicht-interpenetrierten MFU-4*extra large*. Die minimale Abweichung der Winkel von 90 ° macht es unmöglich, die Struktur in einer kubischen Raumgruppe zu lösen.

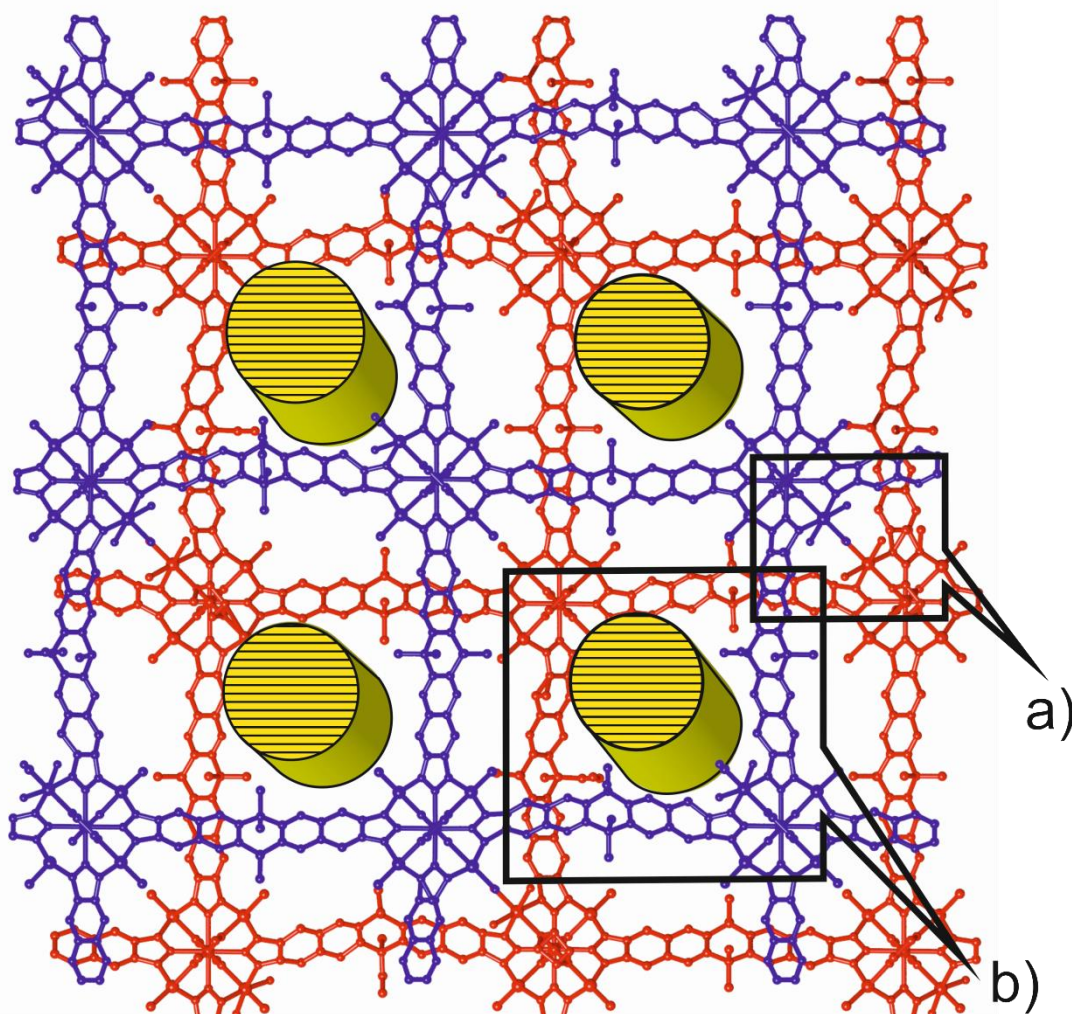


Abbildung 48 Zweifach interpenetriertes CFA-7 Netzwerk (in gelb: vermeintliche Porenöffnung zu den porösen Kanälen des Gerüsts, berechnet mit der Poreblazer Software³³⁴); Ausschnitte a) und b) siehe **Abbildung 47** a) und b).

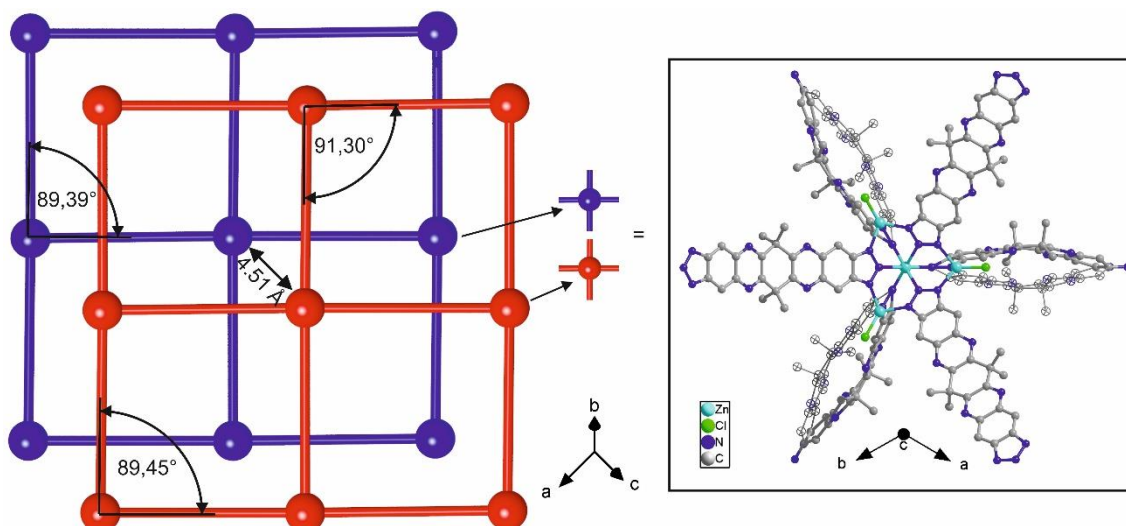


Abbildung 49 Schematische Darstellung der beiden kubischen Basisnetze des CFA-7 (links, in rot und blau); SBU des CFA-7 mit fehlgeordnetem organischen Ligand in c-Richtung (rechts, Besetzungsfaktoren der beiden Positions-fehlgeordneten Teile des Liganden ist 0.5/0.5, ein Teil als Ellipsen dargestellt).

Die Berechnungen der SQUEEZE-Software³⁰³ ergeben für einen Messsondendurchmesser von 1.68 Å (van der Waals Radius von Argon) ein zugängliches Volumen von 28982 Å³, das 58.3 % des Elementarzellenvolumens des CFA-7 (49703 Å³) darstellt. Die Poren des Netzwerkes sind gefüllt mit fehlgeordneten Chlorid-Ionen und DMF-Lösemittelmolekülen. Auf Grundlage der erhaltenen Restelektronendichte der Einkristallstrukturanalyse ist es nicht möglich, die Lösemittelmoleküle oder die zum Ladungsausgleich benötigten Chlorid-Anionen in den Poren zu verfeinern. Die Restelektronenanzahl von 7108 pro Elementarzelle kann statistisch auf 5.34 Cl⁻-Ionen, die für eine ausgeglichene Ladungsbilanz nötig sind, umgerechnet werden. Mit dem verbleibenden Rest kann auf 175 Moleküle DMF pro Elementarzelle rückgerechnet werden. Unter Einbezug dieser Berechnung hat der vermessene Einkristall eine Zusammensetzung von $[\text{Zn}_5\text{Cl}_{3.11}(\text{H}_2\text{O})_{2.65}(\text{tqpt})_3]^{(0.89+)}(\text{Cl})_{0.89} \cdot 29.25 \text{ DMF}$. Mit Hilfe der Poreblazer-Software³³⁴ war es möglich, weitere charakteristische Größen des Netzwerkes zu ermitteln. Der maximale Porendurchmesser beträgt in dem CFA-7 Gerüst demnach 11.71 Å, wohingegen die engste Stelle des Porensystems auf 6.83 Å limitiert ist. Der Durchmesser der eingezeichneten Kanäle beträgt 10.80 Å. In **Abbildung 50** werden die berechneten und aufgenommenen XRDs des CFA-7 miteinander verglichen. Die nahezu identischen Diffraktogramme unterscheiden sich lediglich etwas in der Intensität ihrer Reflexe, was mit dem unterschiedlichen Lösemittelgehalt in den Poren zusammenhängen kann.

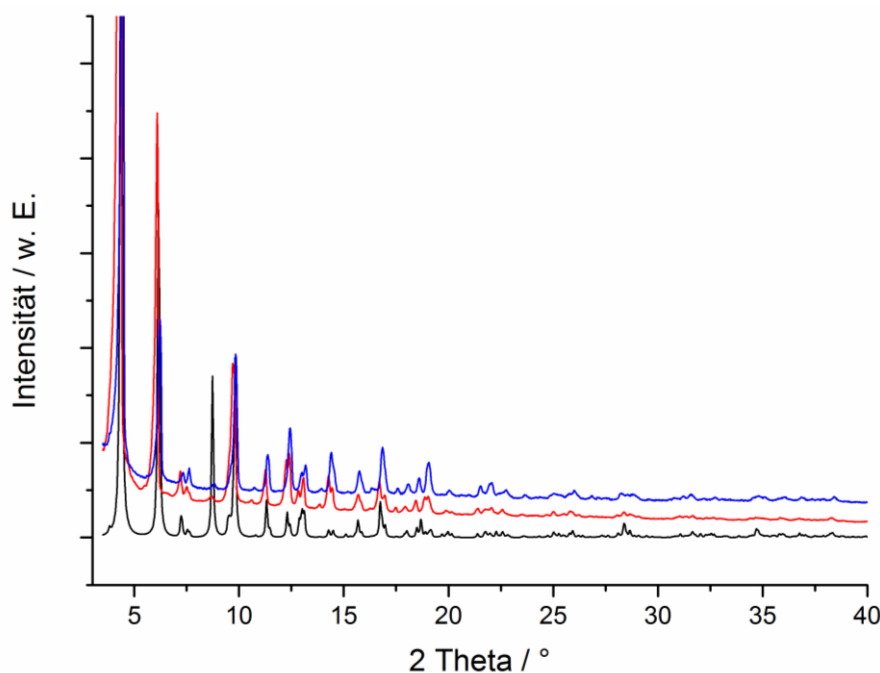


Abbildung 50 Pulverdiffraktogramme des CFA-7; schwarz: berechnetes XRD aus der Einkristallstrukturlösung; rot: CFA-7 als pseudo-kubische Kristalle; blau: CFA-7 in hexagonal-prismatischer Morphologie.

Die strukturelle und thermische Stabilität des CFA-7 wurde mittels TGA und VTXRPD Messungen genauer charakterisiert. In der TGA-Kurve der vorgetrockneten CFA-7 Probe (300 °C im Vakuum) ist kein Gewichtsverlust bis 400 °C zu erkennen. Die frisch synthetisierte CFA-7 Probe hingegen zeigt einen Massenverlust von 35 % (**Abbildung 51**). Dieser Gewichtsverlust ist dem Verdunsten des Lösemittels aus den Poren des MOFs geschuldet. Die Zersetzung der porösen Verbindung beginnt laut TGA-Daten im Stickstoffstrom bei etwa 420 °C. Die temperaturabhängigen XRD-Messungen zeigen ein ähnliches Ergebnis (**Abbildung 52**). Die Diffraktogramme zeigen bis einschließlich 400 °C identische Reflexe und Peakpositionen, wohingegen das XRD bei 450 °C schon deutliche Intensitätsverluste der Reflexe aufweist. Das XRD zeigt bei 500 °C keine ausgeprägten Reflexe mehr, was für ein amorphes Material und in diesem Fall für die Zersetzung des Netzwerkes spricht.

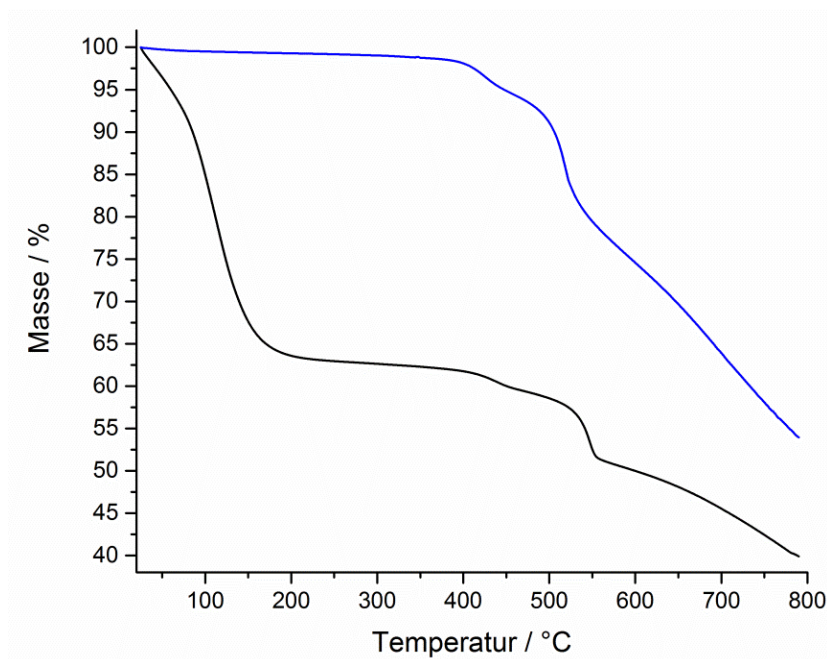


Abbildung 51 Thermogravimetrische Analyse von CFA-7 in N₂-Atmosphäre; blau: vorgetrocknete MOF-Probe, schwarz: frisch-synthetisierte Probe.

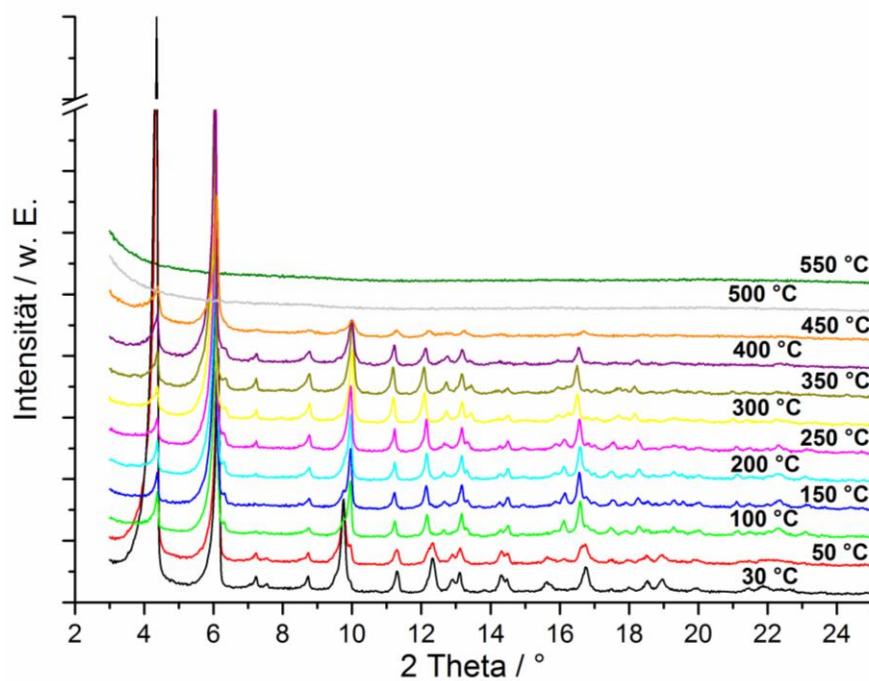


Abbildung 52 Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von CFA-7 im Bereich von 30 °C bis 550 °C an Luft.

Auch für das CFA-7 wurde getestet, ob durch eine nachträgliche Modifikation Heterometall-Derivate der Verbindung erhalten werden können. Von den übrigen Netzwerken der Bistriazol-MOFs der Arbeitsgruppe Volkmer, mit Ausnahme des MFU-4, ist bekannt, dass durch eine postsynthetische Austauschreaktion periphere Zink-Kationen der SBUs durch andere Übergangsmetalle ersetzt werden können. Ein nachträgliches Ersetzen der Zink-Ionen in dem MFU-4 Netzwerk ist nicht möglich, da die aufgebauten Poren des Netzwerkes durch den kurzen Benzobistriazol Liganden (H_2 -BBTA) zu klein sind, dass eine Lösung des Austauschsalzes bis in das Innere eines jeden Kristalls eindringen kann. Jedoch wurde für das MFU-4 eine erfolgreiche Direktsynthese des Cobalt-Derivats mit der Zusammensetzung $[Co_5Cl_4(BBTA)_3]$ entwickelt.⁵⁴ Das poröse Kanalsystem des interpenetrierten CFA-7 ist für einen nachträglichen Austausch der Metallkationen geeignet. In diesem Netzwerk wurden Zn^{2+} -Ionen erfolgreich gegen Co^{2+} -, Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen ausgetauscht.

Für diese Metallaustauschreaktionen wurde eine aktivierte Probe CFA-7 in eine *N,N*-Dimethylacetamid-Lösung des entsprechenden Metall(II)chlorids gegeben und für 16 Stunden bei 60 °C in einem verschlossenen Glasröhrchen erwärmt (**Tabelle 14**). Bei diesen Synthesebedingungen wird nur ein Teil der vier peripheren Zink-Ionen einer jeden Kuratowski-SBU ersetzt. Das oktaedrisch umgebene Zn^{2+} im Zentrum der fünfkernigen Einheit kann so nicht ersetzt werden. Durch die Bindungen zu sechs Stickstoff-Atomen von sechs unterschiedlichen Triazoleinheiten des organischen Linkers sitzt dieses Zn^{2+} -Ion fest verankert im Zentrum der SBU. Für einen Austausch dieses Kations müsste sich die fünfkernige Einheit für eine kurze Zeit komplett lösen und später durch Neuorientierung und Ausbildung aller Metall-Stickstoffbindungen wieder zu der gewünschten SBU zusammenlagern. Für die bekannten Bistriazol-MOFs wurde dies auch durch harschere Bedingungen (z. T. bis zu 150 °C) der Austauschreaktion nie beobachtet. Wichtig ist bei diesen Austauschreaktionen, dass nach dem Abfiltrieren der Probe gründlich gewaschen wird, um alle Metallsalz-Reste aus den Poren zu spülen. Die Übergangsmetall-Derivate des Gerüsts wurden anschließend anhand energiedisperser Röntgenspektroskopie (EDX), optischer Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Pulverdiffraktometrie (XRD), UV/vis-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und durch Physisorptionsstudien charakterisiert.

Tabelle 14 Überblick der Ergebnisse der Austauschreaktionen mit CFA-7.

Metallsalz	EDX [At %]	Molares Verhältnis [*] Zn ²⁺ :M ²⁺	Morphologie	Farbe
CuCl ₂ · 2 H ₂ O	Zn: 35.91	3.0 : 2.0	Würfel	schwach braun
	Cu: 23.72			
	Cl: 40.37			
Cu(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	Zn: 19.70	1.6 : 3.4	Würfel	braun
	Cu: 40.80			
	Cl: 39.50			
CoCl ₂ · 6 H ₂ O	Zn: 38.35	3.3 : 1.7	Würfel	grün
	Co: 20.55			
	Cl: 41.10			
NiCl ₂ (wf)	Zn: 36.16	3.0 : 2.0	Würfel	dunkel gelb
	Ni: 23.64			
	Cl: 40.20			
MnCl ₂ · 2 H ₂ O	Zn: 2.04	0.1 : 4.9	Würfel mit Verunreinigungen auf der Oberfläche	dunkel braun
	Mn: 94.01			
	Cl: 3.95			

^{*}Theoretisch mögliches Zn²⁺ : M²⁺ Verhältnis für den Austausch aller peripheren Zn-Ionen ist

1 : 4.

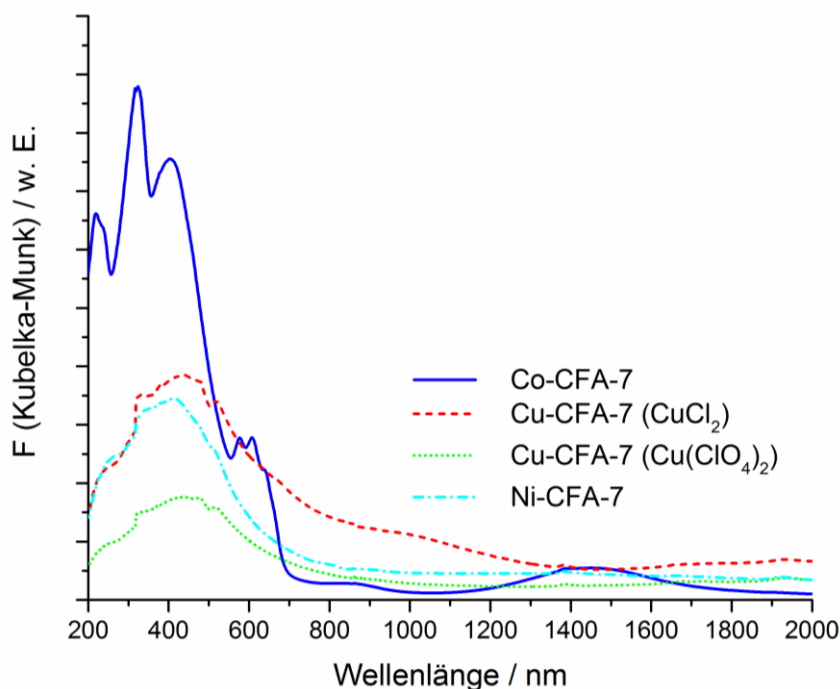


Abbildung 53 UV/vis-NIR-Spektren der CFA-7 Metallderivate.

Die UV/vis-NIR-Spektren sind in **Abbildung 53** zu sehen. In den Spektren der unterschiedlichen Metall-Derivate des CFA-7 ist keine Bande zu finden, die auf ein oktaedrisch umgebenes M^{2+} -Ion schließen lässt. Das Kubelka-Munk transformierte Spektrum des Co-CFA-7 zeigt um 600 nm starke Absorptionsbanden, die typisch für tetraedrisch umgebenes Co(II) sind. Diese Banden stammen von dem erlaubten ${}^4A_2(F) - {}^4T_1(P)$ Übergang. Das Mn-CFA-7 zeigt keine Banden im UV/vis –Spektrum, weshalb es hier nicht aufgelistet ist. Kupfer(II)-ausgetauschte Derivate des MOFs zeigen eine schwache Bande um 950 nm. Diese Bande ist in Übereinstimmung mit literaturbekannten tetraedrisch koordinierten Cu(II)-Komplexen zuzuordnen.^{308,335} Für das Co-CFA-7 wurde des Weiteren noch ein Le Bail-Fit des Röntgen-Pulver-Diffraktogramms angefertigt, um sicher zu gehen, dass auch nach dem Metall-Austausch das Netzwerk intakt bleibt und isostrukturell zur Ausgangsverbindung ist (**Abbildung 54**). Die verfeinerten Zellparameter des Co-CFA-7 sind $a = 28.848(2) \text{ \AA}$, $c = 68.585(9) \text{ \AA}$ und $V = 49430(6) \text{ \AA}^3$. Für die restlichen CFA-7 Metallderivate wurden keine Le-Bail-Fits angefertigt, sondern lediglich durch Pulver-XRD Messungen die Phasenreinheit der Verbindung überprüft (**Abbildung 55**).

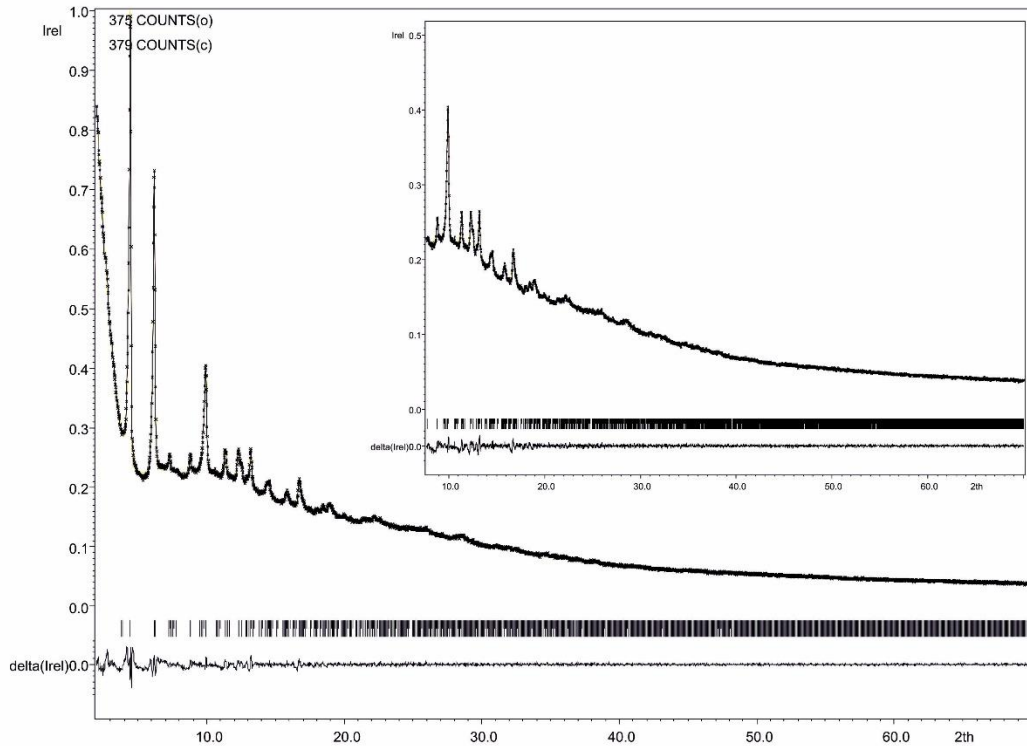


Abbildung 54 Le-Bail-Fit des Pulverdiffraktogramms des Co-CFA-7; gepunktete und durchgezogene Linien repräsentieren gemessenes und berechnetes Diffraktogramm; Differenzplot der beiden Kurven ist unten im Bild dargestellt; $R_p = 1.40 \%$, $wR_p = 1.91 \%$.

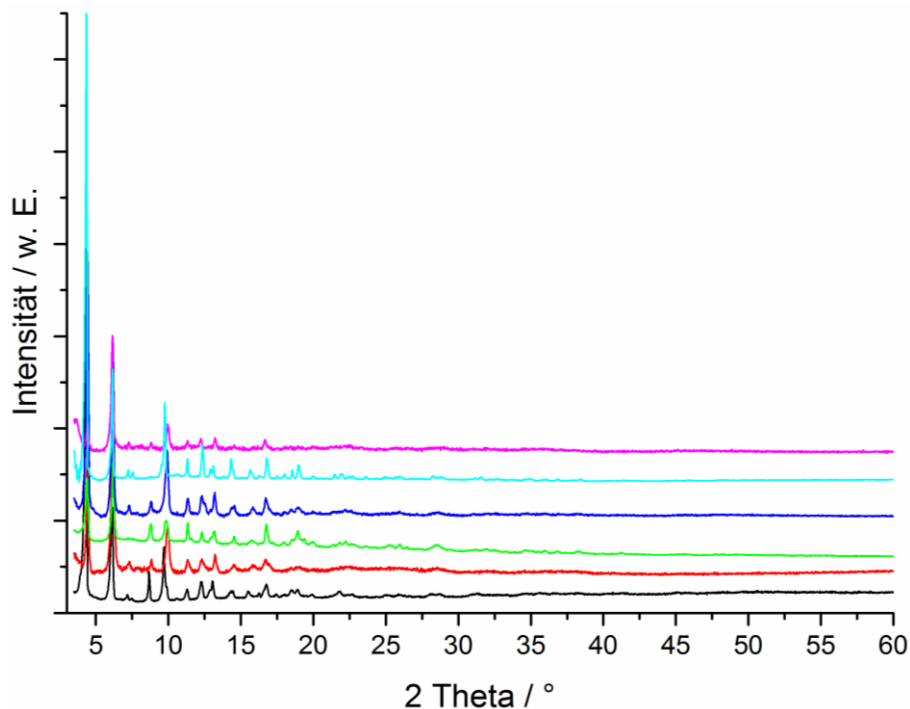


Abbildung 55 Pulverdiffraktogramme der M^{2+} -Derivate des CFA-7; schwarz: CFA-7, rot: Austauschreaktion mit $CuCl_2$ (wf), grün: Austauschreaktion mit $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, blau: Austauschreaktion mit $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, türkis: Austauschreaktion mit $NiCl_2$ (wf), pink: Austauschreaktion mit $MnCl_2 \cdot 2H_2O$.

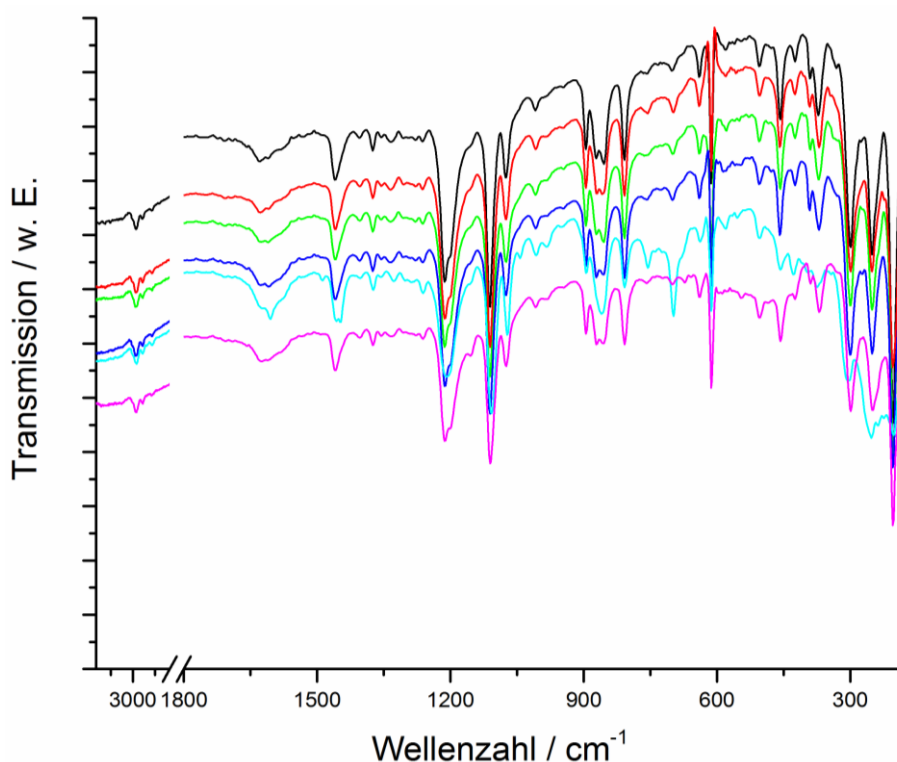


Abbildung 56 IR-Spektren der M^{2+} -Derivate des CFA-7; schwarz: CFA-7, rot: Austauschreaktion mit $CuCl_2$ (wf), grün: Austauschreaktion mit $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, blau: Austauschreaktion mit $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, türkis: Austauschreaktion mit $NiCl_2$ (wf), pink: Austauschreaktion mit $MnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Der saubere Austausch mit Mangan(II)chlorid war nicht erfolgreich. Zwar sehen XRD- und IR-Spektrum nach der Austauschreaktion mit Manganchlorid nahezu identisch zum Zink-Derivat aus, allerdings zeigen die Kuben im SEM eine Verunreinigung an der Oberfläche der Kristalle (**Abbildung 57 c**). Das über energiedisperse Röntgenspektroskopie erhaltene Zn : Mn-Verhältnis mit 0.1 : 4.9 deutet ebenfalls darauf hin, dass dieser Austausch nicht wie gewünscht stattgefunden hat (**Tabelle 14**). Es muss sich um eine amorphe manganhaltige Verunreinigung handeln, die sich auf den Würfeln der kristallinen Probe niedergeschlagen hat.

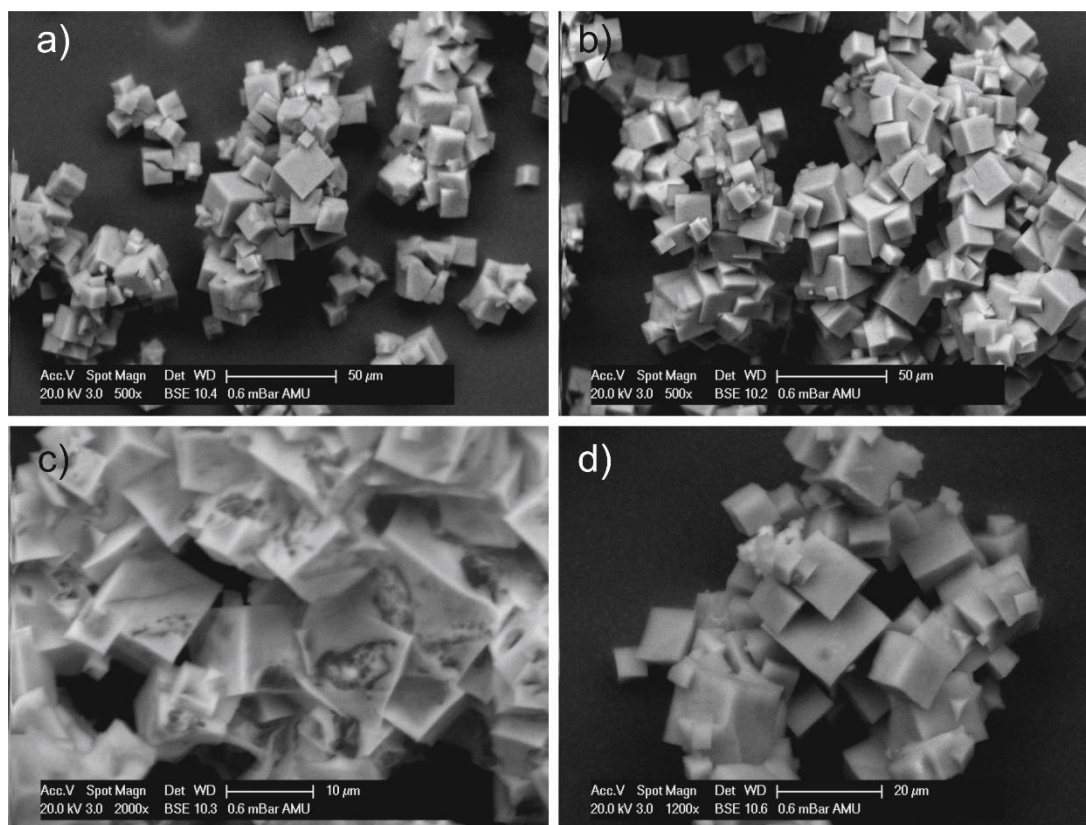


Abbildung 57 SEM-Aufnahmen des CFA-7 nach dem postsynthetischen Metallaustausch; a) CFA-7 nach dem Austausch mit $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b) CFA-7 nach dem Austausch mit NiCl_2 ; c) CFA-7 nach dem Austausch mit $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; d) CFA-7 nach dem Austausch mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Um Porositätseigenschaften des CFA-7 und der Metallderivate zu untersuchen, wurden Argon Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei 77.3 K aufgenommen. Der Verlauf der Isothermen folgt Typ-I, zeigt in keinem Fall eine Hysterese und ist typisch für mikroporöse Materialien (**Abbildung 58**). Das CFA-7 hat ein Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0.99$ von $0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ und ein Mikroporenvolumen, welches über die NLDFT Methode ermittelt wurde, von $0.61 \text{ cm}^3/\text{g}$ (berechnet $0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$). Die BET-Oberfläche des CFA-7 ist mit $1718 \text{ m}^2/\text{g}$ etwas kleiner als die Langmuir-Oberfläche, die $1939 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt. Der berechnete Wert für das CFA-7 mit der Poreblazer-Software³³⁴ beläuft sich auf $1651 \text{ m}^2/\text{g}$. Über die Sorptionsdaten und die NLDFT-Methode konnte auch die Porengrößenverteilung des CFA-7 ermittelt werden (**Abbildung 59**). Diese zeigt eine breite Verteilung an Mikroporen im Bereich von $5 - 16 \text{ \AA}$. Die berechneten Werte liegen in einem Bereich zwischen $6.83 - 11.71 \text{ \AA}$ und stimmen damit sehr gut überein. Die Daten der Sorptionsuntersuchungen der metall-ausgetauschten Derivate des CFA-7 sind in **Tabelle 15** zusammengefasst. Die nahezu identischen BET-Oberflächen sind ein weiterer Beweis, dass der Austausch sauber und ohne Beeinträchtigung der Struktur

durchgeführt werden konnte. Des Weiteren kann aufgrund der gut übereinstimmenden Werte ausgeschlossen werden, dass größere Mengen Metallsalz in den Poren zurückgeblieben sind.

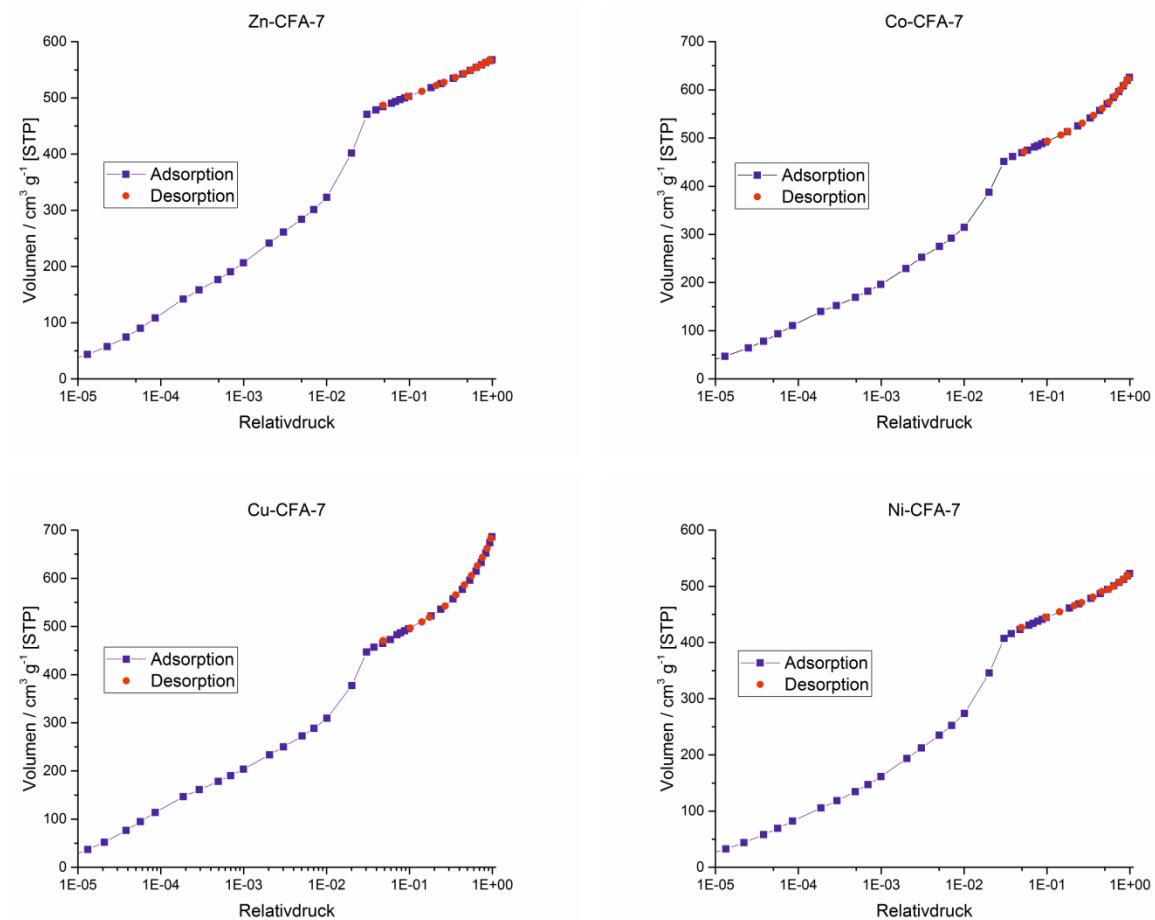


Abbildung 58 Argon Adsorptions-/Desorptionsisothermen bei 77.3 K diverser CFA-7-Derivate.

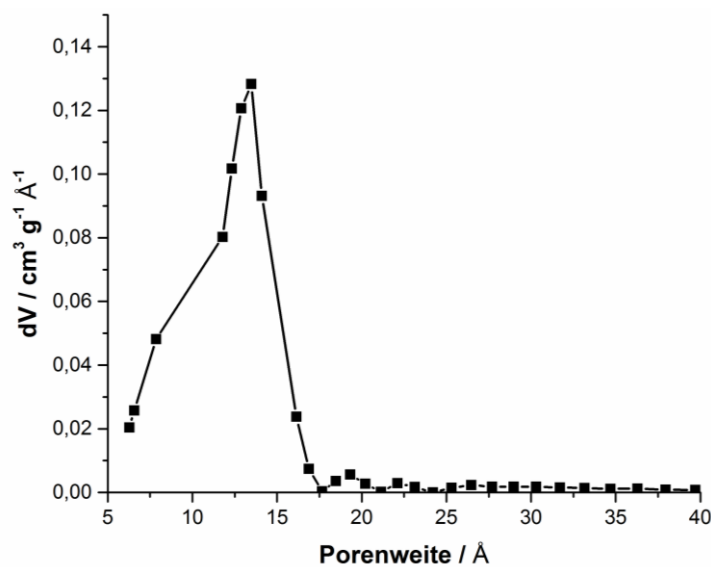


Abbildung 59 Porengrößenverteilung des CFA-7 (berechnet mit Hilfe NLDFT Model und Ar Adsorptions-/Desorptionsdaten).

Tabelle 15 Porositätsdaten des CFA-7 und dessen Derivate.

MOF	BET [m ² /g]	Langmuir [m ² /g]	Gesamtporenvolumen [cm ³ /g]	Mikroporenvolumen [cm ³ /g]
Zn-CFA-7	1718	1939	0.70	0.61
Co-CFA-7	1689	1914	0.77	0.59
Ni-CFA-7	1529	1729	0.64	0.54
Cu-CFA-7	1693	1945	0.84	0.58

Neben der Argon-Sorption wurde auch die CO₂-Sorption zur weiteren Charakterisierung des MOFs bei 194.7 K herangezogen. Auch die CO₂-Sorption zeigt über den kompletten Druckbereich keine Hysterese. Aus den Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen (273 – 293 K) konnte die Sorptionswärme für das Kohlenstoffdioxid berechnet werden, welche nur sehr gering um einen Wert von 22.5 kJ/mol schwankt (**Abbildung 61**, links). Dieser Wert ist beachtlich höher als der ermittelte Wert für die CO₂-Sorptionswärme des MFU-4l*arge*, welcher ungefähr bei 16.5 kJ/mol liegt.¹¹⁶ Der höhere Wert des CFA-7 gegenüber dem MFU-4l*arge* wird wohl mit den zusätzlichen basischen Amino-Funktionen (N-Atome der Pyrazingruppen) der tqpt²-Liganden und deren Wechselwirkungen mit den CO₂-Molekülen zusammenhängen. Alternativ zu dieser Erklärung wäre noch denkbar, dass die Interpenetration des CFA-7 Gerüsts eine Rolle spielt und CO₂ eine stärkere Wechselwirkung mit dem Gerüst zeigt. Dies müsste dann jedoch auch für andere Moleküle zu beobachten sein, was aber für die gemessene Wasserstoff-Sorptionswärme nicht der Fall ist (**Abbildung 61**, rechts). Für die Wasserstoff-Sorptionswärme zeigt das CFA-7 einen identischen Verlauf wie das MFU-4l*arge* und nimmt Werte von 7.4 kJ/mol bei 0.18 mmol/g Beladung bis hin zu 6.2 kJ/mol bei 2.2 mmol/g Beladung an.

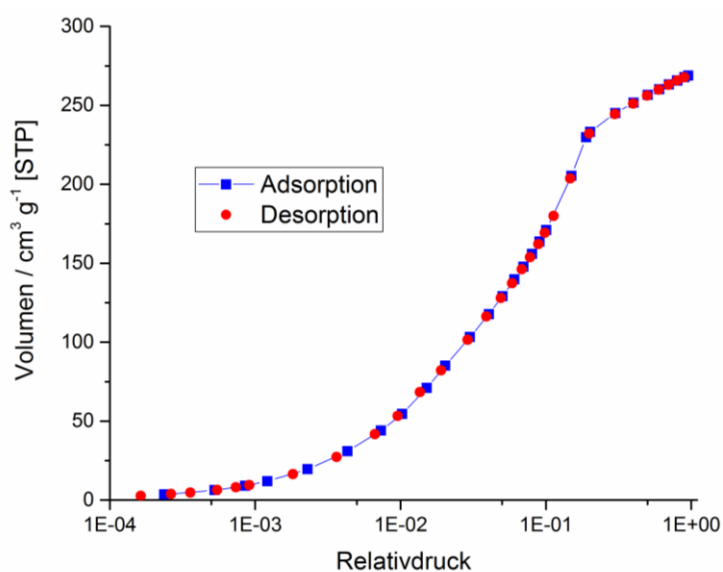


Abbildung 60 CO₂-Adsorption/Desorptionsisothermen für CFA-7 bei 194.7 K.

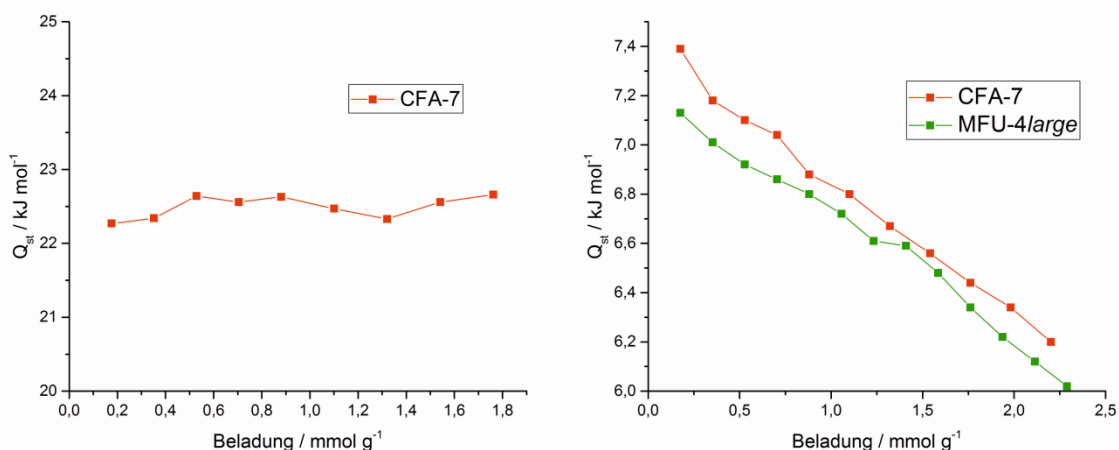


Abbildung 61 Beladungsabhängige Sorptionswärme; links: Sorptionswärme für CO₂ in CFA-7; rechts: Sorptionswärmen für H₂ in CFA-7 und MFU-4large.

Zur Strukturlösung des CFA-7 Netzwerkes wurde eine Probe abfiltriert, mehrmals mit frischem Lösemittel gewaschen und aus dieser Suspension ein Einkristall entnommen. Der hexagonal-prismatische Kristall mit den Abmessungen von 44 x 39 x 36 μm wurde in LV CryoOil™ überführt und mit einer MicroMount™-Spitze aufgenommen. Die Daten wurden an einem Bruker D8 Venture Diffraktometer aufgenommen. Die Messung wurde bei 100 K durchgeführt. Mit Hilfe des SHELXS-97 Programms^{312,313} wurde die Struktur über die direkte Methode gelöst. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte über das

SHELXL-97^{312,313}. Sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome wurden für das CFA-7 Netzwerk mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die kristallographischen Daten für das CFA-7 mit der Zusammensetzung $[\text{Zn}_5\text{Cl}_{3.11}(\text{H}_2\text{O})_{2.65}(\text{tqpt})_3]^{(0.89+)}(\text{Cl})_{0.89} \cdot 29.25 \text{ DMF}$ befinden sich in **Tabelle 16**.

Tabelle 16 Kristall- und experimentelle Daten für CFA-7.

	CFA-7
Empirische Formel	$\text{C}_{66} \text{H}_{53.3} \text{N}_{30} \text{Cl}_{3.11} \text{O}_{2.65} \text{Zn}_5;$ $\text{Cl}_{0.89} 29.25 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$
Formelgewicht	7831.59
Temperatur	100(2) K
Strahlung, Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$, Nr. 166
Zellparameter	$a = 28.764(4)$ Å $c = 69.369(9)$ Å
Volumen	49703(12) Å ³
Z	6
Berechnete Dichte	1.570 g cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.873 mm ⁻¹
$F(000)$	24822
Kristallgröße	44 × 39 × 36 µm
Messbereich θ	2.18 ° bis 25.06 °
Gemessene Reflexe	200917
Unabhängige Reflexe	10406 [$R(\text{int}) = 0.1992$]
Vollständigkeit bis θ_{max}	97.4 %
Daten / Restraints / Parameter	10406 / 264 / 453
Goodness-of-fit gegen F^2	1.129
Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1299$
R Indizes (aller Reflexe)	$wR_2 = 0.3676$
Maximale und minimale Restelektronendichte	1.855 und -1.798 e Å ⁻³

4.4.3 Zusammenfassung zu CFA-7

Mit der erfolgreichen Synthese des organischen H₂-TQPT-Liganden wurde ein neuer Bistriazolatlignand mit interessanten Eigenschaften hergestellt. Der Linker ist deutlich länger als der Bistriazolatlignand des MFU-4*large* und damit ein potentieller Kandidat, um MOFs mit großen Poren zu synthetisieren. Eine weitere Besonderheit des organischen Linkers sind die vier zusätzlichen Stickstoff-Donoratome in den aromatischen Pyrazinringen. Zum einen sind diese Atome wohl, wie oben bereits vermutet, für die höhere Sorptionswärme gegenüber Gasmolekülen wie CO₂ verantwortlich, zum anderen ist es denkbar, dass diese N-Atome der Pyrazin-Einheiten nachträglich noch funktionalisiert werden könnten. Sollte es die Porenöffnung des interpenetrierten CFA-7 zulassen, ist es eventuell möglich, Metallcarbonyle an diese Stickstoffatome zu binden. In der Literatur gibt es viele Beispiele, in denen Pentacarbonylmetall-Verbindungen an solche N-Atome binden.³³⁶⁻³⁴² Eine nachträgliche thermische oder photochemische Abspaltung dieser induzierten CO-Liganden könnte dann eine hohe Dichte an freien Koordinationsstellen in dem porösen System liefern, was speziell für die (Gasphasen-)Katalyse sehr interessant sein kann. Diesen Studien wurde bisher nicht nachgegangen, da es den zeitlichen Rahmen dieser Dissertation deutlich überschritten hätte.

Der mit ZnCl₂ umgesetzte Ligand H₂-TQPT bildet das poröse Metall-organische Gerüst CFA-7. Das MOF ist aus fünfkernigen Kuratowski-Einheiten aufgebaut und ist zweifach interpenetriert. Alles in allem bringt die Interpenetration in porösen Netzwerken mehr Nachteile als Vorteile mit sich. Es ist schwieriger die Struktur zu lösen, es geht innere Oberfläche verloren und die Poren sind kleiner. Allerdings gibt es auch Vorteile von interpenetrierten Netzwerken. Durch die zwei sich durchdringenden Basisnetze könnte ein interpenetriertes Netz thermisch stabiler sein. Zudem könnte das poröse MOF spezielle Eigenschaften haben, sollte es möglich sein, die beiden Netze gegeneinander zu verschieben. Abhängig von der Beladung werden vielleicht Poren geöffnet oder verdichtet. Dennoch wurden auch Versuche unternommen das nicht-interpenetrierte Analogon des CFA-7 darzustellen. Mit der DFT-berechneten Struktur des MFU-4*extra large* kann ein sehr guter Eindruck über die Dimensionen dieser Struktur gewonnen werden. Die enge Verwandtschaft des trigonal gelösten CFA-7 zu dem kubischen MFU-4*extra large* ist aus einem Vergleich der beiden Strukturen gut ersichtlich. Im Vergleich zu dem DFT-berechneten Modell des nicht interpenetrierten XL-MOFs (berechnete Oberfläche: 4460 m²/g, kleinster Porendurchmesser: 11.91 Å, maximaler Porendurchmesser: 22.46 Å) besitzt das CFA-7 deutlich kleinere Werte, was Oberfläche und Porendurchmesser angeht (BET-Oberfläche: 1718 m²/g; kleinster Porendurchmesser:

6.83 Å, maximaler Porendurchmesser: 11.71 Å). Um das nicht-interpenetrierte Netzwerk mit diesem Liganden zu erhalten wurden unterschiedliche Versuche unternommen. Die kristallinen Ergebnisse wurden später über BET-Messungen bezüglich ihres Interpenetrationsgrades untersucht. Leider ist es nicht gelungen, die Synthesebedingungen derart zu optimieren, dass eine deutliche Steigerung der Oberfläche zu beobachten war. Die Parameter, die variiert wurden, waren hauptsächlich die Konzentrationen der Lösungen, die Verhältnisse der eingesetzten Edukte, unterschiedliche Reaktionstemperaturen und verschiedene Lösemittel, zudem wurde auch die Reaktionszeit stark variiert (**Tabelle-A 5**). Allerdings zeigte später keine der Proben eine viel größere Oberfläche als die hier angegebenen 1718 m²/g.

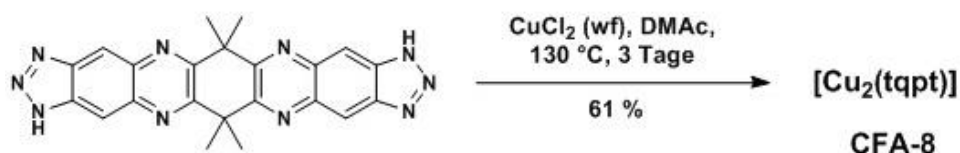
Neben dem CFA-7 mit Chlorid-Liganden an den peripheren Zn-Kationen wurde auch noch das CFA-7-Iodid und -Bromid erfolgreich synthetisiert (**Abbildung-A 20**). Mit der höheren Elektronendichte sollte getestet werden, ob die fehlgeordneten Anionen in dem Porensystem des Netzwerkes lokalisiert werden können. Der Datensatz eines kubischen CFA-7-Iodid Kristalls war allerdings zu schlecht, um diese Information daraus zu erhalten. Der nachträgliche Metallaustausch in Netzwerken der MFU-4-Familie ist besonders interessant. Auch für das CFA-7 konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, durch nachträgliche Synthese periphere Zink-Kationen gegen andere 3D-Übergangsmetalle auszutauschen. Für dieses System wurde gezeigt, dass Co(II)-, Cu(II)- und Ni(II)-Derivate des CFA-7 MOFs synthetisiert werden können (**Abbildung-A 21**). Die porösen und thermischen Eigenschaften bleiben für alle Derivate erhalten. Der Einbau von redox-aktiven Metallen auf gut zugänglicher peripherer Lagesymmetrie oder auch die Modifizierung der Stickstoffatome in den Pyrazin-Einheiten machen das Netzwerk sehr interessant. Weitere Studien in diese Richtung werden sich sicher lohnen.

4.5 Coordination Framework Augsburg University-8

Ein drittes Metall-organisches Gerüst, welches über einen Bistriazolatligenanden zu einem dreidimensionalen porösen Netzwerk aufgespannt wird, ist das CFA-8 mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2(\text{TQPT})]$. In diesem MOF werden Cu^+ -Kationen über den oben vorgestellten TQPT^{2-} -Ligand (**Schema 9**) verbrückt, wodurch ein kristallines Netzwerk mit Kanalstrukturen in c-Richtung entsteht. Anders als die bereits publizierten MOFs CFA-1 und CFA-7 zählt das CFA-8 nicht zu der Familie der MFU-4 Netzwerke, da hier keine fünfkernigen Kuratowski-SBUs als Grundbausteine vorkommen. Im Anschluss wird die Synthese und die genaue Charakterisierung des neuen MOFs vorgestellt.

4.5.1 Synthese des Linkers und des MOFs

Die Herstellung des 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]-chinoxalin[2,3-*b*][1,2,3]triazol[4,5-*l*]phenazins ($\text{H}_2\text{-TQPT}$) verlief analog zu dem vorgestellten Syntheschema (**Schema 9**) in dem vorangegangenen Kapitel zu CFA-7. Dieser $\text{H}_2\text{-TQPT}$ -Ligand kann nicht nur mit Zink(II)chlorid zu dem publizierten CFA-7 Netzwerk reagieren, sondern bildet bei der Umsetzung mit Kupfer(II)chlorid ein weiteres –völlig unterschiedliches- kristallines Netzwerk aus. Die Reaktion des Bistriazols mit CuCl_2 in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) führt zu einem orange-roten Präzipitat. Das MOF-Experiment wurde in einem verschlossenen 10-ml-Glasröhrchen bei 130 °C über drei Tage in einem Heizblock durchgeführt (**Schema 12**). Der erhaltene Niederschlag wurde über einen kleinen Büchnertrichter abfiltriert und mit frischem Lösemittel gewaschen. Nach anschließender Trocknung der Probe bei 250 °C im Vakuum war eine Ausbeute von 61 % zu verzeichnen. Die genaue Charakterisierung des CFA-8 erfolgt im nächsten Abschnitt.



Schema 12 Synthese des Metall-organischen Gerüsts CFA-8.

4.5.2 Charakterisierung des CFA-8

Wie eingangs erwähnt bildet sich bei der Reaktion des H₂-TQPT-Liganden mit Kupfer(II)chlorid ein oranger Niederschlag. Die erhaltenen Kristalle wurden daraufhin abfiltriert und sofort wieder in frischem Lösemittel aufgenommen, um unter dem Mikroskop einen genaueren Blick darauf zu werfen. Unter dem Lichtmikroskop erscheinen die linsenförmigen Kristalle orange-rot (**Abbildung 62 links**). Der Großteil der Linsen ist etwa 60 µm bis 80 µm lang, hat eine Breite von rund 12 µm und die Höhe variiert zwischen 10 µm und 15 µm. Viele Kristalle, die aus dem MOF-Ansatz erhalten werden, sind recht klein mit Abmessungen von circa 15 x 8 x 4 µm. Nur vereinzelt wurden linsenförmige Kristalle über 120 µm Länge entdeckt. Das Metall-organische Gerüst kann im Vakuum bei erhöhter Temperatur von Lösemittelmolekülen im Inneren der Poren befreit werden. Getrocknete Kristalle des CFA-8 wurden anschließend mittels Elektronenmikroskopie untersucht (**Abbildung 62 rechts**). Die Morphologie der Linsen bleibt auch nach dem Trocknen erhalten wobei in den Kristallen keine Risse oder Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche zu beobachten sind.

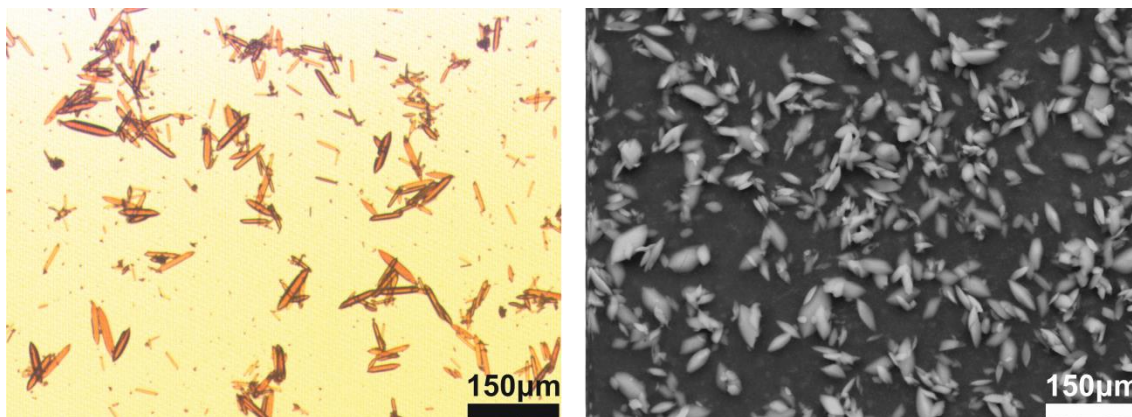


Abbildung 62 Lichtmikroskopieaufnahme der erhaltenen CFA-8-Kristalle (links); Übersichtsaufnahme der getrockneten Kristalle unter dem Elektronenmikroskop (rechts).

Bei einer ausführlichen Literaturrecherche zu 1*H*-Benzotriazol-Kupferverbindungen konnten einige Vertreter gefunden werden, die in den vergangenen Jahrzehnten veröffentlicht wurden. Die Manuskripte zu diesen Verbindungen behandelten stets Koordinationspolymere zwischen dem Benzotriazol und Kupfer-Ionen mit der Oxidationszahl +2.³⁴³⁻³⁴⁹ Eine Ausnahme zu einer Kupfer-Benzotriazol-Verbindung stellt die im Jahr 2014 veröffentlichte Struktur von Huang et al. dar. Die Wissenschaftler beschreiben in ihrer Publikation ein Koordinationspolymer, welches aus der Synthese von Kupfernitrat und 1*H*-Benzotriazol in ammoniakalischer Lösung bei 150 °C entsteht. Der

entstandene Komplex hat eine Zusammensetzung von $[\text{Cu}(\text{bta})]_n$ und die Oxidationsstufe der Kupfer-Kationen ist in diesem Fall +1.⁸⁸ Das Verknüpfungsschema der Kupfer-Ionen und der Benzotriazol-Liganden ist in **Abbildung 63** dargestellt.

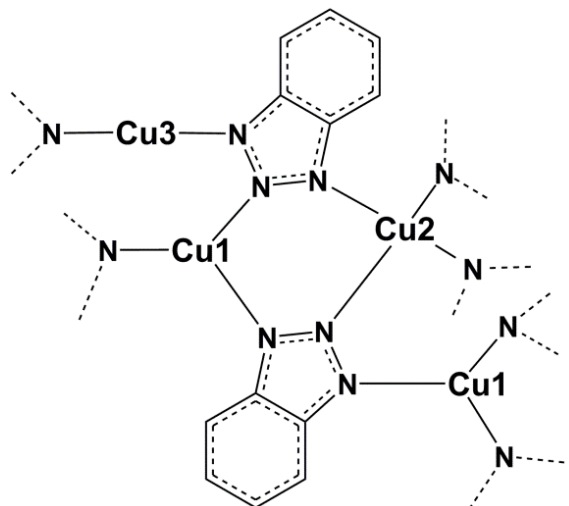


Abbildung 63 Verknüpfungsschema des Kupfer(I)-Benzotriazol-Koordinationspolymers der Arbeitsgruppe Huang.⁸⁸

Die asymmetrische Einheit des Komplexes enthält drei unterschiedlich koordinierte Cu(I)-Ionen und zwei Benzotriazol-Moleküle (**Abbildung 64**). Ein Cu-Atom (Cu3) ist dabei linear zweifach-koordiniert zu N-Atomen unterschiedlicher Bistriazol-Liganden, ein weiteres Cu-Atom (Cu1) ist planar dreifach-koordiniert und ein drittes Cu-Atom (Cu2) ist tetraedrisch zu vier N-Atomen unterschiedlicher Benzotriazol-Moleküle gebunden. Durch diese Verknüpfung kommt es in diesem Komplex zur Ausbildung von eindimensionalen Ketten entlang der c-Achse. Die asymmetrische Einheit und die erweiterte Koordinationsumgebung der Cu^+ -Ionen ist in **Abbildung 64** dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in der Abbildung nur die Wasserstoffatome, die zur asymmetrischen Einheit der Koordinationsverbindung gehören, dargestellt. Die Struktur der Verbindung konnte mittels Einkristallstrukturanalyse im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ gelöst werden.⁸⁸ Diese bereits publizierte eindimensionale Komplexverbindung wird in diesem Kapitel aufgeführt, da die Verknüpfung des dreidimensionalen porösen Metall-organischen Gerüsts CFA-8 dieser Verbindung sehr ähnelt.

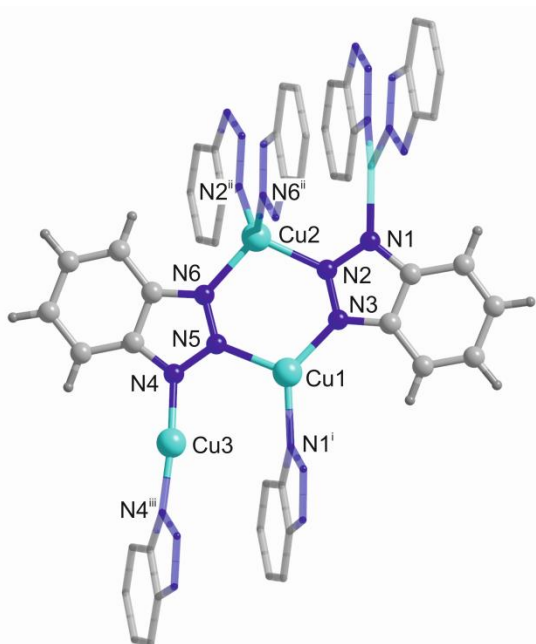


Abbildung 64 Koordinationsumgebung der Cu^{I} -Ionen in dem Koordinationspolymer $[\text{Cu}(\text{BTA})]$ (C-Atome: grau, N-Atome: blau, Cu-Atome: türkis, H-Atome: dunkel-grau; asymmetrische Einheit im Kugel-Stab-Modell, erweiterte Koordinationsumgebung im Stab-Modell in 50%iger Transparenz dargestellt).

Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse des CFA-8-MOFs zeigt ein monoklines Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15). Die Zusammensetzung der gelösten Struktur kann für das CFA-8 folgendermaßen angegeben werden $[\text{Cu}_2(\text{TQPT})]$. In **Abbildung 65** ist ein Modell des Netzwerks dargestellt. Das freie Volumen im Inneren der Metall-organischen Gerüstverbindung ist in der Abbildung durch gelbe Zylinder angedeutet. Nach dem Abfiltrieren des Präzipitats aus der Reaktionslösung sind diese potentiellen Hohlräume noch mit DMAc-Lösemittelmolekülen gefüllt. Durch thermische Behandlung bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum (circa 1 mbar) können die DMAc-Moleküle aus dem CFA-8-Netzwerk entfernt werden und die Verbindung weist poröse Kanalstrukturen entlang der c -Achse auf. Im Zentrum der roten Tetraeder befinden sich die vierfach-koordinierten $\text{Cu}(\text{I})$ -Ionen, die zu vier Stickstoffatomen der Benzotriazol-Einheiten der TQPT^{2-} -Liganden binden. Die Koordinationsumgebung der dreifach-koordinierten $\text{Cu}(\text{I})$ -Kationen wird durch planare, grüne Dreiecke symbolisiert. Des Weiteren enthält das Netzwerk noch linear-koordinierende Cu-Kationen.

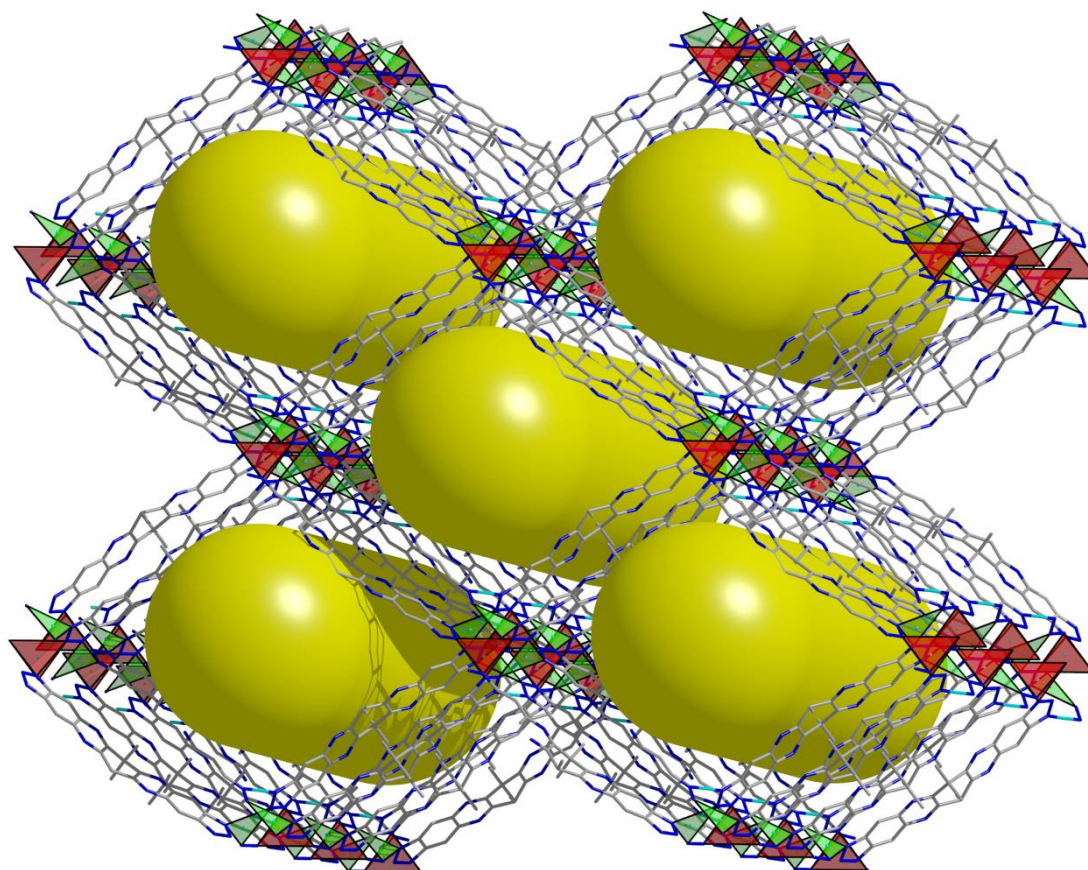


Abbildung 65 Stab-Modell des CFA-8-MOFs (C-Atome: grau, N-Atome: blau, Cu-Atome: türkis; $\{CuN_3\}$ -Einheiten: grüne Dreiecke, $\{CuN_4\}$ -Einheiten: rote Tetraeder; Kanalstrukturen des CFA-8 sind als gelbe Stäbchen symbolisiert).

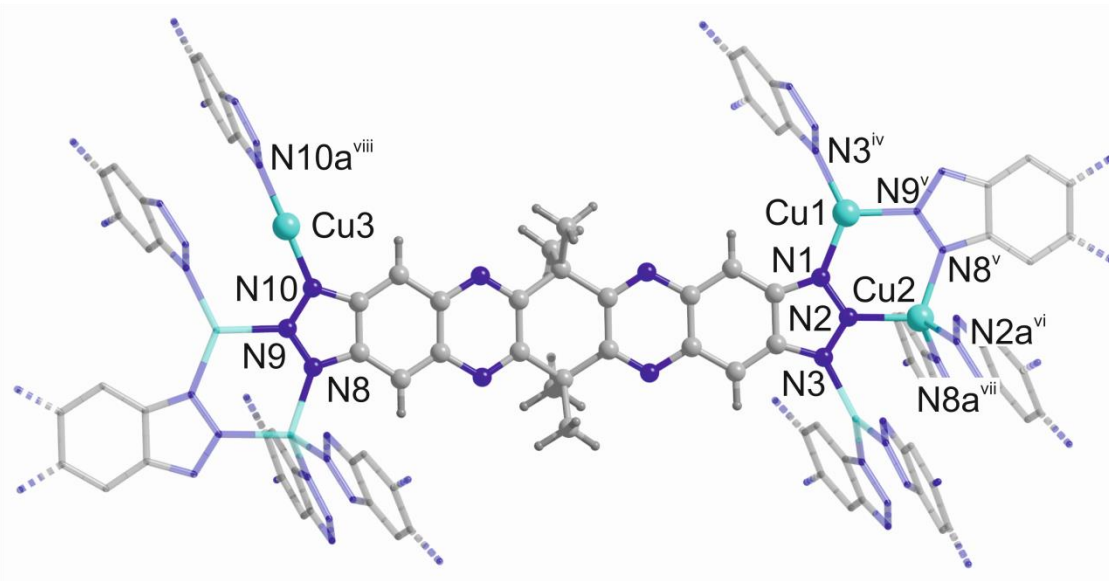


Abbildung 66 Koordinationsumgebung der Cu^I -Ionen in dem CFA-8 Netzwerk $[Cu_2(TQPT)]$ (C-Atome: grau, N-Atome: blau, Cu-Atome: türkis, H-Atome: dunkel-grau; asymmetrische Einheit im Kugel-Stab-Modell, erweiterte Koordinationsumgebung im Stab-Modell in 50%iger Transparenz dargestellt).

Die asymmetrische Einheit des CFA-8 besteht aus 22 Kohlenstoff-, 16 Wasserstoff-, 10 Stickstoff- und 3 Kupferatomen (**Abbildung 66**). Das linear-koodinierte Cu3 bindet zu zwei Stickstoffatomen (N10 und das symmetrieerzeugte Atom N10a^{viii}) von zwei unterschiedlichen Triazolateinheiten. Der Cu-N-Bindungsabstand beträgt in dem Netzwerk 1.874(3) Å und der Winkel N10-Cu3-N10a^{viii} ist mit 178.45(18) ° anzugeben. Das Cu1 bindet trigonal-planar zu drei Stickstoffatomen (N1, N3^{iv} und N9^v). Die Bindungsabstände zwischen Cu1 und den N-Atomen liegen im Bereich von 1.931(3) – 1.995(3) Å. Die N-Cu1-N-Winkel liegen zwischen 112.28(11) ° und 132.78(12) °. Die dritte Koordinationsumgebung wird in dem CFA-8 von den Cu2-Atomen beschrieben. Diese sind tetraedrisch zu vier Stickstoffatomen (N2, N2a^{vi}, N8^v und N8^{vii}) gebunden. Die Bindungslängen betragen für diesen Fall 2.008(3) Å (für Cu2-N2) bzw. 2.027(3) Å (für Cu2-N8^v). Die Bindungswinkel des tetraedrisch-umgebenen Cu2-Atoms nehmen Werte zwischen 107.21(11) – 116.84(15) ° an. Diese Werte stimmen sehr gut mit dem oben beschriebenen Komplex [Cu(bta)] und ähnlichen Systemen, die in der Fachliteratur gefunden werden konnten, überein (

Tabelle 17).^{88,350}

Tabelle 17 Tabellarischer Vergleich ausgewählter Parameter zwischen dem eindimensionalen Komplex [Cu(bta)] und dem dreidimensionalen CFA-8 Netzwerk [Cu₂(tqpt)].

Komplex [Cu(bta)]			CFA-8 [Cu ₂ (tqpt)]		
Atom	Wyckoff-Position	Lagesymmetrie	Atom	Wyckoff-Position	Lagesymmetrie
Cu1	8f	1	Cu1	8f	1
Cu2	4e	2	Cu2	4e	2
Cu3	4e	2	Cu3	4e	2

Ausgewählte Bindungslängen [Å]			
Cu1-N3	1.942(3)	Cu1-N1	1.931(3)
Cu1-N1 ⁱ	1.949(3)	Cu1-N3 ^{iv}	1.935(3)
Cu1-N5	2.003(3)	Cu1-N9 ^v	1.995(3)
Cu2-N2	2.032(3)	Cu2-N2	2.008(3)
Cu2-N2 ⁱⁱ	2.032(3)	Cu2-N8 ^v	2.027(3)
Cu2-N6	2.032(3)	Cu2-N2a ^{vi}	2.008(3)
Cu2-N6 ⁱⁱ	2.032(3)	Cu2-N8a ^{vii}	2.027(3)
Cu3-N4	1.865(3)	Cu3-N10	1.874(3)
Cu3-N4 ⁱⁱⁱ	1.865(3)	Cu3-N10a ^{viii}	1.874(3)

Ausgewählte Bindungswinkel [°]			
N5-Cu1-N1 ⁱ	114.77	N9 ^v -Cu1-N3 ^{iv}	114.93
N3-Cu1-N1 ⁱ	134.29	N1-Cu1-N3 ^{iv}	132.78
N3-Cu1-N5	110.32	N1-Cu1-N9 ^v	112.28
N2-Cu2-N6	107.90	N2-Cu2-N8 ^v	108.26
N2-Cu2-N2 ⁱⁱ	105.67	N8a ^{vii} -Cu2-N2	107.21
N6-Cu2-N6 ⁱ	114.14	N2-Cu2-N2a ^{vi}	116.84
N6 ⁱ -Cu2-N2 ⁱ	107.90	N8 ^v -Cu2-N8a ^{vii}	108.86
N4-Cu3-N4 ⁱⁱⁱ	176.17	N10-Cu3-N10a ^{viii}	178.45

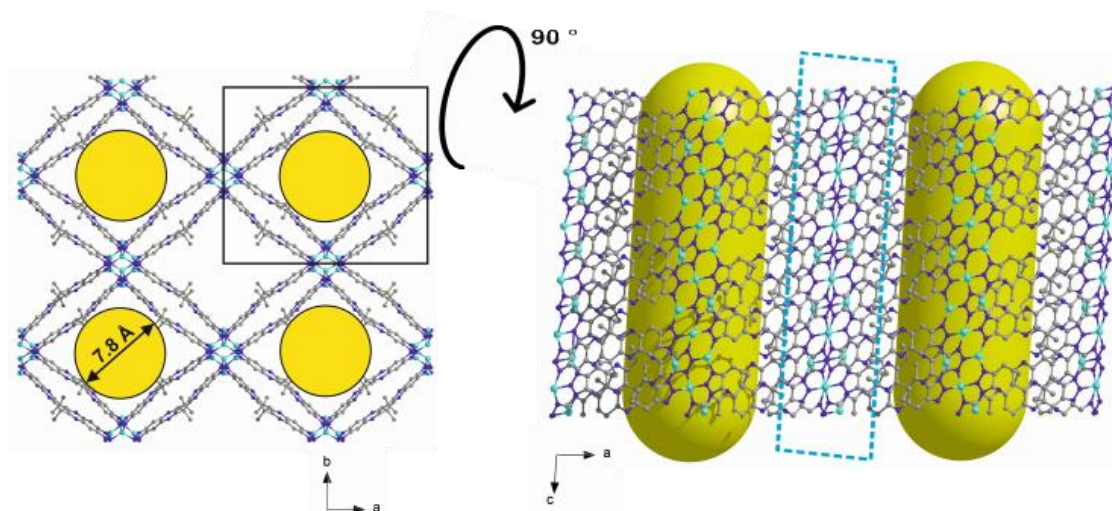


Abbildung 67 Packungsplots des CFA-8 aus zwei unterschiedlichen Richtungen (links: entlang der c-Achse, rechts: entlang der b-Achse); freies Volumen der Kanalstrukturen ist in gelb dargestellt.

In **Abbildung 67** ist das CFA-8 durch zwei Packungsplots dargestellt. Das linke Modell zeigt das poröse Netzwerk entlang der c-Achse. In diese Richtung verlaufen die Kanalstrukturen. Die Poreblazer-Software errechnet für das CFA-8 eine maximale Porenöffnung von 7,8 Å.³³⁴ Die Darstellung rechts zeigt das MOF um 90° gedreht entlang der b-Achse. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass das Netzwerk lediglich in eine Raumrichtung offene Kanalstrukturen besitzt. Das gestrichelte türkis-farbene Feld in der **Abbildung 67** rechts hebt den Kupfer-Stickstoff-Strang entlang der c-Achse hervor. Die einzelnen Cu-N-Ketten sind über den TQPT²⁻-Liganden verbrückt. Zur Strukturlösung des CFA-8-Netzwerkes wurde eine frisch synthetisierte Probe abfiltriert, mehrmals mit frischem Lösemittel (DMAc) gewaschen und aus dieser Suspension ein Einkristall entnommen. Der linsenförmige Kristall mit den Abmessungen von 117 x 40 x 30 µm³ wurde in LV CryoOil™ überführt und am Lichtmikroskop gepickt. Die Daten wurden an einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer aufgenommen. Die Messung wurde bei 100 K durchgeführt. Mit Hilfe des SHELXS-97 Programms^{312,313} wurde die Struktur über die direkte Methode gelöst. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte über das SHELXL-97^{312,313}. Sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome wurden für das CFA-8-Netzwerk mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die kristallographischen Daten für das CFA-8-MOF mit der Zusammensetzung [Cu₂(TQPT)] befinden sich in

Tabelle 18.

Tabelle 18 Kristallografische und experimentelle Daten für CFA-8.

	CFA-8
Empirische Formel	$C_{44} H_{32} Cu_4 N_{20}$
Formelgewicht	1095.06
Temperatur	100(2) K
Strahlung, Wellenlänge	$Mo_{K\alpha}$, 0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$, Nr. 15
Zellparameter	$a = 27.4916(12)$ Å; $\alpha = 90^\circ$ $b = 23.6639(11)$ Å; $\beta = 93.7500(14)^\circ$ $c = 11.0002(5)$ Å; $\gamma = 90^\circ$
Volumen	7141.0(6) Å ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.019 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.212 mm ⁻¹
$F(000)$	2208
Kristallgröße	117 × 40 × 30 µm
Messbereich θ	2.27 ° bis 25.09 °
Gemessene Reflexe	38185
Unabhängige Reflexe	6325 [$R(\text{int}) = 0.0867$]
Vollständigkeit bis θ_{max}	99.6 %
Daten / Restraints / Parameter	6325 / 0 / 312
Goodness-of-fit gegen F^2	1.04
Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0460$, $wR2 = 0.1093$
R Indizes (aller Reflexe)	$R1 = 0.0776$, $wR2 = 0.1171$
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.734 und -0.829 e Å ⁻³

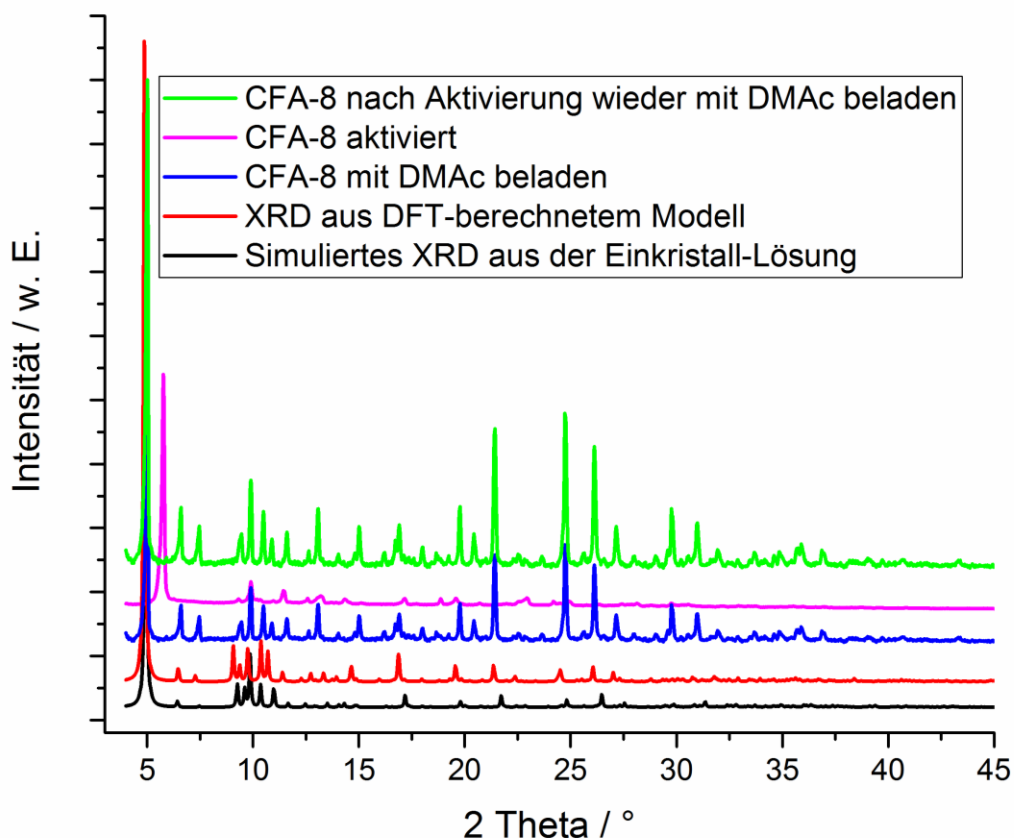


Abbildung 68 Simulierte und experimentell erhaltene Pulverdiffraktogramme des CFA-8.

Von einer abfiltrierten, aber nicht aktivierten, Probe des Metall-organischen Gerüsts wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (**Abbildung 68** blaue Kurve). Es fällt auf, dass das Netzwerk bei der Aktivierung im Vakuum bei 200 °C flexibel reagiert. Nach dem vollständigen Entfernen der Lösemittelmoleküle aus der porösen Verbindung fällt auf, dass der Hauptreflex bei circa 5 ° 2 Theta komplett verschwindet, wohingegen bei 6 ° ein neuer intensiver Reflex zu erkennen ist (**Abbildung 68** pinke Kurve). Diese atmende Eigenschaft ist reversibel, was durch eine weitere Messung, hier in grün dargestellt, zu sehen ist. Für diese Messung wurde eine aktivierte Pulver-Probe mit DMAc gesättigt. Das Netzwerk weitet sich wieder vollständig in die ursprüngliche Zelle aus. Des Weiteren ist in dieser Darstellung ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms aus der Einkristalllösung (schwarze Kurve), sowie eines DFT-berechneten Modells (rote Kurve) aufgeführt. Die Übereinstimmung der Simulation, der Berechnung und des experimentell erhaltenen XRDs ist beeindruckend. Anhand dieser Daten konnte auch die Phasenreinheit der Pulverprobe abgesichert werden. In der folgenden Beschreibung wird für das flexible CFA-8-Netzwerk zwischen den Zuständen der vollständig mit Lösemittel gefüllten Phase (groß-porige CFA-8-Phase), der vollständig aktivierten Phase (getrocknete CFA-8-Phase) und einem weiteren Zustand, der

als klein-porige CFA-8-Phase aufgeführt wird, unterschieden. Die groß-porige und getrocknete CFA-8-Phase kann reversibel ineinander umgewandelt werden, was durch röntgenographische Untersuchungen bewiesen werden konnte (**Abbildung 74**). Die klein-porige CFA-8-Phase resultiert aus einem speziellen Experiment. Eine vollständig getrocknete Pulverprobe des Netzwerks wurde dazu mit einer methanolischen Trimethylphosphit-Lösung behandelt. Nach 30 min wurde das MOF mittels Filtration abgetrennt und das leichtflüchtige Methanol bei 50 °C im Stickstoffstrom aus dem porösen Netzwerk entfernt. Ein vermessener Einkristall, der so behandelten Pulverprobe, lieferte die Strukturlösung, die in **Tabelle 19** zusammengefasst ist. In den porösen Kanalstrukturen des CFA-8 befinden sich noch Trimethylphosphit-Moleküle. Diese Gastmoleküle sind durch die Wechselwirkung mit dem Netzwerk dafür verantwortlich, dass das flexible Kupfer-MOF andere Zellparameter annimmt. Die Details zu dieser klein-porigen CFA-8-Phase werden im Anschluss noch aufgeführt.

Für die DFT-Rechnung wurde eine Startkonfiguration gewählt, die der vollständig mit Lösemittel beladenen Elementarzelle des CFA-8 entsprach. Anschließend wurde mittels DFT-Rechnung (CASTEP V.7.1, PBE-Funktional, ultraweiche Pseudopotentiale, Energie Cut-Off: 410 eV) eine vollständige Geometrieoptimierung, inklusive einer Optimierung der Zellparameter, durchgeführt. Dabei konvergiert die berechnete Strukturlösung in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ zu einer Zelle mit den Abmessungen $a = 27.3379 \text{ \AA}$, $b = 24.2584 \text{ \AA}$, $c = 11.2998 \text{ \AA}$ und Winkeln von $\alpha, \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 93.1132^\circ$, die mit der röntgenographischen Strukturlösung der lösemittelhaltigen Zelle des CFA-8 sehr gut übereinstimmt. Aus diesen berechneten Ergebnissen und der guten Übereinstimmung zu den experimentell erhaltenen Daten kann schlussgefolgert werden, dass die Geometrie der lösemittelhaltigen Zelle auch das geometrische Energieminimum einer lösemittelfreien Zelle darstellt. Dieser Gedankenschluss kann auch durch den Vergleich von Bindungs- und Winkelparameter des $[\text{Cu}(\text{BTA})]$ -Komplexes mit CFA-8 belegt werden (

Tabelle 17).

Die Temperaturbeständigkeit des Kupfer-MOFs wurde wiederum mit der thermogravimetrischen Analyse und temperaturabhängigen Diffraktogrammen untersucht. Aus den TGA-Messungen an der Q500 von TA Instruments zwischen 25 °C und 800 °C ist ersichtlich, dass sich CFA-8 in Anwesenheit von Sauerstoff sehr viel früher zersetzt als unter inerter Stickstoffatmosphäre (**Abbildung 69**). Wird die Probe in synthetischer Luft aufgeheizt, so zeigt sie einen schlagartigen Masseverlust ab 315 °C und verliert dabei über 70 % ihres Gewichtes. Dabei kommt es zu einer exothermen Reaktion während des Aufheizens und ein Teil der Metall-organischen Verbindung wird abrupt oxidiert.

Unter Stickstoff ist die Probe etwas stabiler. Der Zusammenbruch des Netzwerkes kann hier ab circa 390 °C detektiert werden.

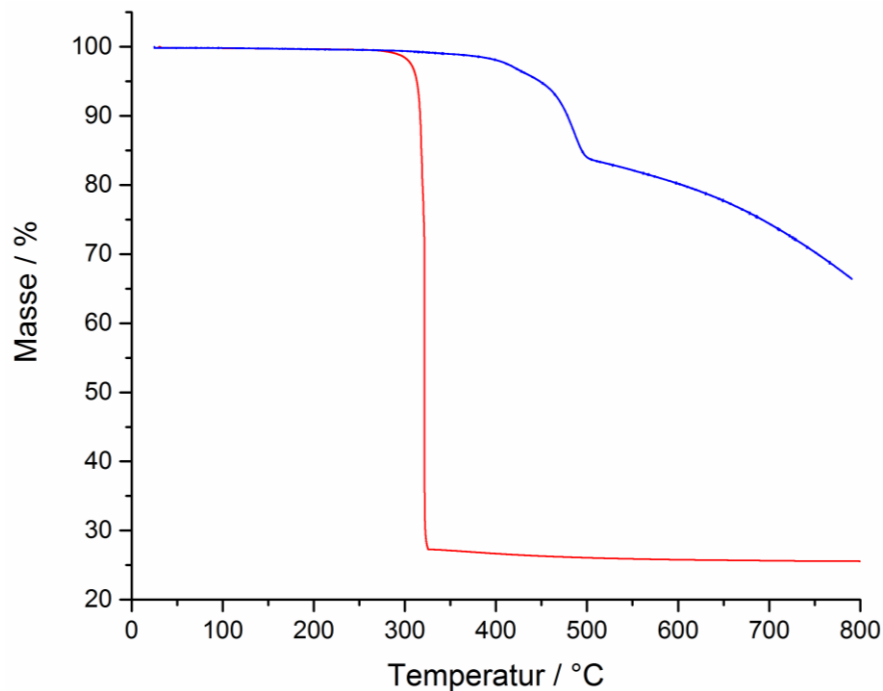


Abbildung 69 Thermogravimetrische Analyse des CFA-8 unter Stickstoff (blaue Kurve) und unter synthetischer Luft (rote Kurve).

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen zur thermischen Stabilität des Cu-MOFs kann durch die Aufnahme einiger Hochtemperatur-XRDs untermauert werden. Die Messungen wurden in einer gepackten Kapillare an einem Bruker D8 Venture zwischen 25 °C und 550 °C durchgeführt. Es muss erwähnt werden, dass die oben angesprochene Phasenverschiebung hier nicht zu sehen ist, da das CFA-8 zur Packung der Kapillare bereits vorgetrocknet wurde. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme zwischen 25 °C und 350 °C sind identisch (**Abbildung 70**). Ab einer Temperatur von 400 °C kollabiert das CFA-8 und es bildet sich elementares Kupfer (Reflexlagen bei 43 ° und 51 ° 2 Theta; PDF Nr. 4-836). Bei einer Temperatur von 450 °C und darüber sind keine Reflexe des CFA-8 mehr zu erkennen.

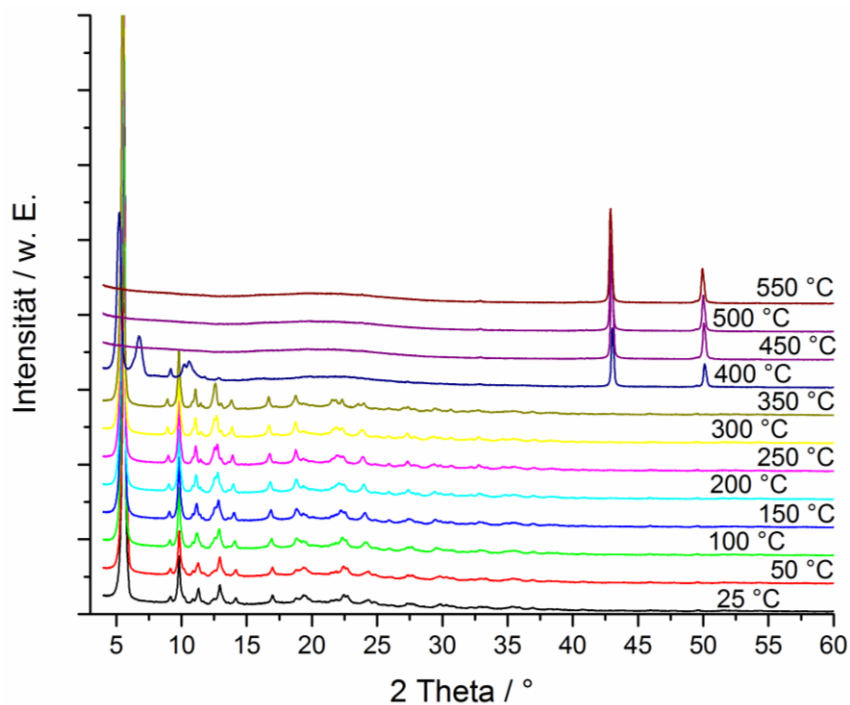


Abbildung 70 Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des Metall-organischen Gerüsts CFA-8.

Eine Fragestellung bei der Charakterisierung der Verbindung war die Problematik zur Ermittlung der Oxidationsstufe der im Netzwerk eingebauten Kupfer-Ionen. Die orange-rote Farbe der Kristalle, welche unter dem Lichtmikroskop gut sichtbar war, lässt den Beobachter gleich an das Kupfer(I)oxid denken. Auch diese Verbindung erscheint, je nach Partikelgröße, gelb-orange oder für größere Teilchen sogar intensiv rot. So liegt auch für das CFA-8 nahe, dass die Cu-Ionen die Oxidationsstufe +1 aufweisen. Die Strukturlösung eines Einkristalls und die daraus ermittelte Summenformel von $[\text{Cu}_2(\text{tqpt})]$ unterstützt diese Annahme. Zur Sicherstellung der Annahme wurde nun auch noch ein UV/vis-Spektrum aufgenommen (**Abbildung 71**). Die aktivierte CFA-8 Probe zeigt neben den sehr intensiven Charge-Transfer-Banden in dem Kubelka-Munk-transformierten Spektrum keinerlei Absorptionsbanden über 680 nm. Die ebenfalls untersuchte Probe des $[\text{Cu}(\text{BTA})]$ weist in diesem Bereich auch keine zusätzlichen Banden auf. Ein Abgleich mit der Literatur zeigt jedoch, dass mehrfach-koordinierte Cu(II)-Ionen mittel bis starke Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich von 950 – 1250 nm aufweisen.³⁰⁸

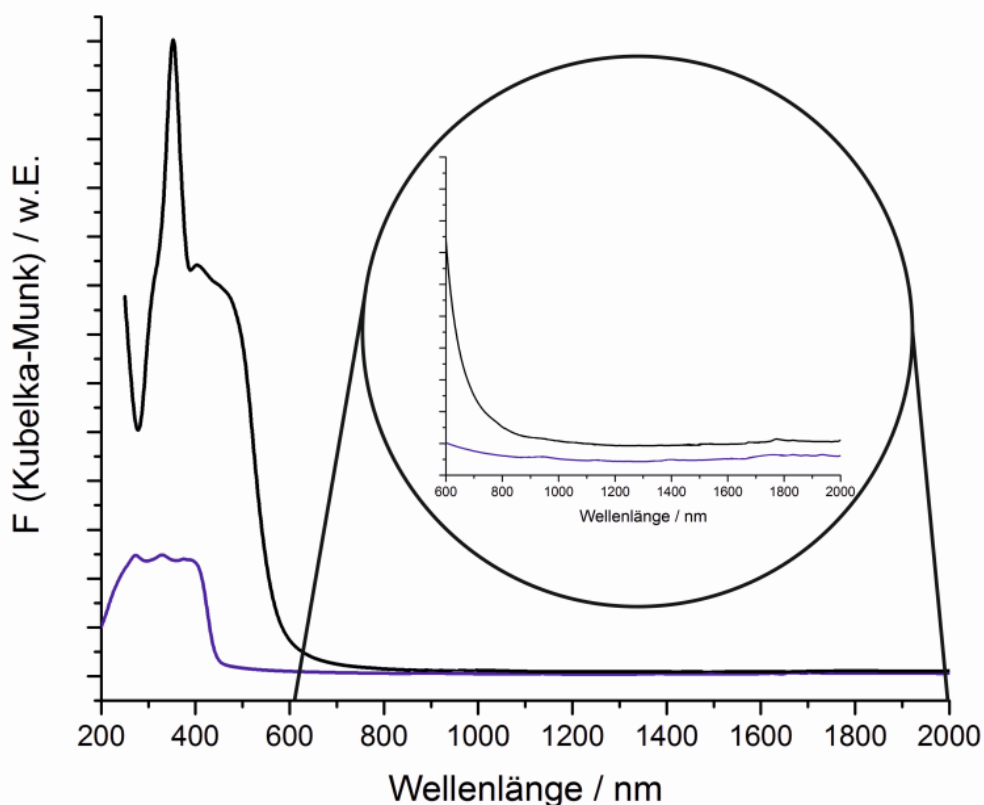


Abbildung 71 UV/vis-Spektrum der aktivierten Metall-organischen Gerüstverbindung CFA-8 (schwarz) und des Kupfer-Komplexes [Cu(BTA)] (blau).

Durch den Vergleich der aufgenommenen Infrarot-Spektren des CFA-8, des organischen Liganden H_2 -tqpt, und des DFT-berechneten Computermodells des CFA-8 wird klar, dass wegen den übereinstimmenden Bandenlagen auch tatsächlich der organische Ligand in dem Netzwerk enthalten ist (**Abbildung 72**). Zum anderen zeigt der Vergleich zwischen berechneter und synthetisierter Struktur, dass das DFT-berechnete Modell der realen Verbindung sehr nah kommt.

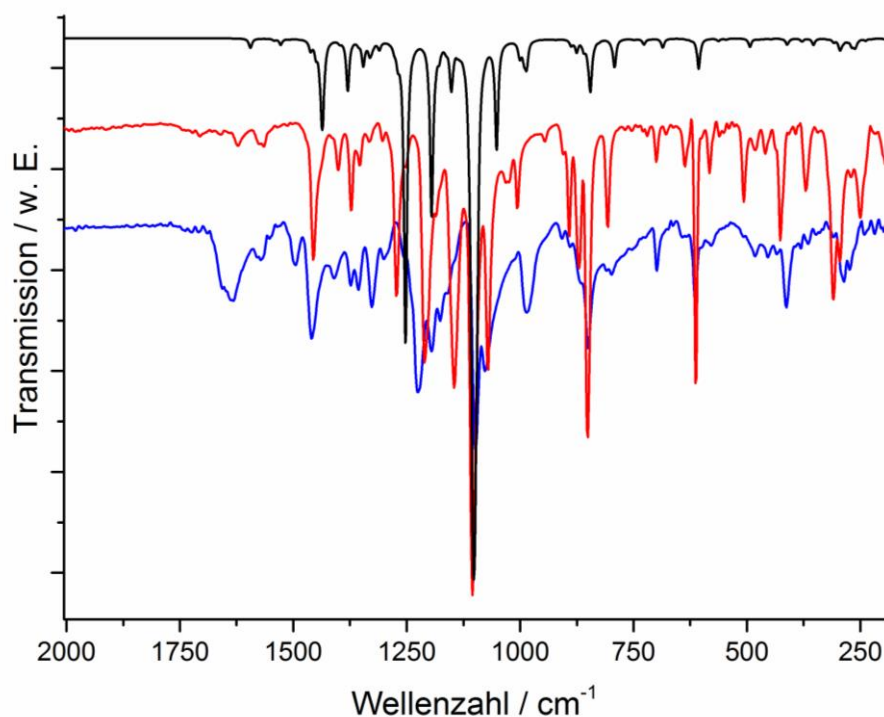


Abbildung 72 IR-Spektren des CFA-8 (rot), des H₂-tqpt (blau) und einem DFT-berechneten CFA-8-Modell (schwarz) im Bereich von 2000 – 200 cm⁻¹.

Bereits in **Abbildung 68** wurde darauf verwiesen, dass es bei thermischer Behandlung des CFA-8 im Vakuum zu einer Phasentransformation in dem Metall-organischen Gerüst kommt. Die unterschiedlichen Reflexlagen deuten ganz eindeutig auf eine Veränderung der Zellparameter hin. Daraufhin wurden viele Experimente unternommen, um die Strukturlösung der getrockneten Phase des CFA-8 zu erhalten. Leider scheiterten mehrere Versuche aktivierte bzw. getrocknete CFA-8-Einkristalle an dem Bruker D8-Venture Einkristalldiffraktometer zu vermessen. Obwohl die Kristalle grundsätzlich groß genug waren, mit Abmessungen von bis zu 80 x 25 x 15 µm, streuten die Einkristalle trotz langer Belichtungszeit so schwach, dass nicht einmal die Zellparameter der Probe aus dem Datensatz ermittelt werden konnten. Eine Strukturlösung rein aus Pulverdaten war bislang leider auch nicht erfolgreich. Ein letzter Versuch, der im Rahmen dieser Dissertation zur Strukturlösung der getrockneten Phase des CFA-8 noch unternommen wurde, war die Untersuchung einer Pulverprobe am Synchrotron der Diamond Light Source Ltd. Aus einem Datensatz dieser Untersuchungen ist es gelungen zumindest die Zellparameter der neuen Phase des Metall-organischen Gerüsts zu ermitteln. Demnach weist die Elementarzelle folgende Abmessungen und Winkel auf: $a = 28.055(4) \text{ \AA}$, $b = 19.212(1) \text{ \AA}$, $c = 9.996(1) \text{ \AA}$, $\alpha, \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 96.80(1)$. Das Volumen der monoklinen Zelle in der Raumgruppe $P21/c$ beläuft sich dann auf 5350 \AA^3 . Der entsprechende Le-Bail-Fit befindet sich in **Abbildung 73**.

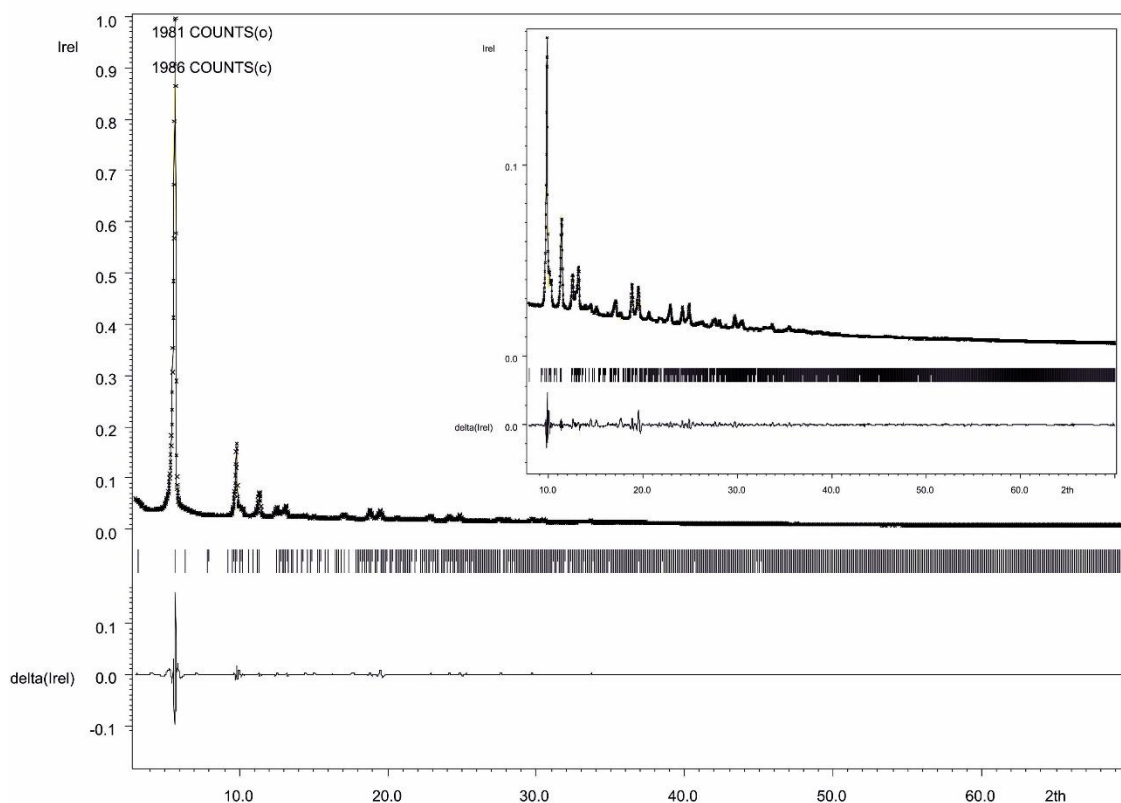


Abbildung 73 Le-Bail-Fit des Pulverdiffraktogramms des CFA-8 (Gepunktete und durchgängige Linien repräsentieren das erhaltene beziehungsweise berechnete XRD; unten: Differenzdarstellung, $R_p = 3.79 \%$, $wR_p = 6.31 \%$).

Die vorgeschlagene Raumgruppe $P21/c$ dieser getrockneten Phase stellt eine Untergruppe der Raumgruppe $C2/c$ dar, die für die vollständig mit Lösemittel befüllte CFA-8-Phase erhalten wurde. Wie bereits erwähnt war es bis hierher nicht möglich, die komplette Struktur der neuen Phase zu lösen. Allerdings wurden noch weitere Experimente durchgeführt, um mehr über dieses flexible Cu(I)-MOF zu erfahren. Der Phasenübergang kann bei diesem MOF nicht nur durch thermische Aktivierung im Vakuum hervorgerufen werden, sondern auch durch einfaches Anlegen eines Inertgasflusses bei Raumtemperatur (**Abbildung 74**). In diesem Experiment wurde eine frisch abfiltrierte CFA-8-Probe an einem Empyrean PANalytical Pulverdiffraktometer mit luftdichter Anton Paar-Reaktionskammer untersucht. Das zu Beginn aufgenommene Diffraktogramm weist ganz eindeutig die Reflexlagen der vollständig mit Lösemittel gefüllten Zelle auf (rote Kurve). Nach dem Anlegen eines inerten Stickstoff-Stroms, über die noch feuchte Pulverprobe, kommt es nach nur 1-2 Minuten bereits zu einer Veränderung der Struktur und folglich des Diffraktogramms. Neben den Intensitätsunterschieden der aufgenommenen Reflexe ist die offensichtlichste Abweichung in einem neu-auf tretenden Reflex bei ca. 5.7° zu erkennen. Nach und nach geht das komplette Netzwerk von der vollständig gefüllten Phase zu der getrockneten Phase (pink-dargestelltes Pulverdif-

fraktogramm) über. Ganz deutlich nimmt die Intensität des Basalreflexes der gefüllten Struktur bei 4.9° ab, wohingegen die Intensität des Reflexes bei 5.7° immer weiter ansteigt. Dieser Phasenübergang wurde nur durch den trockenen Stickstoff-Strom hervorgerufen. Auf die komplett getrocknete Pulverprobe (XRD in pink dargestellt) wurde mittels Pipette einige Tropfen DMAc gegeben. Innerhalb weniger Minuten kommt es zu einem vollständigen Phasenübergang zurück zur Ausgangsverbindung (orange Kurve).

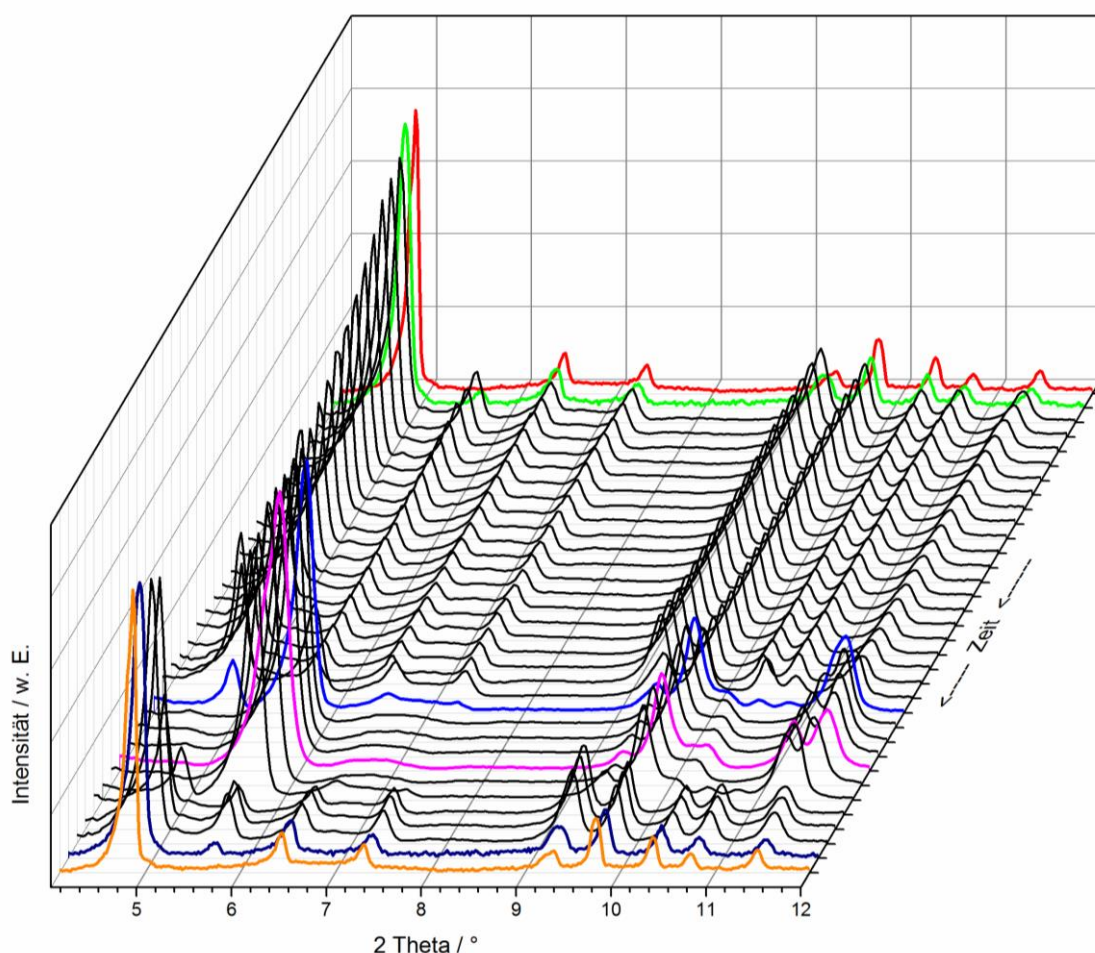


Abbildung 74 Detektion des reversiblen Phasenübergangs des CFA-8 mittels Pulverdiffraktometrie.

Die Porositätseigenschaften des Kupfer(I)-MOFs wurden durch Argon- bzw. Kohlenstoffdioxid-Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei 87.3 K bzw. 194.7 K untersucht (**Abbildung 75**). Der Verlauf der Isothermen folgt Typ-1, was typisch für mikroporöse Verbindungen ist. Auffällig ist die starke Hysterese, die in beiden Fällen deutlich zu verzeichnen ist. Die Ar-Isotherme weist mehrere Stufen ab einem Relativdruck von $p/p_0 > 0.05$ auf. Die genaue Interpretation dieser Stufen ist schwierig, aber es könnte daran liegen, dass der strukturelle Übergang von einer Phase in die nächste bei dieser

tiefen Temperatur (87.3 K) von der Kristallgröße abhängig ist. So ist vorstellbar, dass kleine Partikel den kinetischen Übergang schneller vollziehen, als größere. Neben der Argon-Sorption wurde auch die CO₂-Sorption zur weiteren Charakterisierung des MOFs heran gezogen. Auch die CO₂-Sorption zeigt eine Hysterese (**Abbildung 75** rechts). Aufgrund der höheren Messtemperatur (194.7 K) und den stärkeren van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen CO₂ und dem Gerüst, ist die aufgenommene Hysterese deutlich definierter und weist nur eine Adsorptionsstufe, die der Aufweitung der Struktur entspricht ($p/p_0 > 0.6$), auf. Aus der Desorptionsisotherme wird ersichtlich, dass der Übergang zurück zur getrockneten Phase in einer Stufe mit der Porenentleerung stattfindet. Diese Hysteresen sprechen ebenfalls für eine atmende Struktur, was auch schon durch die Pulverdiffraktogramme oben gezeigt werden konnte. Da die Argon-Sorptionsisotherme unter Umständen nicht equilibriert zu sein scheint und eventuell von der Kristallitgröße abhängig ist (für einen Relativdruck > 0.05), sind die Daten, die aus der Sorptionsuntersuchung mit CO₂ stammen, wohl etwas verlässlicher. Die Auswertung der CO₂-Sorptionsdaten im Bereich von 0.06 – 0.10 ergibt für die getrocknete CFA-8-Phase eine BET-Oberfläche von 446 m²/g. Aus der Auswertung der Ar-Isothermen im Bereich von 0.007 – 0.05 wird eine BET-Oberfläche von 518 m²/g für dieselbe Phase erhalten. Die Poreblazer-Software³³⁴ berechnet eine innere Oberfläche von 437 m²/g für CO₂ und von 510 m²/g für Ar und stimmt damit extrem gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein.

Die Auswertung der CO₂-Desorptionsisothermen im Bereich von 0.06 – 0.08 ergibt eine Oberfläche von 520 m²/g für die groß-porige CFA-8-Phase (berechnet: 556 m²/g). Das Gesamtporenvolumen der groß-porigen CFA-8-Phase ist bei $p/p_0 = 0.95$ ist 0.20 cm³/g, für die getrocknete Phase des Netzwerks beträgt das Porenvolumen 0.15 cm³/g. Über die Auswertung der Ar-Sorptionsdaten bei $p/p_0 < 0.05$, also bevor es zu einer Änderung der Struktur kommt, konnte mittels NLDFT-Methode die Porengrößenverteilung der getrockneten Phase ermittelt werden (**Abbildung 76**). Diese zeigt eine relativ breite Verteilung an Mikroporen im Bereich von 6.5 – 11.5 Å mit einem Maximum bei circa 9.1 Å, was mit einer breiten Adsorptionsstufe im Relativdruckbereich von 10^{-4} - $2 \cdot 10^{-3}$ übereinstimmt. Zusätzlich wird ein Maximum bei 5.5 Å beobachtet, was auf das adsorbierte Volumen unterhalb von 10^{-4} Relativdruck zurückzuführen ist. Die erhaltene Porengrößenverteilung stimmt mit einem Maximum bei 9.1 Å in etwa mit dem Wert, der aus der Einkristallstruktur stammt (7.8 Å), überein. Dabei muss beachtet werden, dass das Kohlenstoff-basierte Modell was der Auswertung zu Grunde gelegt wurde, nicht 100 %ig auf MOFs angewendet werden kann. Zudem fehlt bis heute die endgültige Strukturlösung der vollständig getrockneten CFA-8-Phase. Diese wäre eigentlich für einen sauberen Abgleich der Porenöffnungen heranzuziehen.

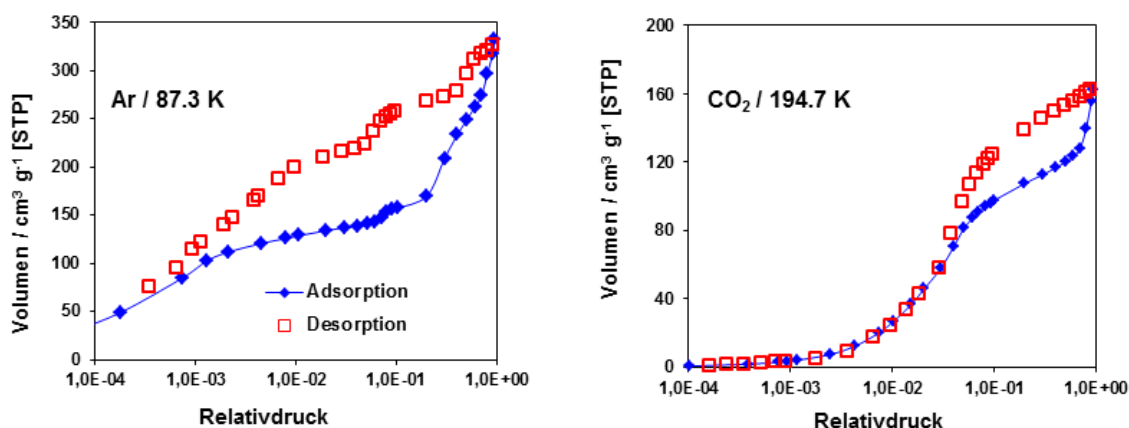


Abbildung 75 Argon-Sorptionsisothermen bei 87.3 K (links) und Kohlenstoffdioxid-Sorptionsisothermen bei 194.7 K (rechts); Adsorption in blau, Desorption in rot.

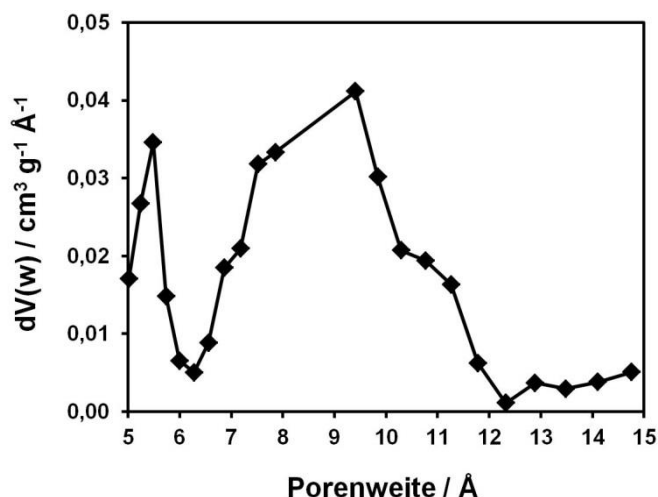


Abbildung 76 Porengrößenverteilung des CFA-8 (berechnet mit Hilfe NLDFT Model und Ar-Adsorptions-/Desorptionsdaten).

Aus den Adsorptionsisothermen für Kohlenstoffmonoxid bei unterschiedlichen Temperaturen (173 – 193 K) konnte die Sorptionswärme für das CO-Molekül berechnet werden. Das CO-Molekül zeigt ab einer Beladung von ca. 0.9 mmol/g eine nahezu konstante Sorptionswärme, die einen Wert um 15 - 16 kJ/mol annimmt (**Abbildung 77 links unten**). Diese Sorptionswärme entspricht der Physisorption. Bei kleinerer Beladung wird das CO-Molekül nicht nur physisorbiert, sondern es kommt zu einer schwachen Chemisorption (Werte zwischen 37 und 16 kJ/mol) des Gasmoleküls durch die bis dahin zweifach-koordinierten Cu(I)-Ionen in dem CFA-8-Gerüst. Dazu passen die Berechnungen, dass exakt 0.9 mmol/g linear-koordinierte Cu(I)-Ionen in dem Netzwerk

eingebaut sind, perfekt zu den experimentell erhaltenen Daten. Die Sorptionswärme für CO liegt damit deutlich höher, als für einen Cu(I)-Y-Zeolith der Literatur, bei dem eine Sorptionswärme von 14.7 kJ/mol aufgeführt wird,³⁵¹ allerdings auch deutlich tiefer, als es für das Cu(I)-MFU-4*large* beschrieben wird.¹²³ Die ermittelte Sorptionswärme des Wasserstoff-Moleküls liegt bei konstanten 6 kJ/mol. Des Weiteren wurden Sorptionsuntersuchungen mit Sauerstoff durchgeführt (**Abbildung 75 unten rechts**). Der Sauerstoff wird von dem CFA-8 lediglich physisorbiert und es kommt zu keiner stärkeren Wechselwirkung mit den Cu(I)-Zentren des Netzwerks. Alle Messungen zur Bestimmung der Sorptionswärmen wurden in einem Bereich durchgeführt, in dem es noch zu keiner Strukturänderung in dem Netzwerk kommen sollte, da das adsorbierte Volumen deutlich unter 130 cm³/g bleibt.

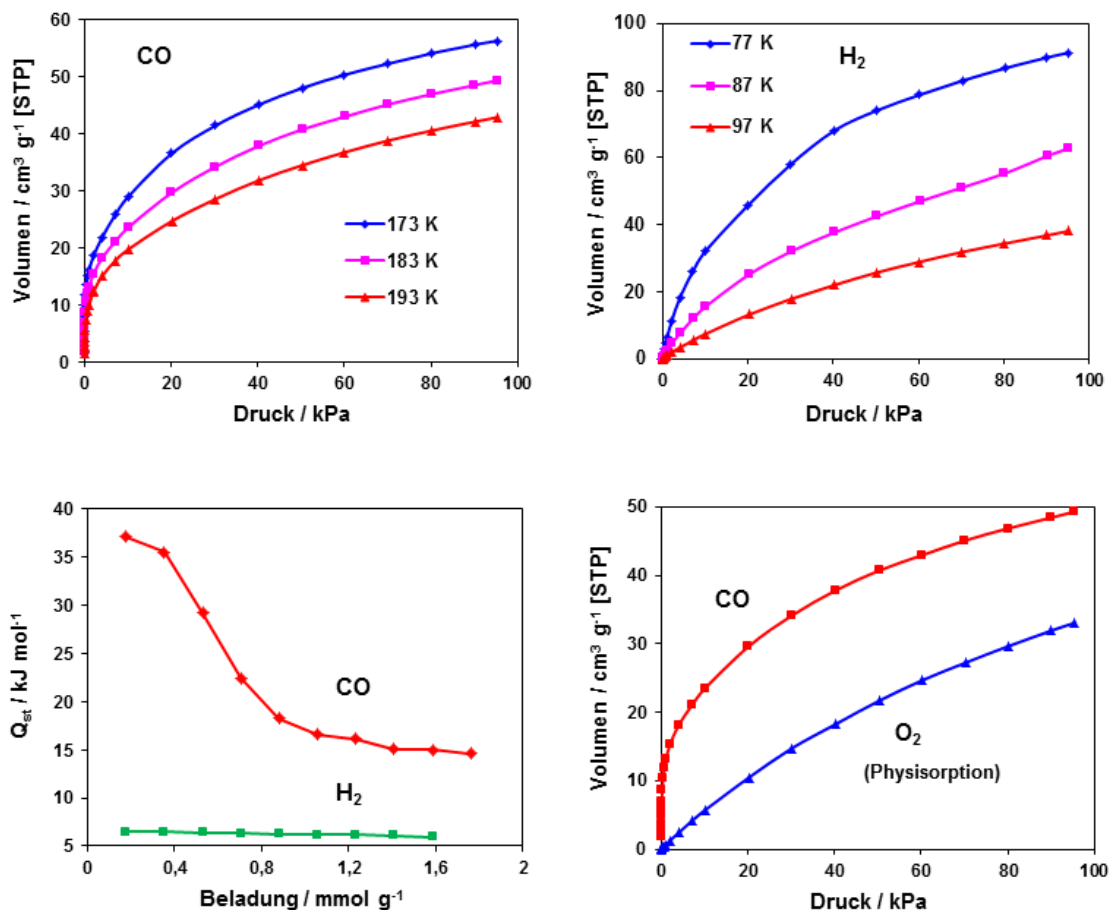


Abbildung 77 Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenmonoxid (oben links) und Wasserstoff (oben rechts); beladungsabhängige Sorptionswärme für CO und H₂ im CFA-8 (unten links); Sorptionsisothermen für CO und O₂ bei 183 K (unten rechts).

Die Beladung der Kupfer(I)-MOFs mit Kohlenmonoxid wurde noch detaillierter untersucht. Für das Experiment wurde ein Bruker Equinox FT-IR mit einer Praying Mantis-Zelle und Tieftemperatur-Reaktionskammer bestückt. In die Reaktionskammer wurde das aktivierte CFA-8 auf Kaliumbromid gegeben und unter Stickstoff-Atmosphäre auf 173 K abgekühlt. Das aufgenommene IR-Spektrum befindet sich in **Abbildung 78** und ist in schwarz abgebildet. Nun wurde der Stickstoff in der Reaktionskammer bei 173 K durch CO-Gas (5 % in Argon) ersetzt. Nach etwa einer Minute in Kohlenmonoxid-Atmosphäre wurde ein weiteres Spektrum aufgenommen (**Abbildung 78** hellgrün abgebildetes Spektrum). Nach dieser Zeit wurde von dem CO-Ar-Gemisch wieder auf Stickstoffatmosphäre gewechselt und alle folgenden Spektren wurden demnach unter N₂ aufgenommen. Es ist ersichtlich, dass sich die erhaltenen Spektren nur in dem Bereich von 2250 – 2000 cm⁻¹ unterscheiden. Für die übrigen Wellenzahlenbereiche sind die IR-Messungen identisch. Der vergrößerte Ausschnitt der **Abbildung 78** zeigt intensive Banden bei 2173 cm⁻¹, 2117 cm⁻¹, 2088 cm⁻¹ und 2041 cm⁻¹. Die Banden bei 2173 cm⁻¹ und 2117 cm⁻¹ sind der Doppelbande von freiem CO-Gas zuzuordnen.

Die beiden Banden bei 2088 cm⁻¹ und 2173 cm⁻¹ resultieren aus der Wechselwirkung von CO-Molekülen mit Cu(I)-Zentren des CFA-8-Gerüsts. Die sehr intensive Bande bei 2088 cm⁻¹ könnte dabei durch die schwache Bindung eines CO-Moleküls an die schon oben erwähnten linear-koordinierten Cu(I)-Zentren zu Stande kommen. Woher die etwas weniger intensive Bande bei 2041 cm⁻¹ herrührt lässt sich nur vermuten. Eventuell spricht diese Bande für einen physisorbierten Anteil an CO an der Oberfläche der Verbindung oder was ebenfalls möglich wäre, wäre eine Doppelbesetzung der bis dato linear-koordinierten Cu(I)-Ionen, sodass zwei Moleküle an das Cu₃ binden und dieses eine tetraedrische Koordination eingeht. Dies sind jedoch nur Vermutungen und konnten nicht belegt werden. Die Bande bei 2088 cm⁻¹ passt jedoch sehr gut zu den Daten, die in der Literatur für sehr ähnliche Systeme gefunden werden konnten.³⁵²⁻³⁵⁵ Ein Vergleich mit dem Cu(I)-MFU-4l*arge*-System, zu dem ebenfalls spektroskopische CO-Studien veröffentlicht wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung.¹²³ Die Cu-CO-Schwingung wird in diesem Manuskript bei 2081 cm⁻¹ angegeben und ist damit nur um wenige Wellenzahlen zu der hier detektierten Bande verschoben.

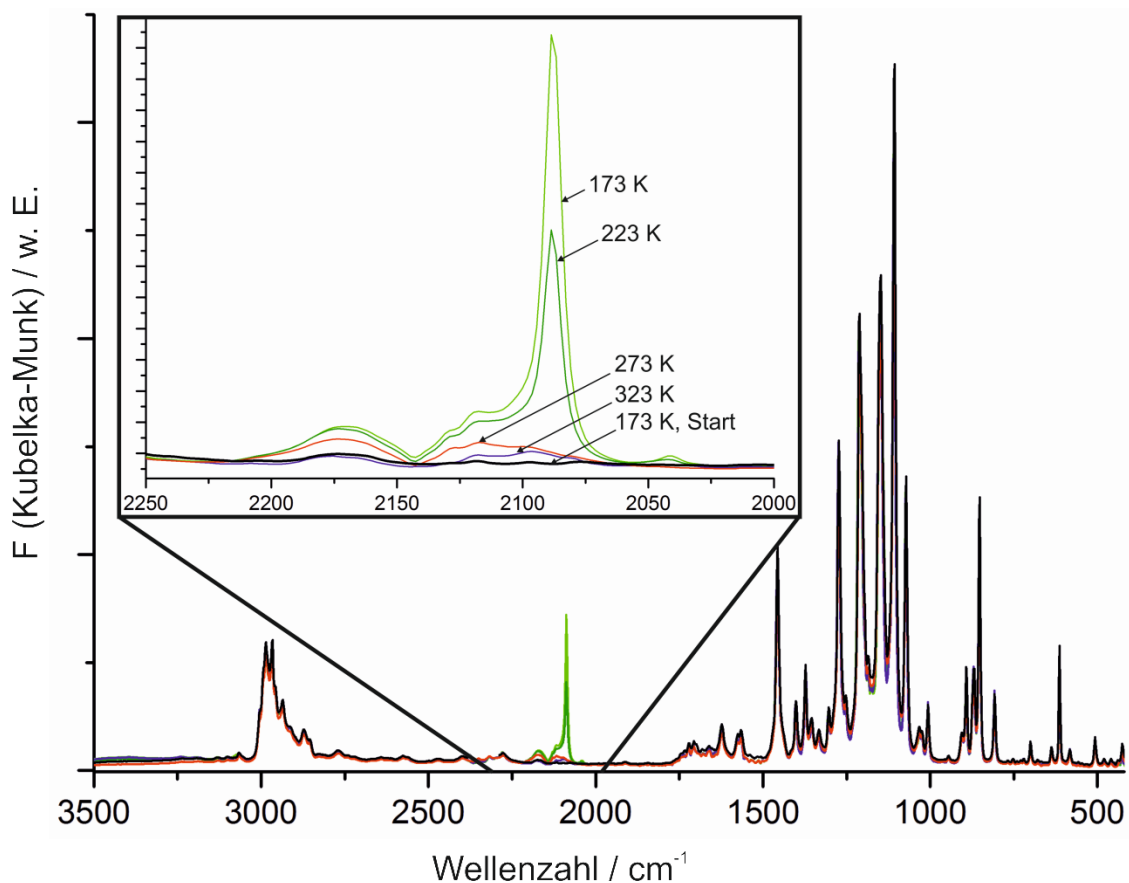


Abbildung 78 Kubelka-Munk transformierte IR-Spektren des CFA-8 unter CO-Atmosphäre bei diversen Temperaturen mit separatem Wellenzahlenschnitt (schwarz: aktivierte CFA-8 Probe vor dem Experiment; hellgrün: CFA-8 unter CO-Atm.; olivgrün: CFA-8 nach Beladung mit CO unter N₂-Atm.; rot: CFA-8 nach Beladung mit CO unter N₂-Atm.; blau: CFA-8 nach Beladung mit CO unter N₂-Atm.).

Aus den CO-Studien ist bekannt, dass die Gasmoleküle an die Cu₃-Kationen in dem porösen CFA-8-Netzwerk schwach binden. Diese Cu(I)-Zentren sind auch geometrisch die einzig zugänglichen Koordinationsstellen für Gastmoleküle. Um diese Annahme noch stärker zu untermauern wurde ein Experiment unternommen, das schon eingangs erwähnt wurde. Aus diesem Versuch stammt die dritte Phase des Kupfer(I)-MOFs, welche klein-porige CFA-8-Phase genannt wird.

Für das Experiment wurde eine vollständig ausgeheizte Pulverprobe des CFA-8 in einer methanolischen Trimethylphosphit-Lösung suspendiert. Nach 30 min wurde die kristalline Probe abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen und bei 50 °C im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Trimethylphosphit-Moleküle wurden bei dieser Temperatur nicht aus den inneren Hohlräumen des Netzwerks evakuiert. Die Absicht des Experiments war die Koordinationsstellen der Cu₃-Ionen in dem Netzwerk

zu charakterisieren, indem die eingebrachten Trimethylphosphit-Moleküle über die freien Elektronenpaare der Phosphor-Atome eine chemische Bindung zu den Kupfer-Ionen ausbilden. Der untersuchte Einkristall, der aus der so behandelten Pulverprobe entnommen wurde, lieferte einen Datensatz, der zu einer weiteren Strukturlösung führte. Das Kugel-Stab-Modell der klein-porigen CFA-8-Phase ist in **Abbildung 79** dargestellt. Leider war es nicht möglich, die sich in den Kanalstrukturen befindlichen Trimethylphosphit-Moleküle auf festen Positionen zu verfeinern. Der Datensatz zeigt eindeutig eine Restelektronendichte in der Nähe der Cu₃-Zentren. Allerdings ist der Abstand zwischen dem Cu₃ und dem Q-Peak mit 2.8 Å etwas zu groß, um von einer chemischen Bindung zu sprechen. Eine echte chemische Cu-P-Bindung liegt im Bereich von 2.122 – 2.235 Å.³⁵⁶

Dennoch konnten wichtige Erkenntnisse aus dieser Einkristall-Lösung gewonnen werden. Die Verbindung bleibt unter Beibehaltung der Verknüpfung auch für diese Phase in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* (**Tabelle 19**). Im Vergleich zu der vollständig mit Lösemittel gefüllten CFA-8-Phase ($a = 27.50 \text{ \AA}$, $b = 23.66 \text{ \AA}$) weist die Lösung dieses Kristalls eine Zelle mit einer Ausdehnung von 32.04 \AA entlang *a*- und 16.79 \AA entlang *b*-Achse auf. Der Wert für den *c*-Parameter bleibt nahezu konstant bei 11.00 \AA . Das Zellvolumen der klein-porigen CFA-8-Phase ist mit 5789 \AA^3 deutlich geringer als das Zellvolumen, das für die groß-porige CFA-8-Phase erhalten wurde (7141 \AA^3).

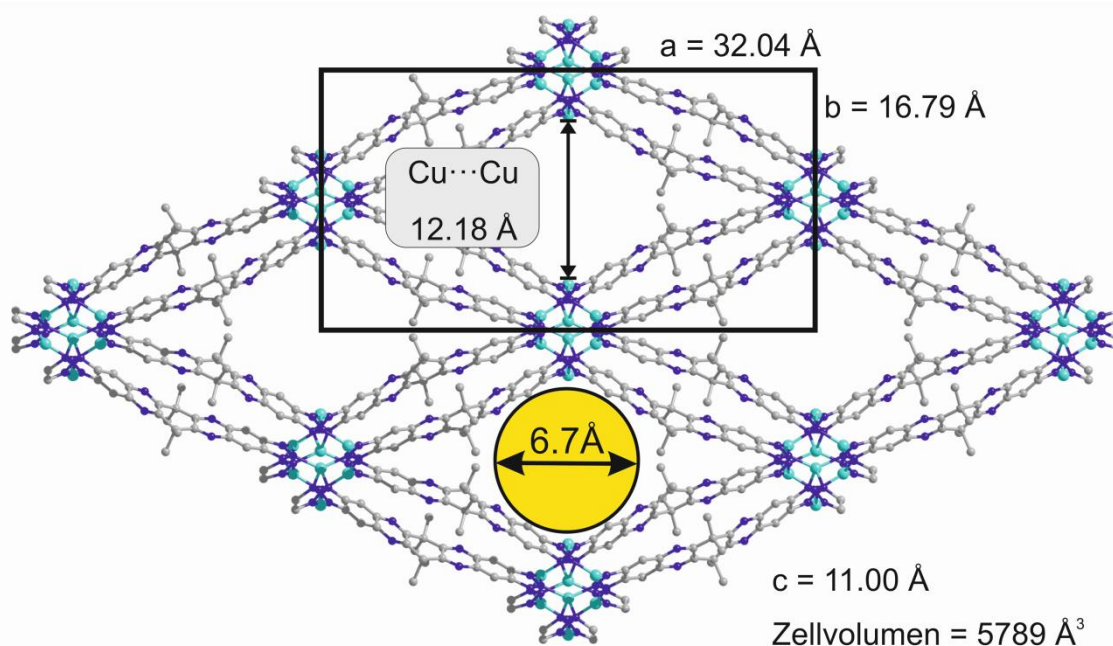


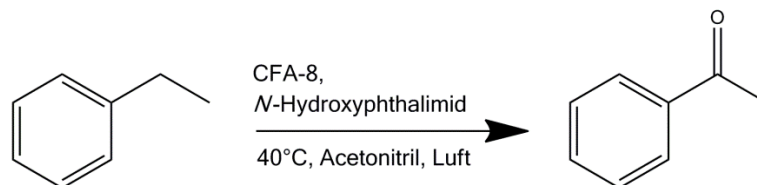
Abbildung 79 Kugel-Stab-Modell der klein-porigen CFA-8-Phase (C-Atome: grau, N-Atome: blau, Cu-Atome: türkis; Elementarzelle in schwarz dargestellt).

Tabelle 19 Kristallografische und experimentelle Daten für die klein-porige CFA-8 Phase.

CFA-8, klein-porige Phase	
Empirische Formel	$C_{24.80} H_{24.50} Cu_2 N_{10} O_{2.80} P_{0.94}$
Formelgewicht	663.56
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 32.04(6)$ Å; $b = 16.79(4)$ Å; $c = 10.77(2)$ Å; $\beta = 92.36(4)$ °;
Volumen	$5790(21)$ Å ³
Z	8
Berechnete Dichte	1.522 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.566 mm ⁻¹
$F(000)$	2702
Kristallgröße	$0.11 \times 0.03 \times 0.02$ µm
Messbereich θ	2.31 bis 25.03
Gemessene Reflexe	23995
Unabhängige Reflexe	4967 [$R(\text{int}) = 0.2206$]
Daten / Restraints / Parameter	4967 / 82 / 312
GooF	1.017
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0938$, $wR_2 = 0.2007$
wR_2 (aller Reflexe)	$R_1 = 0.1876$, $wR_2 = 0.2317$
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.835 und -1.231 e Å ⁻³

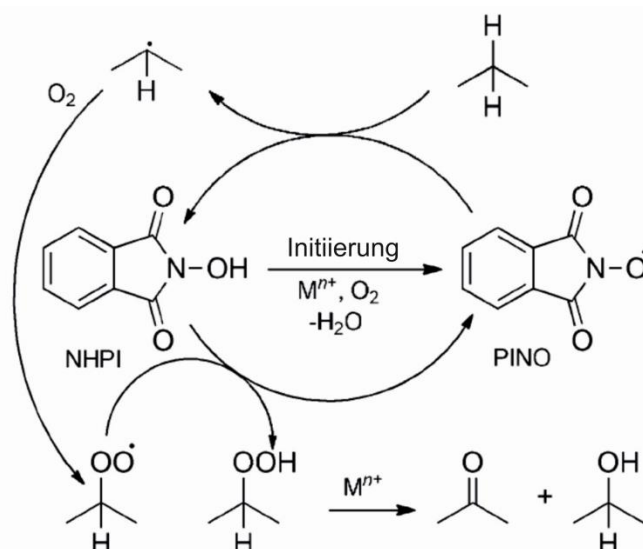
Wie schon im Experimententeil kurz beschrieben, wurde mit dem CFA-8 auch eine einfache Testreaktion bezüglich der katalytischen Eigenschaften des Gerüsts durchgeführt. Dabei muss an dieser Stelle aufgeführt werden, dass die Katalyseeigenschaften von Metall-organischen Gerüsten kein wesentlicher Bestandteil dieser Dissertation darstellen. Dennoch wurde dieser einfache Test als Voruntersuchung für mögliche Anwendungen dieses MOFs gefahren. Als wertvolle Testreaktion diente in diesem Fall die aerobe Oxidation von Ethylbenzol unter sehr milden Bedingungen. Diese Reaktion

oder einfache Varianten davon wurden auch schon für andere MOFs wie das MFU-1⁴⁷, das MFU-4large⁵³, das Fe-BTC³⁵⁷ und das Co-BTT¹⁸⁶ getestet. Die hier durchgeführte Reaktion ist in folgendem **Schema 13** gezeigt.



Schema 13 Flüssig-Phasen Oxidation von Ethylbenzol; Katalysator: CFA-8 (1 mol%), Co-Katalysator: NHPI (10 mol%).

Diese Reaktion läuft über einen Radikalmechanismus (**Schema 14**). Sowohl das CFA-8, als auch der Co-Katalysator *N*-Hydroxyphthalimid, sind unbedingt notwendig, um den Sauerstoff aus der Luft zu aktivieren.³⁵⁸⁻³⁶⁰ Das aktive Phthalimid-*N*-oxyradikal (PINO) entsteht aus der Übergangsmetall-katalysierten Reaktion von NHPI mit Luftsauerstoff.^{361,362} Das Pino-Radikal agiert nun als Initiator der radikalischen Oxidation der C-H-Bindung.¹¹⁹ Zunächst wird das Hydroperoxid des Ethylbenzols gebildet, welches Metall-katalysiert über radikalische Zwischenstufen zu Acetophenon und Phenylethanol reagiert. Acetophenon stellt ein stabiles Produkt dieser Reaktion dar, wohingegen das Phenylethanol noch eine weitere Oxidation eingehen kann und schlussendlich auch zu dem entsprechenden Keton durchreagiert. Theoretisch ist es möglich, dass das Acetophenon noch weiter zur Benzoesäure oxidiert wird. Allerdings war dies unter den milden Reaktionsbedingungen und diesen Reaktionszeiten nicht zu beobachten.



Schema 14 Schematische Darstellung der aeroben Oxidation von Kohlenwasserstoffen katalysiert durch das NHPI/PINO-System in Anwesenheit eines Übergangmetallions.¹¹⁹

Um dies endgültig abzusichern wurde auch noch eine Kalibrierung mit Acetophenon und n-Dekan aufgenommen und mit den Ergebnissen der Katalyse verglichen. Um zu testen, ob die katalytische Eigenschaft auch wirklich dem Kupfer-MOF zuzuschreiben ist, wurde nach knapp sieben Stunden eine Heißfiltration durchgeführt und der weitere Reaktionsverlauf dokumentiert (**Abbildung 80**). Wie in der Abbildung zu erkennen ist, erhöht sich die Menge an Acetophenon nach dem Abfiltrieren des Cu-MOFs im Vergleich zu den übrigen Durchläufen nur minimal. Die katalytische Aktivität ist also zweifelsfrei auf das Kupfer-MOF zurückzuführen. Auffällig ist auch, dass die Bildung des Acetophenons erst nach mehreren Stunden anläuft, was Vermutungen auf einen möglichen Mechanismus der Reaktion zulässt. In diesem Fall ist es wohl so, dass der co-Katalysator NHPI eine gewisse Zeit benötigt, um den Sauerstoff aus der Atmosphäre zu binden und das reaktive PINO-Radikal bildet. Diese Zwischenstufe gilt als Initiator der radikalischen Oxidation und erst bei einer gewissen Konzentration beginnt die eigentliche Katalyse durch CFA-8. Die Performance des MOFs nimmt in den getesteten drei Durchläufen nicht ab, was ebenfalls ein wichtiges Merkmal darstellt. Abschließend wurde noch die Stabilität der Verbindung nach drei gefahrenen Zyklen getestet. Auch hier zeigt das CFA-8 ein tolles Ergebnis, da in den aufgenommenen Pulver-Diffraktogrammen kein Unterschied zu erkennen ist (**Abbildung 81**).

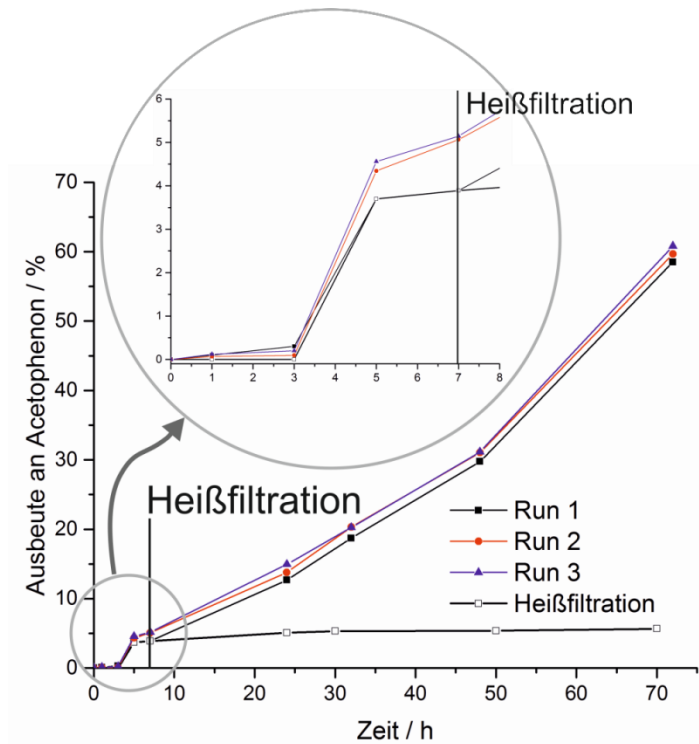


Abbildung 80 Zeit-abhängige Bildung von Acetophenon in der CFA-8 katalysierten Oxidationsreaktion von Ethylbenzol mit NHPI als co-Katalysator.

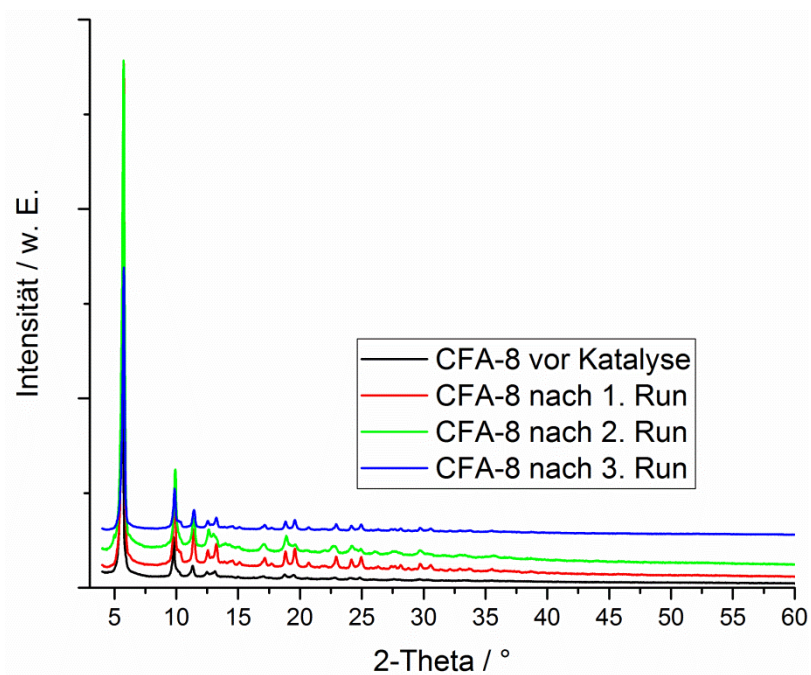


Abbildung 81 Pulverdiffraktogramme des CFA-8 MOFs vor und nach der Oxidationskatalyse.

Die Testreaktion lief über knapp 70 Stunden bei 40 °C. Die Ausbeute an Acetophenon beträgt am Ende der getesteten Reaktionszeit 60 %, was in diesem Fall 60 mmol ent-

spricht. Mit einer weiteren Kalibrierung von Acetophenon in n-Dekan, was als interner Standard verwendet wurde, und dem Vergleich der Peakflächen konnten die Ergebnisse der Testreaktion geprüft werden. Aus dieser Kalibrierung wurde über die Peakflächen ein Wert von 61 mmol Acetophenon ermittelt, was gut zu den erhaltenen Resultaten passt. Diese Berechnung lässt auch den Schluss zu, dass lediglich Acetophenon und sonst kein anderes Produkt bei dieser Oxidation mit den gewählten Reaktionsbedingungen gebildet wird.

4.5.3 Zusammenfassung zu CFA-8

Das hier vorgestellte CFA-8 stellt ein neues Metall-organisches Netzwerk der Arbeitsgruppe Volkmer dar. Der organische Ligand, der in diesem Gerüst zum Einsatz kommt ist bereits aus dem oben erwähnten CFA-7 bekannt. Das Kupfer-MOF ist nicht verwandt zu den MFU-4-MOFs, da es eine andere Verknüpfung aufweist. Das Besondere an CFA-8 ist die Tatsache, dass in diesem porösen Netzwerk zeitgleich zwei-, drei- und vierfach-koordinierte Kupfer-Kationen eingebaut sind. Die linear-gebundenen Cu(I)-Ionen können weitere Liganden, wie das hier getestete Kohlenmonoxid, binden. Aus dem Vergleich zwischen frisch synthetisierter Probe und einer im Vakuum aktivierten, also vollständig von Lösemittel befreiten Probe, ist an den Pulverdiffraktogrammen zu erkennen, dass es sich um einen atmende Struktur handelt. Durch mehrmaliges Suspendieren und wiederholtem Trocknen wurde die Reversibilität dieser Beobachtung geprüft. Atmende MOF-Strukturen sind komplizierte, aber hoch interessante Verbindungen und sollten in weiteren Studien unbedingt genauer untersucht werden. Die endgültige Strukturlösung der getrockneten CFA-8-Phase ist bis heute nicht gelungen. Das Beugungsverhalten der getrockneten Einkristalle war nicht gut genug um eine Strukturlösung daraus vorzunehmen. Auch die Pulver-Messung der getrockneten CFA-8-Phase am Synchrotron lieferte keinen Datensatz, aus dem eine Strukturlösung auf die Schnelle möglich gewesen wäre. Allerdings wurden zumindest die Zellparameter für diese Phase aus den Daten erhalten.

Bei dem Versuch die CO-Bindungsplätze in dem porösen System genauer zu charakterisieren, wurde aus einem Experiment mit Trimethylphosphit eine weitere Phase des CFA-8 erhalten. Diese klein-porige Phase gab Einblicke inwieweit sich die Zelle des MOFs ausdehnen bzw. stauchen kann. Das Hauptaugenmerk für das Kupfer(I)-MOF liegt in Zukunft vor Allem in der endgültigen Lösung der getrockneten Phase. Durch eine erneute Messung eines getrockneten Einkristalls, dieses Mal aber am Synchro-

tron, kann eventuell ein Datensatz aufgenommen werden, aus dem die Struktur gelöst werden kann.

Der große Vorteil dieses CFA-8-Systems liegt sicherlich darin, dass das Netzwerk nach jetzigem Kenntnisstand, gegenüber Luftsauerstoff und auch vielen Lösemitteln, stabil zu sein scheint. In der Literatur ist mit Ausnahme der komplexen Verbindung von Huang et. al. kein Koordinationspolymer mit solch einer Verknüpfung bekannt. Im Gegensatz zu den MFU-4-MOFs mit ihrer Kuratowski-Verknüpfung werden hier in diesem CFA-8-Netzwerk keine zusätzlichen Anionen eingebaut. Die ausgeglichene Ladungsbilanz wird lediglich durch die deprotonierten Liganden und die einfach geladenen Kupfer-Kationen gewährleistet. Bei dem Versuch weitere Netzwerke mit ähnlicher Verknüpfung darzustellen wurden Experimente mit unterschiedlichen Metallsalzen und dem H₂-TQPT-Liganden durchgeführt. Diese Ansätze sind als Tabelle im Anhang dieser Dissertation aufgeführt (**Tabelle-A 6**).

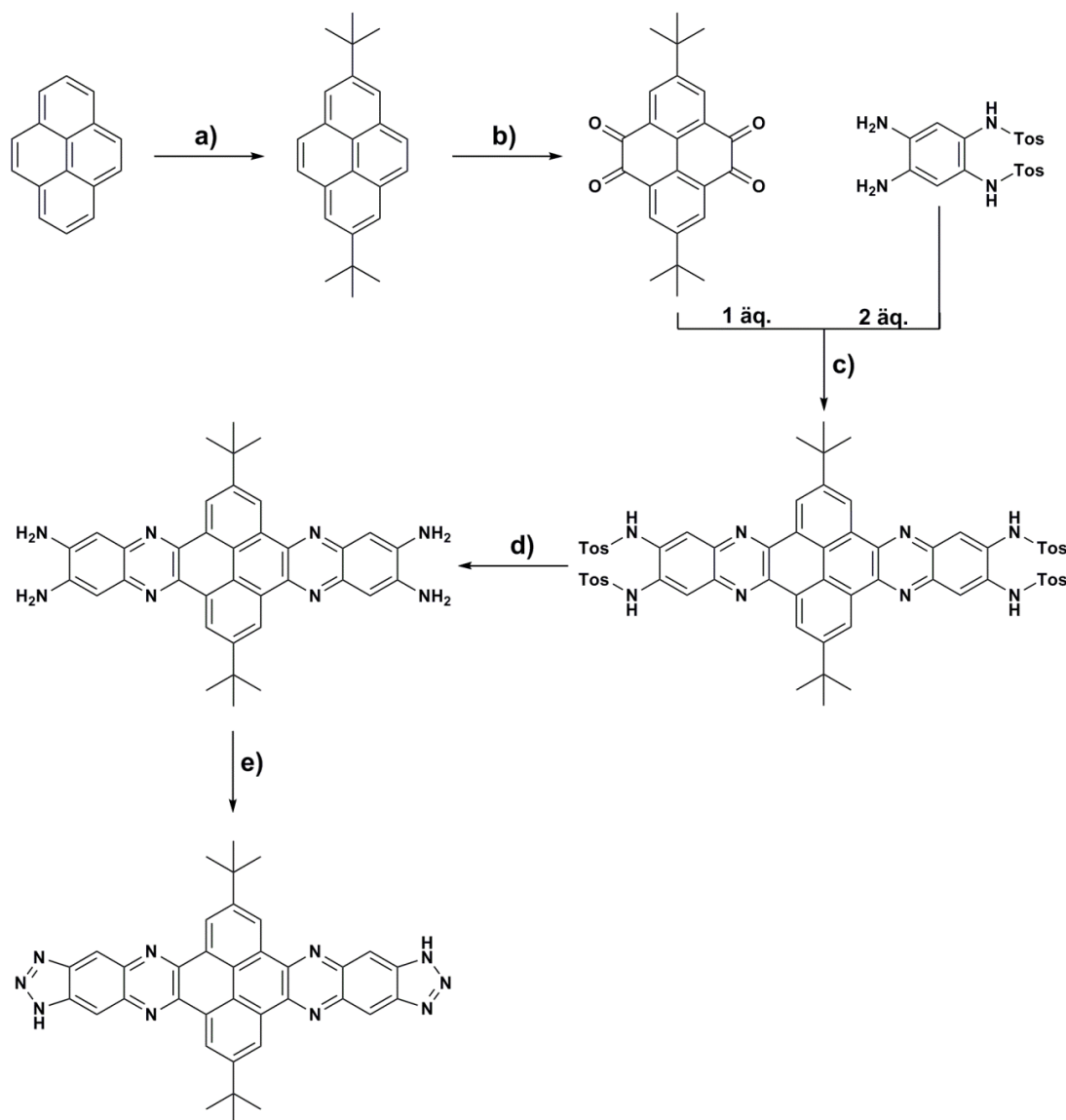
Zu guter Letzt wurde das Kupfer(I)-MOF mit einer einfachen Testreaktion noch auf seine katalytischen Eigenschaften hin getestet. Da es in dieser Dissertation hauptsächlich um die Synthese neuer Metall-organischer Gerüstverbindungen mit Bistriazolatligenanden geht, wurden die Experimente bezüglich der Katalyse lediglich als Vorversuche durchgeführt. Es kann für diese kristalline und poröse Verbindung aber festgehalten werden, dass sie nach ersten Erkenntnissen durchaus auch Potential in der heterogenen metall-organischen Katalyse besitzt.

4.6 Das 2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5''':6',7']chinaxolin-[2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5-*abc*][1,2,3]triazol-[4,5-*l*]phenazin

Die Synthese des 2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5''':6',7']chinaxolin-[2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5-*abc*][1,2,3]triazol-[4,5-*l*]phenazins (H_2 -CPTP) bildet den Abschluss des Ergebnisteils. Dieser organische Ligand stellt eine logische Erweiterung der bisher vorgestellten Bistriazolatligen dar und soll im Folgenden näher vorgestellt werden.

4.6.1 Synthese des Linkers und durchgeführte MOF-Ansätze

Die Synthese des Bistriazol-Liganden dieses Kapitels verläuft über mehrere Schritte. Zunächst müssen zwei wesentliche Bausteine für den Linker hergestellt werden. Zum einen das Pyrengrundgerüst, hier in Form eines 2,7-Di-tert-butylpyren-4,5,9,10-tetraons, und zum anderen das *N,N*-(4,5-Diamin-1,2-phenylen)bis(4-methyl-benzol-sulfonamid), das synthetisiert werden muss. Das Tetraketon wird über zwei Schritte mit ordentlichen Ausbeuten dargestellt. Als Edukt kommt das durchkonjugierte Pyren zum Einsatz, welches mit Hilfe einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit tert.-Butylchlorid und dem lewissauren Aluminiumchlorid zu 2,7-Di-tert.-butylpyren reagiert. Die anschließende Behandlung der Pyrenzwischenstufe mit Natriumperodat in einem Gemisch aus Dichlormethan, Acetonitril und Wasser sowie dem Zusatz des Ru(III)chlorids als Katalysator liefert bei hinreichend langer Reaktionszeit das 2,7-Di-tert-butylpyren-4,5,9,10-tetraon mit einer Ausbeute von 38 % über zwei Stufen (**Schema 15**). Die Ausbeute ist zwar nicht optimal, aber auch eine intensive Literaturrecherche konnte keine effizienteren Reaktionswege mit höheren Ausbeuten liefern. Der zweite Baustein stellt wiederum das teilweise tosyl-geschützte Tetraaminobenzol dar. Die genauen Synthesebedingungen für dieses Molekül wurden oben bereits für den H_2 -TQPT-Liganden aufgeführt und sollen hier nicht noch einmal wiederholt werden. Die Umsetzung des Tetraketons mit zwei Äquivalenten des *N,N*-(4,5-Diamin-1,2-phenylen)bis(4-methyl-benzolsulfonamid)s stellt eine Kondensationsreaktion dar. Dieser Schritt wurde in der Mikrowelle bei 150 °C und 300 Watt für 15 min in einem Methanol-Essigsäuregemisch durchgeführt. Im Anschluss daran wurden die Schutzgruppen vollständig durch Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure abgespalten. Das zuvor weinrote Produkt färbte sich dunkelblau, sobald es alkalisch aufgearbeitet wurde. Das freie Tetraamin wurde dann mit Natriumnitrit in Essigsäure umgesetzt.²⁸⁵ Die Gesamtausbeute des Liganden lag bei lediglich 11 %.



Schema 15 Syntheschema des 2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-

[4'',5''':6',7']chinaxolin-[2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5-abc][1,2,3]triazol-[4,5-i]phenazin;

a) tert.-Butylchlorid, AlCl_3 , 25 °C, 3 h, 92 %; b) CH_2Cl_2 , CH_3CN , NaIO_4 , H_2O , $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$,

40 °C über Nacht, 41 %; c) $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{COOH} = 9:1$, 15 min, 150 °C, 300 W, 37 %;

d) H_2SO_4 (konz.), 6 h, 60 °C, 90 %; e) CH_3COOH , H_2O , NaNO_2 , 0 – 5 °C, 30 min, 89 %.

Der vorliegende Ligand wurde im Anschluss in wenigen Tests mit Metallsalzen umgesetzt, um zu versuchen, ein dreidimensionales Netzwerk damit zu synthetisieren. Die Auswahl an Metallsalzen wurde dabei auf verschiedene Zinksalze begrenzt, da aus Zeitgründen nur etwa 30 Ansätze (Tabelle-A 7) mit diesem pyrenbasierten Bistriazolol durchgeführt wurden. Die erhaltenen Niederschläge mit diesem Liganden waren bis auf eine Ausnahme stets amorph und wurden daraufhin nicht weiter charakterisiert, sondern verworfen. Die kristalline Phase wird neben dem Liganden im folgenden Unterpunkt genauer beschrieben.

4.6.2 Charakterisierung der Ergebnisse

Die Besonderheit des 2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5''':6',7']chinaxolin[2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5-*abc*][1,2,3]triazol-[4,5-*l*]phenazins liegt mit Sicherheit in dem sehr großen konjugierten π -System. Der lineare und völlig planare Ligand, mit Ausnahme der beiden randständigen tert.-Butylgruppen, ist nur mit einer relativ geringen Ausbeute zu synthetisieren. Dieses Problem tritt vor allem zum Ende der mehrstufigen organischen Synthese hin auf, da der Ligand trotz sperriger Gruppen extrem schwer löslich ist. Die Löslichkeit in einem hochsiedenden Lösemittel wie DMF oder DMAc liegt bei 0.3 mg/ml respektive 0.4 mg/ml. Es liegt zwar keine Einkristallstruktur für diesen Liganden vor, aber die schlechte Löslichkeit könnte daraus resultieren, dass der planare Ligand sich schichtartig sehr eng packen kann und die starken π - π -Wechselwirkungen zwischen dem durchkonjugierten Gerüst ein Lösen in größeren Mengen unmöglich macht. Die schlechte Löslichkeit des Liganden ist auch der Grund, warum kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. In keinem der verfügbaren NMR-Lösemittel (z. B. DMSO, DMF, MeOH, Trifluoressigsäure oder Wasser) war der Ligand dazu ausreichend löslich. Der Ligand wurde in diesem Fall über Massen- und IR-Spektren charakterisiert.

Auch bei den Experimenten zur Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit diesem Pyrenbistriazolinker stellte die Schwerlöslichkeit eine echte Herausforderung dar. Im Endeffekt wurde eine kristalline Phase bei Umsetzung mit Zink(II)chlorid in NMF erhalten (**Abbildung 82**). Die Betrachtung des Niederschlags unter dem Lichtmikroskop zeigt winzige Kristalle mit einem Durchmesser kleiner 0.5 Mikrometer. Die Indizierung der Reflexe aus dem erhaltenen Pulverdiffraktogramm ergibt Zellparameter wie folgt: orthorhombisches Kristallsystem, $a = 39.12 \text{ \AA}$, $b = 32.11 \text{ \AA}$, $c = 11.21 \text{ \AA}$, α , β , $\gamma = 90^\circ$, $V = 14081 \text{ \AA}^3$. Die Physisorptionsuntersuchung mit Argon ergibt eine BET-Oberfläche von gerade einmal $34 \text{ m}^2/\text{g}$.

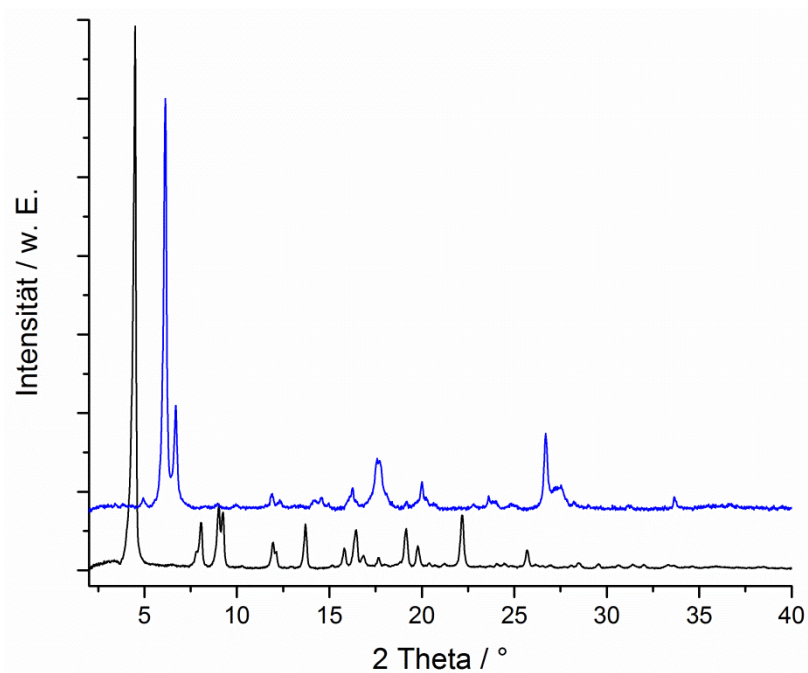


Abbildung 82 Aufgenommene Pulverdiffraktogramme des beschriebenen Pyrenligands (blaues XRD) und der erhaltenen kristallinen Phase aus der Umsetzung des Ligands mit Zink(II)chlorid (schwarzes XRD).

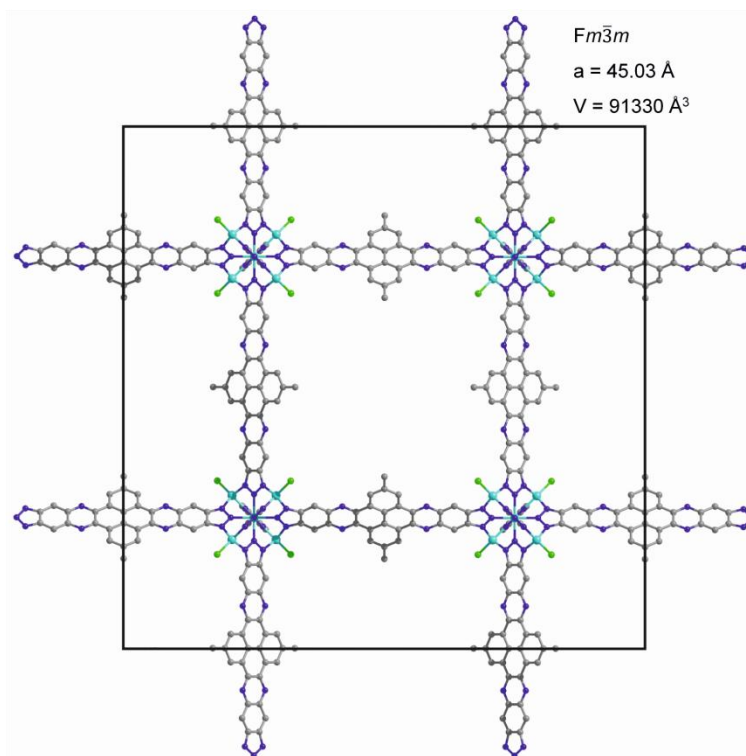


Abbildung 83 Computer-simuliertes Modell eines möglichen Metall-organischen Gerüsts des Bistriazolatlignands mit Pyrengrundgerüst nach Umsetzung mit Zinkchlorid (C: grau, N: blau, Zn: türkis, Cl: grün, H-Atome zwecks Übersichtlichkeit gelöscht).

Das berechnete und idealisierte Strukturmodell in **Abbildung 83** ist ein möglicher Netzwerktyp, der sich mit dem Bistriazolatlínger bilden könnte. Als Grundlage für das gerechnete Modell dienten die kubischen Netzwerke des MFU-4 und MFU-4*large*, welche in derselben Raumgruppe kristallisieren. Bei dem Vergleich der berechneten und der aus der Indizierung erhaltenen Zellparameter wird schnell klar, dass die beiden Netzwerke recht wenig miteinander gemeinsam haben. Auch ein Vergleich des simulierten XRDs aus der idealisierten, kubischen Lösung und dem real gemessenen XRD weist völlig unterschiedliche Reflexlagen auf (**Abbildung 84**).

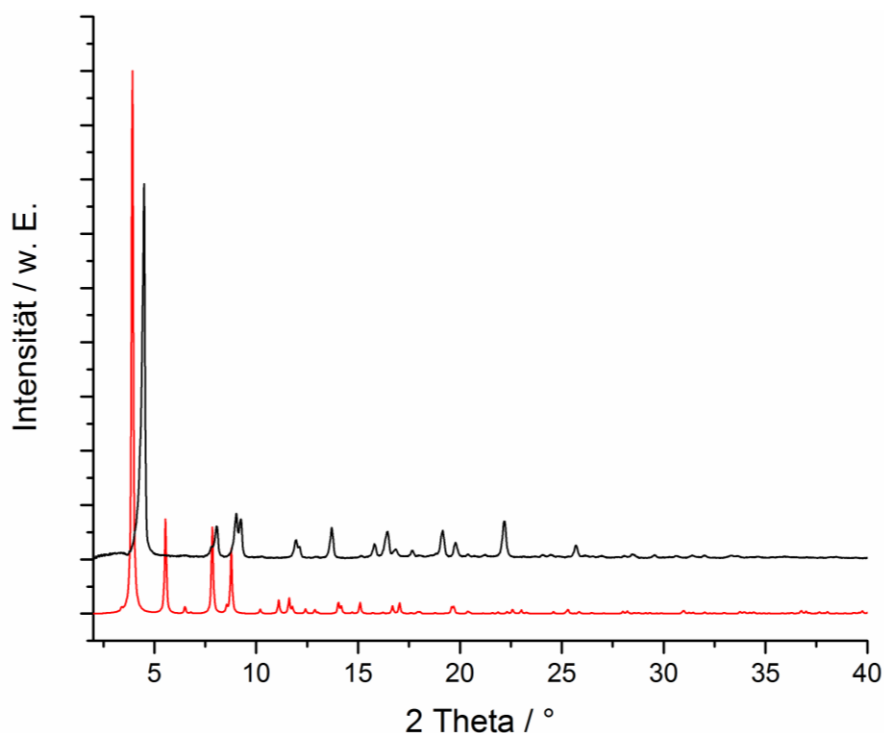


Abbildung 84 Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms der kristallinen Phase (schwarz) und dem simulierten Diffraktogramm des berechneten kubischen Modells (rot).

4.6.3 Zusammenfassung zu dem Pyrenbistriazolínger

Zusammenfassend für dieses Kapitel kann festgehalten werden, dass die organische Synthese des 2,12-Di-*tert.*-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5'':6',7']chinaxolin[2',3':9,10]-phenanthrolin-[4,5-*abc*][1,2,3]triazol-[4,5-*l*]phenazin über entsprechende Zwischenstufen geglückt ist. Die schlechte Löslichkeit der letzten Verbindung der mehrstufigen Synthese macht es leider unmöglich, den Liganden zusätzlich noch per NMR zu charakterisieren. Etliche deuterierten Lösemittel wurden getestet, doch die Löslichkeit der Verbindung betrug stets weitaus weniger als 1 mg pro Milliliter Lösemittel.

tel. Dennoch konnte ein Massenspektrum der Verbindung aufgenommen werden und so steht fest, dass das gewünschte Bistriazolol erfolgreich synthetisiert werden konnte. Dieser MOF-Linker stellt das bisher größte organische Bistriazolol dar, welches in der Arbeitsgruppe Volkmer hergestellt und charakterisiert wurde. Hintergrund zu diesem Teilprojekt war wiederum die systematische Erweiterung der MFU-4 Familie. Des Weiteren soll in künftigen Forschungsprojekten mit dieser Art von Linker die Entwicklung dreidimensional elektrisch leitender Strukturen untersucht werden. Es gibt nur sehr wenige Arbeitsgruppen weltweit, die sich mit dieser Thematik befassen. Erste Arbeiten in Richtung leitender MOFs und potentieller Anwendungsgebiete, die dann speziell im Sensorbereich liegen, können in der Literatur schon gefunden werden.^{363-367,277,368-370}

Im Rahmen dieser Dissertation ist es gelungen, den gewünschten organischen Ligand zu synthetisieren und zu charakterisieren. Die Versuche zum Aufbau von Metallorganischen Gerüstverbindungen mit diesem Linker blieben in den meisten Fällen erfolglos. Die Präzipitate in den Autoklaven waren oft amorph und von keiner einheitlichen Morphologie. Allerdings wurde auch eine kristalline Probe nach der Umsetzung des Liganden mit Zinkchlorid in *N*-Methylformamid erhalten. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigt frühe Reflexe bei 4 °, 8 ° und 9 ° 2-Theta, was recht typisch für poröse Netzwerke mit großer Zelle ist. Leider ergab die anschließende BET-Untersuchung eine Oberfläche von lediglich 34 m²/g für diese kristalline Probe. Die Ursache dieser kleinen spezifischen Oberfläche kann unterschiedlichen Gründen geschuldet sein. Aber es ist sehr naheliegend, dass die erhaltene Probe stark interpenetriert ist. Bei solch einem ausgedehnten organischen Linker ist es wahrscheinlich, dass sich eine Vielzahl an Subnetzwerken gegenseitig durchdringen und die Oberfläche deshalb derart gering ist.

Mit diesem Abschnitt endet das Kapitel der Ergebnisse und der Diskussion. Im Folgenden soll abschließend eine allgemeine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf zukünftige Forschungsschwerpunkte gegeben werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Nach dem ausführlichen Kapitel der Ergebnisse soll nun im folgenden Kapitel 5 eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Dissertation sowie ein Ausblick auf künftige Untersuchungen, die sich dieser Arbeit anschließen könnten, aufgeführt werden. Die englische Übersetzung der Zusammenfassung ist in Kapitel 6 zu finden.

Ziel der praktischen Arbeiten während dieser Dissertation war, wie eingangs schon erwähnt, die Synthese und vollständige Charakterisierung neuer Metall-organischer Gerüstverbindungen mit Bis-1,2,3-triazolat-Liganden. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Entwicklung organischer Synthesen zur Darstellung von völlig neuartigen Bistriazol-Liganden. Die bifunktionellen 1,2,3-Triazole, die in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden, unterscheiden sich vor allem in Ausdehnung, Geometrie und elektronischen Eigenschaften. Was ihnen allen gemein ist, ist das Vorliegen von jeweils zwei 1,2,3-Triazolateinheiten, auf die sich die Arbeitsgruppe Volkmer, neben den Pyrazolat-Liganden, in den letzten Jahren spezialisiert hat. Diese neu-synthetisierten Liganden sollten im Anschluss daran genutzt werden, um neue Metall-organische Gerüste aufzubauen. Des Weiteren ist auch eine Variation der anorganischen Komponente der MOFs denkbar. Hier wurde meist auf Zink-Salze zurückgegriffen, ehe auch ein Kupfer-Salz zum Aufbau eines Netzwerkes beigetragen hat. Im Detail wurden nach den bereits bekannten organischen Liganden für MFU-4 (1*H*,5*H*-Benzo(1,2-*d*:4,5-*d'*)bistriazol = H₂-BBTA) und MFU-4*large* (Bis(1*H*-1,2,3-triazol[4,5-*b*][4',5'-*i*]dibenzo[1,4]dioxin = H₂-BTDD) fünf weitere Bis-1,2,3-triazol-Liganden im Rahmen dieser Dissertation dargestellt. Zusätzlich zu der Charakterisierung der organischen Moleküle ist es gelungen drei neue kristalline und permanent poröse Metall-organische Gerüstverbindungen herzustellen, die zum Teil sehr interessante Eigenschaften besitzen.

Den Anfang der Arbeit stellt das Coordination Framework Augsburg University-1 (CFA-1) dar. Dieses MOF, welches durch den rotierbaren BIBTA²⁻-Liganden aufgespannt wird, ist der erste Vertreter der MFU-4-Familie, der nicht in einem kubischen, sondern einem trigonalen System kristallisiert. Das Zink-MOF zeigt, typisch für MFU-4-Derivate, die charakteristische Kuratowski-Verknüpfung. Diese Tatsache war sehr erfreulich, denn damit war ein neues Baukastensystem für einen postsynthetischen Me-

tallaustausch vorhanden. Die Besonderheit des CFA-1 sind die schraubenförmigen Kanalstrukturen in c-Richtung. Durch die besondere Anordnung der Liganden in dem Netzwerk wurden Kristalle mit ausschließlich rechts- oder links-drehenden Kanälen erhalten. Damit ist das CFA-1 auch das erste chirale MOF der MFU-4 Familie. Der große Vorteil dieser Verbindung liegt zweifelsfrei in der einfachen Synthese des MOFs. Sowohl die Darstellung des organischen Liganden, der über eine Ein-Stufen-Synthese zugänglich ist, als auch die gute Ausbeute in der späteren Synthese der Metallorganischen Gerüstverbindung, machen das Netzwerk attraktiv, wenn es darum geht auch mal im Gramm- oder sogar Kilogramm-Maßstab zu produzieren. Es gibt mit Sicherheit viele Applikationen, in denen eine größere Menge an porösem Netzwerk vorhanden sein muss, um sinnvoll auf die entsprechenden Eigenschaften hin zu untersuchen. Nicht jeder Versuchsaufbau kann beliebig minimiert werden, beziehungsweise besitzt unter Umständen dann völlig andere Eigenschaften, als im realen Experiment, so dass auch mal eine größere Menge an MOF zur Verfügung stehen muss. Die Synthese großer Mengen an CFA-1 sollte kein Problem darstellen. Eine herausfordernde Aufgabe für die Zukunft wird die enantiomerenreine Darstellung der chiralen Verbindung. Bisher wird das CFA-1 als racemisches Gemisch aus der Synthese gewonnen. Weitere Experimente, wie beispielsweise durch chirale Additive oder chirale Lösemittel, könnten in Zukunft den gewünschten Erfolg bringen.

Eine sehr lange Zeit nahm die Synthese des 5,5',7,7'-Tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-spirobi[indeno-[5,6-*d*][1,2,3]triazol]s in Anspruch. Das H₂-BTSBI ist ein Bistriazolatl-Ligand mit einer Spirofunktion im Zentrum des Moleküls. Die aufwendige organische Synthese mit Zwischenstufen, die eine sehr schlechte Ausbeute haben, verhindern eine Herstellung des Liganden in größerer Menge. Das Positive ist die vollständige Charakterisierung des Moleküls. Bis heute ist es leider nicht gelungen diesen Spiro-Liganden mit einer anorganischen Komponente in der Art zu kombinieren, dass sich ein Metallorganisches Gerüst bildet. Diese Beobachtung ist womöglich der Flexibilität des Liganden geschuldet, der durch das zentrale Spiro-Kohlenstoffatom und die aliphatischen Ringe, nicht nur verdreht, sondern wahrscheinlich auch einen Knick aufweist. Diese Eigenschaften machen das Molekül zu einem sehr flexiblen Baustein mit dem es nicht oder nur sehr schwer möglich ist ein MOF aufzubauen. Die Verformung des organischen Liganden könnte auch einen Symmetriebruch und eine Ausbildung von enantiotropen Kristallen mit sich führen, was die Synthese eines Metallorganischen Netzwerkes ebenfalls erschweren würde.

Sehr ähnlich verhielt es sich mit dem 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazol-Ligand. Die gezielte Synthese dieses Liganden sollte eine Erweiterung zu dem publizierten und oben erwähnten CFA-1 darstellen. Die beiden Liganden unterscheiden sich lediglich durch die zusätzliche (–CH₂–)-Gruppe zwischen den Benzotriazol-Einheiten. Diese zusätzliche Methyleneinheit ändert die Geometrie des Liganden aber völlig, sodass es sich als sehr viel schwieriger erwies, ein Metallorganisches Gerüst mit diesem Liganden aufzubauen. Der Vorteil des 6-((1*H*-Benzo[*d*][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazols liegt im Gegensatz zu dem eben erwähnten Spiro-Liganden (H₂-BTSBI) in der einfacheren organischen Synthese. Das Bistriazol ist in drei Stufen und einer Ausbeute von knapp 56 % zugänglich. In diesem Fall stehen also größere Mengen an Ligand zur Verfügung und es sollte in naher Zukunft möglich sein, ein MOF damit aufzubauen.

Anschließend an diese beiden Triazol-Linker wurde mit dem H₂-TQPT-Liganden ein Molekül entworfen, welches später als organischer Baustein von zwei unterschiedlichen MOFs diene. Die Synthese des 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4',5':6,7]chinoxalin-[2,3-*b*][1,2,3]triazol-[4,5-*l*]phenazins war über mehrere Schritte und einer Gesamtausbeute von 67 % möglich. Dieser nahezu planare Bistriazol-Ligand diene gleich zum Aufbau zweier völlig unterschiedlicher MOF-Strukturen, die im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich synthetisiert wurden. Die Kombination des H₂-TQPT mit Zink(II)-Salzen führte zum Aufbau der CFA-7-Strukturen und ein Reaktionsgemisch des H₂-TQPT-Liganden mit Kupfer(II)chlorid resultierte in der Metallorganischen Gerüstverbindung CFA-8. Die beiden Netzwerke haben grundsätzlich unterschiedliche Verknüpfungsschemata und gänzlich andere Topologie.

Zunächst wird auf das CFA-7 eingegangen. Dieses Zn-MOF wurde durch Kombination des H₂-TQPT-Liganden und Zink(II)chlorid oder Zink(II)iodid erhalten. Der hier eingesetzte Ligand ist deutlich länger als der Bistriazol-Ligand, der das MFU-4/*large* Netzwerk aufspannt. Als weitere Besonderheit verfügt dieser Ligand über vier Stickstoff-Donoratome in den aromatischen Pyrazinringen, die eventuell nachträglich noch modifiziert oder mit Metall-Carbonylen funktionalisiert werden können. Das CFA-7 ist dabei wieder ein typischer Vertreter der MFU-4 Familie mit Kuratowski-Verknüpfung. Auch dieses poröse Zink-Netzwerk ist über die fünf-kernigen SBUs aufgebaut. Aufgrund des sehr langen organischen Moleküls wurden für das CFA-7 stets interpenetrierte Strukturen erhalten. Die Verschachtelung mehrerer Unternetzwerke reduziert dabei die zu erwartende BET-Oberfläche um ein Vielfaches, was sich im Vergleich der erhaltenen

und simulierten Werte für die Oberflächen widerspiegelt. Für die genauere Charakterisierung der interpenetrierten CFA-7-Struktur wurde ein idealisiertes Modell des MFU-4*extra large* berechnet.

Dieses MFU-4*extra large* stellt hier den Fall einer nicht-interpenetrierten CFA-7 Phase dar. Die BET-Oberfläche des CFA-7 beträgt knapp $1700 \text{ m}^2/\text{g}$, die des MFU-4*extra large* circa $4500 \text{ m}^2/\text{g}$. Dennoch oder gerade wegen der Interpenetration, die erstmalig bei einem MFU-4 Derivat beobachtet werden konnte, ist das CFA-7 eine wichtige Erweiterung der Kuratowski-verknüpften MOFs. Die Interpenetration eines Netzwerkes kann auch Vorteile mit sich bringen. Es ist anzunehmen, dass interpenetrierte MOFs thermisch und vielleicht auch chemisch stabiler sind als ihre nicht-interpenetrierten Vertreter. In dem Kapitel zu CFA-7 sind auch einige Heterometall-Derivate des Netzwerkes aufgelistet, die durch postsynthetische Metallaustausch-Reaktionen gewonnen werden konnten. Die zugängliche innere Oberfläche blieb dabei für die Co(II)-, Cu(II)- und Ni(II)-Derivate des CFA-7 MOFs erhalten. Die Idee der nachträglichen Modifizierung der Stickstoffatome der Pyrazin-Einheiten mit Metallcarbonylverbindungen in diesem Netzwerk sollte neben der Gewinnung eines nicht-interpenetrierten MFU-4*extra large* Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

Ein völlig neuartiges Netzwerk mit dem H₂-TQPT Liganden stellt das CFA-8 dar. Dieses Kupfer-MOF konnte durch ein Reaktionsgemisch aus dem Bistriazolol-Liganden, Kupfer(II)chlorid und Dimethylacetamid gewonnen werden. Das poröse Cu-Netzwerk ist nicht verwandt zu der MFU-4-Familie und zeigt eine ganz andere Verknüpfung. Das Besondere an dem CFA-8 ist die Tatsache, dass in einem porösen Netzwerk zeitgleich zwei-, drei- und vierfach-koordinierte Kupfer-Kationen eingebaut sind. Die Oxidationszahl der Kupferkationen ist dabei mit +I anzugeben, obwohl die Synthese von einem Kupferchlorid der Oxidationsstufe +II ausgeht. Während der MOF-Synthese wird ein Teil des Salzes durch andere Reaktionspartner reduziert und kann dann in Form von Cu⁺ in das CFA-8-Gerüst eingebaut werden. Die linear gebundenen Cu(I)-Ionen können weitere Liganden, wie das hier getestete Kohlenmonoxid, binden. Nach dem Trocknen der erhaltenen kristallinen Phase fiel auf, dass das Pulverdiffraktogramm einige Unterschiede aufwies. Schnell war klar, dass es sich in diesem Fall um eine atmende MOF-Struktur handeln muss. Mehrmaliges Suspendieren und Aktivieren derselben Probe zeigte des Weiteren, dass dieser Atmungseffekt vollständig reversibel ist. Da es sich bei dem CFA-8 um ein Kupfer(I)-MOF handelt wurde eine einfache Oxidationsreaktion zur katalytischen Eigenschaft des Netzwerkes getestet. Das MOF bleibt dabei auch nach drei Durchgängen stabil und zeigt eine ordentliche Ausbeute an ge-

wünschtem Produkt. Diese Aktivität sollte in den kommenden Jahren genauer untersucht werden.

Den Abschluss der praktischen Arbeiten in dieser Dissertation stellte die organische Synthese des 2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5''':6',7']chinaxolin-[2',3':9,10]-phenanthrolin-[4,5-*abc*][1,2,3]triazol-[4,5-*l*]phenazins dar. Dieser potentielle MOF-Linker stellt das bisher größte organische Bistriazolol dar, welches in der Arbeitsgruppe Volkmer hergestellt und charakterisiert wurde. Hintergrund zu diesem Teilprojekt war, dass diese Art Linker mit vollständig durchkonjugiertem Gerüst dazu genutzt werden kann, um dreidimensionale elektrisch leitende Strukturen zu entwickeln. Das planare Grundgerüst des Liganden mit Pyrenuntereinheit stellt ein lineares, organisches Molekül dar, das mit großer Wahrscheinlichkeit bei passender Kombination mit einem anorganischen Metall-Salz, ein kubisches Analogon zu den bereits publizierten Gerüsten des MFU-4 und MFU-4*large* bilden könnte. Allerdings ist bei diesem Ligand die schlechte Löslichkeit und auch die Gefahr der Interpenetration während der MOF-Synthese eine große Herausforderung.

Alles in Allem kann für diese Dissertation festgehalten werden, dass die systematische Erweiterung der MFU-4-Familie geglückt ist. Mit den neu-synthetisierten Netzwerken CFA-1 und CFA-7 sind zu den zwei bestehenden Vertretern zwei weitere MOFs dazugekommen. Durch die Tatsache, dass die beiden Kuratowski-verknüpften Netzwerke nicht im kubischen Gitter kristallisieren, konnten neue MOFs mit unterschiedlichen Topologien und Eigenschaften gewonnen werden. Die erfolgreiche Synthese der zusätzlichen organischen Bis-1,2,3-triazolol-Liganden ermöglicht vielleicht schon in naher Zukunft den Aufbau von weiteren Derivaten im Kreise der MFU-4-Familie. Mit der Charakterisierung des CFA-8 ist ein äußerst interessanter Vertreter eines Kupfer(I)-MOFs in der Arbeitsgruppe Volkmer zugänglich, der vielversprechende Sorptions- und Katalytischeigenschaften aufweist.

6 Summary and outlook

The aim of the experimental work in this dissertation was, as mentioned previously, the synthesis and complete characterization of new metal-organic frameworks using bis-1,2,3-triazolate ligands. The main focus was on the development of organic syntheses for the preparation of new bistriazolate ligands. The bifunctional 1,2,3-triazoles, which were described in the previous chapters, differ from each other in their molecular size, geometry and electronic properties. Common for all these ligands is a bifunctional 1,2,3-triazolate unit, on which, beside the pyrazolate ligands, Volkmer et al. has specialized in the last years. These new synthesized organic ligands should later be applied to assemble novel metal-organic frameworks. Additionally, a variation of the inorganic unit in a metal-organic framework is considerable. Zinc salts were mainly applied in this work, but also a copper salt was used to build up one network. In detail, five new organic bis-1,2,3-triazolate ligands were synthesized within this dissertation, in addition to the formerly known organic ligands for MFU-4 (*1H,5H*-benzo(1,2-*d'*:4,5-*d'*)bistriazole = H₂-BBTA) and MFU-4*large* (Bis(*1H*-1,2,3-triazole[4,5-*b*][4',5'-*l*]dibenzo[1,4]dioxine = H₂-BTDD). Furthermore to the characterization of organic molecules, three new crystalline and permanently porous metal-organic frameworks, featuring some very interesting properties, were successfully prepared.

The first compound described in this work is the Coordination Framework Augsburg University-1 (CFA-1). This MOF, built by a rotatable BIBTA²⁻ ligand, is the first member of the MFU-4 family, which crystallizes in a trigonal and not in a cubic system. This zinc-based MOF shows a characteristic Kuratowski unit, typical for MFU-4. This fact was very encouraging, since it represents a new modular construction kit for a post-synthetic metal exchange. The special features of CFA-1 are the helical channels along *c*-direction. Because of the exceptional arrangement of the organic ligands, only crystals with either right- or left-twisted channels were obtained. Hence CFA-1 is the first chiral MOF of the MFU-4 family. The advantage of this compound lies unequivocally in a simple synthesis. Both, the preparation of the organic ligand, which can be obtained in a one-step-synthesis, and a high yield in the following synthesis of the MOF itself, make this system very attractive, especially if grams or kilograms of the compound have to be produced. A high demand of material in that range could for example be required for experimental setups which do not allow the application of small-scale models or show undesirable results in small-scale models. The synthesis of a large

amount of CFA-1 should not be problem. A challenging task for the future is the synthesis of pure enantiomers of CFA-1. Up to now, CFA-1 is obtained as a racemic mixture from the synthesis. Further experiments such as use of chiral additives or chiral solvents could help to achieve a desired success in future.

The synthesis of 5,5',7,7'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-spirobi[indeno-[5,6-*d*][1,2,3]triazole proved to be challenging. H₂-BTSBI is a bistriazolate ligand with a spiro-function in the center of the molecule. Demanding organic syntheses of intermediates with very poor yields made it impossible, to produce a large amount of this ligand. Nevertheless it was possible to completely characterize the intermediates and the final organic molecule. Unfortunately, up to now it was not possible to combine this ligand with an inorganic component in order to build up a metal-organic framework. The reason for this observation could be the flexibility of the organic ligand. Due to the central spiro-atom and CH₂ groups, the molecule is not only twisted but can also be bended. These properties make this ligand to a very flexible construction module, which is very difficult or even impossible to employ to build up a crystalline MOF. The described deformation of the organic ligand could also lead to a break of symmetry and a formation of enantiotropic crystals, which could also influence the MOF synthesis.

Similar observations have been made with the 6-((1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole ligand. The targeted synthesis of this ligand was supposed to be a logical extension of the formerly published CFA-1 system. The ligands only differ in an additional (-CH₂-) group between two benzotriazolate moieties. This methylene bridge, however, totally changes the geometry of the ligand, so that it proved to be very difficult to assemble a metal-organic framework with this ligand. The advantage of 6-((1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole-5-yl)methyl)-1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole, compared to the above mentioned H₂-BTSBI ligand, is a much simpler organic synthesis. This compound is readily available via a three-step procedure with an overall yield of 56 %. In this case the ligand is available in larger amounts and it should be possible to get a MOF with this kind of ligand in near future.

Subsequently to the syntheses of these two bistriazolate ligands, the additionally developed H₂-TQPT ligand was incorporated in two different metal-organic frameworks. The synthesis of 6,6,14,14-tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazole-[4',5':6,7]-chinoxalino-[2,3-*b*][1,2,3]triazole[4,5-*i*]phen-azine in several steps was possible in a good yield of 67 %. This nearly planar organic ligand was used for the construction of

two completely different metal-organic frameworks. The combination of the H₂-TQPT ligand and zinc salts yielded CFA-7 structures and a mixture of H₂-TQPT with copper(II)chloride resulted in the formation of the metal-organic framework CFA-8. Both frameworks are principally different with regard to a connection scheme or topology.

First of all, CFA-7 framework will be discussed. This Zn-MOF was obtained by a combination of the H₂-TQPT ligand and zinc chloride or zinc iodide. The organic ligand established here is considerably longer as the bistriazolate ligand for the published MFU-4*large* system. A notable feature of the organic linker are the four nitrogen-donor atoms from pyrazine rings, which could possibly be post-synthetically modified or functionalized with metal carbonyls. The CFA-7 framework with its Kuratowski units is a typical representative of the MFU-4 family. Also this porous zinc-based framework is built up by the characteristic five-core SBUs. Due to a strongly extended organic linker, all obtained CFA-7 frameworks were interpenetrated. The interweaving networks of CFA-7 reduce the expected BET surface area by multiple times, which could be observed by comparing the calculated and experimentally determined values. For a detailed characterization of the interpenetrated CFA-7 framework, an idealized model for a non-interpenetrated structure, named MFU-4*extra large*, was calculated.

The measured BET surface area of CFA-7 is approximately 1700 m²/g, the calculated surface area for MFU-4*extra large* amounts to approx. 4500 m²/g. Nevertheless, the CFA-7 framework is an additional enrichment and the first interpenetrated framework of the MFU-4 family. While the BET surface is significantly lower, interpenetration could also have some advantages. It could be assumed that interpenetrated networks are thermally and chemically more stable than their non-interpenetrated counterparts. In the main chapter concerning CFA-7, heterometallic-derivatives of this framework are listed, which were obtained by post-synthetic metal exchange reactions. The accessible internal surface area of Co(II)-, Cu(II)- and Ni(II)-derivatives of CFA-7 remained nearly constant. The idea of the post-synthetic functionalization of additional nitrogen atoms of the pyrazine rings with metal carbonyls or the synthesis of a non-interpenetrated CFA-7 framework should be pursued in further research projects.

CFA-8 is a completely different network also using the H₂-TQPT ligand. This copper-MOF could be synthesized by the reaction of the bistriazolate ligand and copper(II)chloride in *N,N*-dimethylacetamide. The porous copper framework is not related to the MFU-4 system and shows a totally different connection scheme. The special feature of CFA-8 is a simultaneous presence of two-, three- and four-fold coordinated

copper cations in one crystalline and porous metal-organic framework. The oxidation state of all copper ions is +1 although the synthesis starts with copper(II)chloride. The copper(II)salt is reduced during the synthesis by other agents in the reaction mixture and is then incorporated into the CFA-8 framework. The two-fold coordinated Cu(I)-ions could bind additional guest molecules as it was shown here for carbon monoxide. It was observed that the powder diffractogram of the crystalline sample looked different after drying leading to the conclusion that CFA-8 represents a breathing MOF-structure. Repeated suspending of the same sample in a solvent followed by activation revealed that this breathing effect is complete reversible. Owing to the fact that CFA-8 is a Cu(I)-containing MOF, the framework was tested as a catalyst in a simple oxidation reaction. The MOF remains intact after three cycles and shows a reasonable yield of the desired product. This catalytic activity of CFA-8 should be studied in detail in the future.

The final topic of the experimental work in this thesis was the organic synthesis of 2,12-di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazole-[4'',5'':6',7']-chinaxolino-[2',3':9,10]-phenanthroline-[4,5-*abc*][1,2,3]triazol-[4,5-*l*]phenazine. This potential MOF ligand is the largest bistriazolate ligand which was synthesized and characterized in the group of Prof. Volkmer. The background for this side-project was the development of three-dimensional electrically conductive MOFs by incorporating fully conjugated organic linkers with a large π -system. The basic planar structure of this organic molecule with a pyrene moiety represents a linear bistriazolate ligand and is expected to build up cubic analogues to the published MFU-4 systems. Disadvantages of this H₂-CPTP ligand are its poor solubility and a risk of formation of interpenetrated structures (due to its large size).

All in all it can be summarized that a systematic extension of the MFU-4 family aimed in this thesis was successful. With CFA-1 and CFA-7 two syntheses were successfully developed for these new porous representatives of the MFU-4 family. These frameworks do not form a cubic lattice, so that different topologies and properties could be examined. Successful syntheses of further organic bis-1,2,3-triazolate ligands could enable the synthesis of new derivatives belonging to the MFU-4 family in near future. With the characterization of CFA-8, an extraordinarily interesting copper-MOF became available in the group of Prof. Volkmer, showing promising sorption- and catalytic properties.

7 Literaturverzeichnis

1. Davis, M. E., *Nature*, **2002**, *417*, 813-821.
2. Ott, A. K., Technische Universität München, **2008**.
3. Fischer, R. A.; Schwedler, I., *Angew. Chem.*, **2014**, *126*, 7209-7214.
4. Batten Stuart, R.; Champness Neil, R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J., *Pure and Applied Chemistry*, **2013**, *85*, 1715.
5. Sing, K. S. W., *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, *57*, 603.
6. Haber, J., *Pure and Applied Chemistry*, **1991**, *63*, 1227.
7. Yaghi, O. M.; Li, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10401-10402.
8. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., *Nature*, **1995**, *378*, 703-706.
9. Belaya, L. A.; Doronin, V. P.; Sorokina, T. P.; Gulyaeva, T. I., *Russ. J. Appl. Chem.*, **2009**, *82*, 236-242.
10. Liu, S.-b.; Wu, J.-F.; Ma, L.-J.; Tsai, T.-C.; Wang, I., *J. Catal.*, **1991**, *132*, 432-439.
11. Willhammar, T.; Burton, A. W.; Yun, Y.; Sun, J.; Afeworki, M.; Strohmaier, K. G.; Vroman, H.; Zou, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 13570-13573.
12. Kaskel, S., *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, *82*, 1019-1023.
13. Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 673-674.
14. Grant Glover, T.; Peterson, G. W.; Schindler, B. J.; Britt, D.; Yaghi, O., *Chem. Eng. Sci.*, **2011**, *66*, 163-170.
15. Yang, D.-A.; Cho, H.-Y.; Kim, J.; Yang, S.-T.; Ahn, W.-S., *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 6465-6473.
16. Wu, X.; Bao, Z.; Yuan, B.; Wang, J.; Sun, Y.; Luo, H.; Deng, S., *Microp. Mesop. Mater.*, **2013**, *180*, 114-122.
17. Ramaswamy, P.; Wong, N. E.; Gelfand, B. S.; Shimizu, G. K. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 7640-7643.
18. Huang, Y.-L.; Gong, Y.-N.; Jiang, L.; Lu, T.-B., *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 1753-1755.
19. Reimer, N.; Gil, B.; Marszalek, B.; Stock, N., *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 4119-4125.
20. Gándara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 5271-5274.
21. Carson, F.; Agrawal, S.; Gustafsson, M.; Bartoszewicz, A.; Moraga, F.; Zou, X.; Martín-Matute, B., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 15337-15344.
22. Reimer, N.; Reinsch, H.; Inge, A. K.; Stock, N., *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 492-501.
23. Wittmann, T.; Siegel, R.; Reimer, N.; Milius, W.; Stock, N.; Senker, J., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 314-323.
24. Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1430-1449.

25. Dong, X.-Y.; Wang, R.; Li, J.-B.; Zang, S.-Q.; Hou, H.-W.; Mak, T. C. W., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10590-10592.
26. Meng, X.; Song, S.-Y.; Song, X.-Z.; Zhu, M.; Zhao, S.-N.; Wu, L.-L.; Zhang, H.-J., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 8150-8152.
27. Forbes, T. Z.; Sevov, S. C., *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 6873-6878.
28. Zhai, F.; Zheng, Q.; Chen, Z.; Ling, Y.; Liu, X.; Weng, L.; Zhou, Y., *CrystEngComm*, **2013**, 15, 2040-2043.
29. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., *Nature*, **2003**, 423, 705-714.
30. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., *Atlas of Zeolite Framework Types*; Elsevier Science, **2007**.
31. Anurova, N. A.; Blatov, V. A.; Ilyushin, G. D.; Proserpio, D. M., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 10160-10170.
32. Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319-330.
33. Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R., *Chemical Science*, **2014**, 5, 32-51.
34. Kahr, J.; Morris, R. E.; Wright, P. A., *CrystEngComm*, **2013**, 15, 9779-9786.
35. Van de Voorde, B.; Hezinova, M.; Lannoeye, J.; Vandekerckhove, A.; Marszalek, B.; Gil, B.; Beurroies, I.; Nachtigall, P.; De Vos, D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 10759-10766.
36. Haque, E.; Jhung, S. H., *Chem. Eng. J. (Lausanne)*, **2011**, 173, 866-872.
37. Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., *Science*, **1999**, 283, 1148-1150.
38. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Nature*, **1999**, 402, 276-279.
39. Ma, S.; Sun, D.; Simmons, J. M.; Collier, C. D.; Yuan, D.; Zhou, H.-C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1012-1016.
40. Perry Iv, J. J.; Feng, P. L.; Meek, S. T.; Leong, K.; Doty, F. P.; Allendorf, M. D., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10235-10248.
41. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science*, **2002**, 295, 469-472.
42. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2006**, 103, 10186-10191.
43. Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 58-67.
44. Chen, E.-X.; Fu, H.-R.; Lin, R.; Tan, Y.-X.; Zhang, J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 22871-22875.
45. Assfour, B.; Leoni, S.; Seifert, G., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 13381-13384.
46. Tonigold, M.; Lu, Y.; Bredenkötter, B.; Rieger, B.; Bahnmüller, S.; Hitzbleck, J.; Langstein, G.; Volkmer, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7546-7550.
47. Tonigold, M.; Lu, Y.; Mavrandonakis, A.; Puls, A.; Staudt, R.; Möllmer, J.; Sauer, J.; Volkmer, D., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 8671-8695.
48. Grzywa, M.; Ge; Denysenko, D.; Bredenkotter, B.; Gschwind, F.; Fromm, K. M.; Nitek, W.; Klemm, E.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 6909-6921.

49. Colombo, V.; Montoro, C.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Barea, E.; Navarro, J. A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 12830-12843.
50. Schmieder, P.; Denysenko, D.; Grzywa, M.; Baumgartner, B.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Sastre, G.; van Wullen, L.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 10786-10797.
51. Schmieder, P.; Grzywa, M.; Denysenko, D.; Hambach, M.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 13060-13070.
52. Biswas, S.; Grzywa, M.; Nayek, H. P.; Dehnen, S.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, **2009**, 6487-6495.
53. Denysenko, D.; Grzywa, M.; Tonigold, M.; Streppel, B.; Krkljus, I.; Hirscher, M.; Mugnaioli, E.; Kolb, U.; Hanss, J.; Volkmer, D., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 1837-1848.
54. Denysenko, D.; Werner, T.; Grzywa, M.; Puls, A.; Hagen, V.; Eickerling, G.; Jelic, J.; Reuter, K.; Volkmer, D., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1236-1238.
55. Liao, P.-Q.; Li, X.-Y.; Bai, J.; He, C.-T.; Zhou, D.-D.; Zhang, W.-X.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M., *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 11303-11307.
56. Li, S.; Wang, Y.; Qi, C.; Zhao, X.; Zhang, J.; Zhang, S.; Pang, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 14031-14035.
57. Naik, A. D.; Dîrtu, M. M.; Railliet, A. P.; Marchand-Brynaert, J.; Garcia, Y., *Polymers*, **2011**, *3*, 1750.
58. Murdock, C. R.; Lu, Z.; Jenkins, D. M., *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 2182-2187.
59. Jeong, S.; Song, X.; Jeong, S.; Oh, M.; Liu, X.; Kim, D.; Moon, D.; Lah, M. S., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 12133-12140.
60. Zhang, S.-M.; Chang, Z.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 11581-11586.
61. Höller, C. J.; Müller-Buschbaum, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 2046-2046.
62. Vermeulen, N. A.; Karagiari, O.; Sarjeant, A. A.; Stern, C. L.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Stoddart, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14916-14919.
63. Larpent, P.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W., *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4468-4470.
64. Deria, P.; Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Bury, W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5896-5912.
65. Yin, Z.; Zhou, Y.-L.; Zeng, M.-H.; Kurmoo, M., *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 5258-5275.
66. Pachfule, P.; Banerjee, R., *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 5176-5181.
67. Guillerm, V.; Kim, D.; Eubank, J. F.; Luebke, R.; Liu, X.; Adil, K.; Lah, M. S.; Eddaoudi, M., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6141-6172.
68. Bauer, S.; Stock, N., *Chem. Unserer Zeit*, **2008**, *42*, 12-19.
69. Batten, S. R.; Robson, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1460-1494.
70. Blatov, V. A.; Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M., *CrystEngComm*, **2004**, *6*, 378-395.
71. Thomas, K. M., *Dalton Trans.*, **2009**, 1487-1505.
72. Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science*, **2003**, *300*, 1127-1129.

73. Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L., *CrystEngComm*, **2006**, 8, 211-214.
74. Friščić, T.; Halasz, I.; Štrukil, V.; Eckert-Maksić, M.; Dinnebier, R. E., *Croat. Chem. Acta*, **2012**, 85, 367-378.
75. Li, Z.-Q.; Qiu, L.-G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z.-Y.; Jiang, X., *Mater. Lett.*, **2009**, 63, 78-80.
76. Qiu, L.-G.; Li, Z.-Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X., *Chem. Commun.*, **2008**, 3642-3644.
77. Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R., *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 1-47.
78. Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S., *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 296-319.
79. Jhung, S. H.; Yoon, J. W.; Hwang, J.-S.; Cheetham, A. K.; Chang, J.-S., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 4455-4460.
80. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 626-636.
81. Forster, P. M.; Thomas, P. M.; Cheetham, A. K., *Chem. Mater.*, **2001**, 14, 17-20.
82. Livage, C.; Egger, C.; Nogues, M.; Ferey, G., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2743-2747.
83. Livage, C.; Guillou, N.; Marrot, J. r. m.; Făurey, G. r., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4387-4392.
84. Brown, L. D.; Ibers, J. A.; Siedle, A. R., *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3026-3030.
85. Zanas, S.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Zafiroopoulos, T. F., *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 48-51.
86. Spek, A. L.; Siedle, A. R.; Reedijk, J., *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 100, L15-L19.
87. Hendriks, H. M. J.; Birker, P. J. M. W. L.; Verschoor, G. C.; Reedijk, J., *Dalton Trans.*, **1982**, 623-631.
88. Liu, J.-J.; Li, Z.-Y.; Yuan, X.; Wang, Y.; Huang, C.-C., *Acta Crystallographica Section C*, **2014**, 70, 599-602.
89. Liu, Y.-Y.; Grzywa, M.; Tonigold, M.; Sastre, G.; Schuttrigkeit, T.; Leeson, N. S.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 5926-5938.
90. Biswas, S.; Tonigold, M.; Volkmer, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 2532-2538.
91. Kuratowski, C., *Fundamenta Mathematicae*, **1930**, 1, 271-283.
92. Biswas, S.; Tonigold, M.; Speldrich, M.; Kolgerler, P.; Weil, M.; Volkmer, D., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 7424-7434.
93. Schmieder, P., Diplomarbeit, Universität Augsburg, **2011**.
94. Marshall, J. H., *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3711-3713.
95. Wang, X.-L.; Qin, C.; Wu, S.-X.; Shao, K.-Z.; Lan, Y.-Q.; Wang, S.; Zhu, D.-X.; Su, Z.-M.; Wang, E.-B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5291-5295.
96. Qin, Y.-Y.; Zhang, J.; Li, Z.-J.; Zhang, L.; Cao, X.-Y.; Yao, Y.-G., *Chem. Commun.*, **2008**, 2532-2534.
97. Gkioni, C.; Psycharis, V.; Raptopoulou, C. P., *Polyhedron*, **2009**, 28, 3425-3430.

98. Bai, Y.-L.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S., *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 5424-5427.
99. Zhang, X.-M.; Hao, Z.-M.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M., *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 3526-3529.
100. Bakalbassis, E. G.; Diamantopoulou, E.; Perlepes, S. P.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Zafiropoulos, T. F., *Chem. Commun.*, **1995**, 1347-1348.
101. Tangoulis, V.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Bakalbassis, E. G.; Diamantopoulou, E.; Perlepes, S. P., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3142-3153.
102. Tangoulis, V.; Diamantopoulou, E.; Bakalbassis, E. G.; Raptopoulou, C. P.; Terzisa, A.; Perlepes, S. P., *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1999**, *335*, 463-472.
103. Murrie, M.; Collison, D.; Garner, C. D.; Helliwell, M.; Tasker, P. A.; Turner, S. S., *Polyhedron*, **1998**, *17*, 3031-3043.
104. Handley, J.; Collison, D.; Garner, C. D.; Helliwell, M.; Docherty, R.; Lawson, J. R.; Tasker, P. A., *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1085-1087.
105. Jinling, W.; Ming, Y.; Yun, Y.; Shuming, Z.; Fangming, M., *¿ÆÑŠÍˆ±ˆ(ÓϕÏ°æ)*, **2002**.
106. Reedijk, J.; Roelofsen, G.; Siedle, A. R.; Spek, A. L., *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1947-1951.
107. Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Brechin, E. K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *2006*, 2725-2733.
108. Tabernor, J.; Jones, L. F.; Heath, S. L.; Murn, C.; Aromi, G.; Ribas, J.; Brechin, E. K.; Collison, D., *Dalton Trans.*, **2004**, 975-976.
109. Laye, R. H.; Wei, Q.; Mason, P. V.; Shanmugam, M.; Teat, S. J.; Brechin, E. K.; Collison, D.; McInnes, E. J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9020-9021.
110. Jones, L. F.; Brechin, E. K.; Collison, D.; Harrison, A.; Teat, S. J.; Wernsdorfer, W., *Chem. Commun.*, **2002**, 2974-2975.
111. Jones, L. F.; Rajaraman, G.; Brockman, J.; Murugesu, M.; Sañudo, E. C.; Raftery, J.; Teat, S. J.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K.; Collison, D., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5180-5194.
112. Jones, L. F.; Raftery, J.; Teat, S. J.; Collison, D.; Brechin, E. K., *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2443-2449.
113. Shaw, R.; Laye, R. H.; Jones, L. F.; Low, D. M.; Talbot-Eeckelaers, C.; Wei, Q.; Milios, C. J.; Teat, S.; Helliwell, M.; Raftery, J.; Evangelisti, M.; Affronte, M.; Collison, D.; Brechin, E. K.; McInnes, E. J. L., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4968-4978.
114. Low, D. M.; Jones, L. F.; Bell, A.; Brechin, E. K.; Mallah, T.; Rivière, E.; Teat, S. J.; McInnes, E. J. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3781-3784.
115. Teufel, J.; Oh, H.; Hirscher, M.; Wahiduzzaman, M.; Zhechkov, L.; Kuc, A.; Heine, T.; Denysenko, D.; Volkmer, D., *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **2013**, *25*, 635-639.
116. Sastre, G.; van den Bergh, J.; Kapteijn, F.; Denysenko, D.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 9612-9619.
117. Sippel, P.; Denysenko, D.; Loidl, A.; Lunkenheimer, P.; Sastre, G.; Volkmer, D., *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 3885-3896.

118. Denysenko, D.; Jelic, J.; Magdysyuk, O. V.; Reuter, K.; Volkmer, D., *Microp. Mesop. Mater.*, **2015**, *216*, 146-150.
119. Denysenko, D.; Jelic, J.; Reuter, K.; Volkmer, D., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 8188-8199.
120. Soleimani Dorcheh, A.; Denysenko, D.; Volkmer, D.; Donner, W.; Hirscher, M., *Microp. Mesop. Mater.*, **2012**, *162*, 64-68.
121. Soleimani-Dorcheh, A.; Dinnebier, R. E.; Kuc, A.; Magdysyuk, O.; Adams, F.; Denysenko, D.; Heine, T.; Volkmer, D.; Donner, W.; Hirscher, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 12892-12897.
122. Jelic, J.; Denysenko, D.; Volkmer, D.; Reuter, K., *New Journal of Physics*, **2013**, *15*, 115004.
123. Denysenko, D.; Grzywa, M.; Jelic, J.; Reuter, K.; Volkmer, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5832-5836.
124. Schaller, A.; Ullrich, A.; Horn, S.; Volkmer, D., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 12494-12496.
125. Brozek, C. K.; Dinca, M., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 11780-11782.
126. Kaskel, S.; Böhringer, B.; Car, J.; Fröba, M.; Göbbert, C.; Klein, N.; Hartmann, M.; Henninger, S.; Löbbecke, S.; Schieferstein, E.; Staudt, R.; Lieb, A., *Temporärer ProcessNet-Arbeitskreis*, **2014**, 1 - 32.
127. Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5974-5978.
128. Chae, H. K.; Siberio-Perez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Nature*, **2004**, *427*, 523-527.
129. DÃ¼ren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q., *Langmuir*, **2004**, *20*, 2683-2689.
130. Senkovska, I.; Kaskel, S., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 2023-2023.
131. Eberle, U.; Felderhoff, M.; Schüth, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6608-6630.
132. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie. *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung* **2011**, 1 - 134.
133. Eberle, U.; Müller, B.; von Helmolt, R., *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 8780-8798.
134. Langmi, H. W.; Ren, J.; North, B.; Mathe, M.; Bessarabov, D., *Electrochim. Acta*, **2014**, *128*, 368-392.
135. Schlapbach, L.; Züttel, A., *Nature*, **2001**, *414*, 353-358.
136. van den Berg, A. W. C.; Arean, C. O., *Chem. Commun.*, **2008**, 668-681.
137. Mandal, T. K.; Gregory, D. H., *Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)*, **2009**, *105*, 21-54.
138. Yang, J.; Sudik, A.; Wolverton, C.; Siegel, D. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 656-675.
139. McWhorter, S.; Read, C.; Ordaz, G.; Stetson, N., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2011**, *15*, 29-38.
140. Energy, U. D. o.: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf, **2013**.

141. Farha, O. K.; Özgür Yazaydin, A.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T., *Nat Chem*, **2010**, *2*, 944-948.
142. Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3494-3495.
143. Sumida, K.; Hill, M. R.; Horike, S.; Dailly, A.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15120-15121.
144. Han, D.; Jiang, F.-L.; Wu, M.-Y.; Chen, L.; Chen, Q.-H.; Hong, M.-C., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 9861-9863.
145. Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M., *Science*, **2010**, *329*, 424-428.
146. Park, H. J.; Lim, D.-W.; Yang, W. S.; Oh, T.-R.; Suh, M. P., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 7251-7260.
147. He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5657-5678.
148. Lozano-Castelló, D.; Alcañiz-Monge, J.; de la Casa-Lillo, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., *Fuel*, **2002**, *81*, 1777-1803.
149. Menon, V. C.; Komarneni, S., *J. Porous Mater.*, *5*, 43-58.
150. Seki, K., *Chem. Commun.*, **2001**, 1496-1497.
151. Seki, K.; Takamizawa, S.; Mori, W., *Chem. Lett.*, **2001**, *30*, 332-333.
152. Seki, K.; Mori, W., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 1380-1385.
153. Klein, N.; Hoffmann, H. C.; Cadiou, A.; Getzschmann, J.; Lohe, M. R.; Paasch, S.; Heydenreich, T.; Adil, K.; Senkovska, I.; Brunner, E.; Kaskel, S., *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 10303-10312.
154. BASF. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6173-6174.
155. King, C. J., *Separation Processes: Second Edition*; Dover Publications: New York, McGraw-Hill, 1971, **2013**.
156. Karger, B. L., *An introduction to separation science [edited by] Barry L. Karger, Lloyd R. Snyder [and] Csaba Horvath*; Wiley: New York, **1973**.
157. Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1477-1504.
158. Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Yoon, S. H.; Kim, D.; Kim, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 32-33.
159. Dincă, M.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9376-9377.
160. Ma, S.; Wang, X.-S.; Collier, C. D.; Manis, E. S.; Zhou, H.-C., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8499-8501.
161. Navarro, J. A. R.; Barea, E.; Rodríguez-Diéguez, A.; Salas, J. M.; Ania, C. O.; Parra, J. B.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3978-3984.
162. Ma, S.; Wang, X.-S.; Yuan, D.; Zhou, H.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4130-4133.
163. Matsuda, R.; Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Kubota, Y.; Belosludov, R. V.; Kobayashi, T. C.; Sakamoto, H.; Chiba, T.; Takata, M.; Kawazoe, Y.; Mita, Y., *Nature*, **2005**, *436*, 238-241.
164. Bloch, E. D.; Queen, W. L.; Krishna, R.; Zadrozny, J. M.; Brown, C. M.; Long, J. R., *Science*, **2012**, *335*, 1606-1610.

165. Eldridge, R. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, *32*, 2208-2212.
166. Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C., *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 7638-7649.
167. Sun, K.; Lu, J.; Ma, L.; Han, Y.; Fu, Z.; Ding, J., *Fuel*, **2015**, *158*, 848-854.
168. Přeč, J.; Vitvarová, D.; Lupínková, L.; Kubů, M.; Čejka, J., *Microp. Mesop. Mater.*, **2015**, *212*, 28-34.
169. Opanasenko, M., *Catal. Today*, **2015**, *243*, 2-9.
170. Zones, S. I.; Chen, C. Y.; Benin, A.; Hwang, S. J., *J. Catal.*, **2013**, *308*, 213-225.
171. Guisnet, M., *Catal. Today*, **2013**, *218–219*, 123-134.
172. Holm, M. S.; Taarning, E.; Egeblad, K.; Christensen, C. H., *Catal. Today*, **2011**, *168*, 3-16.
173. Lahr, D. G.; Li, J.; Davis, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3420-3425.
174. Jiang, Y.; Hunger, M.; Wang, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11679-11692.
175. Djakovitch, L.; Koehler, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5990-5999.
176. Stock, N.; Biswas, S., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 933-969.
177. Bosch, M.; Zhang, M.; Zhou, H.-C., *Advances in Chemistry*, **2014**, *2014*, 8.
178. Chughtai, A. H.; Ahmad, N.; Younus, H. A.; Laypkov, A.; Verpoort, F., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6804-6849.
179. Caro, J., *Current Opinion in Chemical Engineering*, **2011**, *1*, 77-83.
180. Hong, D.-Y.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J.-S., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1537-1552.
181. Hwang, Y. K.; Hong, D.-Y.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Seo, Y.-K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Férey, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4144-4148.
182. Llabrés i Xamena, F. X.; Cirujano, F. G.; Corma, A., *Microp. Mesop. Mater.*, **2012**, *157*, 112-117.
183. Li, G.-W.; Xiao, J.; Zhang, W.-Q., *Chin. Chem. Lett.*, **2013**, *24*, 52-54.
184. Zhu, W.; He, C.; Wu, X.; Duan, C., *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, *39*, 83-85.
185. Pathan, N. B.; Rahatgaonkar, A. M.; Chorghade, M. S., *Catal. Commun.*, **2011**, *12*, 1170-1176.
186. Biswas, S.; Maes, M.; Dhakshinamoorthy, A.; Feyand, M.; De Vos, D. E.; Garcia, H.; Stock, N., *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 10200-10209.
187. Kleist, W.; Maciejewski, M.; Baiker, A., *Thermochim. Acta*, **2010**, *499*, 71-78.
188. Li, C.; Qiu, W.; Long, W.; Deng, F.; Bai, G.; Zhang, G.; Zi, X.; He, H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, *393*, 166-170.
189. Marx, S.; Kleist, W.; Baiker, A., *J. Catal.*, **2011**, *281*, 76-87.
190. Xie, M.-H.; Yang, X.-L.; Wu, C.-D., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5521-5523.
191. Zadehahmadi, F.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Khosropour, A. R.; Kardanpour, R., *J. Solid State Chem.*, **2014**, *218*, 56-63.
192. Lee, D. H.; Kim, S.; Hyun, M. Y.; Hong, J.-Y.; Huh, S.; Kim, C.; Lee, S. J., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5512-5514.
193. Sen, R.; Saha, D.; Koner, S., *Catal. Lett.*, **2011**, *142*, 124-130.

194. Song, F.; Wang, C.; Lin, W., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8256-8258.
195. Yang, X.-L.; Wu, C.-D., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4797-4799.
196. Gao, S.; Zhao, N.; Shu, M.; Che, S., *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 388, 196-201.
197. Kong, G.-Q.; Ou, S.; Zou, C.; Wu, C.-D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19851-19857.
198. Llabrés i Xamena, F. X.; Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H., *J. Catal.*, **2007**, 250, 294-298.
199. Zhang, L.; Su, Z.; Jiang, F.; Zhou, Y.; Xu, W.; Hong, M., *Tetrahedron*, **2013**, 69, 9237-9244.
200. Lu, W.; Yuan, D.; Yakovenko, A.; Zhou, H.-C., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4968-4970.
201. Deng, M.; Ling, Y.; Xia, B.; Chen, Z.; Zhou, Y.; Liu, X.; Yue, B.; He, H., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 10323-10328.
202. Nguyen, L. T. L.; Nguyen, C. V.; Dang, G. H.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, 349, 28-35.
203. Phan, N. T. S.; Le, K. K. A.; Phan, T. D., *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 382, 246-253.
204. Roberts, J. M.; Fini, B. M.; Sarjeant, A. A.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Scheidt, K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3334-3337.
205. Macias, E. E.; Ratnasamy, P.; Carreon, M. A., *Catal. Today*, **2012**, 198, 215-218.
206. Zhang, X.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A., *J. Catal.*, **2009**, 265, 155-160.
207. Opanasenko, M.; Shamzhy, M.; Lamač, M.; Čejka, J., *Catal. Today*, **2013**, 204, 94-100.
208. Vitorino, M. J.; Devic, T.; Tromp, M.; Férey, G.; Visseaux, M., *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210, 1923-1932.
209. Phan, A.; Czaja, A. U.; Gándara, F.; Knobler, C. B.; Yaghi, O. M., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7388-7390.
210. Mo, K.; Yang, Y.; Cui, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1746-1749.
211. Falkowski, J. M.; Sawano, T.; Zhang, T.; Tsun, G.; Chen, Y.; Lockard, J. V.; Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 5213-5216.
212. Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K., *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1196-1231.
213. Wu, P.; He, C.; Wang, J.; Peng, X.; Li, X.; An, Y.; Duan, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14991-14999.
214. Song, F.; Wang, C.; Falkowski, J. M.; Ma, L.; Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 15390-15398.
215. Ma, L.; Falkowski, J. M.; Abney, C.; Lin, W., *Nat Chem*, **2010**, 2, 838-846.
216. Liu, Y.; Xuan, W.; Cui, Y., *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **2010**, 22, 4112-4135.
217. Dang, D.; Wu, P.; He, C.; Xie, Z.; Duan, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 14321-14323.
218. Ma, L.; Abney, C.; Lin, W., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1248-1256.
219. Jones, S. C.; Bauer, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12516-12517.

220. Wu, C.-D.; Hu, A.; Zhang, L.; Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8940-8941.
221. Negishi, E.-i., In *Catalytic Asymmetric Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc., **2005**; pp. 165-189.
222. Nishiyama, H.; Itoh, K., In *Catalytic Asymmetric Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc., **2005**; pp. 111-143.
223. Ohkuma, T.; Kitamura, M.; Noyori, R., In *Catalytic Asymmetric Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc., **2005**; pp. 1-110.
224. Gopalaiah, K., *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 3248-3296.
225. Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K., *Nature*, **2000**, *404*, 982-986.
226. Evans, O. R.; Ngo, H. L.; Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10395-10396.
227. Han, Q.; He, C.; Zhao, M.; Qi, B.; Niu, J.; Duan, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10186-10189.
228. Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés i Xamena, F. X., *ACS Catalysis*, **2014**, *4*, 361-378.
229. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1105-1125.
230. Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5815-5840.
231. He, J.; Zha, M.; Cui, J.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Yiu, S.-M.; Lee, S.-T.; Xu, Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 7807-7810.
232. Manna, B.; Chaudhari, A. K.; Joarder, B.; Karmakar, A.; Ghosh, S. K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 998-1002.
233. Tang, Q.; Liu, S.; Liu, Y.; Miao, J.; Li, S.; Zhang, L.; Shi, Z.; Zheng, Z., *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 2799-2801.
234. Lin, C.-K.; Zhao, D.; Gao, W.-Y.; Yang, Z.; Ye, J.; Xu, T.; Ge, Q.; Ma, S.; Liu, D.-J., *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 9039-9044.
235. Furton, K. G.; Myers, L. J., *Talanta*, **2001**, *54*, 487-500.
236. Eiceman, G. A.; Stone, J. A., *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 390 A-397 A.
237. Håkansson, K.; Coorey, R. V.; Zubarev, R. A.; Talrose, V. L.; Håkansson, P., *J. Mass Spectrom.*, **2000**, *35*, 337-346.
238. Sylvia, J. M.; Janni, J. A.; Klein, J. D.; Spencer, K. M., *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5834-5840.
239. Luggar, R. D.; Farquharson, M. J.; Horrocks, J. A.; Lacey, R. J., *X-Ray Spectrom.*, **1998**, *27*, 87-94.
240. Hallowell, S. F., *Talanta*, **2001**, *54*, 447-458.
241. Salinas, Y.; Martinez-Manez, R.; Marcos, M. D.; Sancenon, F.; Costero, A. M.; Parra, M.; Gil, S., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1261-1296.
242. Terrier, F., *Chem. Rev.*, **1982**, *82*, 77-152.
243. Artamkina, G. A.; Egorov, M. P.; Beletskaya, I. P., *Chem. Rev.*, **1982**, *82*, 427-459.
244. Zhang, K.; Zhou, H.; Mei, Q.; Wang, S.; Guan, G.; Liu, R.; Zhang, J.; Zhang, Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8424-8427.

245. Nagarkar, S. S.; Saha, T.; Desai, A. V.; Talukdar, P.; Ghosh, S. K., *Scientific Reports*, **2014**, *4*, 7053.
246. R J Reiffenstein; W C Hulbert, a.; Roth, S. H., *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **1992**, *32*, 109-134.
247. Iversen, K. J.; Spencer, M. J. S., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 26106-26118.
248. Bailey, T. S.; Pluth, M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 16697-16704.
249. Boehning, D.; Snyder, S. H., *Annu. Rev. Neurosci.*, **2003**, *26*, 105-131.
250. Li, L.; Rose, P.; Moore, P. K., *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **2011**, *51*, 169-187.
251. Lin, V. S.; Lippert, A. R.; Chang, C. J., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2013**, *110*, 7131-7135.
252. Liu, J.; Sun, Y.-Q.; Zhang, J.; Yang, T.; Cao, J.; Zhang, L.; Guo, W., *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 4717-4722.
253. Szabo, C., *Nat Rev Drug Discov*, **2007**, *6*, 917-935.
254. WANG, R., *The FASEB Journal*, **2002**, *16*, 1792-1798.
255. Wu, P.; Zhang, J.; Wang, S.; Zhu, A.; Hou, X., *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 952-956.
256. Yang, G.; Wu, L.; Jiang, B.; Yang, W.; Qi, J.; Cao, K.; Meng, Q.; Mustafa, A. K.; Mu, W.; Zhang, S.; Snyder, S. H.; Wang, R., *Science*, **2008**, *322*, 587-590.
257. Drew, K. L.; Rice, M. E.; Kuhn, T. B.; Smith, M. A., *Free Radical Biol. Med.*, **2001**, *31*, 563-573.
258. Eto, K.; Asada, T.; Arima, K.; Makifuchi, T.; Kimura, H., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2002**, *293*, 1485-1488.
259. Kamoun, P.; Belardinelli, M.-C.; Chabli, A.; Lallouchi, K.; Chadefaux-Vekemans, B., *American Journal of Medical Genetics Part A*, **2003**, *116A*, 310-311.
260. Szabo, C.; Coletta, C.; Chao, C.; Módis, K.; Szczesny, B.; Papapetropoulos, A.; Hellmich, M. R., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2013**, *110*, 12474-12479.
261. Yang, W.; Yang, G.; Jia, X.; Wu, L.; Wang, R., *The Journal of Physiology*, **2005**, *569*, 519-531.
262. Lippert, A. R.; New, E. J.; Chang, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10078-10080.
263. Morris, W.; Doonan, C. J.; Yaghi, O. M., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6853-6855.
264. Peterson, G. W.; DeCoste, J. B.; Fatollahi-Fard, F.; Britt, D. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 701-707.
265. Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colon, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 9449-9451.
266. Tamaki, J.; Maekawa, T.; Miura, N.; Yamazoe, N., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **1992**, *9*, 197-203.
267. Shivaraman, M. S., *J. Appl. Phys.*, **1976**, *47*, 3592-3593.
268. Ionescu, R.; Hoel, A.; Granqvist, C. G.; Llobet, E.; Heszler, P., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2005**, *104*, 124-131.
269. Falcaro, P.; Ricco, R.; Yazdi, A.; Imaz, I.; Furukawa, S.; MasPOCH, D.; Ameloot, R.; Evans, J. D.; Doonan, C. J., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *307*, Part 2, 237-254.

270. Isaeva, V. I.; Kustov, L. M., *Pet. Chem.*, **2010**, *50*, 167-180.
271. Li, B.; Chrzanowski, M.; Zhang, Y.; Ma, S., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *307*, Part 2, 106-129.
272. Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6011-6061.
273. Seoane, B.; Castellanos, S.; Dikhtiarenko, A.; Kapteijn, F.; Gascon, J., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *307*, Part 2, 147-187.
274. Shen, L.; Yang, S.-W.; Xiang, S.; Liu, T.; Zhao, B.; Ng, M.-F.; Göettlicher, J.; Yi, J.; Li, S.; Wang, L.; Ding, J.; Chen, B.; Wei, S.-H.; Feng, Y. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 17286-17290.
275. Wang, H.; Meng, W.; Wu, J.; Ding, J.; Hou, H.; Fan, Y., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *307*, Part 2, 130-146.
276. Wriedt, M.; Yakovenko, A. A.; Halder, G. J.; Prosvirin, A. V.; Dunbar, K. R.; Zhou, H.-C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 4040-4050.
277. Talin, A. A.; Centrone, A.; Ford, A. C.; Foster, M. E.; Stavila, V.; Haney, P.; Kinney, R. A.; Szalai, V.; El Gabaly, F.; Yoon, H. P.; Léonard, F.; Allendorf, M. D., *Science*, **2014**, *343*, 66-69.
278. Vagin, S.; Frickenschmidt, A.; Kammerer, B.; Hanack, M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, *2005*, 3271-3278.
279. Nagao, Y.; Tanaka, S.; Ueki, A.; Kumazawa, M.; Goto, S.; Ooi, T.; Sano, S.; Shiro, M., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2133-2136.
280. Braude, E. A.; Jackman, L. M.; Linstead, R. P.; Lowe, G., *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1960**, 3123-3132.
281. Neudeck, H.; Schlögl, K., *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 2624-2639.
282. Gálvez, N.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A., *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 1609-1616.
283. Novak, M.; Kahley, M. J.; Eiger, E.; Helmick, J. S.; Peters, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9453-9460.
284. Ognyanov, V. I.; Balan, C.; Bannon, A. W.; Bo, Y.; Dominguez, C.; Fotsch, C.; Gore, V. K.; Kliensky, L.; Ma, V. V.; Qian, Y.-X.; Tamir, R.; Wang, X.; Xi, N.; Xu, S.; Zhu, D.; Gavva, N. R.; Treanor, J. J. S.; Norman, M. H., *J. Med. Chem.*, **2006**, *49*, 3719-3742.
285. Bellamy, F. D.; Ou, K., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 839-842.
286. Chong, J. H.; MacLachlan, M. J., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1442-1444.
287. Chauvin, A.-S.; Comby, S.; Song, B.; Vandevyver, C. D. B.; Thomas, F.; Bünzli, J.-C. G., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 9515-9526.
288. Gu, H.; Yu, B.; Zhang, P.-F.; Xu, W.-M., *Org. Prep. Proced. Int.*, **2009**, *41*, 162-164.
289. Doerner, T.; Gleiter, R.; Neugebauer, F. A., *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, *1998*, 1615-1623.
290. Gaoni, Y.; Wenkert, E., *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 3809-3814.
291. Rombouts, J. A.; Ravensbergen, J.; Frese, R. N.; Kennis, J. T. M.; Ehlers, A. W.; Slootweg, J. C.; Ruijter, E.; Lammertsma, K.; Orru, R. V. A., *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 10285-10291.
292. Raad, F. S.; El-Ballouli, A. a. O.; Moustafa, R. M.; Al-Sayah, M. H.; Kaafarani, B. R., *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 2944-2952.

293. Kleineweischede, A.; Mattay, J., *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2006, 947-957.
294. Shipe, W.; Yang, F.; Zhao, Z.; Wolkenberg, S.; Nolt, B.; Lindsley, C., *Heterocycles*, **2006**, 70, 665-689.
295. Hu, J.; Zhang, D.; Harris, F. W., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 707-708.
296. Kaminsky, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **2007**, 40, 382-385.
297. Kaminsky, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **2005**, 38, 566-567.
298. Ma, L.; Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13834-13835.
299. Lin, W., *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2486-2490.
300. Bradshaw, D.; Prior, T. J.; Cussen, E. J.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6106-6114.
301. Kepert, C. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5158-5168.
302. Ezuhara, T.; Endo, K.; Aoyama, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3279-3283.
303. Spek, A., *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, 36, 7-13.
304. Momma, K.; Izumi, F., *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44, 1272-1276.
305. Tarini, M.; Cignoni, P.; Montani, C., *Visualization and Computer Graphics, IEEE Transactions on*, **2006**, 12, 1237-1244.
306. Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Mitina, T. G.; Blatov, V. A., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 7557-7580.
307. OriginPro8.5.0.G. *OriginLab Corporation*, **2010**.
308. Lever, A. B. P., *Inorganic electronic spectroscopy*; Elsevier, **1984**.
309. Bertini, I.; Gatteschi, D.; Scozzafava, A., *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 812-815.
310. Bertini, I.; Ciampolini, M.; Sacconi, L., *J. Coord. Chem.*, **1971**, 1, 73-74.
311. Kabsch, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, 26, 795-800.
312. Sheldrick, G., *Acta Crystallographica Section A*, **2008**, 64, 112-122.
313. Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M., *Acta Crystallographica Section B*, **1998**, 54, 443-449.
314. Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L., *Z. Kristallogr.*, **2014**, 229, 345-352.
315. Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2398-2399.
316. Gao, J.; Liu, J.; Li, B.; Liu, W.; Xie, Y.; Xin, Y.; Yin, Y.; Jie, X.; Gu, J.; Zou, Z., *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1661-1666.
317. Lin, Z.; Slawin, A. M. Z.; Morris, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4880-4881.
318. Ma, M.; Gross, A.; Zacher, D.; Pinto, A.; Noei, H.; Wang, Y.; Fischer, R. A.; Metzler-Nolte, N., *CrystEngComm*, **2011**, 13, 2828-2832.
319. Yan, D.; Tang, Y.; Lin, H.; Wang, D., *Scientific Reports*, **2014**, 4, 4337.
320. Maslak, P.; Varadarajan, S.; Burkey, J. D., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 8201-8209.
321. Smith, P. A. S.; Horwitz, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 3718-3722.
322. Göksu, S.; Seçen, H., *Tetrahedron*, **2005**, 61, 6801-6807.
323. Chen, L.; Kim, J.; Ishizuka, T.; Honsho, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Ihee, H.; Jiang, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7287-7292.

324. Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Mullen, K.; Samori, P.; Rabe, J. P., *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1519-1525.
325. Breslow, R.; Jaun, B.; Kluttz, R. Q.; Xia, C.-z., *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 863-867.
326. Ko, C.-C.; Wing-Wah Yam, V., *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 2063-2070.
327. Moreau, F.; Audebrand, N.; Poriel, C.; Moizan-Basle, V.; Oувry, J., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 18715-18722.
328. Gedrich, K.; Senkovska, I.; Baburin, I. A.; Mueller, U.; Trapp, O.; Kaskel, S., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4440-4446.
329. Clews, P. K.; Douthwaite, R. E.; Kariuki, B. M.; Moore, T.; Taboada, M., *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*, 1991-1994.
330. Collins, C. S.; Sun, D.; Liu, W.; Zuo, J.-L.; Zhou, H.-C., *J. Mol. Struct.*, **2008**, *890*, 163-169.
331. Hutchinson, D. J.; James, M. P.; Hanton, L. R.; Moratti, S. C., *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 2122-2132.
332. Gómez, V.; Benet-Buchholz, J.; Martin, E.; Galán-Mascarós, J. R., *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 5369-5379.
333. Liu, Z.-Q.; Dong, W.; Ng, S. W., *Acta Crystallographica Section E*, **2007**, *63*, m2943-m2944.
334. Sarkisov, L.; Harrison, A., *Mol. Simul.*, **2011**, *37*, 1248-1257.
335. Rodig, O. R.; Brueckner, T.; Hurlburt, B. K.; Schlatzer, R. K.; Venable, T. L.; Sinn, E., *Dalton Trans.*, **1981**, 196-199.
336. Liu, H.; Wang, P.; Zhao, Q.; Chen, Y.; Liu, B.; Zhang, B.; Zheng, Q., *Appl. Organomet. Chem.*, **2014**, *28*, 169-179.
337. Hasheminasab, A.; Engle, J. T.; Bass, J.; Herrick, R. S.; Ziegler, C. J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, *2014*, 2643-2652.
338. Li, G.-N.; Jin, T.; Sun, L.; Qin, J.; Wen, D.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 3076-3085.
339. Kraikivskii, P. B.; Klein, H.-F.; Saraev, V. V.; Schlörer, N. E.; Bocharova, V. V., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 3376-3383.
340. Roy, S.; Kubiak, C. P., *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 10937-10943.
341. Djukic, J.-P.; de Cian, A.; Kyritsakas Gruber, N., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 4822-4827.
342. Creaven, B. S.; Long, C.; Howie, R. A.; McQuillan, G. P.; Low, J., *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *157*, 151-152.
343. Cotton, J. B.; Scholes, I. R., *British Corrosion Journal*, **1967**, *2*, 1-5.
344. Fang, B.-S.; Olson, C. G.; Lynch, D. W., *Surface Science Letters*, **1986**, *176*, A559.
345. Finšgar, M.; Kovač, J.; Milošev, I., *Journal of The Electrochemical Society*, **2010**, *157*, C52-C60.
346. Ling, Y.; Guan, Y.; Han, K. N., *Corrosion*, **1995**, *51*, 367-375.
347. Roberts, R. F., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1974**, *4*, 273-291.
348. Xue, G.; Ding, J., *Applied Surface Science*, **1990**, *40*, 327-332.

349. Xue, G.; Ding, J.; Lu, P.; Dong, J., *The Journal of Physical Chemistry*, **1991**, *95*, 7380-7384.
350. Xiao, J.; Liu, B.-Y.; Wei, G.; Huang, X.-C., *Inorganic Chemistry*, **2011**, *50*, 11032-11038.
351. Huang, Y.-Y., *J. Catal.*, **1973**, *30*, 187-194.
352. Berreau, L. M.; Halfen, J. A.; Young Jr, V. G.; Tolman, W. B., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *297*, 115-128.
353. Green, O.; Gandhi, B. A.; Burstyn, J. N., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 5704-5714.
354. Papish, E. T.; Donahue, T. M.; Wells, K. R.; Yap, G. P. A., *Dalton Trans.*, **2008**, 2923-2925.
355. Strauss, S. H., *Dalton Trans.*, **2000**, 1-6.
356. Krummenacher, I.; Ruegger, H.; Breher, F., *Dalton Trans.*, **2006**, 1073-1081.
357. Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 6256-6262.
358. Ishii, Y.; Iwahama, T.; Sakaguchi, S.; Nakayama, K.; Nishiyama, Y., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 4520-4526.
359. Yoshino, Y.; Hayashi, Y.; Iwahama, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 6810-6813.
360. Hermans, I.; Vereecken, L.; Jacobs, P. A.; Peeters, J., *Chem. Commun.*, **2004**, 1140-1141.
361. Coseri, S., *Catal. Rev.*, **2009**, *51*, 218-292.
362. Ishii, Y.; Sakaguchi, S.; Iwahama, T., *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, *343*, 393-427.
363. Kobayashi, Y.; Jacobs, B.; Allendorf, M. D.; Long, J. R., *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 4120-4122.
364. Campbell, M. G.; Sheberla, D.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M., *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 4423-4426.
365. Gándara, F.; Uribe-Romo, F. J.; Britt, D. K.; Furukawa, H.; Lei, L.; Cheng, R.; Duan, X.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 10595-10601.
366. Narayan, T. C.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dincă, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 12932-12935.
367. Sun, L.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dincă, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 8185-8188.
368. D'Alessandro, D. M.; Kanga, J. R. R.; Caddy, J. S., *Aust. J. Chem.*, **2011**, *64*, 718-722.
369. Allendorf, M. D.; Schwartzberg, A.; Stavila, V.; Talin, A. A., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 11372-11388.
370. Stavila, V.; Talin, A. A.; Allendorf, M. D., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5994-6010.
371. Kazlauskas, R. J., *Org. Synth.*, **1992**, *70*, 60.
372. Welter, T. R.; Google Patents, **2008**.
373. Pikul, S.; Corey, E. J., *Org. Synth.*, **1993**, *71*, 22.
374. Hirano, M.; Yakabe, S.; Chikamori, H.; H. Clark, J.; Morimoto, T., *J. Chem. Res., Synop.*, **1998**, 770-771.
375. Dei, A.; Sorace, L., *Dalton Trans.*, **2003**, 3382-3386.

376. Schmidt, P.; Druey, J., *Helv. Chim. Acta*, **1957**, *40*, 350-355.
377. Hussain, H.; Specht, S.; Sarite, S. R.; Saeftel, M.; Hoerauf, A.; Schulz, B.; Krohn, K., *J. Med. Chem.*, **2011**, *54*, 4913-4917.
378. Ott, S.; Faust, R., *Synthesis*, **2005**, *2005*, 3135-3139.
379. Arroyave, F. A.; Richard, C. A.; Reynolds, J. R., *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 6138-6141.
380. Abeywickrama, C.; Baker, A. D., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 7741-7744.
381. Putala, M.; Kastner-Pustet, N.; Mannschreck, A., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, *12*, 3333-3342.
382. Bodige, S.; MacDonnell, F. M., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8159-8160.
383. Murali, S.; Sastri, C. V.; Maiya, B. G., *J. Chem. Sci. (Bangalore, India)*, **2002**, *114*, 403-415.
384. Amer, M. A.; El-Mobayed, M.; Ateya, M. A.; Muhdi, S. T., *Chemical Monthly*, *133*, 79-88.
385. Mullick, P.; Khan, S. A.; Begum, T.; Verma, S.; Kaushik, D.; Alam, O., *Acta Pol Pharm*, **2009**, *66*, 379-385.
386. Braibante, M. E. F.; Braibante, H. T. S.; Uliana, M. P.; Costa, C. C.; Spenazzatto, M., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2008**, *19*, 909-913.
387. Katritzky, A. R.; Yang, B.; Pleynt, D. P. M., *Heterocycles*, **2000**, *52*, 203-214.
388. Victor, P. K.; Oleg, P. S., *Russ. Chem. Rev.*, **2005**, *74*, 339.
389. Rees, C. W.; Sale, A. A., *J. Chem. Soc.*, **1973**, 545-550.
390. Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E., *Chem. Commun.*, **2004**, 230-231.
391. Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K.; Bumajdad, A., *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 1865-1870.
392. Mackintosh, H. J.; Budd, P. M.; McKeown, N. B., *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 573-578.
393. McKeown, N. B.; Makhseed, S.; Budd, P. M., *Chem. Commun.*, **2002**, 2780-2781.
394. Carta, M.; Msayib, K. J.; Budd, P. M.; McKeown, N. B., *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 2641-2643.
395. Gomez, R.; Jolly, S. J.; Williams, T.; Vacca, J. P.; Torrent, M.; McGaughey, G.; Lai, M.-T.; Felock, P.; Munshi, V.; DiStefano, D.; Flynn, J.; Miller, M.; Yan, Y.; Reid, J.; Sanchez, R.; Liang, Y.; Paton, B.; Wan, B.-L.; Anthony, N., *J. Med. Chem.*, **2011**, *54*, 7920-7933.
396. Msayib, K.; Makhseed, S.; McKeown, N. B., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2784-2789.
397. Lee, H. H.; Denny, W. A., *J. Chem. Soc.*, **1990**, 1071-1074.

Anhang und Ergänzungen

NMR-Spektren der Zwischenstufen des H₂-BTSBI Liganden

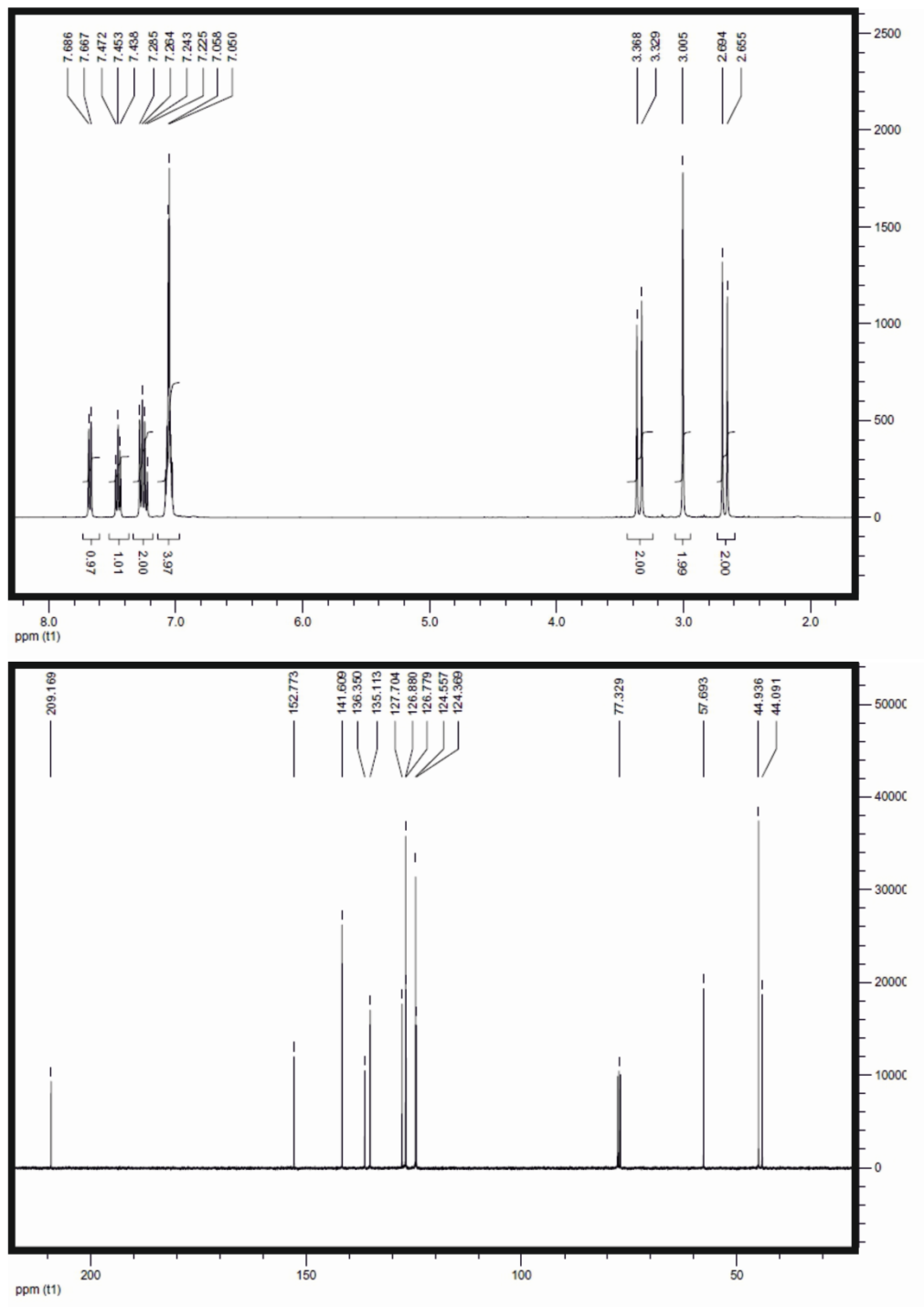


Abbildung-A 1 ¹H- und ¹³C-NMR Spektrum des 1',3'-Dihydro-2,2'-spirobi[inden]-1(3H)-ons.⁹³

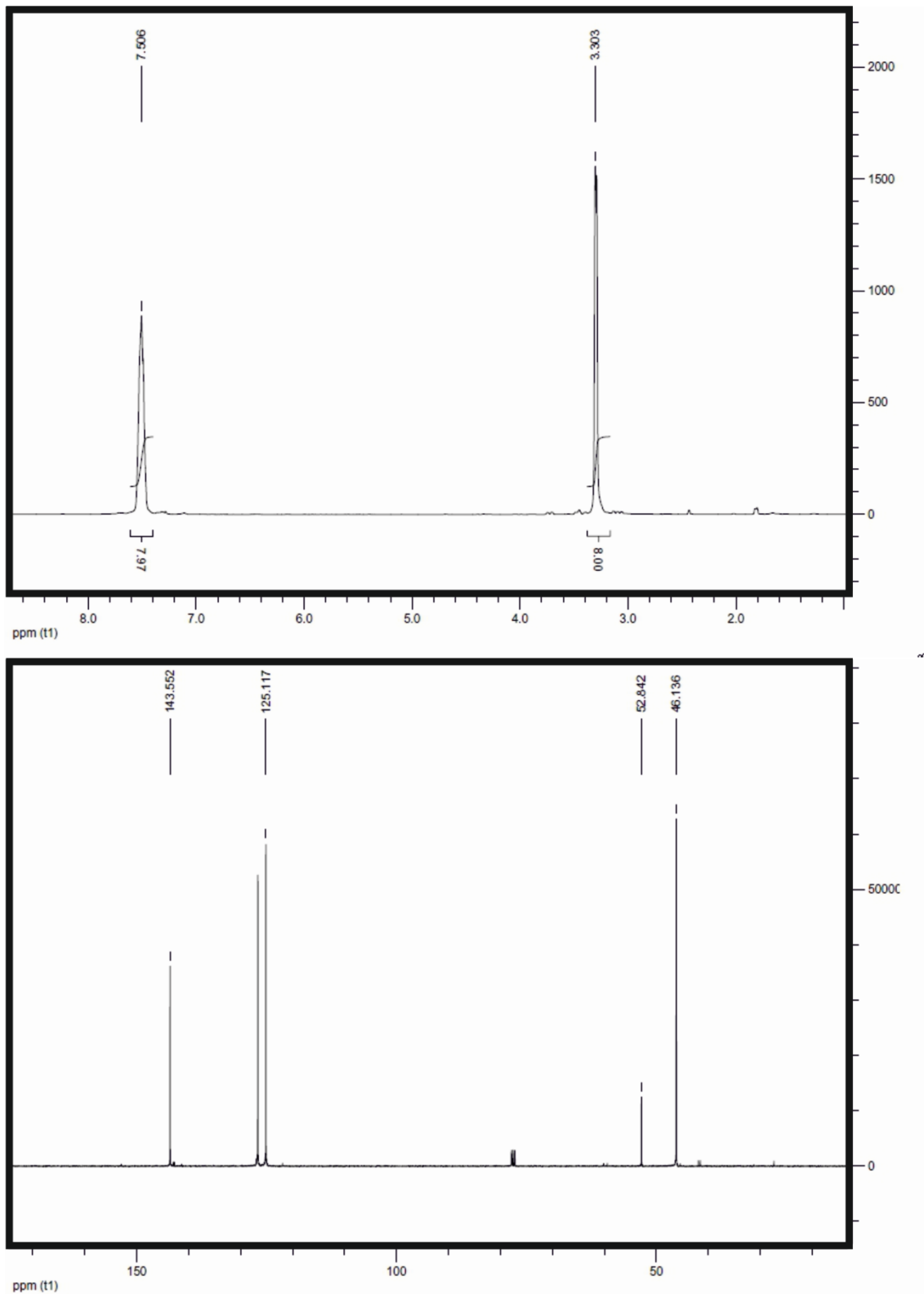


Abbildung-A 2 ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum des 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]s.⁹³

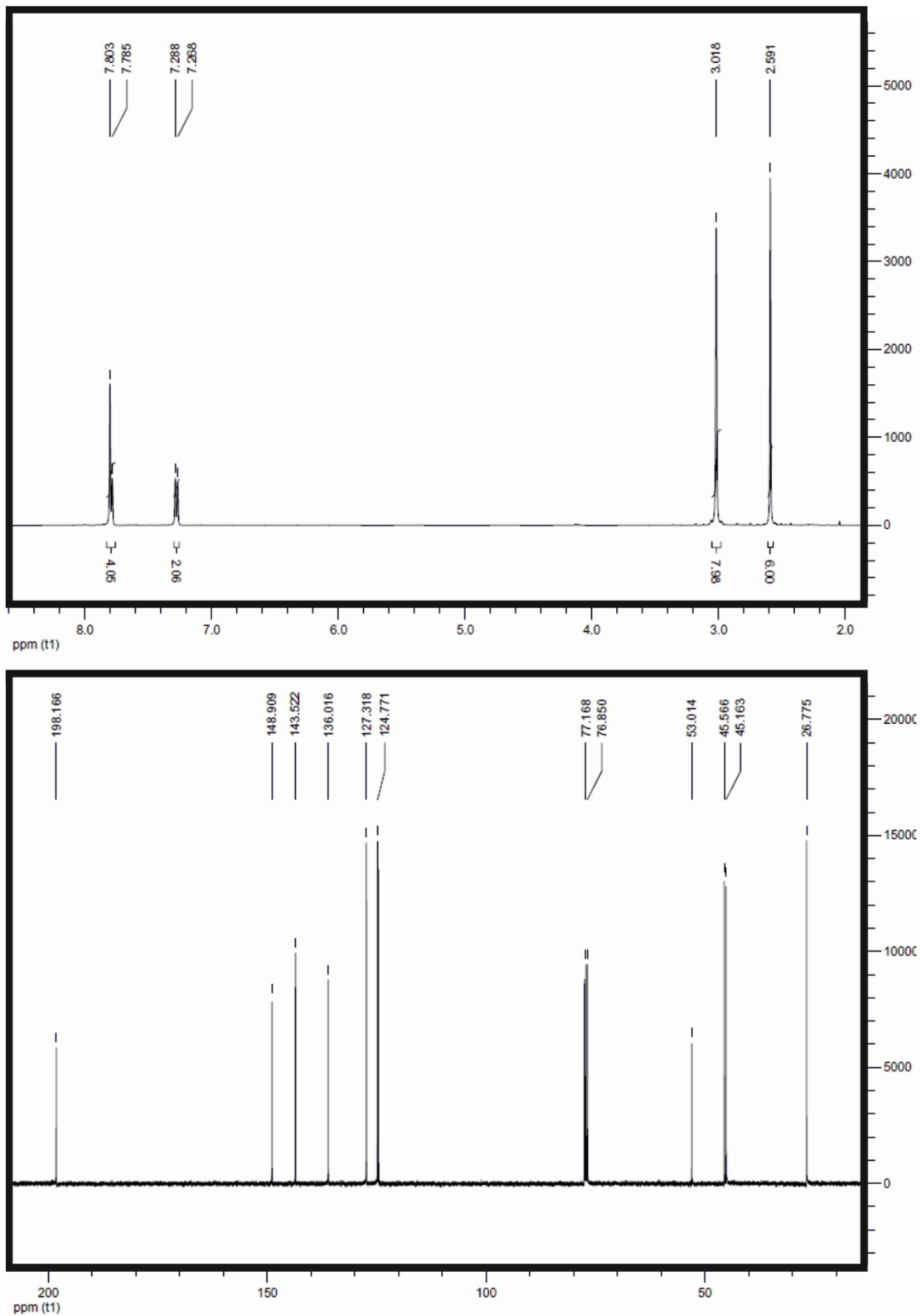


Abbildung-A 3 ¹H- und ¹³C-NMR Spektrum des 1,1'-(1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,6'-diyl)diethanons.⁹³

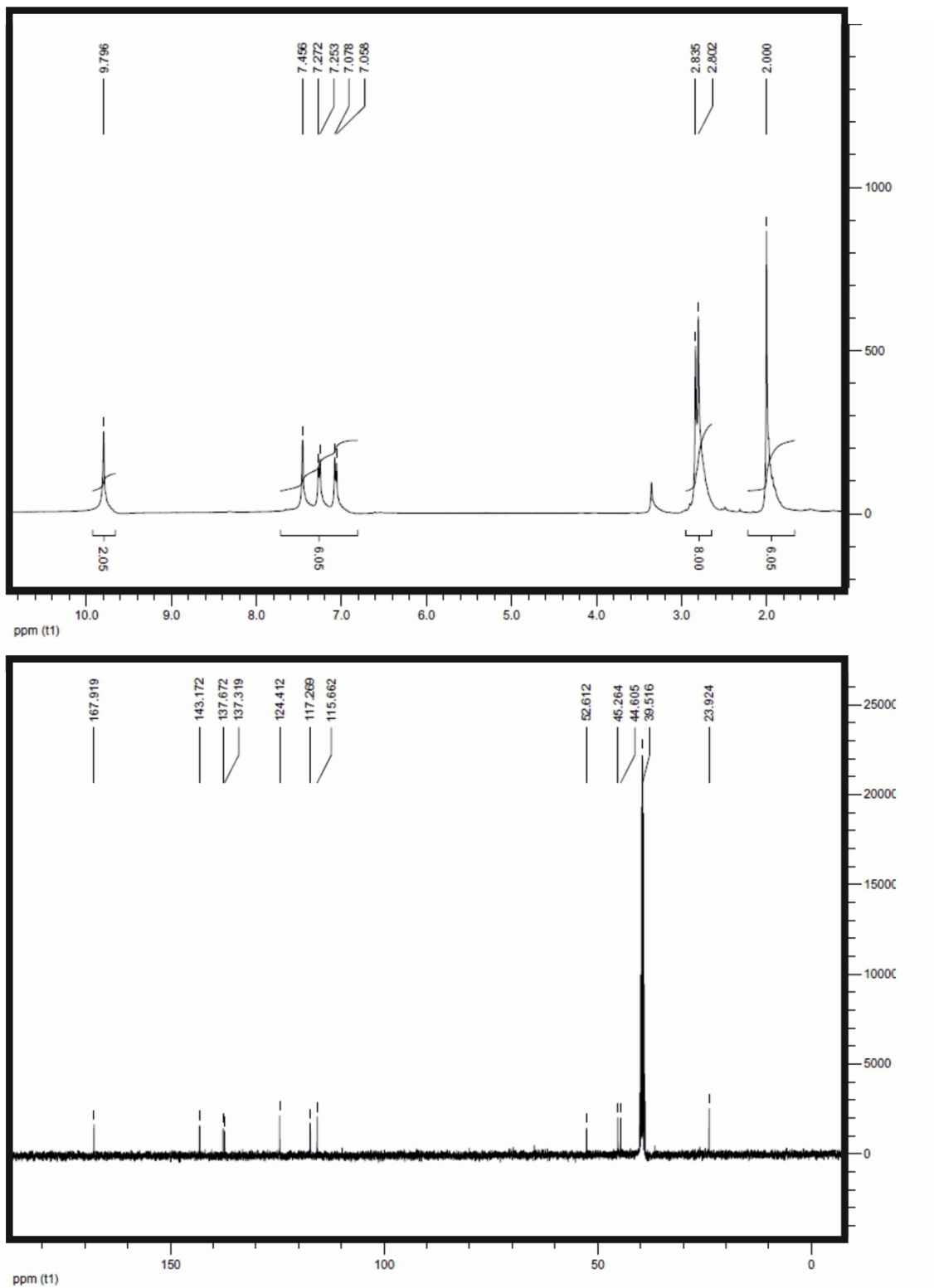


Abbildung-A 4 ¹H- und ¹³C-NMR Spektrum des *N,N*-(1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,6'-diyl)diacetamids.⁹³

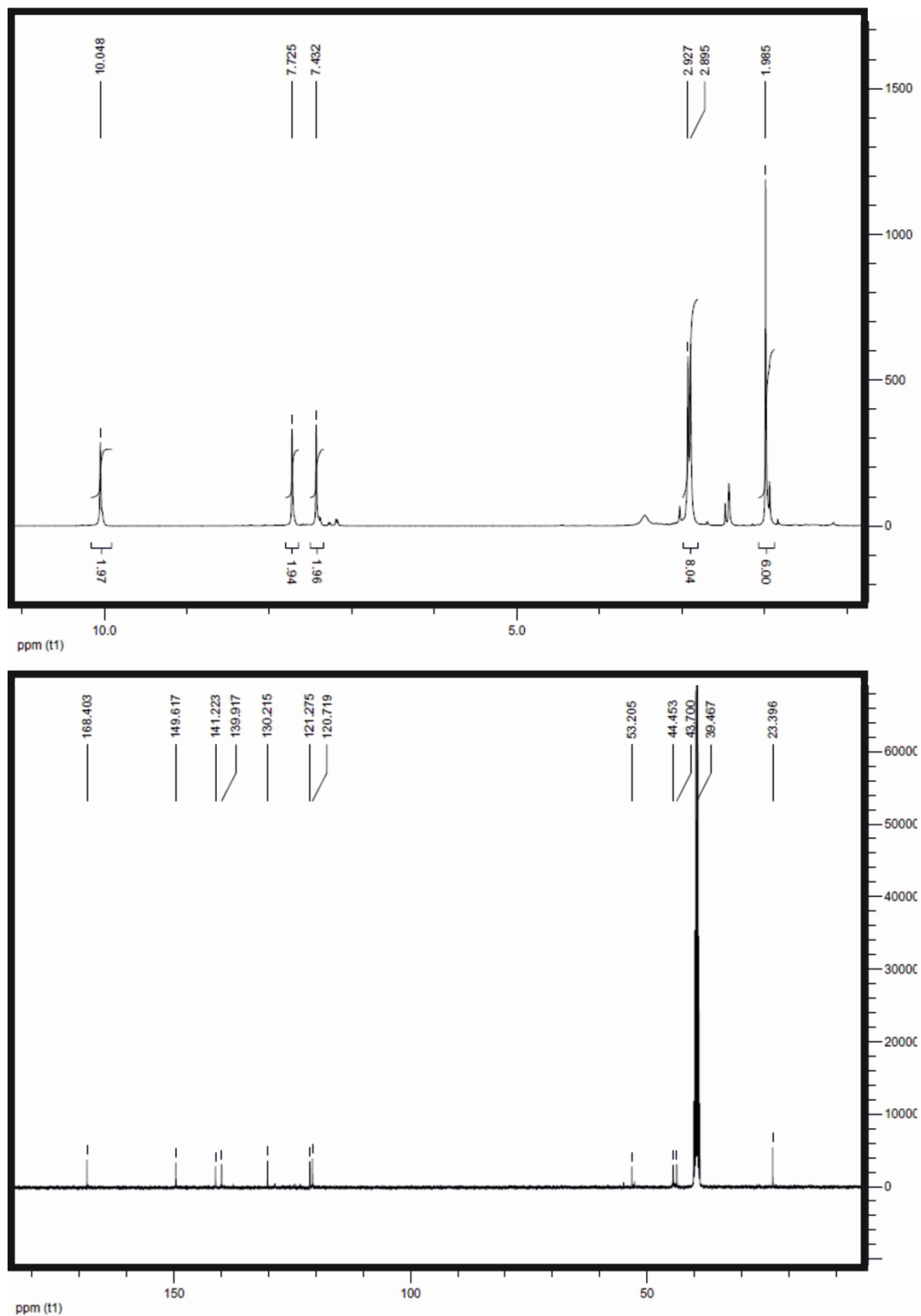


Abbildung-A 5 ¹H- und ¹³C-NMR Spektrum des *N,N*-(5,5'-Dinitro-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-6,6'-diyl)diacetamids.⁹³

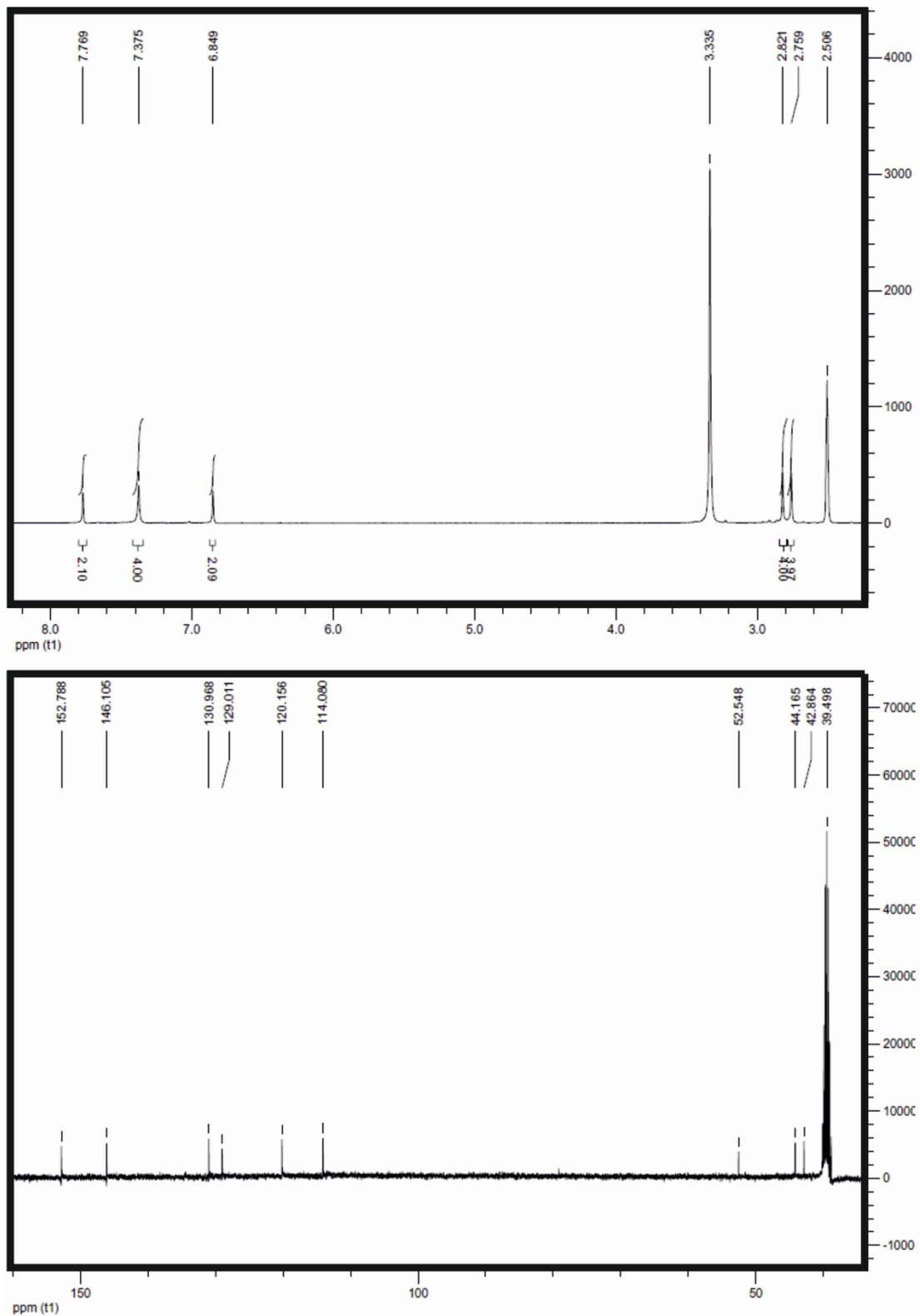


Abbildung-A 6 ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum des 6,6'-Dinitro-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5'-diamins.⁹³

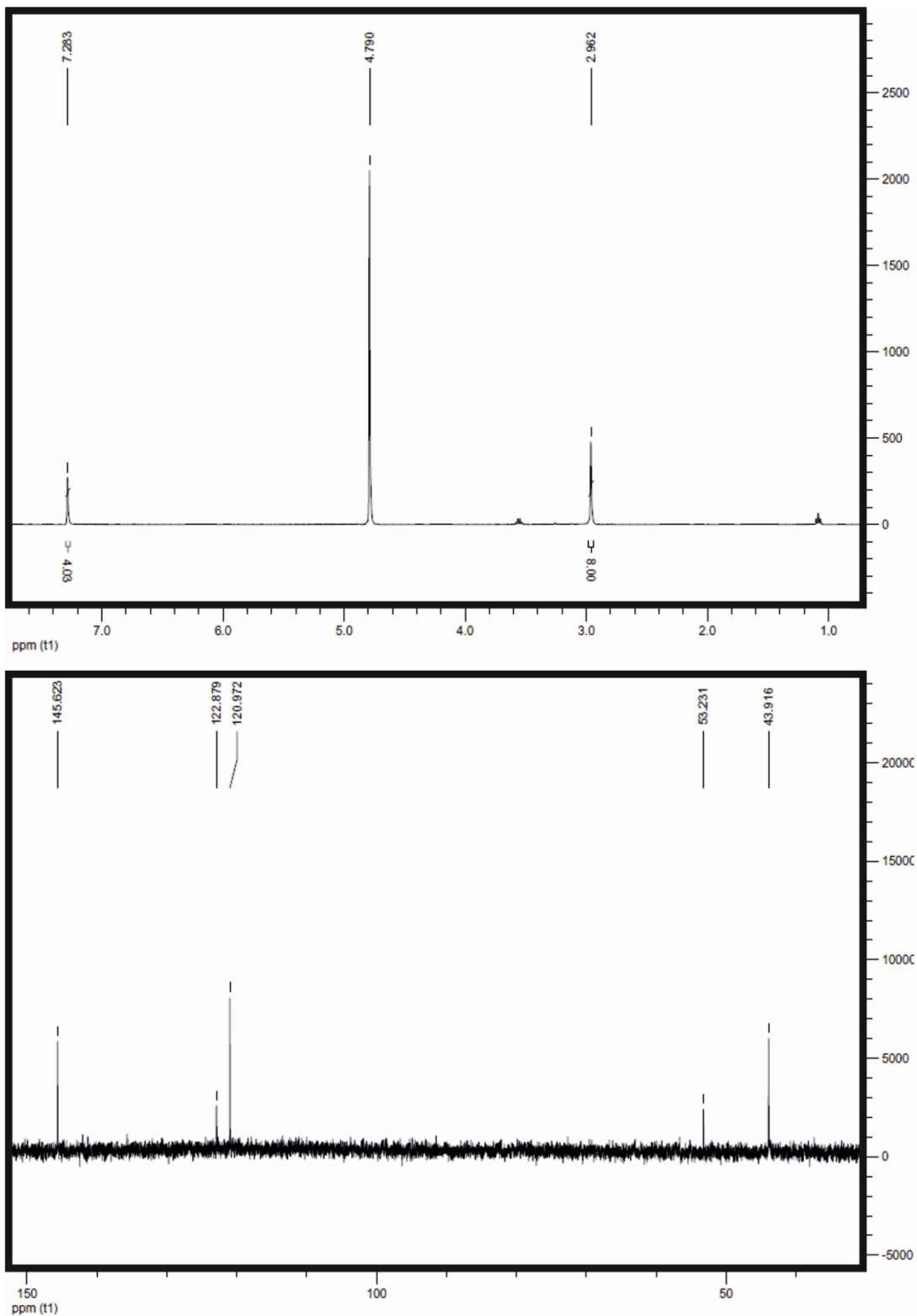


Abbildung-A 7 ¹H- und ¹³C-NMR Spektrum des 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5',6,6'-tetraamin-tetrahydrochlorids.⁹³

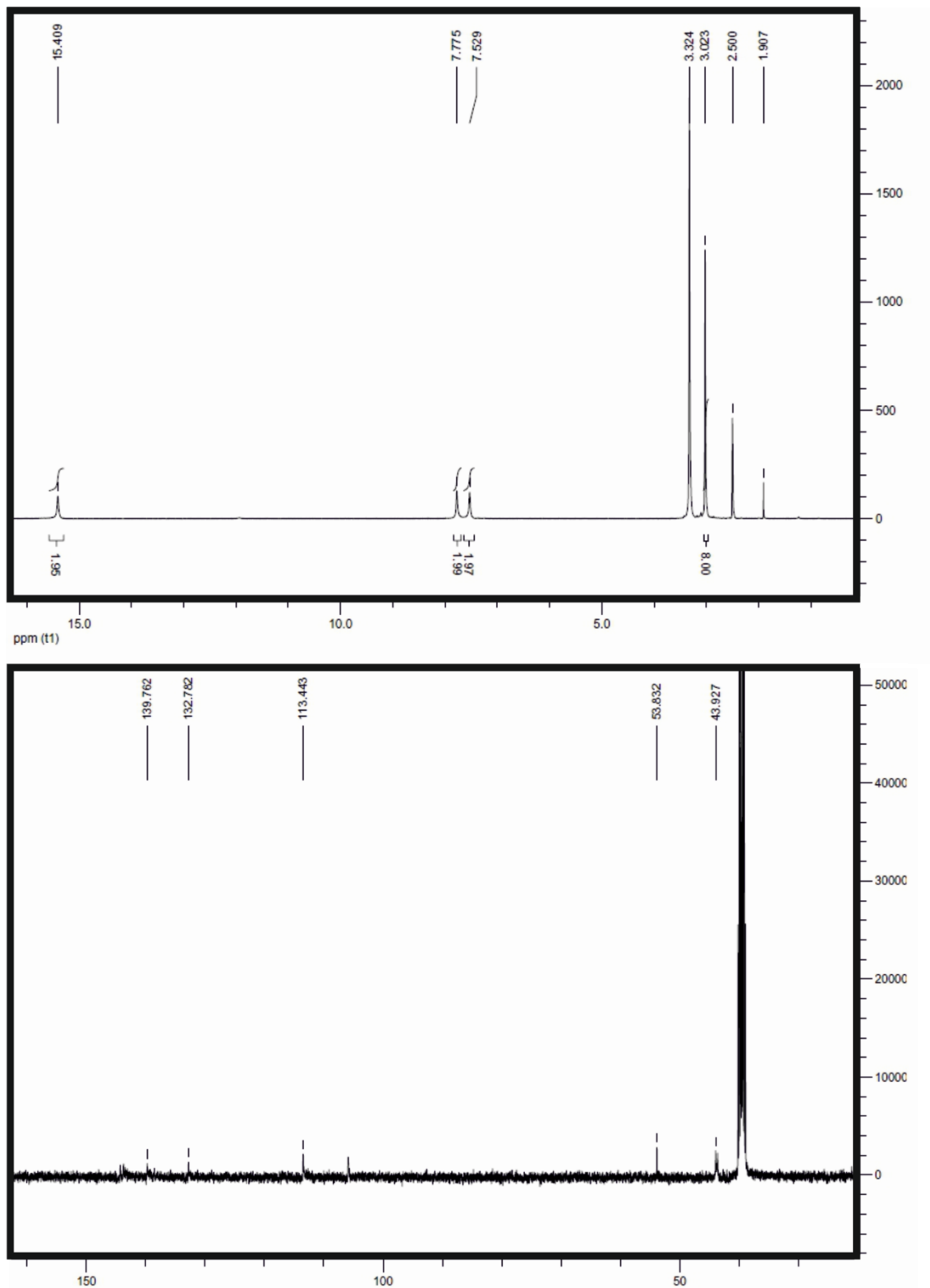


Abbildung-A 8 ¹H- und ¹³C-NMR Spektrum des 5,5',7,7'-Tetrahydro-1H,1'H-6,6'-spirobi[indeno[5,6-d][1,2,3]triazol]s.⁹³

Daten zur Strukturverfeinerung des Co-CFA-1
Tabelle-A 1 Kristallografische Daten zur Strukturverfeinerung von Co-CFA-1.

Verbindung	Co-CFA-1
Diffraktometer	Bruker D8 Advance
Strahlung / Wellenlänge	Cu, 1.5425 Å
T / K	293(3)
Empirische Formel	[Zn _{3.66} Co _{1.34} (OAc) ₄ (bibta) ₃]
Formel	C ₄₄ H ₃₀ Co _{1.34} N ₁₈ O ₈ Zn _{3.66}
Formelgewicht	1257.1
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P321 (Nr.150)
a / Å	17.7771(7)
c / Å	19.1129(16)
V / Å ³	5230.9(5)
Z	2
Berechnete Dichte / g cm ⁻³	0.7801
F (000)	1195
Probenbeschaffenheit	rötliches Pulver
2θ Bereich / °	4.4 – 70.00
Gemessene Reflexe	3799
R _{wp}	6.43
R _p	3.54

Screening-Versuche zum Aufbau von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit dem H₂-BIBTA Liganden

Tabelle-A 2 MOF-Ansätze mit dem H₂-BIBTA-Liganden (Bem.: krist. = Probe erscheint unter dem Lichtmikroskop kristallin; amo. = Probe erscheint als amorpher Niederschlag; Lsg. = kein Niederschlag unter dem Mikroskop zu erkennen).

Nr.	Metallsalz		Ligand		Lösemittel	Zeit	Temp.	Zusatz	Bem.
	Art	[mmol]		[mmol]	[ml]	[h]	[°C]	[ml]	
1	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 4	72	90		krist.
2	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	DMF, 4	72	90		krist.
3	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.1	DMF, 4	72	90		krist.
4	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 4	72	90		krist.
5	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	NMF, 4	72	90		krist.
6	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.1	NMF, 4	72	90		krist.
7	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 4	24	90		krist.
8	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	NMF, 4	24	110		krist.
9	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	NMF, 4	24	130		krist.
10	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
11	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
12	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 4	72	90	CH ₃ COOH, 0.01	krist.
13	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 4	72	90	CH ₃ COOH, 0.01	krist.
14	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	NMF, 4	72	90	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	krist.
15	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 2	12	100		krist.
16	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMSO, 3	48	130	EtOH, 1	amo.
17	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 3	48	130	MeOH, 1	amo.
18	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 4	72	90		amo.
19	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 4	72	140		amo.
20	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 4	72	120	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
21	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 4	72	120	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
22	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DEF, 4	72	90		krist.
23	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DEF, 4	72	130		krist.
24	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 4	48	90		amo.
25	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 4	48	110	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
26	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	DMF, 4	72	130	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
27	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	DMF, 4	72	140		amo.
28	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 4	72	90		amo.
29	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 4	72	140		amo.

30	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DEF, 4	72	120		amo.
31	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 4	72	120		amo.
32	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 1	0.17	90	Mikrowelle, 250 W	amo.
33	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 1	0.33	140	Mikrowelle, 300 W	amo.
34	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DEF, 1	0.33	145	Mikrowelle, 300 W	amo.
35	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 1	0.33	145	Mikrowelle, 300 W	amo.
36	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMSO, 1	0.33	145	Mikrowelle, 300 W	amo.
37	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 1	0.17	130	Mikrowelle, 200 W	amo.
38	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DEF, 1	0.17	135	Mikrowelle, 250 W	amo.
39	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 1	0.17	155	Mikrowelle, 280 W	amo.
40	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BIBTA	0.01	DMF, 4	72	110		amo.
41	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BIBTA	0.01	NMF, 4	72	110		amo.
42	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 4	72	110		amo.
43	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DEF, 4	72	120		amo.
44	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.1	DMF, 4	72	120	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
45	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.2	DMF, 4	72	140	Lutidin, 0.1	amo.
46	ZnBr ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	DMF, 4	72	120		amo.
47	ZnBr ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	NMF, 4	72	130		amo.
48	ZnBr ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 4	72	120		amo.
49	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DEF, 4	72	140	Lutidin, 0.1	amo.
50	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 3	72	140		amo.
51	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 3	72	140		amo.
52	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BIBTA	0.05	NMF, 4	48	150	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
53	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BIBTA	0.1	NMF, 4	48	160		amo.
54	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.05	DMF, 4	72	130		amo.
55	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 4	48	120		amo.
56	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.01	DMF, 4	24	90		amo.
57	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 4	72	110		amo.
58	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.01	NMF, 4	72	90	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
59	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 4	72	120		amo.
60	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.01	NMF, 4	24	140	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
61	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 4	72	120		amo.
62	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.01	DMAc, 5	72	130		amo.
63	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.01	DMF, 3	48	140	Lutidin, 0.1	amo.
64	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 4	48	120		amo.
65	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 4	48	120	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
66	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	DEF, 4	48	140	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
67	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.01	DMSO, 4	72	110		amo.
68	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.01	DMF, 3	72	130		amo.

69	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 6	72	130	Lutidin, 0.1	amo.
70	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 6	72	120		amo.
71	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.01	DEF, 4	48	120	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
72	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	DEF, 1	0.33	140	Mikrowelle, 250 W	amo.
73	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 1	0.33	135	Mikrowelle, 300 W	amo.
74	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	DMF, 1	0.33	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
75	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 1	0.17	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
76	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 4	72	90		amo.
77	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 4	72	100		amo.
78	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	NMF, 4	72	130		amo.
79	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.05	NMF, 4	48	130	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
80	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.1	DMAc, 4	48	90		amo.
81	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DMAc, 4	72	140		amo.
82	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DEF, 4	72	120	Lutidin, 0.1	amo.
83	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.05	DEF, 4	48	120		amo.
84	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.1	DMF, 4	24	90		amo.
85	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.05	NMF, 4	72	130	Lutidin, 0.1	amo.
86	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.025	DMSO, 4	12	130	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
87	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BIBTA	0.01	DMAc, 4	48	130		amo.
88	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DMF, 1	0.33	145	Mikrowelle, 280 W	amo.
89	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.01	DMF, 1	0.17	145	Mikrowelle, 300 W	amo.
90	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.05	DMF, 1	0.33	150	Mikrowelle, 300 W	amo.
91	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.01	NMF, 1	0.17	150	Mikrowelle, 300 W	amo.
92	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.025	DEF, 1	0.33	135	Mikrowelle, 250 W	amo.
93	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BIBTA	0.1	DMAc, 1	1	135	Mikrowelle, 280 W	amo.

NMR-Spektren des 1-Ethyl-3-Methyl-imidazoliumprolinats

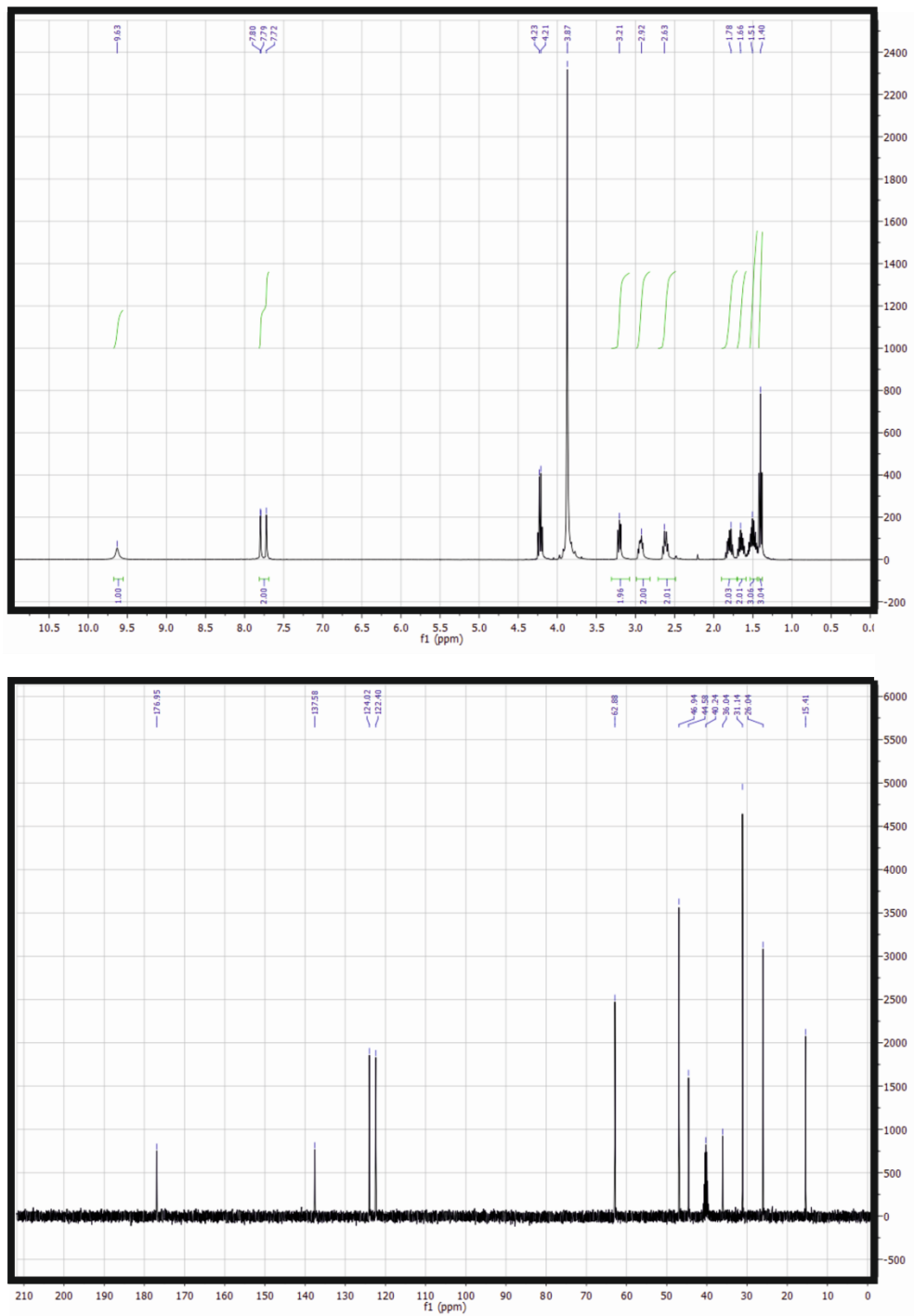
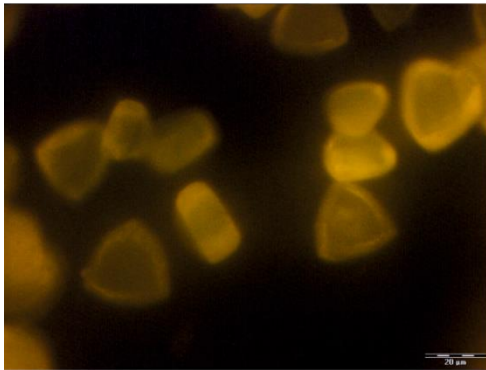


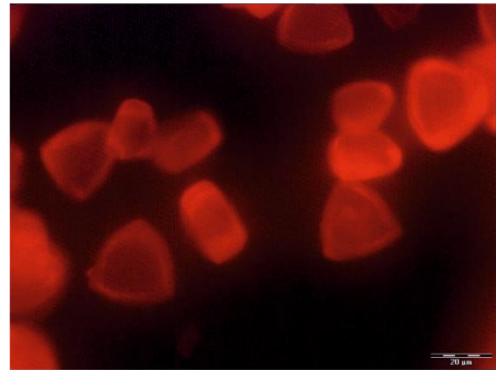
Abbildung-A 9 ¹H und ¹³C NMR des 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumprolinats.

Versuche zur Farbstoff-Einlagerung in das CFA-1-Netzwerk

(R)-*N,N*-Dimethyl-1,1'-binaphthylidiamin@CFA-1

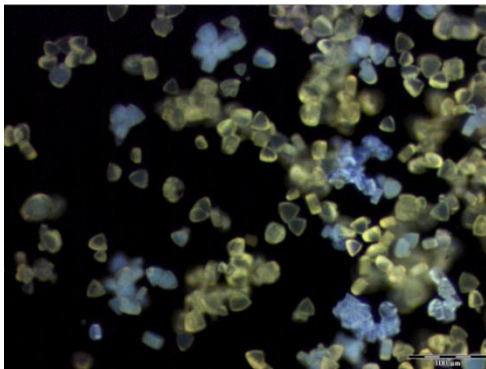


Fluoreszenzmodul: U-M NB
Anregungsfilter: BP 470-490
Wellenlängenbereich: Schmalband
Sperrfilter BA515



Fluoreszenzmodul: U-M WG
Anregungsfilter: BP 510-550
Wellenlängenbereich: Breitband
Sperrfilter BA590

(R)-(+)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binathalin@CFA-1



Fluoreszenzmodul: U-M WU
Anregungsfilter: BP 330-385
Wellenlängenbereich: Breitband
Sperrfilter BA420

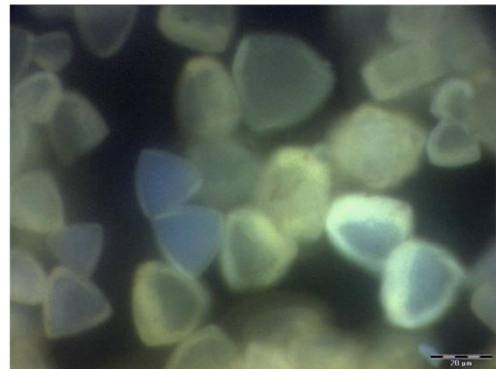


Abbildung-A 10 Aufnahmen von CFA-1 Kristallen mit eingelagerten Farbstoffmolekülen bei Verwendung unterschiedlicher Fluoreszenzmodulen.

Alternativer Syntheseweg des H₂-BTSBI-Liganden

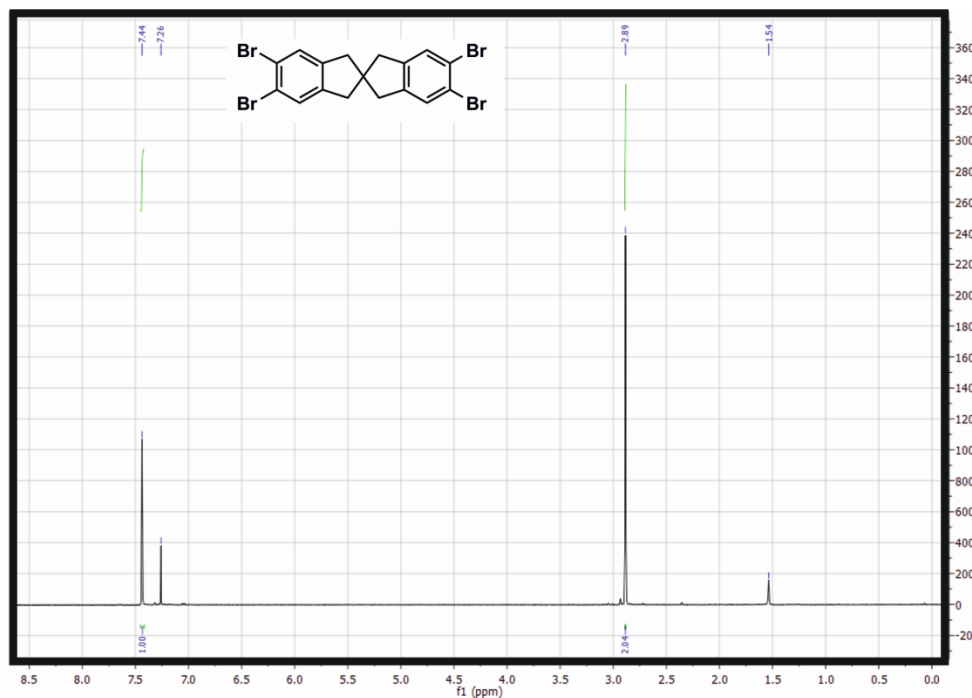


Abbildung-A 11 ¹H-NMR des 5,5',6,6'-Tetrabrom-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-spirobi[indan].

Screening-Versuche zum Aufbau von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit dem H₂-BTSBI-Liganden

Tabelle-A 3 MOF-Ansätze mit dem H₂-BTSBI-Liganden (Bem.: krist. = Probe erscheint unter dem Lichtmikroskop kristallin; amo. = Probe erscheint als amorpher Niederschlag; Lsg. = kein Niederschlag unter dem Mikroskop zu erkennen).

Nr.	Metallsalz		Ligand		Lömi	Zeit	Temp.	Zusatz	Bem.
	Art	[mmol]		[mmol]					
1	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	72	130		z. T. krist.
2	ZnCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.02	NMF, 4	72	110		z. T. krist.
3	ZnCl ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	24	60		amo.
4	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMAc, 4	24	130		amo.
5	ZnCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	24	110		amo.
6	ZnCl ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	Lsg.
7	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	Lsg.
8	ZnCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	amo.

9	ZnCl ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 4	72	90	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
10	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
11	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMAc, 4	144	140	Lutidin, 0.1	amo.
12	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DEF, 4	144	130	Pyridin, 0.01	amo.
13	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMAc, 4	48	110		amo.
14	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DEF, 4	48	90		amo.
15	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 1	0.33	100	Mikrowelle, 280 W	amo.
16	ZnCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 1	0.5	140	Mikrowelle, 300 W	amo.
17	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	130		amo.
18	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	72	110		amo.
19	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	24	90	Lutidin, 0.1	amo.
20	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMAc, 4	24	130		amo.
21	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.2	NMF, 4	24	110		amo.
22	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
23	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
24	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
25	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMSO, 4	72	90		amo.
26	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
27	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMAc, 4	12	120		amo.
28	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DEF, 4	48	120		amo.
29	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMP, 4	48	120		amo.
30	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMP, 4	72	120	Pyridin, 0.01	amo.
31	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMP, 4	144	135		amo.
32	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMAc, 4	144	135		amo.
33	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DEF, 4	48	80		amo.
34	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 1	0.33	150	Mikrowelle, 280 W	amo.
35	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 1	0.5	130	Mikrowelle, 300 W	Lsg.
36	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	130		amo.
37	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	110		amo.
38	ZnI ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	24	90	Lutidin, 0.1	amo.
39	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMAc, 4	24	130		amo.
40	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	24	110		amo.
41	ZnI ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTSBI	0.01	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
42	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
43	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	72	100		amo.
44	ZnI ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 4	72	90		amo.
45	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
46	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 1	0.33	120	Mikrowelle, 300 W	amo.
47	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 1	0.17	160	Mikrowelle, 300 W	amo.

48	ZnBr ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DEF, 4	12	90		amo.
49	ZnBr ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMAc, 4	48	140		amo.
50	ZnBr ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DEF, 4	24	130	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
51	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.1	NMP, 4	72	110	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
52	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMP, 4	48	90		amo.
53	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMP, 4	48	60	Lutidin, 0.1	amo.
54	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	DMAc, 1	0.5	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
55	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.1	DEF, 1	0.17	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
56	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	130		amo.
57	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	72	110		amo.
58	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	24	90		amo.
59	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.03	DMAc, 4	24	130	Pyridin, 0.01	amo.
60	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	24	110		amo.
61	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
62	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.01	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	Lsg.
63	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMF, 4	72	100		amo.
64	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMSO, 4	72	90		amo.
65	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	12	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
66	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMAc, 4	48	90		amo.
67	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DEF, 4	24	140		amo.
68	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMSO, 5	72	130	Lutidin, 0.1	amo.
69	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMSO, 5	12	110		amo.
70	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 1	0.26	100	Mikrowelle, 200 W	amo.
71	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 1	0.17	140	Mikrowelle, 300 W	amo.
72	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	72	130		amo.
73	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110		amo.
74	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	24	90		amo.
75	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMAc, 4	24	130	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
76	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	24	110		amo.
77	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
78	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
79	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
80	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMSO, 4	72	90		amo.
81	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	140	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
82	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMAc, 4	12	130		amo.
83	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	DEF, 4	48	110	Pyridin, 0.01	amo.
84	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 5	24	90		amo.
85	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMSO, 5	72	140		amo.
86	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 1	0.33	90	Mikrowelle, 180 W	amo.

87	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 1	0.17	135	Mikrowelle, 300 W	amo.
88	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	130		amo.
89	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
90	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	24	90		amo.
91	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMAc, 4	24	130		amo.
92	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	24	110		amo.
93	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
94	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.1	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
95	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
96	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMSO, 4	72	90		amo.
97	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
98	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	24	140		amo.
99	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 4	24	130		amo.
100	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	72	110		amo.
101	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMAc, 4	72	90	Lutidin, 0.1	amo.
102	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DEF, 4	24	140	Lutidin, 0.1	amo.
103	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 5	24	90		amo.
104	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.01	DMSO, 5	12	90	Pyridin, 0.01	amo.
105	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	NMP, 4	72	90		amo.
106	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMF, 1	0.66	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
107	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 1	0.17	110	Mikrowelle, 300 W	amo.
108	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMP, 3	48	90		amo.
109	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMP, 5	48	110		amo.
110	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	130	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
111	CuCl (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	72	110	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
112	CuCl (wf)	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	24	90		amo.
113	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMAc, 4	24	130		amo.
114	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	24	110		amo.
115	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
116	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
117	Cu(OAc) (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	72	100		amo.
118	Cu(OAc) (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMSO, 4	72	90		amo.
119	Cu(OAc) (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
120	Cu(OAc) (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 4	24	130		amo.
121	Cu(OAc) (wf)	0.025	H ₂ -BTSBI	0.1	DMF, 1	1	120	Mikrowelle, 200 W	amo.
122	Cu(OAc) (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 1	0.17	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
123	CuBr (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	130		amo.
124	CuBr (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110	Lutidin, 0.1	amo.
125	CuBr (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	24	90	Pyridin, 0.01	amo.

126	CuBr (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMAc, 4	24	130		amo.
127	CuBr (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	24	110		amo.
128	CuBr (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	Lsg.
129	CuBr (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
130	FeCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
131	FeCl ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 4	72	90	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
132	FeCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg.	0.01 amo.
133	FeCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTSBI	0.01	DMSO, 4	24	150		amo.
134	FeCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 1	0.17	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
135	FeCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 1	0.17	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
136	Fe(acac) ₃	0.05	H ₂ -BTSBI	0.01	NMP, 3	8	170		amo.
137	Fe(acac) ₃	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	NMP, 5	12	150		amo.
138	Fe(acac) ₃	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	130	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
139	Fe(acac) ₃	0.05	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg.	0.01 amo.
140	Fe(acac) ₃	0.025	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	24	90		amo.
141	Fe(acac) ₃	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMAc, 4	24	130		amo.
142	Fe(acac) ₃	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	24	110		amo.
143	Fe(acac) ₃	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	Lsg.
144	Fe(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.1	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	Lsg.
145	Fe(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
146	Fe(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMSO, 4	72	90		amo.
147	Fe(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110	Lutidin, 0.1	amo.
148	Fe(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMSO, 3	48	140		amo.
149	Fe(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 5	48	140		amo.
150	Fe(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 1	0.17	145	Mikrowelle, 300 W	amo.
151	Fe(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 1	0.33	135	Mikrowelle, 300 W	amo.
152	Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	120		amo.
153	Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.01	DMAc, 4	72	130		amo.
154	Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	24	140	Lutidin, 0.1	amo.
155	Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 4	48	110		amo.
156	Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	20	130	Pyridin, 0.01	amo.
157	Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110		amo.
158	Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	24	90	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
159	Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.01	DMAc, 4	24	130	konz. NH ₃ -Lsg.	0.01 amo.
160	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	24	110		amo.
161	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
162	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
163	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.1	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
164	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 4	72	90		amo.

165	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	110		amo.
166	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMF, 1	0.33	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
167	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 1	0.17	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
168	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	72	130		amo.
169	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMSO, 4	72	110		amo.
170	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	24	90		amo.
171	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	48	130	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
172	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	20	110		amo.
173	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	24	90	Lutidin, 0.1	amo.
174	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.1	DMAc, 4	24	130	Pyridin, 0.01	amo.
175	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	24	110		amo.
176	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
177	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
178	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	72	100		amo.
179	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMSO, 4	72	90	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
180	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
181	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	24	130		amo.
182	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMSO, 4	48	110		amo.
183	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	20	90		amo.
184	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMAc, 4	72	110		amo.
185	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110		amo.
186	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMF, 1	0.33	140	Mikrowelle, 250 W	amo.
187	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 1	0.17	155	Mikrowelle, 300 W	amo.
188	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	130		amo.
189	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	72	110	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
190	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	NMF, 4	24	90	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
191	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.01	DMAc, 4	24	130		amo.
192	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	24	110		amo.
193	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
194	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.1	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
195	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
196	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMSO, 4	72	90	Lutidin, 0.1	amo.
197	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110		amo.
198	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 1	0.17	140	Mikrowelle, 300 W	amo.
199	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	130	Pyridin, 0.01	amo.
200	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	72	110		amo.
201	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 4	24	90	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
202	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	DMAc, 4	24	130	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
203	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTSBI	0.1	NMF, 4	24	110		amo.

204	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	Lsg.
205	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.025	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	Lsg.
206	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.05	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
207	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTSBI	0.1	DMSO, 4	72	90		amo.
208	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTSBI	0.05	NMF, 4	72	110		amo.
209	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.01	H ₂ -BTSBI	0.025	NMF, 1	0.33	150	Mikrowelle, 300 W	amo.

Screening-Versuche zum Aufbau von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit dem H₂-BTMBT-Liganden

Tabelle-A 4 MOF-Ansätze mit dem H₂-BTMBT-Liganden (Bem.: krist. = Probe erscheint unter dem Lichtmikroskop kristallin; amo. = Probe erscheint als amorpher Niederschlag; Lsg. = kein Niederschlag unter dem Mikroskop zu erkennen).

Nr.	Metallsalz		Ligand		Lömi	Zeit		Temp.	Zusatz	Bem.
	Art	[mmol]		[mmol]	[ml]	[h]	[°C]	[ml]		
1	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 4	72	130			z.T. krist.
2	ZnCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.1	DMSO, 4	72	130			amo.
3	ZnCl ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTMBT	0.05	NMF, 4	24	80			amo.
4	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMAc, 4	72	130	CH ₃ COOH, 0.01		amo.
5	ZnCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.01	DEF, 4	72	110			amo.
6	ZnCl ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTMBT	0.05	DMAc, 4	24	90	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01		amo.
7	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	DEF, 4	24	90	CH ₃ COOH, 0.01		Lsg.
8	ZnCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.025	DMF, 4	24	100			amo.
9	ZnCl ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTMBT	0.025	DMSO, 4	24	180			Lsg.
10	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01		amo.
11	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	DMAc, 4	58	140			amo.
12	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.025	DEF, 4	12	130			amo.
13	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DMAc, 4	60	130			amo.
14	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	DEF, 4	48	80			amo.
15	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMF, 1	0.33	155	Mikrowelle, 300 W		amo.
16	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 1	0.17	140	Mikrowelle, 300 W		amo.
17	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	NMP, 4	72	130			amo.
18	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	DMAc, 4	72	110			amo.
19	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.025	DEF, 4	24	90	Lutidin, 0.1		amo.
20	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	DMAc, 4	24	130			amo.
21	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.2	NMF, 4	24	110			amo.
22	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 2	72	90	EtOH, 2		amo.

23	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 2	72	110	MeOH, 2	amo.
24	ZnI ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTMBT	0.025	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
25	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DMSO, 4	72	90		amo.
26	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
27	ZnI ₂ (wf)	0.025	H ₂ -BTMBT	0.025	DMAc, 4	12	120		amo.
28	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DEF, 4	48	120		amo.
29	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	NMP, 4	48	120	Lutidin, 0.1	amo.
30	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	NMP, 4	72	120		amo.
31	ZnBr ₂ (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DEF, 4	48	80		amo.
32	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 1	0.17	130	Mikrowelle, 300 W	amo.
33	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.1	NMF, 1	0.17	130	Mikrowelle, 300 W	amo.
34	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	72	130		amo.
35	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	72	110		amo.
36	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	NMF, 4	24	90	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.1	DMAc, 4	24	130		amo.
38	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	24	110		amo.
39	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.01	DMF, 2	72	120	EtOH, 2	amo.
40	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 2	48	90	MeOH, 2	amo.
41	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.025	DMF, 4	72	100		amo.
42	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DMSO, 4	72	90		amo.
43	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	NMF, 4	72	110		amo.
44	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 1	0.5	120	Mikrowelle, 300 W	amo.
45	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.01	NMF, 1	0.17	160	Mikrowelle, 300 W	amo.
46	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DEF, 4	12	90		amo.
47	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.01	DMAc, 4	48	140		amo.
48	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 4	24	130		amo.
49	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	DMSO, 4	72	110		Lsg.
50	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	48	90		amo.
51	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	NMP, 4	48	80	Lutidin, 0.1	amo.
52	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DMAc, 1	0.5	145	Mikrowelle, 300 W	amo.
53	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DEF, 1	0.5	145	Mikrowelle, 300 W	amo.
54	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	72	130	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
55	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.01	NMF, 4	72	110	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
56	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.01	NMF, 4	24	90		amo.
57	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.03	DMAc, 4	24	130	Pyridin, 0.01	amo.
58	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.01	NMF, 4	24	110		amo.
59	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMF, 2	72	90	EtOH, 2	amo.
60	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.01	DMF, 2	72	90	MeOH, 2	amo.
61	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.01	DMF, 4	72	100		amo.

62	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMSO, 4	72	90		amo.
63	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.01	NMF, 4	12	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
64	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.01	DMAc, 4	48	90		amo.
65	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DEF, 4	24	140		amo.
66	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	DMSO, 5	52	130	Lutidin, 0.1	amo.
67	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMSO, 5	12	110		amo.
68	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMF, 1	0.26	110	Mikrowelle, 200 W	amo.
69	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	NMF, 1	0.17	140	Mikrowelle, 300 W	amo.
70	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	NMF, 4	72	130		amo.
71	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	72	110		amo.
72	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	24	90		amo.
73	CuCl (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	DMAc, 4	24	130	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
74	CuCl (wf)	0.025	H ₂ -BTMBT	0.1	NMF, 4	12	110		amo.
75	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMF, 2	48	90	EtOH, 2	amo.
76	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMF, 2	24	90	MeOH, 2	amo.
77	Cu(OAc) (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
78	Cu(OAc) (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	DMSO, 4	52	90		amo.
79	Cu(OAc) (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	72	140	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
80	CuBr (wf)	0.025	H ₂ -BTMBT	0.025	DMAc, 4	12	130		amo.
81	CuBr (wf)	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DEF, 4	48	110	Pyridin, 0.01	amo.
82	CuBr (wf)	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	DMSO, 5	24	90		amo.
83	CuBr (wf)	0.025	H ₂ -BTMBT	0.05	DMSO, 5	72	140		amo.
84	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	DMF, 1	0.33	90	Mikrowelle, 180 W	amo.
85	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 1	0.17	135	Mikrowelle, 300 W	amo.
86	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	72	130		amo.
87	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	NMF, 4	72	110	CH ₃ COOH, 0.01	amo.
88	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.1	NMF, 4	24	90		amo.
89	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.025	DMAc, 4	48	130		amo.
90	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	24	110		amo.
91	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 3	72	90	EtOH, 1	amo.
92	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 3	12	90	MeOH, 1	amo.
93	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.1	DMF, 4	72	100	CH ₃ COOH, 0.01	Lsg.
94	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMSO, 4	72	90		amo.
95	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	72	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
96	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 4	24	140		amo.
97	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.1	NMF, 4	24	130		amo.
98	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.025	NMF, 4	12	110		amo.
99	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -BTMBT	0.025	DMAc, 4	48	90		amo.
100	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -BTMBT	0.05	NMF, 4	24	140		amo.
101	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.025	H ₂ -BTMBT	0.05	DMF, 4	72	90		amo.

CFA-7 Synthesen bei alternativen Reaktionsbedingungen

Tabelle-A 5 Alternative Synthesebedingungen für CFA-7 und entsprechend gemessene BET-Oberflächen.

Nr.	Metallsalz		Ligand		Lömi	Zeit	Temp.	Bem.	BET-O.
	Art	[mmol]		[mmol]	[ml]	[h]	[°C]		
1	ZnCl ₂ (wf)	0.08	H ₂ -TQPT	0.02	DMF, 4	72	130	CFA-7	1718
2	ZnCl ₂ (wf)	0.16	H ₂ -TQPT	0.04	DMF, 1	0.17, 250 W	160	CFA-7	1550
3	ZnCl ₂ (wf)	0.01	H ₂ -TQPT	0.0025	DMF, 4	72	130	CFA-7	1601
4	ZnCl ₂ (wf)	0.01	H ₂ -TQPT	0.0025	DBF, 4	24	90	CFA-7	1585
5	ZnCl ₂ (wf)	0.01	H ₂ -TQPT	0.0025	DMF, 6	48	130	CFA-7	1658
6	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.025	DMF, 4	48	90	CFA-7	1402
7	ZnI ₂ (wf)	0.01	H ₂ -TQPT	0.003	NMF,4	24	150	CFA-7	1308
8	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	DBF, 8	48	110	CFA-7	1355

Weitere MOF-Ansätze mit dem H₂-TQPT-Liganden

Tabelle-A 6 Übersicht der Versuche mit dem H₂-TQPT-Liganden und unterschiedlichen Metallsalzen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Nr.	Metallsalz		Ligand		Lömi	Zeit	Temp.	Zusatz	Bem.
	Art	[mmol]	Art	[mmol]	[ml]	[h]	[°C]		
1	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.1	DMF, 4	72	120		CFA-7
2	ZnCl ₂ (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	NMF,4	48	110		CFA-7
3	ZnCl ₂ (wf)	0.2	H ₂ -TQPT	0.025	DBF, 4	72	130	CH ₃ COOH, 0.01	CFA-7
4	ZnCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.05	DMF, 4	48	140		CFA-7
5	ZnCl ₂ (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.025	DMF, 6	72	80		CFA-7
6	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.025	DMF, 4	48	90		CFA-7
7	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	NMF,4	24	160		CFA-7
8	ZnI ₂ (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	DEF,4	48	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	CFA-7
9	ZnI ₂ (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.01	DBF, 4	48	130		CFA-7
10	ZnI ₂ (wf)	0.025	H ₂ -TQPT	0.025	DMF, 6	72	145		CFA-7
11	ZnBr ₂ (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	DMF, 4	72	145		CFA-7
12	ZnBr ₂ (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.025	DMF, 6	48	110	CH ₃ COOH, 0.01	CFA-7
13	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.15	H ₂ -TQPT	0.01	DMAc, 4	72	130		CFA-8
14	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.15	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 3	48	130		CFA-8
15	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.15	H ₂ -TQPT	0.05	DMAc, 6	24	140		CFA-8

16	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	DMAc, 3	24	120	1,2-Dichlorbenzol, 1	CFA-8
17	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	DMAc, 2	50	120	1,2-Dichlorbenzol, 2	CFA-8
18	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.1	DMAc, 1	72	120	1,2-Dichlorbenzol, 3	CFA-8
19	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.2	H ₂ -TQPT	0.02	DMAc, 8	72	130		CFA-8
20	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.2	H ₂ -TQPT	0.01	DMAc, 8	48	130		CFA-8
21	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.2	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 6	48	140		CFA-8
22	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 4	48	120		CFA-8
23	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.05	DMAc, 4	72	80		CFA-8
24	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.05	DMAc, 4	12	110	1,2-Dichlorbenzol, 1	CFA-8
25	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	DMF, 4	72	130		amo.
26	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.01	NMF,4	72	110		amo.
27	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	DEF, 4	48	90		amo.
28	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	DMF, 4	48	60	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
29	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.01	DMF, 3	12	130		amo.
30	Zn(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 4	48	120		amo.
31	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.05	DMAc, 4	50	110		amo.
32	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.05	DMF, 3	72	130	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
33	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	NMF,4	72	130		amo.
34	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.01	DMAc, 4	72	110	Lutidin, 0.1	amo.
35	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.01	DEF, 4	48	140		amo.
36	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	DMF, 4	48	130		amo.
37	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	NMF,4	48	100		amo.
38	Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.05	DMF, 4	12	90		amo.
39	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.05	DMF, 3	12	120		amo.
40	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	NMF,4	24	140		amo.
41	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 4	24	135		amo.
42	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05	H ₂ -TQPT	0.01	DEF, 4	48	60	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
43	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	DMF, 4	72	60	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
44	CuCl (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	DMAc, 4	72	90	Lutidin, 0.1	amo.
45	CuCl (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 4	48	120		amo.
46	CuCl (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.01	DMF, 4	72	140		amo.
47	Cu(OAc) (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.01	NMF, 4	72	140		amo.
48	Cu(OAc) (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 4	48	130	Lutidin, 0.1	amo.
49	Cu(OAc) (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 4	24	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
50	CuBr (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.05	DEF, 3	24	120		amo.
51	CuBr (wf)	0.05	H ₂ -TQPT	0.025	DBF, 4	48	130		amo.
52	CuBr (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 4	48	90	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
53	CuBr (wf)	0.1	H ₂ -TQPT	0.025	DMAc, 4	72	120		amo.

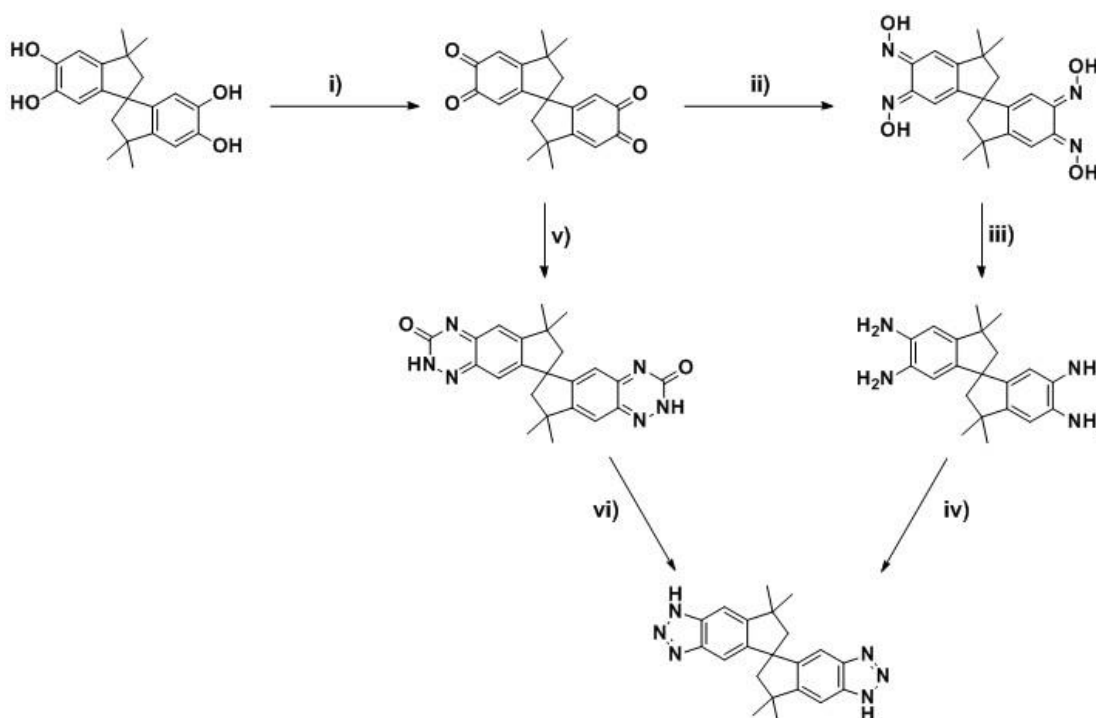
Screening-Versuche zum Aufbau von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit dem H₂-CPTP-Liganden

Tabelle-A 7 MOF-Ansätze mit dem H₂-CPTP-Liganden (Bem.: krist. = Probe erscheint unter dem Lichtmikroskop kristallin; amo. = Probe erscheint als amorpher Niederschlag; Lsg. = kein Niederschlag unter dem Mikroskop zu erkennen).

Nr.	Metallsalz		Ligand		Lömi	Zeit	Temp.	Zusatz	Bem.
	Art	[mmol]		[mmol]	[ml]	[h]	[°C]	[ml]	
1	ZnCl ₂ (wf)	0.005	H ₂ -CPTP	0.001	DMF, 4	72	140		z. T. krist.
2	ZnCl ₂ (wf)	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	DMF, 6	48	130		z. T. krist.
3	ZnCl ₂ (wf)	0.005	H ₂ -CPTP	0.003	NMF, 4	72	135		z. T. krist.
4	ZnCl ₂ (wf)	0.01	H ₂ -CPTP	0.004	DMF, 6	24	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	z. T. krist.
5	ZnCl ₂ (wf)	0.005	H ₂ -CPTP	0.01	DMAc, 4	48	100		amo.
6	ZnCl ₂ (wf)	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMAc, 6	72	90		amo.
7	ZnCl ₂ (wf)	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	DEF, 4	72	160		amo.
8	ZnCl ₂ (wf)	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DEF, 6	72	150		amo.
9	ZnCl ₂ (wf)	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	DMSO, 4	72	150	Lutidin, 0.1	amo.
10	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.001	DMF, 4	72	140		z. T. krist.
11	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	DMF, 6	48	130		z. T. krist.
12	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.003	NMF, 4	72	135		z. T. krist.
13	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.004	DMF, 6	24	110	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
14	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.01	DMAc, 4	48	100		amo.
15	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMAc, 6	72	90		amo.
16	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	DEF, 4	72	160		amo.
17	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DEF, 6	72	150		amo.
18	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	DMSO, 4	72	150	Lutidin, 0.1	amo.
19	ZnI ₂ (wf)	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMF, 5	72	140		amo.
20	ZnI ₂ (wf)	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	NMF, 5	48	120		amo.
21	ZnBr ₂ (wf)	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMF, 5	72	140		amo.
22	ZnBr ₂ (wf)	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	NMF, 5	48	120	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
23	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMF, 5	72	140		amo.
24	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	NMF, 5	48	120		amo.
25	Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMAc, 4	72	100		amo.
26	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMF, 5	72	140		amo.
27	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	NMF, 5	24	120	Lutidin, 0.1	amo.
28	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMAc, 4	72	100	Lutidin, 0.1	amo.
29	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMF, 5	72	100	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	amo.
30	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	NMF, 5	48	130		amo.
31	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.005	H ₂ -CPTP	0.002	DMF, 5	72	130		amo.
32	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	NMF, 5	48	130		amo.
33	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	DMF, 5	72	130		amo.
34	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	NMF, 5	72	130		amo.
35	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.01	H ₂ -CPTP	0.002	DMAc, 5	72	130	konz. NH ₃ -Lsg. 0.01	Lsg.

Zusammengefasste Ergebnisse der Synthese eines weiteren Spirobistriazols

Im Rahmen der praktischen Laborarbeiten dieser Dissertation wurde neben dem bereits vorgestellten H₂-BTSBI Liganden versucht einen weiteren Spiro-Linker darzustellen. Zur Synthese des 7,7,7',7'-Tetramethyl-6,6',7,7'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-5,5'-spirobi[indeno [5,6-*d*][1,2,3]triazol]s wurden zwei unterschiedliche Syntheserouten entwickelt (**Schema-A 1**). Die Synthesebedingungen für die einzelnen Reaktionsschritte wurden der Fachliteratur für ähnliche Systeme entnommen und sind ebenfalls in dem Reaktionsschema angegeben. Die bis dato dokumentierten Ergebnisse der Zwischenstufen und des Spiroliganden werden im Folgenden abgebildet. Bei diesen Voruntersuchungen muss festgehalten werden, dass die Problematik der Enantiomertrennung bislang nicht berücksichtigt wurde. Die Untersuchungen wurden in diesem Fall stets mit den Razematen durchgeführt. Eine enantiomerenreine Synthese kann angeschlossen werden, sobald die entwickelten Reaktionsrouten, hinsichtlich erhaltener Ausbeuten, optimiert wurden. Grundsätzlich kann eine Trennung in die beiden Enantiomere auf Stufe der Hydroxidverbindung^{371,372} oder auch auf Stufe des Tetraamins³⁷³ erfolgen.



Schema-A 1 Zwei Synthesestrategien zur Synthese eines weiteren Spiro-Bistriazols; i) MnO₂, Aceton, 80 °C, 3 h, 94 % oder Cer(IV)ammoniumnitrat, Aceton, 2 h, 82 %;^{374,375} ii) NH₂OH·HCl, BaCO₃, EtOH, 80 °C, 18 h, 36 %;^{376,377,293,378-382} iii) Hydrazin, Pd/C, EtOH, 80 °C, 24 h, 45 %;^{293,378-380} iv) NaNO₂, CH₃COOH/H₂O, 0 – 5 °C, 0.5 h, 92 %;⁵⁰ v) Semicarbazid, CH₃COOH, Toluol, 120 °C, 4 h, 84 %;³⁸³⁻³⁸⁶ vi) *N*-Chlorsuccinimid, CH₂Cl₂, 24 h, 32 % oder Pb(OAc)₄, Toluol, 120 °C, 2 h, 21 %.³⁸⁷⁻³⁸⁹

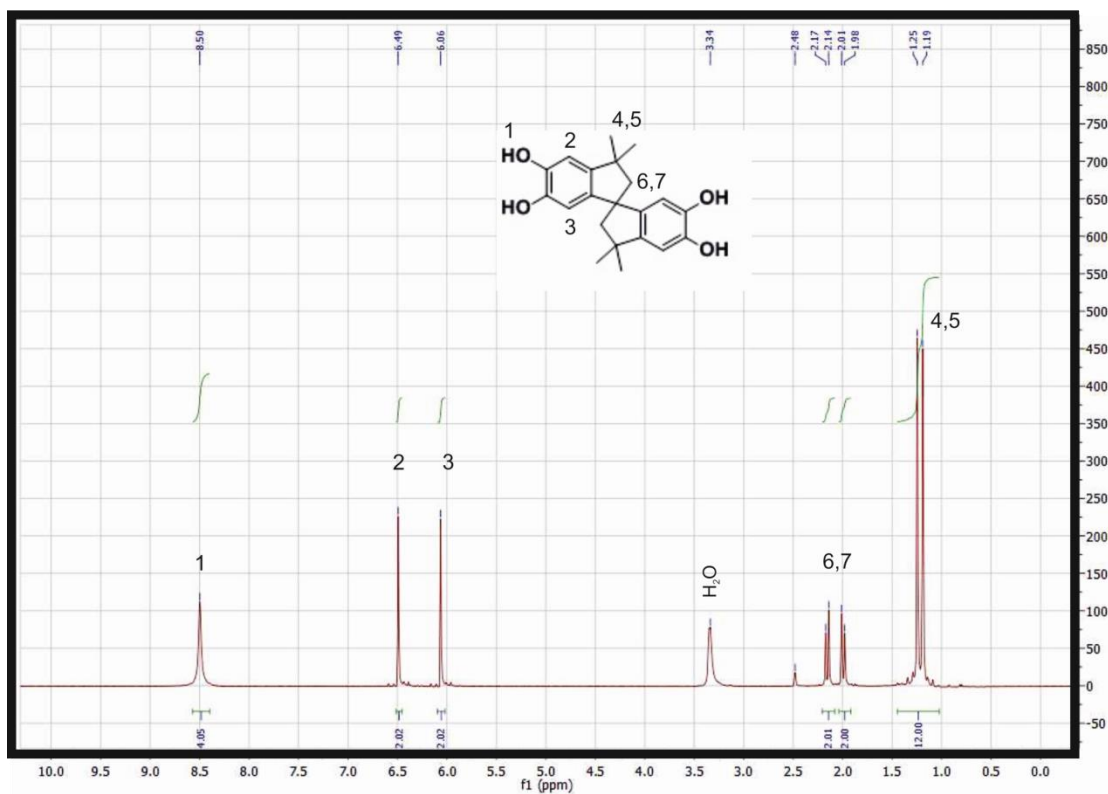


Abbildung-A 12 $^1\text{H-NMR}$ der Ausgangsverbindung mit Zuordnung der Protonensignale (in DMSO-d_6).

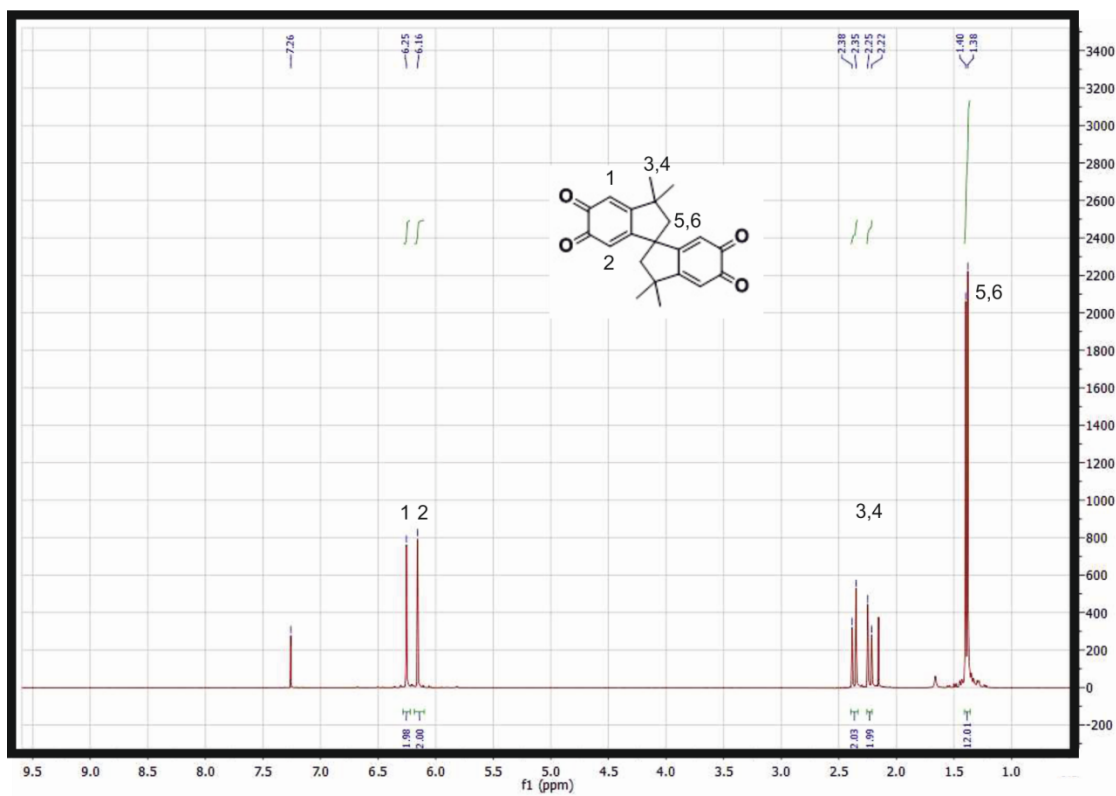


Abbildung-A 13 $^1\text{H-NMR}$ des Tetraketons mit Zuordnung der Protonensignale (in CDCl_3).

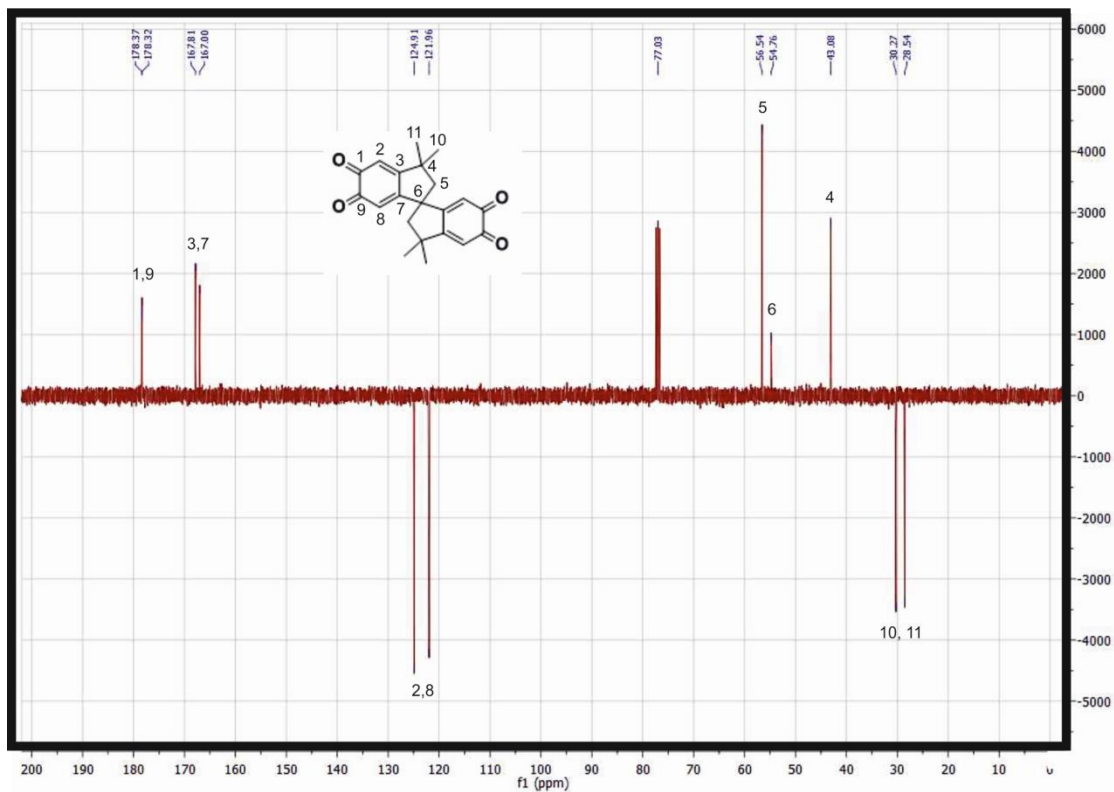


Abbildung-A 14 $^{13}\text{C-NMR}$ des Tetraketons mit Zuordnung der Signale (in CDCl_3).

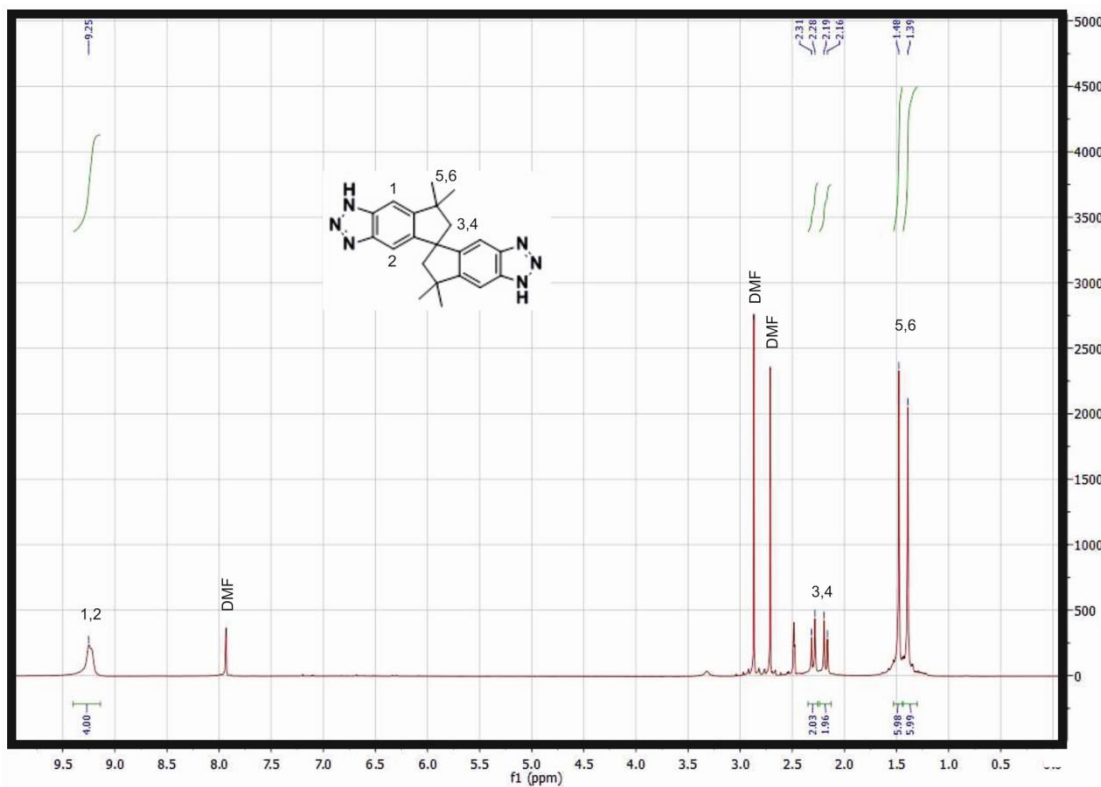


Abbildung-A 15 $^1\text{H-NMR}$ des Spiroliganden mit Zuordnung der Protonensignale (in DMSO-d_6).

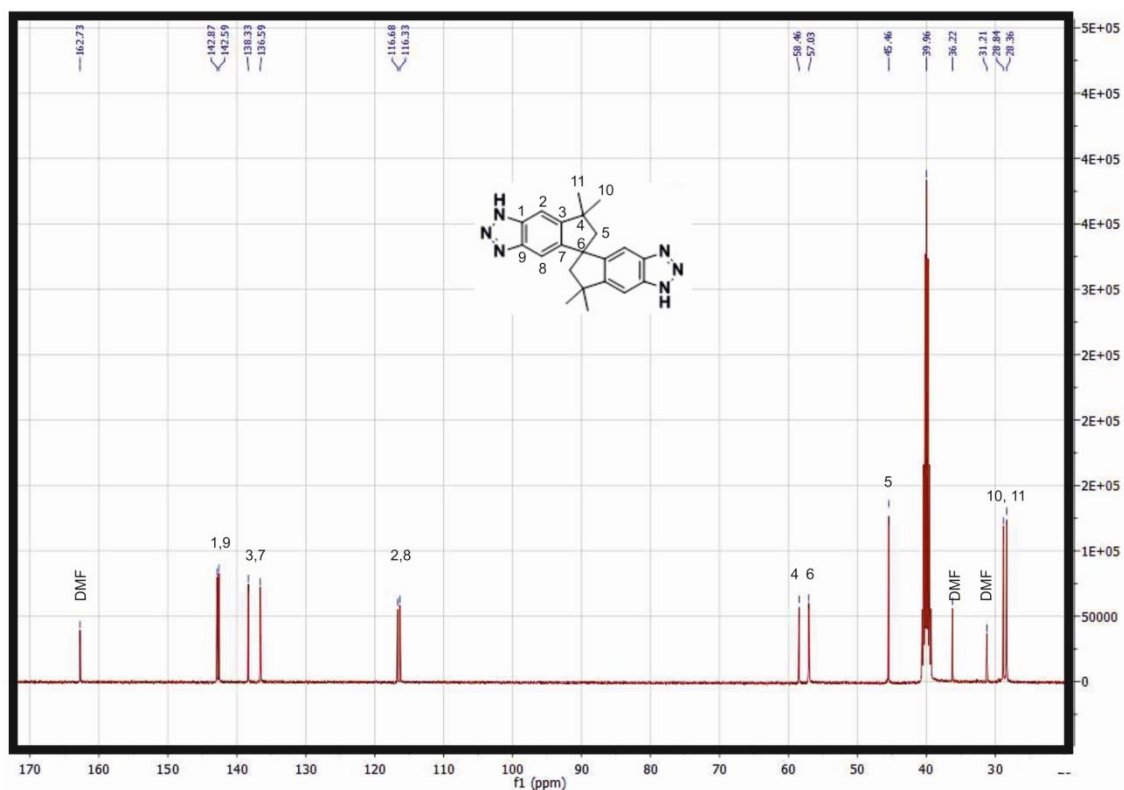
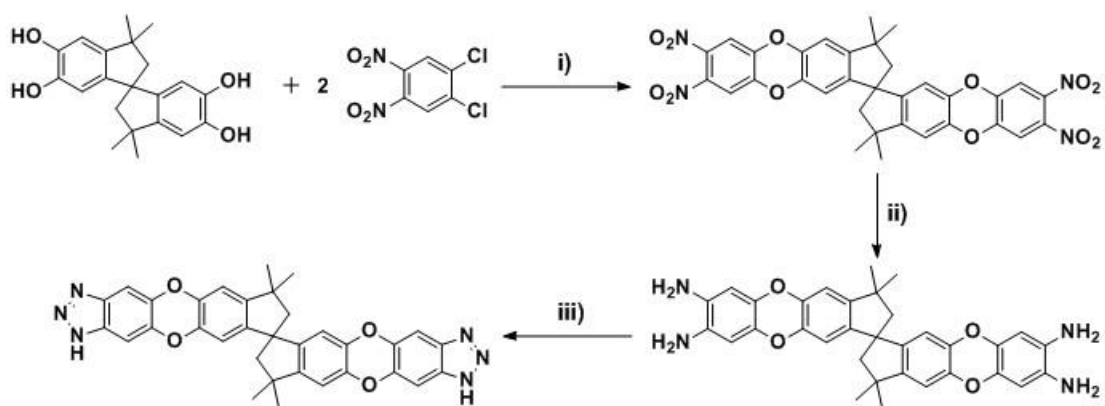


Abbildung-A 16 ^{13}C -NMR des Spiroliganden mit Zuordnung der Signale (in DMSO-d_6).

Des Weiteren wurden Vorversuche unternommen, um zu testen, ob sich dieses System ebenfalls eignet, um einen Spiroliganden darzustellen, der über Sauerstoffatome verbrückt ist. Die entwickelte Synthesestrategie befindet sich in folgendem **Schema-A 2**. Die beiden aufgenommenen ^1H -NMR Spektren einer Zwischenstufe und des entsprechenden Bistriazols befinden sich in **Abbildung-A 17** und **Abbildung-A 18**.



Schema-A 2 Eine Synthesestrategie zur Synthese einer alternativen Spiro-Verbindung, die über Sauerstoffatome verbrückt; i) K_2CO_3 , DMF, 60°C , 3 h, 84 %, ³⁹⁰⁻³⁹⁷ ii) H_2 (5 bar), Pd/C, MeOH, 24 h, 82 % oder Sn/HCl (konz.), RT, 16 h, 67 %, ⁵³ iii) NaNO_2 , $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$, $0 - 5^\circ\text{C}$, 0.5 h, 88 %. ⁵⁰

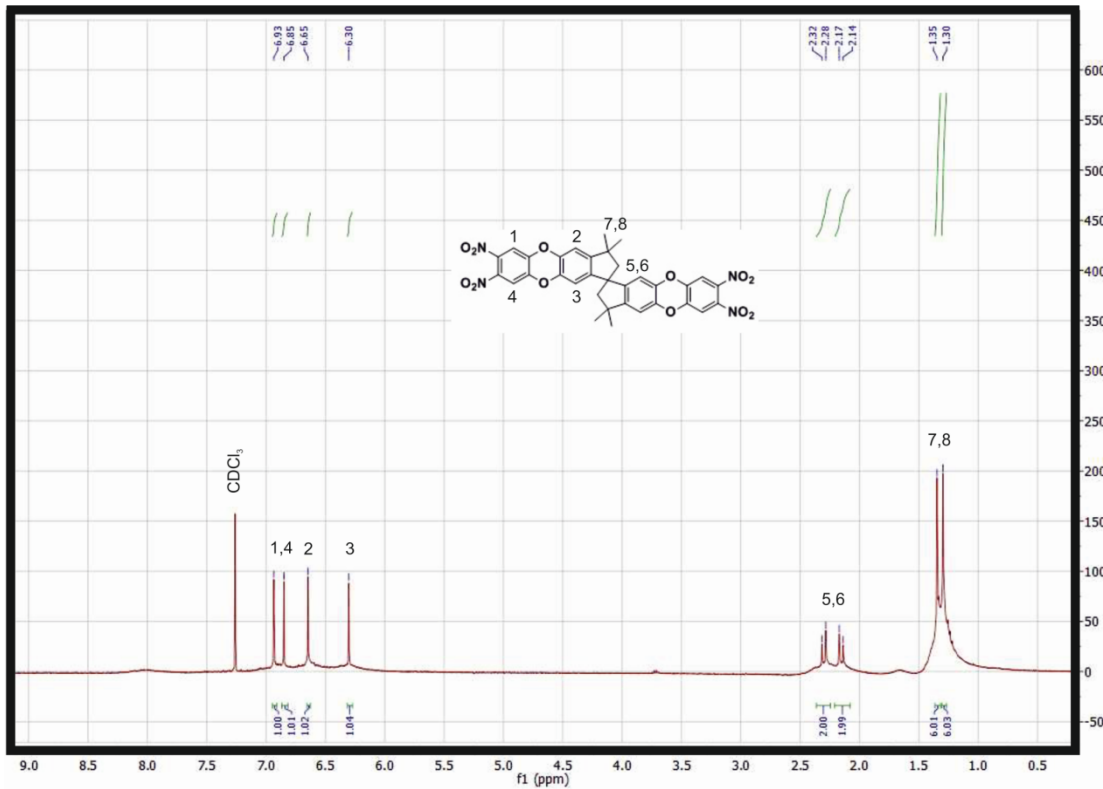


Abbildung-A 17 $^1\text{H-NMR}$ der Tetranitrovorstufe mit Zuordnung der Protonensignale (in CDCl_3).

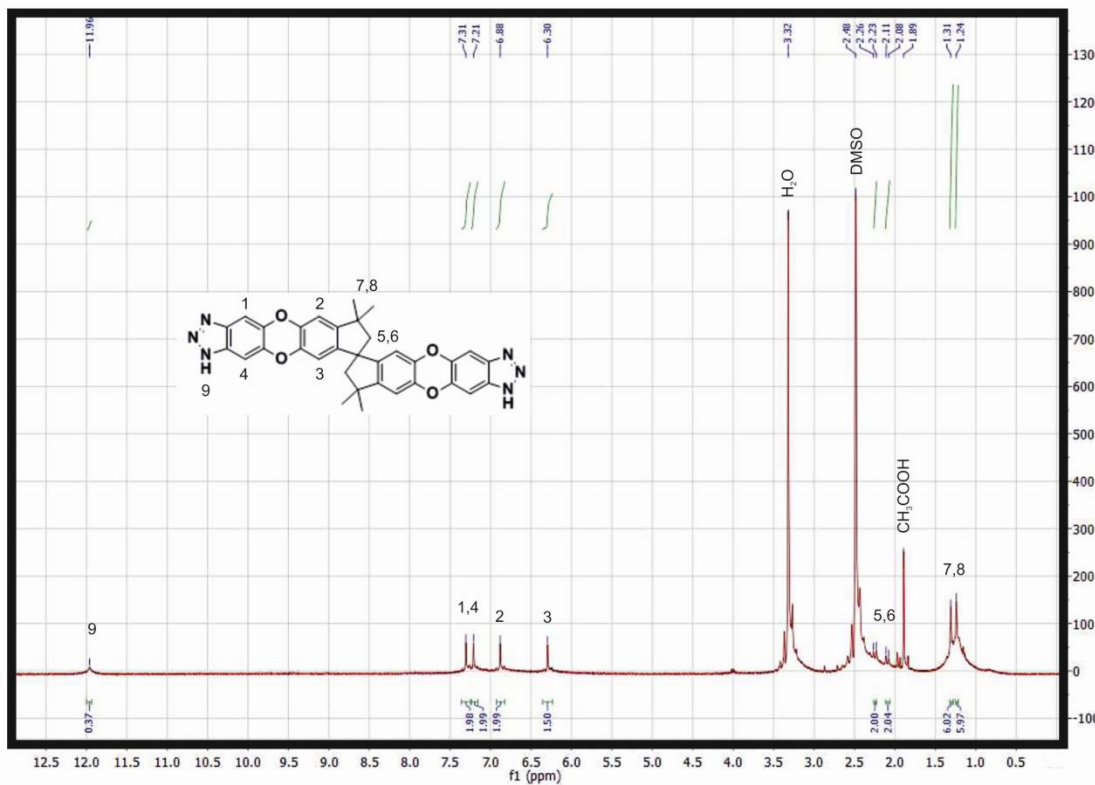
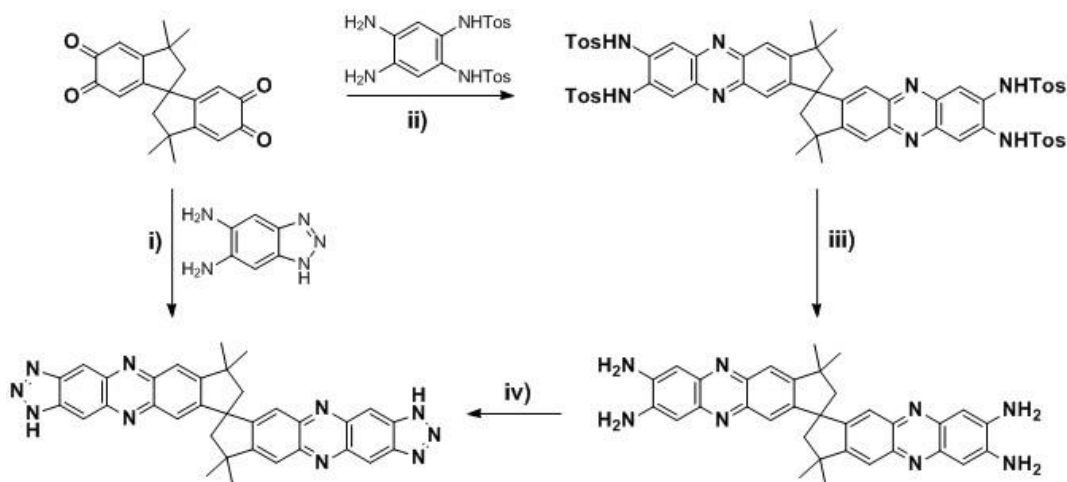


Abbildung-A 18 $^1\text{H-NMR}$ des Spiroliganden mit Zuordnung der Protonensignale (in DMSO-d_6).

Die abschließenden Vorversuche zur Synthese eines Liganden mit Spiro-Kohlenstoffatom befassten sich mit einer sehr ähnlichen Verbindung. Der Unterschied zur oben vorgestellten Variante liegt in einer Verbrückung über Stickstoff- statt Sauerstoffatomen. Die Kondensationsreaktion lief dabei zwischen einem Molekül mit 1,2-Diketon-Einheit und einem 1,2-Diamin-Derivat ab (**Schema-A 3**).



Schema-A 3 Eine Strategie zur Synthese einer alternativen Spiro-Verbindung, die über Stickstoffatome verbrückt; i) CH_3COOH , N_2 -Atm., $120\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h, 23 %, ^{293,381} ii) $\text{MeOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, 86 %, ^{293,377,381} iii) H_2SO_4 (konz.), RT, 6 h, 96 %, ²⁹³ iv) NaNO_2 , $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$, $0 - 5\text{ }^\circ\text{C}$, 0.5 h, 81 %. ⁵⁰

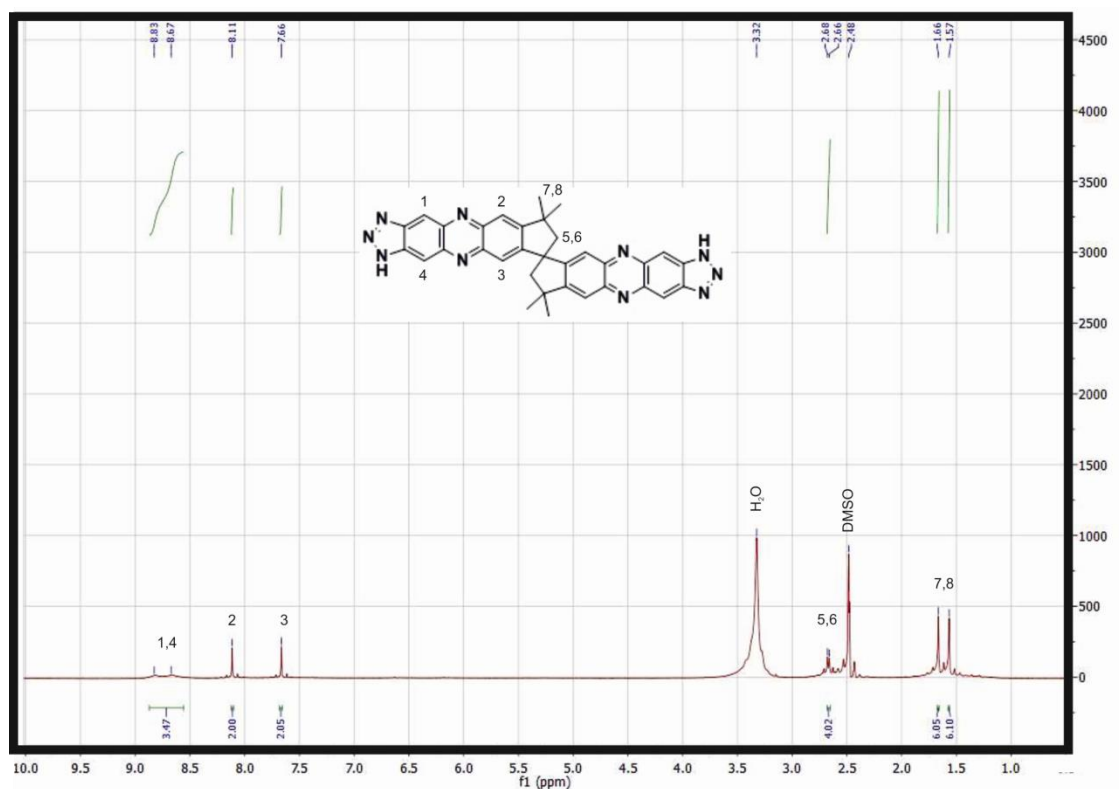


Abbildung-A 19 ^1H -NMR des Spiroliganden mit Zuordnung der Protonensignale (in DMSO-d_6).

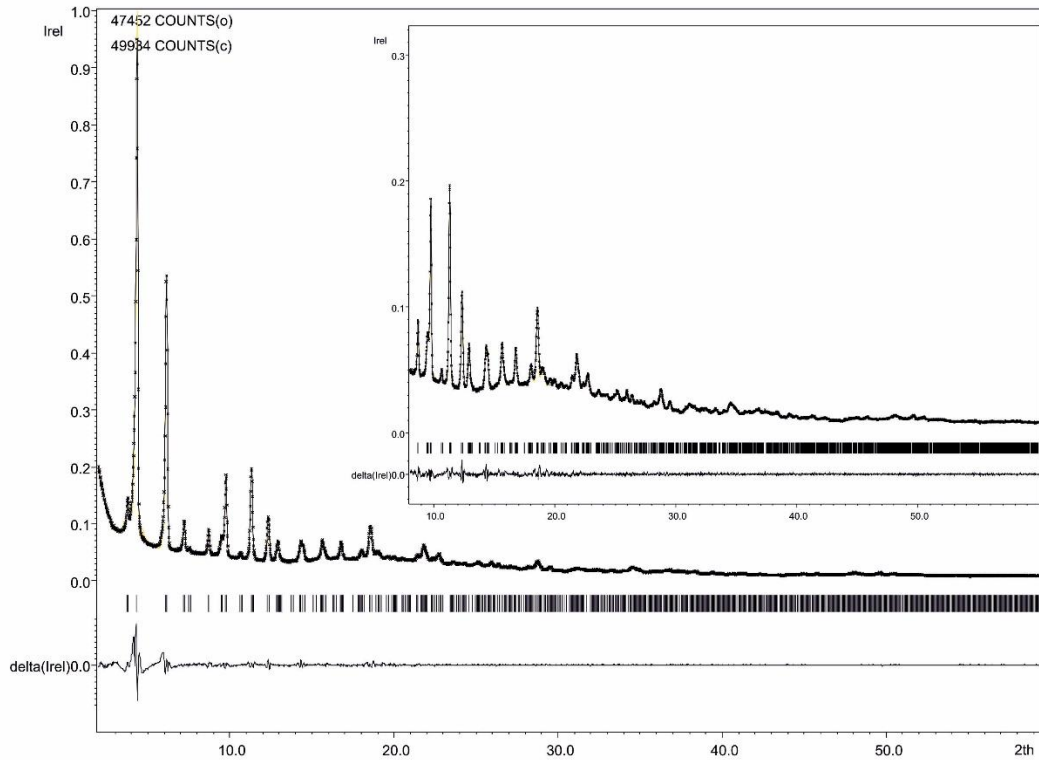


Abbildung-A 20 Le-Bail-Fit des Pulverdiffraktogramms des CFA-7-Iodid (Gepunktete und durchgängige Linien repräsentieren das erhaltene beziehungsweise berechnete XRD; unten: Differenzdarstellung, $R_p = 3.44 \%$, $wR_p = 5.25 \%$).

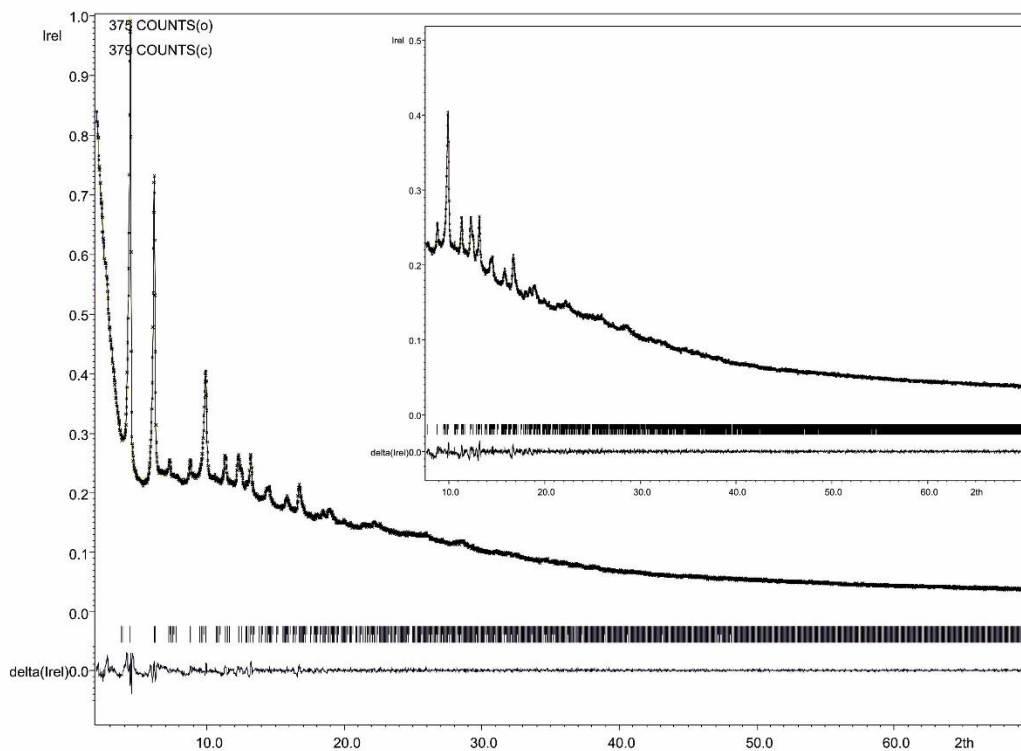


Abbildung-A 21 Le-Bail-Fit des Pulverdiffraktogramms des Co-CFA-7 (Gepunktete und durchgängige Linien repräsentieren das erhaltene beziehungsweise berechnete XRD; unten: Differenzdarstellung, $R_p = 1.40 \%$, $wR_p = 1.91 \%$).

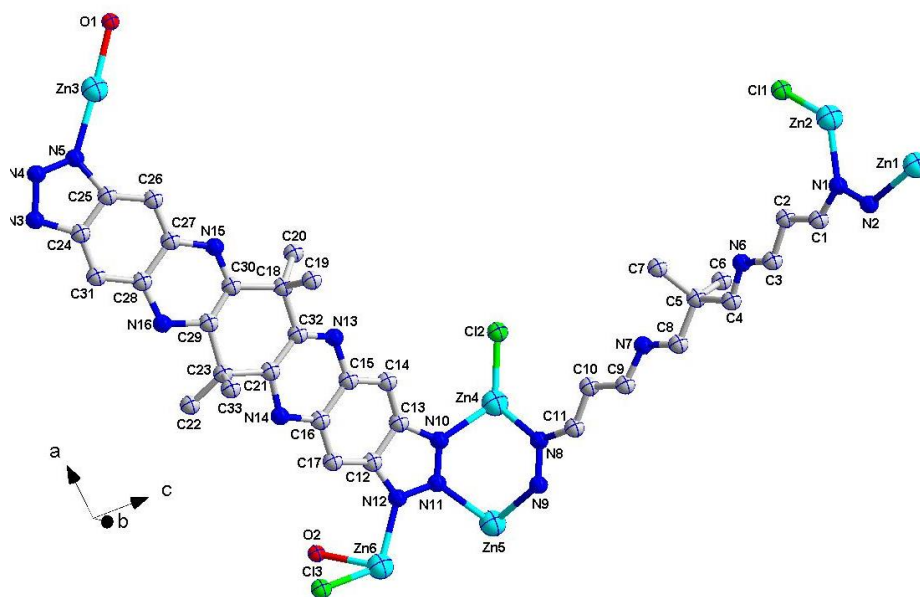


Abbildung-A 22 Asymmetrische Einheit des CFA-7 (grau: C; blau: N; türkis: Zn; grün: Cl; rot: O; H-Atome zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

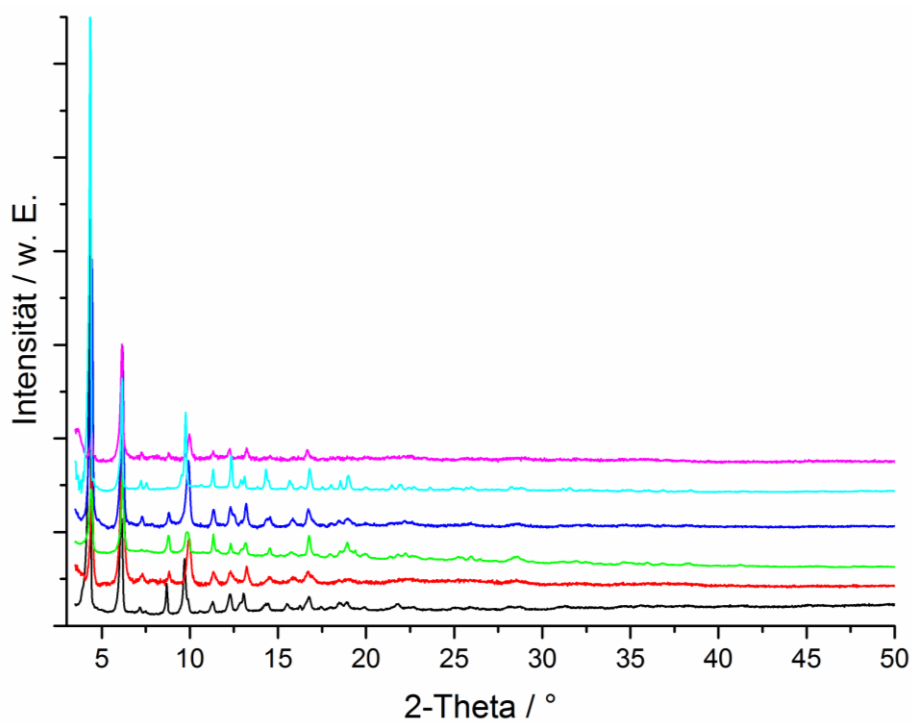


Abbildung-A 23 Pulverdiffraktogramme der CFA-7-Derivate nach dem Metallaustausch (schwarz: CFA-7; rot: Cu-CFA-7 (mit CuCl_2); grün: Cu-CFA-7 (mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$); blau: Co-CFA-7; türkis: Ni-CFA-7; pink: Mn-CFA-7).

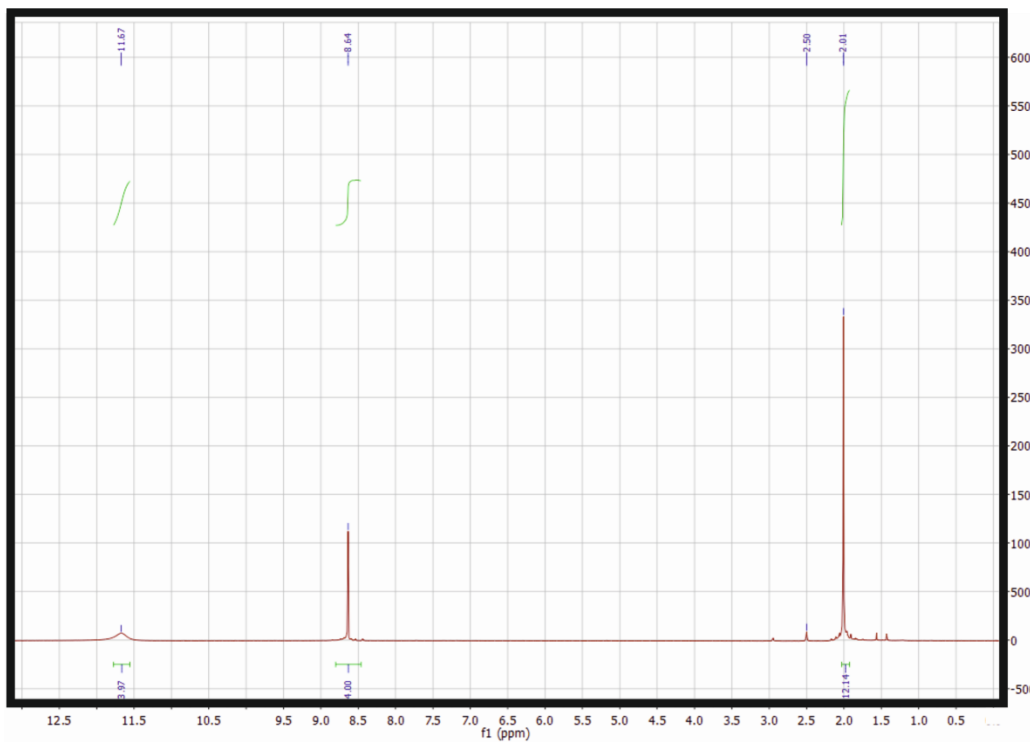


Abbildung-A 24 $^1\text{H-NMR}$ des $\text{H}_2\text{-TQPT}$ in einer Mischung aus deuteriertem DMSO/Trifluoressigsäure (Anmerkung: Ligand wird von der Säure protoniert).

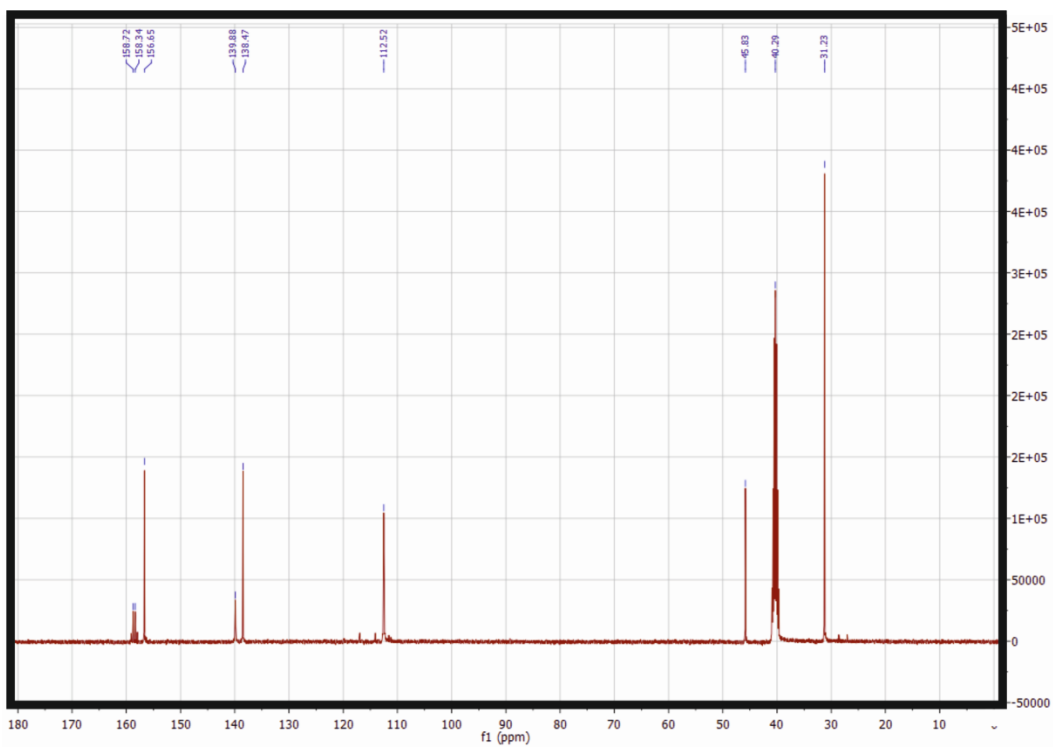


Abbildung-A 25 $^{13}\text{C-NMR}$ des $\text{H}_2\text{-TQPT}$ in einer Mischung aus deuteriertem DMSO/Trifluoressigsäure (Anmerkung: Ligand wird von der Säure protoniert).

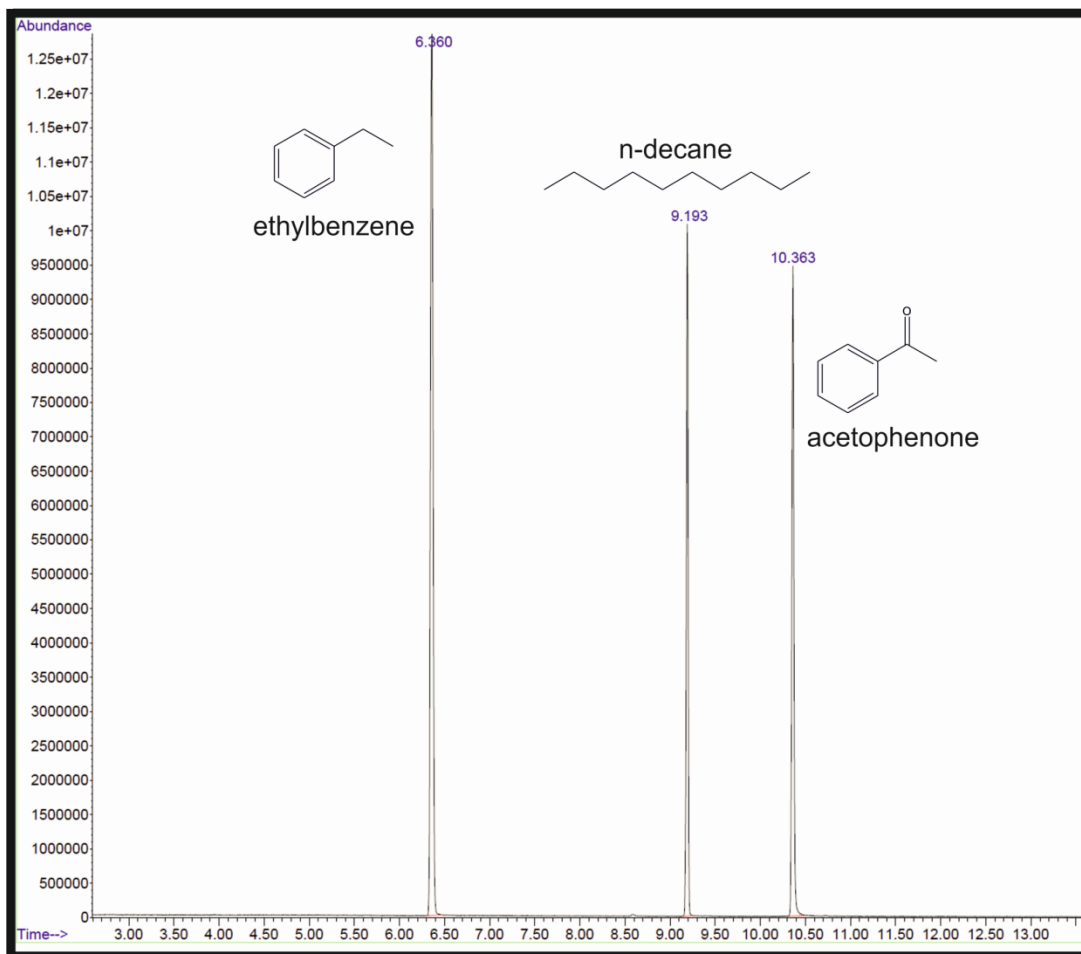


Abbildung-A 26 Chromatogramm der CFA-8-katalysierten Oxidation von Ethylbenzol nach 40 Stunden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Anzahl neu erschienener Publikationen zu dem Suchbegriff „metal-organic frameworks“ mit Hilfe von SciFinder.....	5
Abbildung 2 Ausgewählte Beispiele verschiedener Sekundärbausteine; a) – e) Anorganische Einheiten (Metall-Sauerstoff-Polyeder in blau) und resultierende SBUs in rot; f) – i) Organische Linker und die entsprechenden SBUs in grün. ²⁹	6
Abbildung 3 Übersicht unterschiedlicher Carboxylat-MOFs und dazugehöriger Liganden. ³³	7
Abbildung 4 Ausgewählte funktionelle Gruppen, die in organischen Brückenliganden von Metall-organischen Netzwerken vorkommen können und deren Koordinationsmöglichkeit(en) zu einem Metallion (M); a) Carboxylat-Funktion ^{14,37,38,41} , b) Imidazol-Ligand ⁴²⁻⁴⁵ , c) Pyrazolat-Einheit ⁴⁶⁻⁴⁹ , d) 1,2,3-Triazol-Gruppe ⁵⁰⁻⁵⁵ , e) 1,2,4-Triazol-Einheit ⁵⁶⁻⁵⁸ , f) Tetrazolat-Gruppe ^{59,60} , g) Sulfonat-Einheit ²⁴⁻²⁷ , h) Phosphonat-Gruppe ^{24,28} und i) Pyridin-Einheit ⁶¹⁻⁶³	8
Abbildung 5 Schematische Darstellung der Poren des MOF-5 und zwei isoretikuläre Netzwerke dieser Verbindung (maximaler Porendurchmesser der nicht-interpenetrierten Strukturen sind als gelbe Kugeln veranschaulicht). ^{71,72}	9
Abbildung 6 Struktur des 1 <i>H</i> -1,2,3-Triazols und des 1 <i>H</i> -Benzotriazols (oben); Koordinationsmöglichkeiten der Benzotriazoleinheit (mitte und unten).	11
Abbildung 7 Verknüpfungsschema des Kupfer-Komplexes [Cu(bta)]. ⁸⁸	13
Abbildung 8 Bienenwabenartiges 3D-MOF der Zusammensetzung [Mn ₂ Cl ₂ (bbta)]. ⁵⁵	13
Abbildung 9 Kuratowski-Komplex und schematische Darstellungen; ⁹² a) Kugel-Stab-Modell eines Kuratowski-Komplexes; b) vereinfachtes Modell der Metallionen und der Donoratome; c) weitere Vereinfachung nach der Graphen-Theorie von C. Kuratowski; d) Schematische Darstellung der Verknüpfung eines Kuratowski-verknüpften Fünfkerners.	14
Abbildung 10 Darstellung des [Co ₅ (bta) ₆ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₄]-Komplexes. ⁹⁸	15
Abbildung 11 Neutrale Bistriazoliganden 1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -Benzo(1,2- <i>d</i> :4,5- <i>d'</i>)bistriazol (H ₂ -BBTA) und Bis(1 <i>H</i> -1,2,3-triazol[4,5- <i>b</i>][4',5'- <i>l</i>])dibenzo[1,4]dioxin (H ₂ -BTDD). ^{52,53}	16
Abbildung 12 Kugel-Stab-Modell des MFU-4; blaue Polyeder: oktaedrisch koordiniertes Zn ²⁺ , rote Polyeder: tetraedrisch koordinierte Zn-Ionen; ocker- und gelb-farbene Kugeln: Hohlräume A und B. ^{51,52}	17
Abbildung 13 Kugel-Stab-Modell des MFU-4 <i>large</i> ; blaue Polyeder: oktaedrisch koordiniertes Zn ²⁺ , rote Polyeder: tetraedrisch koordinierte Zn-Ionen; ocker- und gelb-farbene Kugeln: Hohlräume A und B. ^{51,53}	18
Abbildung 14 Schematische Darstellung des Trennprozesses mit Hilfe einer hintereinander-geschalteten VSA mit einem Eisen(II)-MOF. ¹⁶⁴	25
Abbildung 15 SEM-Aufnahmen von CFA-1; a) Übersichtsaufnahme mit geringer Vergrößerung; b) - d) typische Morphologie der prismenförmigen CFA-1-Kristalle entlang der c-Achse (b, c) sowie entlang der <110> Richtung für d).....	63

- Abbildung 16** Simulierte Morphologie der beiden enantiomeren Formen der chiralen CFA-1 Kristalle (simuliert mit WinXMorph^{296,297}). Die Miller-Indizes der symmetrie-äquivalenten Kristallflächen sind in Klammern angegeben.64
- Abbildung 17** Darstellung der verdrehten Biphenyleinheit des organischen Linkers (oben) und das daraus resultierende CFA-1-Netzwerk; in diesem Fall mit linksdrehender Kanalstruktur entlang der c-Achse (unten).....65
- Abbildung 18** Ortep-style Darstellung der asymmetrischen Einheit von CFA-1 (Atome sind als Ellipsoide dargestellt).66
- Abbildung 19** Kristall-Packungsplots von CFA-1; oben: Ball-Stab-Modell zweier Kuratowski-SBUs (Sicht entlang der c-Richtung); unten: selber Ausschnitt wie oben aber Sicht entlang der [110]-Richtung.67
- Abbildung 20** Schematische Darstellung der Kanäle des CFA-1-Netzwerks entlang der c-Achse (gelbe Röhren). Die beiden unterschiedlichen Kanaldurchmesser betragen 3.43 Å für die engeren und 6.18 Å für die Kanäle mit größerem Durchmesser.68
- Abbildung 21** Packungsplots von CFA-1; a) Kanäle des trigonalen Netzwerks entlang der c-Achse. Die Atome der Struktur sind als farbkodierte Elektronendichte-Isoflächen dargestellt (schwach gelb / blau = 0.1 e⁻ Å⁻¹)³⁰⁴; b) 3-D-Darstellung als raumfüllendes Modell der CFA-1 Struktur (erstellt mit Qutemol³⁰⁵); unten: Darstellung zweier unterschiedlicher Schnittebenen durch das Netzwerk.69
- Abbildung 22** Topologische Darstellung des CFA-1 Netzwerks (fehlgeordnete Acetatgruppen wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit entfernt).....70
- Abbildung 23** Kuratowski-SBU als typische Wiederholungseinheit der Netzwerke der MFU-4-Familie (violetter Oktaeder: zentrales, sechsfach-koordiniertes Metallkation; gelbe Tetraeder: periphere, vier-/fünf-fach-koordinierte Metallkationen).....70
- Abbildung 24** Gesamtanzahl x an Co²⁺-Ionen pro [ZnZn_{4-x}Co_x(OAc)₄(bibta)₃] Einheit als Funktion des molaren Verhältnisses Co/Zn nach der postsynthetischen Austauschreaktion bei 60 °C in DMAc. Der grüne Punkt markiert die Bedingungen für die Synthese des Co-CFA-1.....71
- Abbildung 25** Thermogravimetrische Analyse von CFA-1 (schwarze Kurve) und Co-CFA-1 (blaue Kurve) unter N₂-Atmosphäre.....72
- Abbildung 26** VTXRPDs des CFA-1 Netzwerkes im Bereich von 50 – 400 °C. Das unterste XRD wurde aus der Einkristalllösung simuliert und dient zum Vergleich der Phasen. Die mit Sternchen (*) gekennzeichneten Reflexe gehören zu ZnO.73
- Abbildung 27** VTXRPDs des Co-CFA-1 im Bereich von 25 – 400 °C.....73
- Abbildung 28** UV/vis Spektrum des Co-CFA-1 (schwarze Kurve); angepasste Gauss-Funktionen (grüne Kurven) und die resultierende Gauss-Anpassung (rote Kurve).....74
- Abbildung 29** links: Cluster 1 der Zusammensetzung [Zn₅(OAc)₄(bta)₆] (mit bta⁻ = 1,2,3-Benzotriazolot) mit ausgewählten Wasserstoffbrückenbindungen (Abstände in Å); rechts: Cluster 2 als Modellausschnitt des CFA-1 Gerüsts mit interagierenden Acetatgruppen und ihren Wasserstoffbrückenbindungen (Abstände in Å). ..75
- Abbildung 30** Größtes Strukturmodell der rechnergestützten Charakterisierung von CFA-1: Cluster 3 mit 221 Atomen, der den IR und NMR-Berechnungen zugrunde gelegt wurde. Der Cluster enthält drei Acetatgruppen sowie die beiden unterschiedlich angeordneten bibta-Liganden.75

Abbildung 31 Berechnetes IR Spektrum von Cluster 3 (oben) und berechnetes Spektrum von Cluster 2 (Mitte) verglichen mit dem experimentell aufgenommenen IR Spektrum des CFA-1 Netzwerkes (unten).	76
Abbildung 32 ¹³ C CPMAS Spektrum des CFA-1; Nummerierung der Kohlenstoff-Atome entsprechen den Markierungen in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 18).	77
Abbildung 33 Argon Absorptionsisothermen bei 77 K; semilogarithmische Auftragung für CFA-1 (rot) und Co-CFA-1 (blau).	79
Abbildung 34 Porengrößenverteilung für CFA-1 (rot) und Co-CFA-1 (blau).	80
Abbildung 35 Rietveld-Verfeinerungsplots des Co-CFA-1. Gepunktete und durchgezogene Linien zeigen experimentell erhaltenes und berechnetes Diffraktogramm. Die Differenzdarstellung der beiden Plots ist ganz unten geplottet. Das insertierte Fenster zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von 11 - 70 ° 2θ.	82
Abbildung 36 Beide enantiomeren Formen des organischen Liganden des DUT-7 Netzwerks. ³²⁸	91
Abbildung 37 Zweifach deprotonierter BTSBI ²⁻ -Ligand.	91
Abbildung 38 Zwei simulierte Modelle eines möglichen Metall-organischen Gerüsts mit dem H ₂ -BTSBI-Liganden; kubisches (links; Tabelle 12) und trigonales (rechts; Tabelle 13) Kristallsystem.	93
Abbildung 39 Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Präzipitats des MOF-Experiments des 6-((1 <i>H</i> -Benzo[d][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1 <i>H</i> -benzo[d]-[1,2,3]-triazols umgesetzt in DMF mit Cobalt(II)chlorid.	97
Abbildung 40 Aufgenommenes Pulver-Diffraktogramm der erhaltenen kristallinen Verbindung aus der Umsetzung von Cobalt(II)chlorid mit dem Bistriazolatlignand.	98
Abbildung 41 Lichtmikroskopieaufnahmen von CFA-7; a) Übersichtsaufnahme der frisch synthetisierten Probe; Kristalle als Pseudo-Kuben auskristallisiert (130 °C); b) Hexagonal-prismatische CFA-7 Kristalle (Synthese bei 90 °C).	103
Abbildung 42 Differentialinterferenzkontrast-Aufnahmen der hexagonal-prismatischen CFA-7 Kristalle; a) und b) zwei unterschiedliche Chargen an CFA-7 Kristallen.	104
Abbildung 43 Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der hexagonal-prismatischen CFA-7 Kristalle; a) hexagonales Prisma als Einkristall; b) z. T. verwachsene Kristalle hexagonal-prismatischer Morphologie.	104
Abbildung 44 AFM-Aufnahmen eines einzelnen CFA-7 Kristalls; a) dreidimensionale Ansicht des vermessenen Kristalls; b) Profil-Querschnitt durch den Einkristall; c) dreidimensionaler Ausschnitt der Oberfläche des Kristalls; d) zweidimensionaler Höhen-Plot der Oberfläche.	105
Abbildung 45 Überblick über die MFU-4-Familie mit den unterschiedlichen Bistriazolatlignanden als organische Linker zwischen den Metallknoten.	107
Abbildung 46 Asymmetrische Einheit des CFA-7 Netzwerkes (grau: C; türkis: Zn; blau: N; grün: Cl; rot: O; Atome sind als Ellipsen dargestellt).	108
Abbildung 47 Koordinationsumgebung der Zink-Ionen in dem CFA-7 Gerüst; a) zwei Kuratowski-Einheiten mit je drei Wasser-Liganden; b) periphere Zn-Kationen, die z. T. zu einem Chlorid- oder drei Wasserliganden gebunden sind.	109
Abbildung 48 Zweifach interpenetriertes CFA-7 Netzwerk (in gelb: vermeintliche Porenöffnung zu den porösen Kanälen des Gerüsts, berechnet mit der	

Poreblazer Software ³³⁴); Ausschnitte a) und b siehe Abbildung 47 a) und b).....	110
Abbildung 49 Schematische Darstellung der beiden kubischen Basisnetze des CFA-7 (links, in rot und blau); SBU des CFA-7 mit fehlgeordnetem organischen Ligand in c-Richtung (rechts, Besetzungsfaktoren der beiden Positions-fehlgeordneten Teile des Liganden ist 0.5/0.5, ein Teil als Ellipsen dargestellt).	111
Abbildung 50 Pulverdiffraktogramme des CFA-7; schwarz: berechnetes XRD aus der Einkristallstrukturlösung; rot: CFA-7 als pseudo-kubische Kristalle; blau: CFA-7 in hexagonal-prismatischer Morphologie.....	112
Abbildung 51 Thermogravimetrische Analyse von CFA-7 in N ₂ -Atmosphäre; blau: vorgetrocknete MOF-Probe, schwarz: frisch-synthetisierte Probe.....	113
Abbildung 52 Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von CFA-7 im Bereich von 30 °C bis 550 °C an Luft.	113
Abbildung 53 UV/vis-NIR-Spektren der CFA-7 Metallderivate.....	116
Abbildung 54 Le-Bail-Fit des Pulverdiffraktogramms des Co-CFA-7; gepunktete und durchgezogene Linien repräsentieren gemessenes und berechnetes Diffraktogramm; Differenzplot der beiden Kurven ist unten im Bild dargestellt; Rp = 1.40 %, wRp = 1.91 %.	117
Abbildung 55 Pulverdiffraktogramme der M ²⁺ -Derivate des CFA-7; schwarz: CFA-7, rot: Austauschreaktion mit CuCl ₂ (wf), grün: Austauschreaktion mit Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O, blau: Austauschreaktion mit CoCl ₂ ·6H ₂ O, türkis: Austauschreaktion mit NiCl ₂ (wf), pink: Austauschreaktion mit MnCl ₂ ·2H ₂ O.....	117
Abbildung 56 IR-Spektren der M ²⁺ -Derivate des CFA-7; schwarz: CFA-7, rot: Austauschreaktion mit CuCl ₂ (wf), grün: Austauschreaktion mit Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O, blau: Austauschreaktion mit CoCl ₂ ·6H ₂ O, türkis: Austauschreaktion mit NiCl ₂ (wf), pink: Austauschreaktion mit MnCl ₂ ·2H ₂ O.....	118
Abbildung 57 SEM-Aufnahmen des CFA-7 nach dem postsynthetischen Metallaustausch; a) CFA-7 nach dem Austausch mit CoCl ₂ ·6H ₂ O; b) CFA-7 nach dem Austausch mit NiCl ₂ ; c) CFA-7 nach dem Austausch mit MnCl ₂ ·2H ₂ O; d) CFA-7 nach dem Austausch mit Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O.....	119
Abbildung 58 Argon Adsorptions-/Desorptionsisothermen bei 77.3 K diverser CFA-7-Derivate.	120
Abbildung 59 Porengrößenverteilung des CFA-7 (berechnet mit Hilfe NLDFT Model und Ar Adsorptions-/Desorptionsdaten).	120
Abbildung 60 CO ₂ -Adsorption/Desorptionsisothermen für CFA-7 bei 194.7 K.....	122
Abbildung 61 Beladungsabhängige Sorptionswärme; links: Sorptionswärme für CO ₂ in CFA-7; rechts: Sorptionswärmen für H ₂ in CFA-7 und MFU-4l <i>arge</i>	122
Abbildung 62 Lichtmikroskopieaufnahme der erhaltenen CFA-8-Kristalle (links); Übersichtsaufnahme der getrockneten Kristalle unter dem Elektronenmikroskop (rechts).....	127
Abbildung 63 Verknüpfungsschema des Kupfer(I)-Benzotriazol-Koordinationspolymers der Arbeitsgruppe Huang. ⁸⁸	128
Abbildung 64 Koordinationsumgebung der Cu ^I -Ionen in dem Koordinationspolymer [Cu(BTA)] (C-Atome: grau, N-Atome: blau, Cu-Atome: türkis, H-Atome: dunkel-grau; asymmetrische Einheit im Kugel-Stab-Modell, erweiterte Koordinationsumgebung im Stab-Modell in 50%iger Transparenz dargestellt).....	129

Abbildung 65 Stab-Modell des CFA-8-MOFs (C-Atome: grau, N-Atome: blau, Cu-Atome: türkis; {CuN ₃ }-Einheiten: grüne Dreiecke, {CuN ₄ }-Einheiten: rote Tetraeder; Kanalstrukturen des CFA-8 sind als gelbe Stäbchen symbolisiert).....	130
Abbildung 66 Koordinationsumgebung der Cu ^I -Ionen in dem CFA-8 Netzwerk [Cu ₂ (TQPT)] (C-Atome: grau, N-Atome: blau, Cu-Atome: türkis, H-Atome: dunkel-grau; asymmetrische Einheit im Kugel-Stab-Modell, erweiterte Koordinationsumgebung im Stab-Modell in 50%iger Transparenz dargestellt).....	130
Abbildung 67 Packungsplots des CFA-8 aus zwei unterschiedlichen Richtungen (links: entlang der c-Achse, rechts: entlang der b-Achse); freies Volumen der Kanalstrukturen ist in gelb dargestellt.....	133
Abbildung 68 Simulierte und experimentell erhaltene Pulverdiffraktogramme des CFA-8.....	135
Abbildung 69 Thermogravimetrische Analyse des CFA-8 unter Stickstoff (blaue Kurve) und unter synthetischer Luft (rote Kurve).	137
Abbildung 70 Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des Metallorganischen Gerüsts CFA-8.	138
Abbildung 71 UV/vis-Spektrum der aktivierten Metallorganischen Gerüstverbindung CFA-8 (schwarz) und des Kupfer-Komplexes [Cu(BTA)] (blau).	139
Abbildung 72 IR-Spektren des CFA-8 (rot), des H ₂ -tqpt (blau) und einem DFT-berechneten CFA-8-Modell (schwarz) im Bereich von 2000 – 200 cm ⁻¹	140
Abbildung 73 Le-Bail-Fit des Pulverdiffraktogramms des CFA-8 (Gepunktete und durchgängige Linien repräsentieren das erhaltene beziehungsweise berechnete XRD; unten: Differenzdarstellung, R _p = 3.79 %, wR _p = 6.31 %).....	141
Abbildung 74 Detektion des reversiblen Phasenübergangs des CFA-8 mittels Pulverdiffraktometrie.	142
Abbildung 75 Argon-Sorptionsisothermen bei 87.3 K (links) und Kohlenstoffdioxid-Sorptionsisothermen bei 194.7 K (rechts); Adsorption in blau, Desorption in rot.....	144
Abbildung 76 Porengrößenverteilung des CFA-8 (berechnet mit Hilfe NLDFT Model und Ar-Adsorptions-/Desorptionsdaten).	144
Abbildung 77 Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenmonoxid (oben links) und Wasserstoff (oben rechts); beladungsabhängige Sorptionswärme für CO und H ₂ im CFA-8 (unten links); Sorptionsisothermen für CO und O ₂ bei 183 K (unten rechts).	145
Abbildung 78 Kubelka-Munk transformierte IR-Spektren des CFA-8 unter CO-Atmosphäre bei diversen Temperaturen mit separatem Wellenzahlenschnitt (schwarz: aktivierte CFA-8 Probe vor dem Experiment; hellgrün: CFA-8 unter CO-Atm.; olivgrün: CFA-8 nach Beladung mit CO unter N ₂ -Atm.; rot: CFA-8 nach Beladung mit CO unter N ₂ -Atm.; blau: CFA-8 nach Beladung mit CO unter N ₂ -Atm.).....	147
Abbildung 79 Kugel-Stab-Modell der klein-porigen CFA-8-Phase (C-Atome: grau, N-Atome: blau, Cu-Atome: türkis; Elementarzelle in schwarz dargestellt)..	148
Abbildung 80 Zeit-abhängige Bildung von Acetophenon in der CFA-8 katalysierten Oxidationsreaktion von Ethylbenzol mit NHPI als co-Katalysator.	152
Abbildung 81 Pulverdiffraktogramme des CFA-8 MOFs vor und nach der Oxidationskatalyse.	152

Abbildung 82 Aufgenommene Pulverdiffraktogramme des beschriebenen Pyrenligands (blaues XRD) und der erhaltenen kristallinen Phase aus der Umsetzung des Ligands mit Zink(II)chlorid (schwarzes XRD).....	158
Abbildung 83 Computer-simuliertes Modell eines möglichen Metall-organischen Gerüsts des Bistriazolatligenanden mit Pyrengrundgerüst nach Umsetzung mit Zinkchlorid (C: grau, N: blau, Zn: türkis, Cl: grün, H-Atome zwecks Übersichtlichkeit gelöscht).....	158
Abbildung 84 Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms der kristallinen Phase (schwarz) und dem simulierten Diffraktogramm des berechneten kubischen Modells (rot).....	159

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Vergleich zwischen MFU-4 und MFU-4 <i>large</i>	18
Tabelle 2 Liste verwendeter Feinchemikalien	39
Tabelle 3 Liste verwendeter Lösemittel.....	40
Tabelle 4 Liste verwendeter Gase	41
Tabelle 5 Liste verwendeter Feinchemikalien	56
Tabelle 6 Liste verwendeter Lösemittel.....	56
Tabelle 7 Liste verwendeter Gase	57
Tabelle 8 DFT-berechnete aktive Schwingungsmoden in dem Infrarot-Spektrum der Cluster 2 und 3 verglichen mit den experimentell erhaltenen Banden....	76
Tabelle 9 Chemische Verschiebungen (berechnet und experimentell) des ¹³ C NMRs (ppm) des CFA-1 MOFs.	78
Tabelle 10 Kristallografische Daten zur Strukturverfeinerung von CFA-1.....	81
Tabelle 11 Kristallografische Daten zur Strukturverfeinerung von Co-CFA-1.	82
Tabelle 12 Atome der asymmetrischen Einheit der simulierten Struktur im kubischen Kristallgitter mit Atomlabel und entsprechenden Lagekoordinaten (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt).....	93
Tabelle 13 Atome der asymmetrischen Einheit der simulierten Struktur im trigonalen Kristallgitter mit Atomlabel und entsprechenden Lagekoordinaten (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt).....	94
Tabelle 14 Überblick der Ergebnisse der Austauschreaktionen mit CFA-7.....	115
Tabelle 15 Porositätsdaten des CFA-7 und dessen Derivate.	121
Tabelle 16 Kristall- und experimentelle Daten für CFA-7.....	123
Tabelle 17 Tabellarischer Vergleich ausgewählter Parameter zwischen dem eindimensionalen Komplex [Cu(bta)] und dem dreidimensionalen CFA-8 Netzwerk [Cu ₂ (tqpt)].	132
Tabelle 18 Kristallografische und experimentelle Daten für CFA-8.....	134
Tabelle 19 Kristallografische und experimentelle Daten für die klein-porige CFA-8 Phase.....	149

Schemataverzeichnis

Schema 1	Schematische Darstellung des kompletten Sensorsystems; 1. Schritt: Synthese des Zr-MOFs (UiO-66-NH ₂); 2. Schritt: Postsynthetische Modifikation der Aminogruppen zu Azid-Gruppen; 3. Schritt: Reduktion der Azidgruppen zu Amino-Funktionen (durch H ₂ S eingeleitete Umwandlung). ²⁴⁵	31
Schema 2	Synthese von 1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -5,5'-Bisbenzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol ausgehend von 3,3'-Diaminobenzidin.	62
Schema 3	Synthese der Metall-organischen Gerüstverbindung CFA-1	63
Schema 4	Syntheschema des H ₂ -BTSBI über acht Stufen; a) NaH, THF, 0 °C, 12 h, 84 %; b) N ₂ H ₄ ·H ₂ O, (HOCH ₂ CH ₂) ₂ O, 2 h: 140 °C, 8 h: 200 °C, 91 %; c) CH ₂ Cl ₂ , 1. (CH ₃ CO) ₂ O, AlCl ₃ , 16 h, 2. HCl-Eis-Gemisch, 0 °C, 77 %; d) CH ₃ SO ₃ H, NaN ₃ , THF, -30 °C, 5 h, 79 %; e) HNO ₃ : CH ₃ COOH = 1:2, 0 °C - RT, 40 min, 85 %; f) EtOH : H ₂ O = 1 : 1, NaOH, 95 °C, 24 h, 60 %; g) Sn/HCl, 100 °C, 3 h, 96 % oder N ₂ H ₄ ·H ₂ O, Raney-Ni, THF, 92 %; h) CH ₃ COOH, H ₂ O, 0 °C, NaNO ₂ , 95 %.	87
Schema 5	Syntheseroute der literaturbekannten Spirobiindan-Synthese; a) 1. EtONa/EtOH, 2. NaOH, EtOH, H ₂ O, 3. SOCl ₂ , 83 %; b) P ₄ O ₁₀ , 30 % oder FeCl ₃ , 60 %; c) H ₂ , Pd/C, Isopropanol, 90 %.	88
Schema 6	Isomerengemisch der literaturbekannten Umsetzung des Diacetylspirobiindan mit Trichloressigsäure und Natriumazid.	89
Schema 7	Alternative Syntheseroute des 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]-5,5',6,6'-tetraamin-tetrahydrochlorids ausgehend vom 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[inden]; a) Br ₂ , Fe/PhNO ₂ ^{324,325} oder <i>N</i> -Bromsuccinimid, Br ₂ /Acetonitril; ³²² b) Ph ₂ C=NH, Pd ₂ (dba) ₃ , rac.-BINAP/Toluol; ³²³ c) 2.0 M HCl-Lsg./THF. ³²³	90
Schema 8	Syntheschema des 6-((1 <i>H</i> -Benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol-5-yl)methyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-[1,2,3]triazols über drei Stufen; a) 1. (CH ₂ O) _x , 25 %-HCl-Lsg., 120 °C, 5 h; 2. H ₂ O, 25 %-NaOH-Lsg., 92 %; b) N ₂ -Atm., Zn-Pulver, EtOH, NaOH-Lsg., 100 °C, 2 h, 70 %; c) N ₂ -Atm., MeOH, CH ₃ ONO, 3 h: 40 °C, 2 h: 50 °C, 88 %.	97
Schema 9	Syntheschema des H ₂ -TQPT; a) TosCl, Pyridin, 18 h, 25 °C, 97 %; b) CH ₃ COOH, HNO ₃ (100 %), 40 min, 65 °C, 94 %; c) EtOH, Pd/C (10 %), H ₂ (5 bar), 24 h; 92 %; d) 1. K ₂ CO ₃ , MeOH, 45 min, 80 °C, 2. CH ₃ I, 1 h: 0 °C, 1 h: 80 °C, 59 %; e) SeO ₂ , CH ₃ COOH, 1 h, 120 °C, 42 %; f) MeOH:CH ₃ COOH = 9:1, 12 min, 150 °C, 300 W, 89 %; g) H ₂ SO ₄ (konz.), 6 h, 60 °C, 95 %; h) CH ₃ COOH, H ₂ O, NaNO ₂ , 0 - 5 °C, 89 %.	101
Schema 10	Synthese der Metall-organischen Gerüstverbindung CFA-7	102
Schema 11	Übersicht über die Bistriazolatligenanden und die daraus synthetisierten Netzwerke der MFU-4-Familie. ⁵⁰⁻⁵³	106
Schema 12	Synthese des Metall-organischen Gerüsts CFA-8	126
Schema 13	Flüssig-Phasen Oxidation von Ethylbenzol; Katalysator: CFA-8 (1 mol%), Co-Katalysator: NHPI (10 mol%).	150

- Schema 14** Schematische Darstellung der aeroben Oxidation von Kohlenwasserstoffen katalysiert durch das NHPI/PINO-System in Anwesenheit eines Übergangmetallions.¹¹⁹ 151
- Schema 15** Syntheschema des 2,12-Di-tert.-butyl-6,16-dihydro-[1,2,3]triazol-[4'',5''':6',7']chinaxolin-[2',3':9,10]phenanthrolin-[4,5-abc][1,2,3]triazol-[4,5-i]phenazin; a) tert.-Butylchlorid, AlCl₃, 25 °C, 3 h, 92 %; b) CH₂Cl₂, CH₃CN, NaIO₄, H₂O, RuCl₃ · x H₂O, 40 °C über Nacht, 41 %; c) MeOH:CH₃COOH = 9:1, 15 min, 150 °C, 300 W, 37 %; d) H₂SO₄ (konz.), 6 h, 60 °C, 90 %; e) CH₃COOH, H₂O, NaNO₂, 0 – 5 °C, 30 min, 89 %. 156

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Dirk Volkmer für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anzufertigen. Das mir entgegengebrachte Vertrauen, die hervorragende wissenschaftliche Betreuung, die Förderung und die prima technische Ausstattung des Arbeitskreises haben mir nicht nur täglich große Freude bereitet, sondern auch vieles erleichtert. Die offenen und konstruktiven Diskussionen, sowie die fruchtbaren Kleingruppengespräche während der Promotionszeit waren eine große Hilfe.

Herrn Professor Dr. Leo van Wüllen danke ich für sein Interesse und seine NMR-Messungen zu CFA-1 sowie die Bereitschaft für die Übernahme des weiteren Gutachtens.

Die Kolleginnen und Kollegen sowie Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Festkörperchemie-Lehrstuhls der Universität Augsburg haben durch ein sehr gutes, kollegiales und freundschaftliches Klima zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen. Insbesondere möchte ich mich bei Andreas Kalytta, Dr. Jan Hanss, Dr. Hana Bunzen und Dr. Björn Bredenkötter für die Einweisung in die Gerätschaften sowie die Unterstützung im Labor bedanken. Ein großer Dank gilt meinen Laborkollegen Dr. Maciej Grzywa und Dr. Dmytro Denysenko für die herausragende Stimmung im Labor und die Hilfe im Bereich der Kristallografie sowie der organischen Synthese. Dr. Irena Senkovska der TU Dresden danke ich für die Synchrotron-Messung meiner ersten MOF-Verbindung.

Ganz besonderer Dank gilt euch lieber Sebastian, Basti, Manu und Julia. Es waren schöne Jahre mit euch an und außerhalb der Universität.

Ein dickes Dankeschön gilt meiner Familie, die mich stets begleitet und verständnisvoll unterstützt hat. Ohne euren Support wäre dieser lange Bildungsweg gar nicht erst möglich gewesen.

Abschließend danke ich meiner Freundin Maria für die tolle Unterstützung, das Korrigieren, das Motivieren und dafür, dass du an meiner Seite bist!

Publikationen, Workshop- und Konferenzteilnahmen

Publikationen:

1. P. Schmieder, D. Denysenko, M. Grzywa, B. Baumgärtner, I. Senkovska, S. Kaskel, G. Sastre, L. van Wüllen und D. Volkmer:

“CFA-1: The first chiral metal-organic framework containing Kuratowski-type secondary building units”,

Dalton Transactions, 2013, 42, 10786-10797.

2. P. Schmieder, M. Grzywa, D. Denysenko, M. Hambach und D. Volkmer:

“CFA-7: An interpenetrated metal-organic framework of the MFU-4 family”,

Dalton Transactions, 2015, 44, 13060-13070.

3. P. Schmieder, M. Grzywa, D. Denysenko und D. Volkmer:

“Structurally Flexible Triazolate-Based Metal-Organic Framework Featuring Coordinatively Unsaturated Copper (I) Sites”, wird eingereicht.

Workshop- und Konferenzteilnahmen:

1. P. Schmieder und D. Volkmer,

“CFA-1: A new chiral bistriazolate MOF“,

24. Deutsche Zeolith Tagung, 07. – 09. März 2012, Magdeburg.

2. P. Schmieder,

“MOF-Based Chemical Sensors”,

Topical Workshop for PhD students, 12. – 13. März 2012, München.

3. P. Schmieder, M. Grzywa, D. Denysenko und D. Volkmer,

“CFA-1: A Homochiral Metal-Organic Framework Built from Achiral Ligands”,

MOF 2012, 16. – 19. September 2012, Edinburgh/UK.

4. P. Schmieder, D. Denysenko, M. Grzywa, B. Baumgärtner, I. Senkovska, S. Kaskel,
L. van Wüllen und D. Volkmer,

“CFA-1: The first chiral metal-organic framework containing Kuratowski-type secondary
building units”,

25. Deutsche Zeolith Tagung, 6. – 8. März 2013, Hamburg.

5. P. Schmieder, D. Denysenko, M. Grzywa, B. Baumgärtner, I. Senkovska, S. Kaskel,
G. Sastre, L. van Wüllen und D. Volkmer,

“CFA-1: The first chiral metal-organic framework containing Kuratowski-type SBUs”,

International MOF Symposium 2013, 16. – 17. September 2013, Dresden.

6. P. Schmieder, M. Grzywa und D. Volkmer,

“Functional MFU-4-type metal-organic frameworks comprising open metal sites”,

MOF 2014, 28.09. – 01.10.2014, Kobe/Japan.