



ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG
METALLOORGANISCHER
GERÜSTVERBINDUNGEN MIT POTENZIELLEN
ANWENDUNGEN IM ELEKTRISCHEN FELD

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

M. Sc. Ralph Georg Freund

Augsburg, Mai 2023

Erstgutachter:

Prof. Dr. Dirk Volkmer

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung:

17.11.2023

para a minha família.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Metallorganische Gerüstverbindungen und Koordinationspolymere	3
2.1.1 Definitionen.....	3
2.1.2 Retikuläre Chemie.....	4
2.1.3 Klassifizierung von Netzwerken.....	9
2.1.4 Interpenetration von Netzwerken.....	10
2.2 Funktionalität in metallorganischen Gerüstverbindungen	11
2.3 Rotationsdynamiken in metallorganischen Gerüstverbindungen.....	15
2.4 Stimuli-responsive metallorganische Gerüstverbindungen.....	19
2.4.1 Chemische Stimuli	20
2.4.2 Physikalische Stimuli	24
2.5 Elektrische Feld-responsive metallorganische Gerüstverbindungen	27
2.5.1 Elektrische Polarisierung: Theoretischer Hintergrund	27
2.5.2 Beispiele für elektrische Feld-responsive metallorganische Gerüstverbindungen	29
3 Aufgabenstellung und Zielsetzung.....	35
4 Experimentalteil	37
4.1 Analytische Methoden	37
4.1.1 Röntgendiffraktometrie	37
4.1.2 UV/Vis/NIR-Spektroskopie	40
4.1.3 FT-IR-Spektroskopie.....	41
4.1.4 NMR-Spektroskopie	41
4.1.5 Massenspektrometrie.....	42
4.1.6 Thermogravimetrische Analyse	42
4.1.7 BET-Messungen.....	43

4.1.8	Rasterelektronenmikroskopie	43
4.1.9	Heizblöcke und Öfen.....	44
4.2	Synthese organischer Linker	44
4.2.1	4,4'-Bipyrazol (H ₂ bpz)	46
4.2.2	1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H ₂ bpbo)	49
4.2.3	4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (H ₂ bdpebt).....	51
4.2.4	Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H ₂ bbp)	54
4.2.5	5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H ₂ dpbpz)	55
4.3	Synthese Koordinationspolymere und metallorganischer Gerüstverbindungen.....	57
4.3.1	Verwendete Chemikalien und Materialien	57
4.3.2	Synthese von Precursor-Komplexen	59
4.3.3	Synthese von Koordinationspolymeren basierend auf H ₂ bpz	60
4.3.4	Synthese von metallorganischen Gerüstverbindungen basierend auf H ₂ bpbo.....	65
4.3.5	Synthese von Koordinationspolymeren basierend auf H ₂ bbp.....	68
4.3.6	Synthese von Koordinationspolymeren basierend auf H ₂ dpbpz	68
4.3.7	Synthese von weiteren Koordinationspolymeren.....	69
5	Ergebnisse und Diskussion	71
5.1	Übersicht der organischen Liganden.....	72
5.1.1	4,4'-Bipyrazol (H ₂ bpz)	73
5.1.2	1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H ₂ bpbo)	73
5.1.3	4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (H ₂ bdpebt).....	73
5.1.4	Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H ₂ bbp)	74
5.1.5	5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H ₂ dpbpz)	74
5.1.6	1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (H ₂ bpb)	74
5.2	Koordinationspolymere auf der Basis von H ₂ bpz: Einfluss auf Dimensionalität durch Anionen und thermische Aktivierung.....	74
5.2.1	Kristallographische Betrachtung der verschiedenen Netzwerke.....	79
5.2.2	Thermische Analyse.....	84
5.2.3	UV/Vis-Spektroskopie	105
5.2.4	Rolle der Anionen auf Kristallstruktur und -größe.....	109
5.3	Metallorganische Gerüstverbindungen basierend auf H ₂ bpbo.....	111

5.3.1	Metallorganische Gerüstverbindungen der Zusammensetzung Zn(bpbo)	111
5.3.1.1	Synthese und Charakterisierung von Zn(bpbo)_II	113
5.3.1.2	Synthese und Charakterisierung von Zn(bpbo)_X	141
5.3.1.3	Zn(bpbo)_II und Zn(bpbo)_X im elektrischen Feld	153
5.3.2	Metallorganische Gerüstverbindungen des Strukturtyps $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(L)_6]$	159
5.3.2.1	Synthese und Charakterisierung von $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bdp)_6]$	159
5.3.2.2	Synthese und Charakterisierung von $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bpbo)_6]$	175
5.3.2.3	Weitere Untersuchungen mit $Cs_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bpbo)_6]$	182
5.4	Weitere Koordinationspolymere	185
5.4.1	Strukturen auf Basis von 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz)	185
5.4.2	Strukturen auf Basis von Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H_2bbp)	195
5.4.3	Strukturen auf Basis von 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H_2dpbz) ...	197
5.4.4	Strukturen auf Basis von 1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (H_2bpb)	199
6	Zusammenfassung und Ausblick	205
	Anhang	211
	Abbildungsverzeichnis	253
	Tabellenverzeichnis	265
	Literaturverzeichnis	267
	Danksagung	281

Abkürzungsverzeichnis

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
3-NPA	3-Nitropropionsäure
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CFA-7	Coordination Framework Augsburg University-7
CSD	Cambridge Structural Database
DAC	Diamant-Amboss-Zelle
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMA ⁺	Dimethylammonium
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DRIFTS	Diffuse Reflexions-IR-FT-Spektroskopie
DSB	Distyrylbenzol
FT	Fourier-Transformation
H ₂ bbp	Dihydrobenzo[1,2- <i>c</i> :4,5- <i>c'</i>]bispyrazol
H ₂ bbta	1H,5H-Benzo(1,2- <i>d</i> :4,5- <i>d'</i>)bistriazol
H ₂ bdp	1,4-Benzendi(4'-pyrazolyl)
H ₂ bdpebt	4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol
H ₂ bpbo	1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol
H ₂ bpz	4,4'-Bipyrazol
H ₂ btdd	Bis(1H-1,2,3-triazolo[4,5- <i>b</i>],-[4',5'- <i>i</i>])dibenzo[1,4]dioxin
H ₂ dppbz	5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol
H ₂ dpeb	4,4'-(2,2-Diphenylethen-1,1-diyl)dibenzoessäure
IMOFs	Interpenetrierende MOFs
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LP	Großporig
MFC	Magnetisches Gerüstkomposit
MFU	Metal-organic Framework Ulm University

MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOFs	Metallorganische Gerüstverbindungen
NIR	Nahinfrarot
NMF	<i>N</i> -Methylformamid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz
NP	Engporig
peb ²	1,4-Phenylene-bis(4-ethynylbenzoat)
ppm	Parts per million
PSM	Post-synthetische Modifikation
pz	Pyrazol
RCSR	Reticular Chemistry Structure Resource
REM	Rasterelektronenmikroskop
SBU	Secondary Building Unit
SPCs	Soft porous crystals
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbares Licht
VT-PXRD	Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktion
XRD	Röntgendiffraktion

1 Einleitung

Ein Blick aus dem Fenster genügt, um unendlich viele Zusammenhänge zu erkennen: Ein Vogel schlägt mit den Flügeln als Reaktion auf den Luftdruck und die Schwerkraft. Ein Grashalm krümmt sich unter dem Einfluss des Windes, der wiederum eine Folge von Luftdruckunterschieden ist. Wolken stehen am Himmel als Reaktion auf die Verdunstung von Wasser und dessen Kondensation und Akkumulation in höheren Atmosphären. Ursache und Wirkung. Diese Zusammenhänge können makroskopisch oder auch so winzig klein sein, sodass wir sie mit bloßem Auge nicht sehen können, und haben die Menschen seit Jahrhunderten beschäftigt und fasziniert. Einer der wohl bekanntesten ist Isaac Newton, der seine Beobachtungen bereits vor fast 300 Jahren in den Newtonschen Gesetzen zu Papier gebracht hat.¹ Auch in der Philosophie hat dies in Form der Kausalität - der Wahrnehmung von Ursache und Wirkung - Eingang gefunden: die Vorstellung, dass wir durch Handlungen einen direkten Einfluss auf das Geschehen um uns herum haben können, auch wenn es hier vielleicht etwas weniger greifbar ist als bei einem Apfel, der einem auf den Kopf fällt.²

Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler sind heute in der Lage, Materialien mit unterschiedlichsten Anforderungen gezielt zu synthetisieren. Auch hier half ein Blick aus dem Fenster und das Vorbild der Natur. Jahrmillionen Jahre der Evolution haben Materialien hervorgebracht, die z. B. so leicht und stabil sind wie keine anderen.³ Auch in Sachen Komplexität hat die Natur Stoffe perfektioniert, vor allem in Bezug auf Dynamik. Diese tritt meist in Form von Reaktionen auf äußere Einflüsse auf und man spricht von Stimulus-responsiven Materialien – letztlich nichts anderes als Ursache und Wirkung. Der Stimulus wird in der Regel durch Veränderungen in der Umgebung des Materials hervorgerufen, z. B. durch Veränderungen der Temperatur, des pH-Wertes oder der chemischen Zusammensetzung, oder durch Bestrahlung mit Licht, Einwirkung einer mechanischen Kraft, oder elektrischer und magnetischer Felder.^{4,5} Als Reaktion werden Veränderungen der physikalischen oder chemischen Eigenschaften im Material selbst hervorgerufen, die drastische Unterschiede in ihrer Komplexität aufweisen können.⁶ Künstliche Systeme nach dem Vorbild der Natur, welche die Fähigkeit besitzen, äußere Reize auf vorhersehbare und kontrollierte Weise wahrzunehmen und/oder darauf zu reagieren, haben aufgrund der steigenden Nachfrage nach intelligenten Materialien große Aufmerksamkeit erregt und werden eine wichtige

Rolle bei der Lösung verschiedenster Schlüsselprobleme der Menschheit spielen.⁵ Für die vorge-sehene Funktion ist es wichtig, dass die Materialien so gestaltet werden können, dass sie der Anwendung entsprechen.⁷ Der vielleicht einfachste Weg dies zu erreichen, ist die Verwendung des Bausteinprinzips, bei dem Bausteine mit unterschiedlichen Funktionen zusammengesetzt werden, um ein Material zu schaffen, welches die gewünschten Funktionen in Abhängigkeit von den jeweiligen Anforderungen enthält. Die Chemie der metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) beruht auf einem ähnlichen Prinzip.^{8,9} Hier werden organische Bausteine mit anorgani-schen letztendlich so verknüpft, dass ein periodisches Netzwerk entsteht. Dieses zeichnet sich nicht nur durch extrem hohe Stabilität, sondern oft auch durch hohe Porosität aus und hat den großen Vorteil, dass die organischen Bausteine mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Funktio-nen ausgestattet werden können. Dies ermöglicht die gezielte Synthese von Stimulus-responsiven Materialien zugeschnitten auf eine Vielzahl von Anwendungen in u. a. Katalyse, biomedizinischen Anwendungen, Datenspeicherung und molekularer Mechanik oder auch als intelligente Materia-lien, Beschichtungen, und Biosensoren.¹⁰⁻¹⁵ Nachfolgend soll eine Übersicht der theoretischen Grundlagen gegeben werden, welche dieser Arbeit zugrunde liegen, um dem Leser ein besseres Verständnis für die im Hauptteil präsentierten Ergebnisse zu geben.

2 Theoretische Grundlagen

Ziel dieses Kapitels ist es, einen allgemeinen theoretischen Hintergrund zu vermitteln, der für das Verständnis der folgenden Kapitel elementar ist. Zunächst wird ein Überblick über die Chemie der metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) sowie die verwendeten Terminologien gegeben. Danach wird Funktionalität diskutiert und wie eine solche in MOFs implementiert werden kann. Als nächstes wird ein Überblick über Stimulus-responsive MOFs gegeben und schließlich werden elektrische Feld-responsive Materialien aufgrund des Stellenwerts explizit hervorgehoben.

2.1 Metallorganische Gerüstverbindungen und Koordinationspolymere

2.1.1 Definitionen

Als erstes soll ein Überblick über die verschiedenen verwendeten Terminologien gegeben werden. Hierfür werden einige Definitionen der IUPAC-Empfehlungen entnommen (IUPAC, die Internationale Union für reine und angewandte Chemie, ist die bestimmende Institution für Empfehlungen zu z. B. Nomenklatur, Symbolen, Terminologie, standardisierten Messmethoden in Bereichen der Chemie), welche entsprechend ihrer Hierarchie aufgeführt werden:

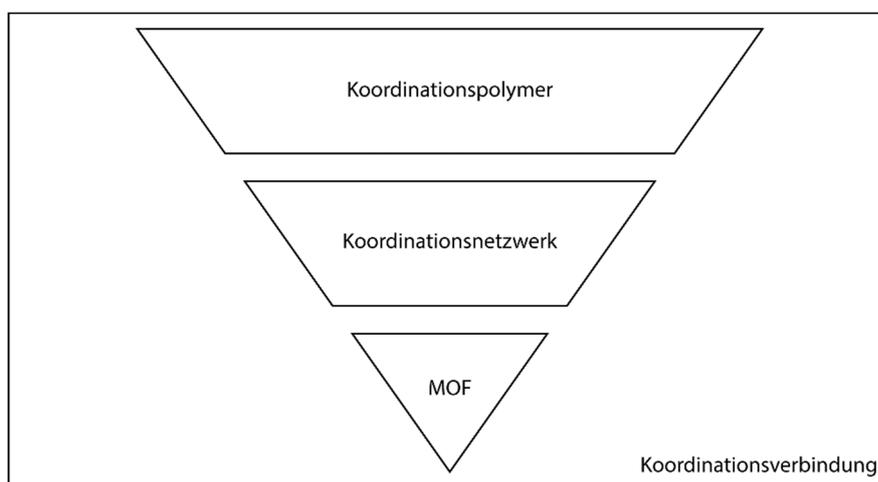


Abbildung 2.1: Terminologie der metallorganischen Gerüste und Koordinationspolymeren (IUPAC-Empfehlungen 2013).

Koordinationsverbindung: Eine Koordinationsverbindung ist eine Verbindung, die eine Koordinationseinheit enthält. Eine Koordinationseinheit ist ein Ion oder ein neutrales Molekül, das aus einem Zentralatom, in der Regel dem eines Metalls, besteht, an das eine Reihe von Atomen oder

Gruppen von Atomen in der Umgebung gebunden sind, die jeweils als Liganden bezeichnet werden.¹⁶

Koordinationspolymer: Eine Koordinationsverbindung mit sich wiederholenden Koordinationseinheiten, die sich in 1, 2 oder 3 Dimensionen erstrecken.¹⁷

Koordinationsnetzwerk: Eine Koordinationsverbindung, die sich durch sich wiederholende Koordinationseinheiten in einer Dimension erstreckt, jedoch mit Vernetzungen zwischen zwei oder mehr einzelnen Ketten [...], oder eine Koordinationsverbindung, die sich durch sich wiederholende Koordinationseinheiten in 2 oder 3 Dimensionen erstreckt.¹⁷

Metallorganische Gerüstverbindung: Ein metallorganisches Gerüst, abgekürzt MOF, ist ein Koordinationsnetzwerk mit organischen Liganden, das potenzielle Hohlräume enthält.¹⁷

Abbildung 2.1 zeigt die Hierarchie der oben genannten Definitionen von Koordinationsverbindungen. Koordinationspolymer kann als allgemeiner Überbegriff verstanden werden, wogegen die Definition der Koordinationsnetzwerke im Vergleich etwas eingeschränkter ist. Metallorganische Gerüstverbindungen unterscheiden sich dahingehend, dass die Koordinationseinheiten durch organische Liganden überbrückt werden, sowie dass potenzielle Hohlräume vorhanden sein müssen. In dieser Arbeit wird zwischen MOFs (sämtliche porösen Strukturen) und Koordinationspolymeren (Strukturen, welche keine Hohlräume aufweisen) unterschieden.

2.1.2 Retikuläre Chemie

Was aus den im vorigen Unterkapitel beschriebenen Definitionen ersichtlich wird, ist, dass die Chemie der metallorganischen Gerüstverbindungen auf Koordinationschemie beruht, es werden also permanente, starke Koordinationsbindungen aufgebaut. Dieses Konzept wird in der Literatur allgemein als retikuläre Chemie beschrieben.¹⁸ Durch retikuläre Synthese können organische Moleküle mit genau definierter Form, Geometrie und Funktionalität mit metallhaltigen Bausteinen zu MOFs zusammengefügt werden (Abbildung 2.2). Durch dieses Designprinzip besitzen MOFs oft frei zugängliche Poren oder Kanäle und Oberflächen von bis zu $7000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ oder höher,^{19,20} größer als in keiner anderen Materialklasse. Damit eignen sie sich für zahlreiche Anwendungen, wie beispielsweise Gasspeicherung und -separation,^{21,22} Wasserdampfsorption,⁷ Katalyse,^{23,24} biomedizinische Anwendungen,²⁵⁻²⁷ Sensorik²⁸⁻³⁰ und Elektronen- und Ionenleitung³¹⁻³⁴.

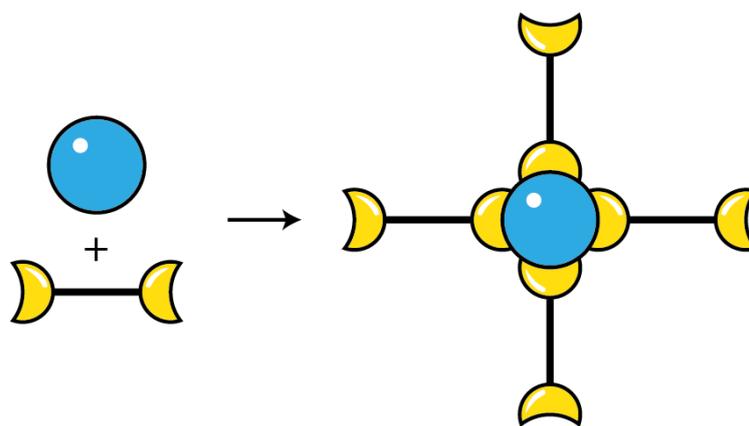


Abbildung 2.2: Anorganische Baueinheit in Form von Metallkationen (dargestellt als blauer Kreis) treten eine Reaktion mit der organischen Baueinheit in Form von organischen Liganden (dargestellt durch einen schwarzen Strich mit zwei Anknüpfungspunkten in Form von zwei gelben Halbkreisen) ein.

Die starre und gerichtete Natur der Bausteine macht die strukturelle Variation sehr vorhersehbar. Organische Linker bzw. Liganden werden mit mehreren Anknüpfungspunkten (in der Regel zwei bis vier oder mehr) synthetisiert, was zu ausgedehnten Festkörpern führt. Diese Anknüpfungspunkte bestehen aus funktionellen Gruppen, die Koordinationsbindungen mit Metallzentren in MOFs bilden (vgl. Abbildung 2.3, wobei hier die Anknüpfungspunkte in Form von Carboxylgruppen dargestellt werden).³⁵ Die sich daraus ergebende Struktur wird mit Hilfe des „Knoten und Platzhalter“ Konzepts interpretiert, das auf den Arbeiten von A. F. Wells für anorganische Kristallstrukturen beruht.^{36,37} Dabei werden die Metallkationen bzw. Cluster als „Knoten“ definiert, die durch „Platzhalter“, in diesem Fall die organischen Liganden, verbunden sind.³⁸ Dies resultiert in einer Abhängigkeit der Netzwerktopologie von der Geometrie und der Koordinationsumgebung der Knoten; je nach bevorzugter Koordinationsumgebung der Metallkationen und Cluster ändert sich die räumliche Orientierung der Linker, was zu unterschiedlichen Netzwerken führen kann. Die Ausbildung der metallhaltigen Einheiten kann in einem endlosen Spektrum möglicher Verknüpfungen, Größen und Geometrien realisiert werden, das von isolierten „nulldimensionalen“ Clustern³⁹ bis zu unendlich in eine Raumrichtung ausgedehnten „eindimensionalen“ Stäben⁴⁰, in zwei Raumrichtungen ausgedehnten „zweidimensionalen“ Folien und dreidimensionalen Netzwerken reicht.⁴¹ Die Geometrie der kombinierten organischen/anorganischen Bausteine, welche sich durch die Ausdehnungspunkte der Liganden ergibt, wird als Secondary Building Unit (SBU) bezeichnet, welche u. a. den Strukturtyp des endgültigen Gerüsts definiert und die Konstruktion eines reichhaltigen chemischen Raums von Materialien ermöglicht (Abbildung 2.3).^{18,35} Die

Topologie selbst hängt allerdings nicht nur von der SBU allein ab, sondern auch vom organischen Liganden, wenn beispielsweise die Anknüpfungspunkte nicht in einer Ebene liegen.

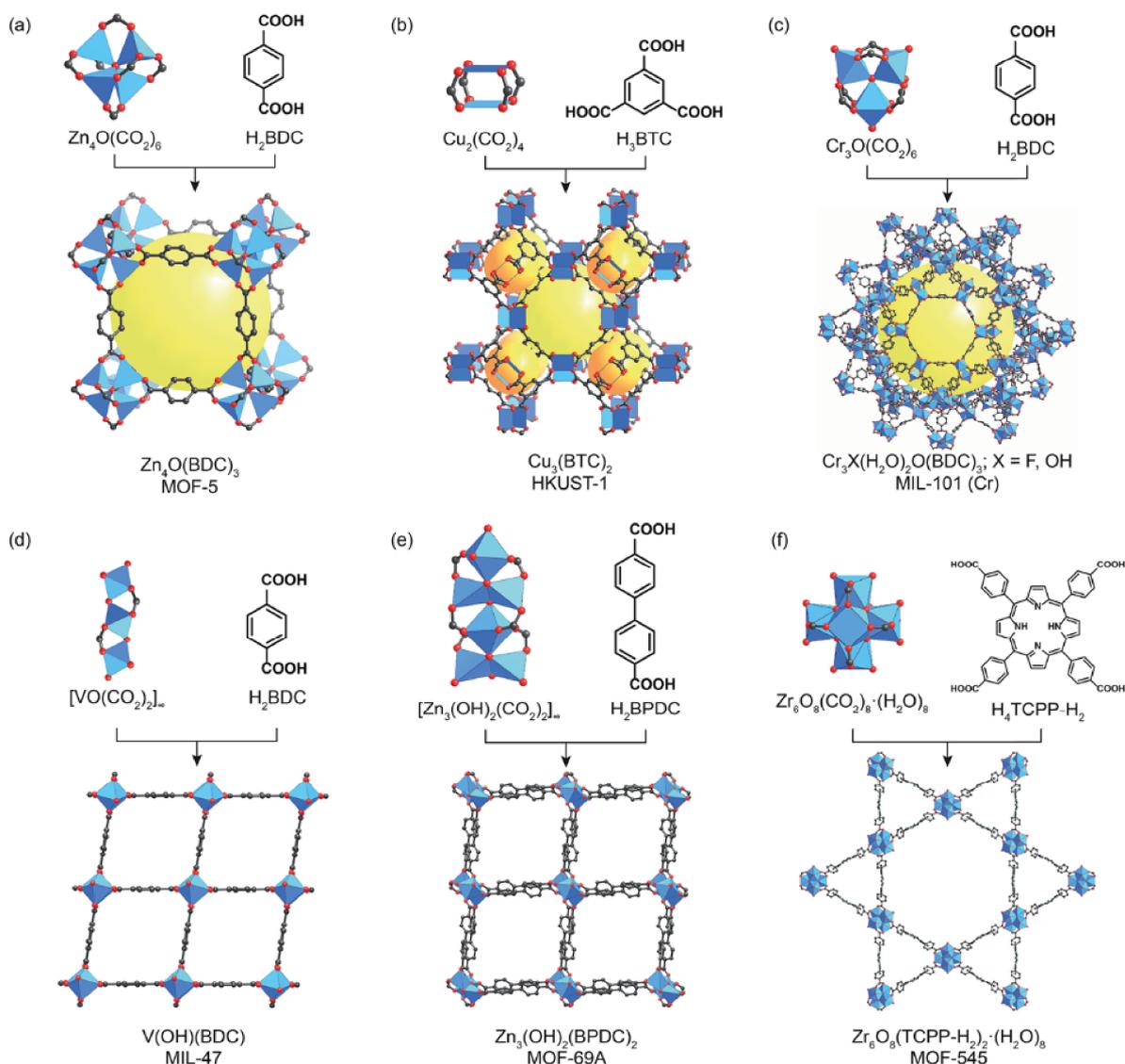


Abbildung 2.3: Der SBU-Ansatz (die Verwendung von mehrkernigen Metallclustern als Knotenpunkte) ermöglicht die Bildung von starren und gerichteten anorganischen Bausteinen, die dann mit geladenen organischen Linkern reagieren können, um MOFs zu bilden.⁴²

Das Konzept der retikulären Chemie soll nachfolgend am Beispiel von MFU-4 (wobei MFU für Metal-organic Framework Ulm University steht) erklärt werden. MFU-4 wird durch eine solvothermale Synthese von wasserfreiem ZnCl_2 und 1H,5H-Benzo(1,2-d:4,5-d')bistriazol (H_2bbta) erhalten.⁴³ Dabei wird eine 5-kernige SBU des Kuratowski-Typs ausgebildet, an welche sechs Triazolatligenanden an das zentrale oktaedrisch koordinierte Zinkion gebunden sind. Die Triazolatligenanden sind um ihre koordinative Bindung an das zentrale Metallion verdreht, so dass die Stickstoffatome an den sechs Kanten eines imaginären Tetraeders angeordnet sind, dessen vier

Ecken von vier peripheren Zinkionen besetzt sind. Letztere werden demnach jeweils von drei N-Donoratomen der organischen Triazololbindungen koordiniert. Die Koordinationsumgebung jedes peripheren Zinkions wird durch einen zusätzlichen (anionischen) Liganden, hier ein Chloridion, vervollständigt (Abbildung 2.4).⁴⁴

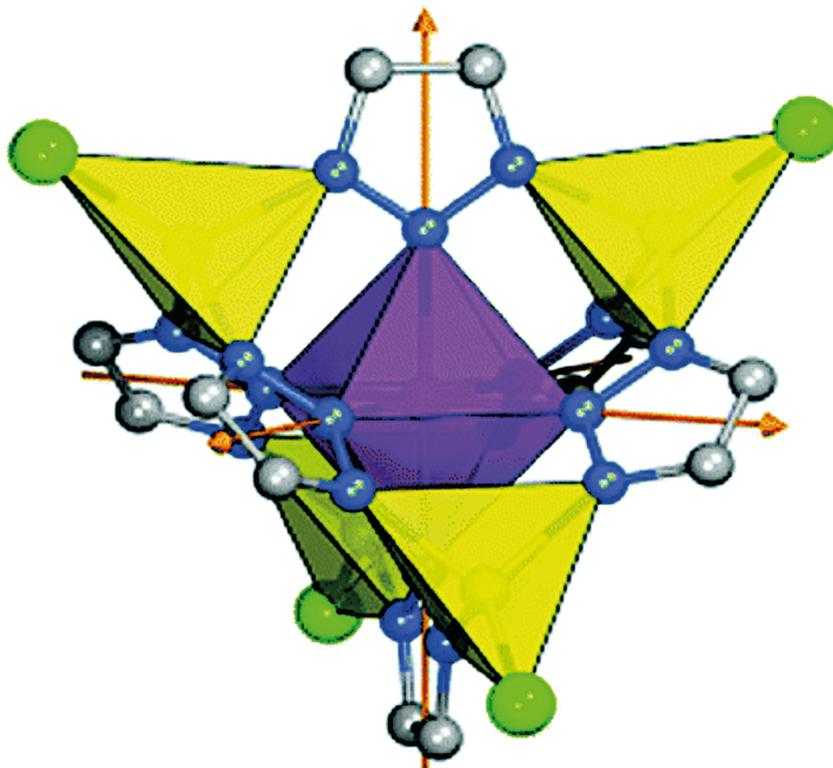


Abbildung 2.4: Kuratowski-Typ SBU von Gerüsten des MFU-4-Typs (zentrales oktaedrisch koordiniertes Metallion: lila Oktaeder, peripheres Zinkion: gelbe Tetraeder; N: blau; C: grau, Cl: grün).⁴⁴

Die Geometrie der SBU wiederum diktiert die Struktur des Netzwerkes (aufgrund des Designs des Linkers ist keine Verdrehung möglich): Die Positionierung der Liganden in der oktaedrischen Koordinationsumgebung des zentralen Zinkions sowie deren intrinsische Starrheit lässt nur eine kubische Konstruktion des Gerüsts zu (Abbildung 2.5, links).

Ausgehend von einem so erhaltenen Netzwerk ist es nun möglich, die Porengröße oder -beschaffenheit systematisch zu variieren, ohne die ursprüngliche kubische Topologie zu verändern. Eine solche Reihe von Strukturen wird als isoretikulär bezeichnet.⁴⁵ So wurde beispielsweise der organische Ligand in MFU-4 durch den längeren Liganden Bis(1H-1,2,3-triazolo[4,5-b],[4',5'-i])dibenzo[1,4]dioxin (H_2btdd) ersetzt und das MOF MFU-4l erhalten, ein Netzwerk der gleichen Topologie, aber mit größeren Porenabmessungen (Abbildung 2.5, rechts).⁴⁶

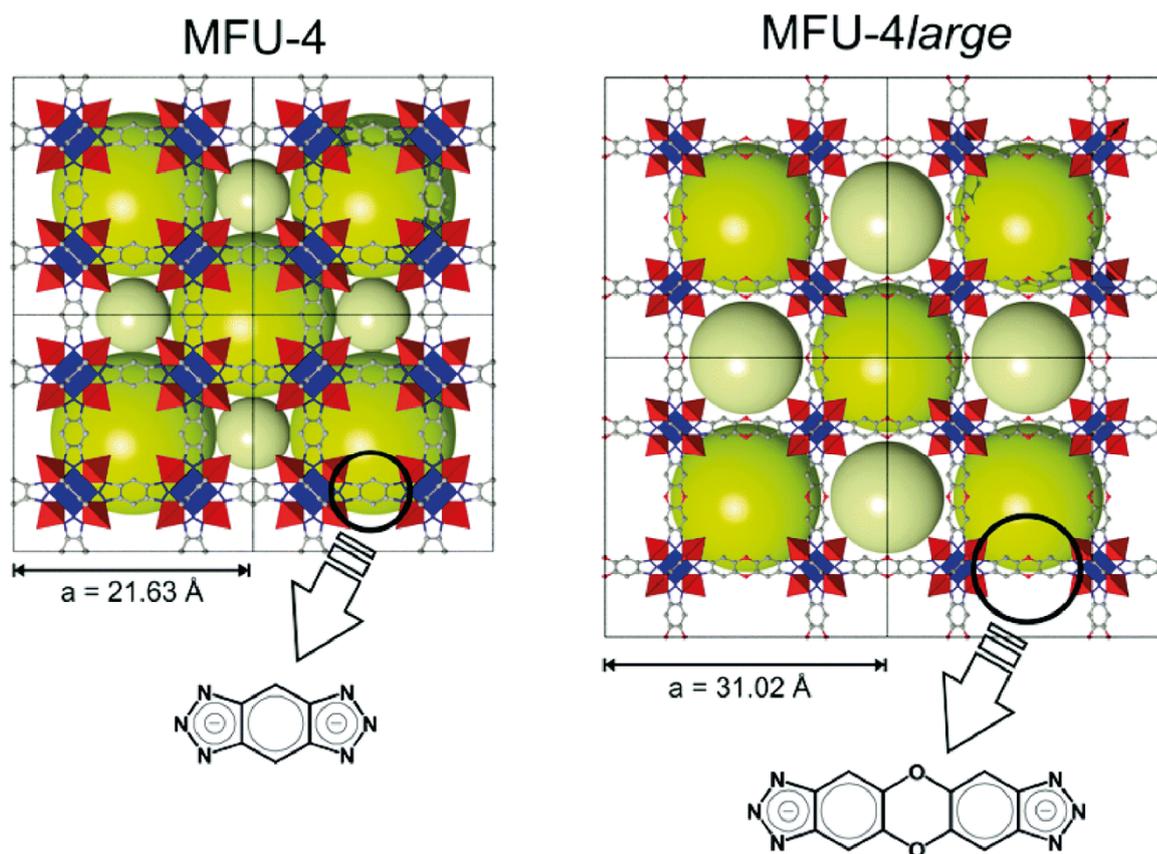


Abbildung 2.5: Isoretikuläre Chemie am Beispiel von MFU-4: Durch Verlängerung des organischen Liganden wird ein Netzwerk des gleichen Strukturtyps erhalten, jedoch mit größeren Porenabmessungen. Modifiziert aus⁴⁴.

Organische Linker können im Prinzip fast beliebig gewählt werden, solange sie in der Lage sind, koordinative Bindungen mit den Metallzentren zu bilden. Auch die Metalle können nahezu willkürlich aus dem Periodensystem ausgewählt werden. Somit ergibt sich ein extrem hoher Freiheitsgrad bei der Wahl der Reaktanten und entsprechend viele verschiedene kristalline Netzwerke konnten in der *Cambridge Structural Database* (CSD) MOF-Sammlung registriert werden (insgesamt mehr als 100.000 verschiedene Netzwerke).⁴⁷

2.1.3 Klassifizierung von Netzwerken

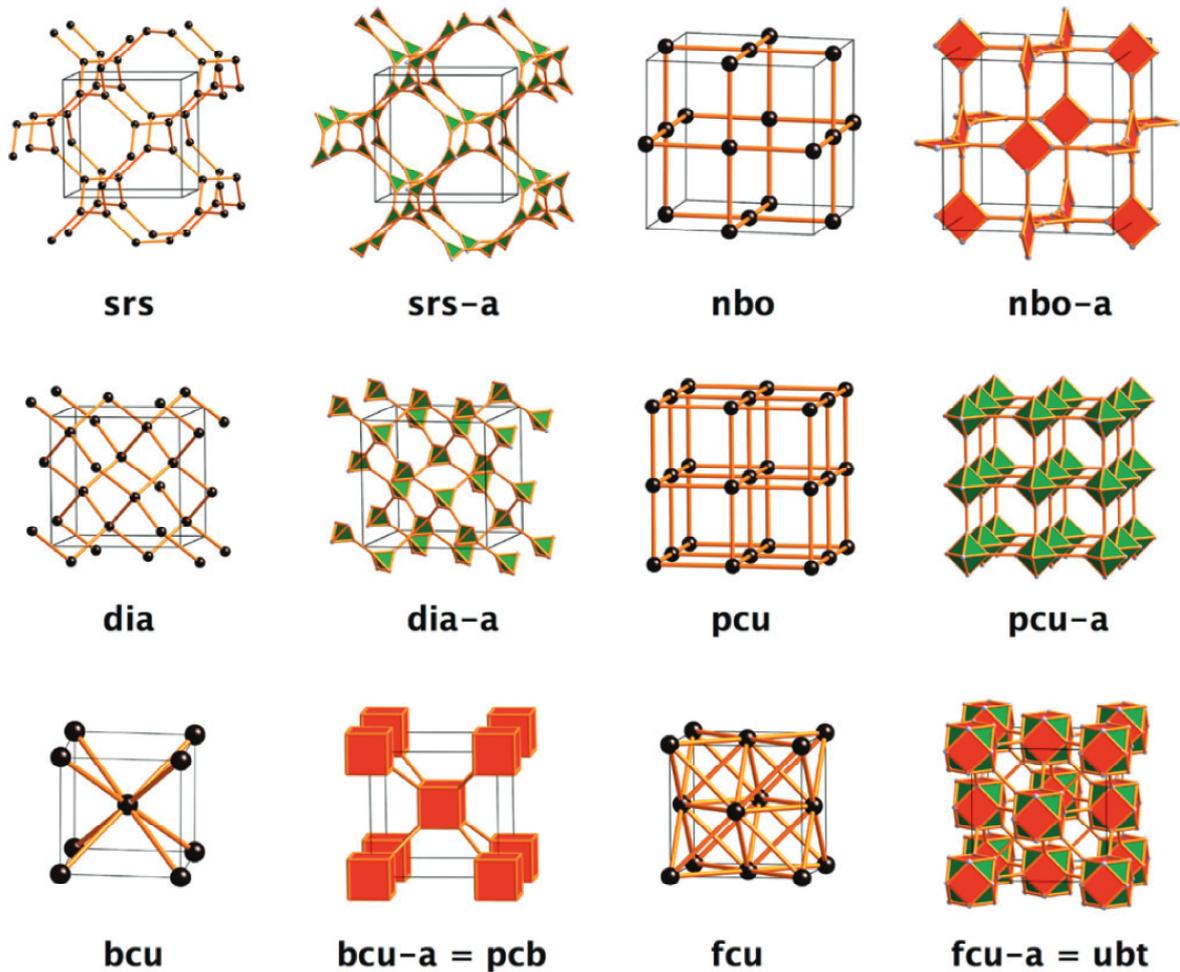


Abbildung 2.6: Die regulären und quasiregulären (**fcu**) Netze in ihren normalen und augmentierten Konformationen.⁴⁸

Um Netzwerke besser zuordnen und vergleichen zu können, wurde eine Methode zur systematischen Klassifizierung (Taxonomie) von Polyedern und periodischen Netzen entwickelt.^{48,49} Dafür werden die der Struktur unterliegenden Muster so betrachtet, dass diese durch sogenannte *tilings* (englisch: Kacheln) ausgebildet werden mit dem Ziel komplexe Strukturen in grundlegende Topologien zu reduzieren. Dabei kann es sich entweder um die Bedeckung einer Oberfläche (eines 2D-Raums) durch polygonale Kacheln (z. B. Quadrate oder Sechsecke) oder eines euklidischen 3D-Raums durch verallgemeinerte Polyeder oder Käfige handeln. Jedes *tiling*, in Abhängigkeit einiger Grundregeln, ist durch eine Transitivität $p q r s$ gekennzeichnet, die besagt, dass es (topologisch) p Arten von Eckpunkten, q Arten von Kanten, r Arten von Flächen und s Arten von Kacheln gibt und trägt durch diese systematische Kategorisierung ein einzigartiges Netz, was den eindeutigen Vergleich dieser ermöglicht.⁴⁸⁻⁵¹ Einige der häufiger vorkommenden Netze sind

mit Symbolen versehen, in der Regel drei fett formatierte Kleinbuchstaben, wie z. B. **dia** für das Netz der Diamantstruktur, und in der Datenbank *Reticular Chemistry Structure Resource* (RCSR) gespeichert.⁵¹

Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch die regulären und quasiregulären (**fcu**) Netze in ihren normalen und augmentierten Konformationen. Reguläre Netze sind diese, die auf regelmäßigen Polygonen oder Polyeder (Dreieck, Quadrat, Sechseck, Tetraeder, Oktaeder, Würfel) basieren, quasiregelmäßige Netze dagegen basieren auf Kuboktaedern als quasiregelmäßige Polyeder.⁴⁸ Die regelmäßigen Netze haben eine Transitivität von 1 1 1 1, die quasiregelmäßigen von 1 1 1 2.⁵¹ Die augmentierte Konformation ist diese, in welcher die Knoten durch die Koordinationsfigur ersetzt und das RCSR-Symbol durch **-a** ergänzt wird.

2.1.4 Interpenetration von Netzwerken

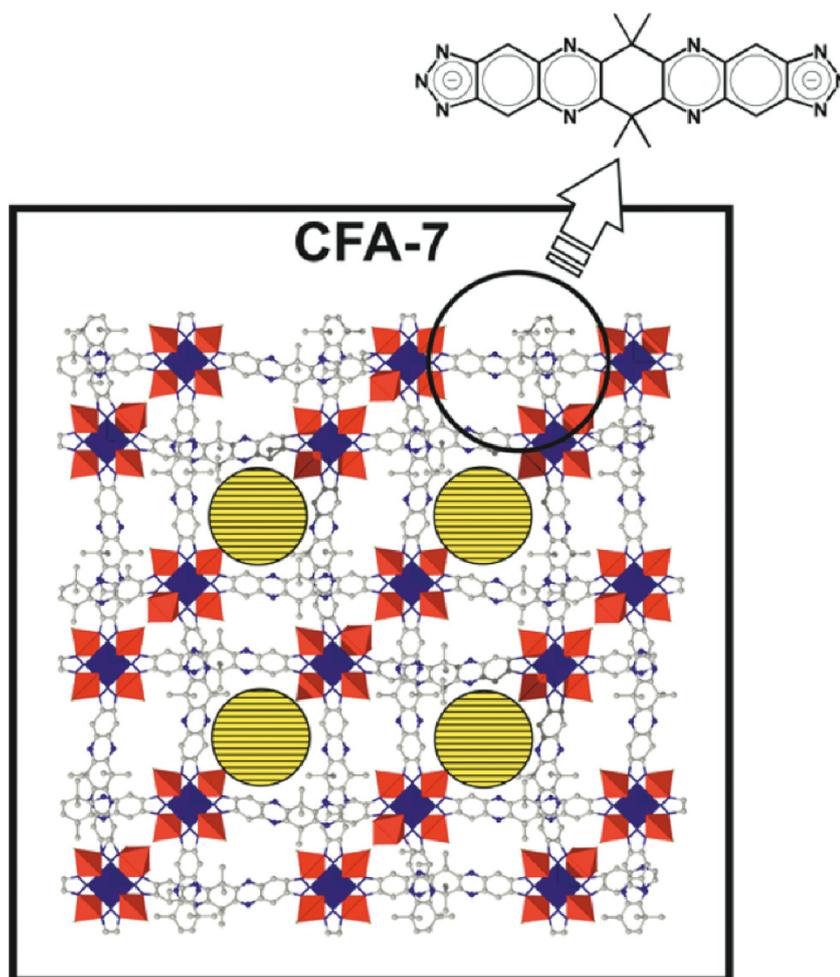


Abbildung 2.7: Das interpenetrierte homo-IMOF CFA-7, welches in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) kristallisiert. Modifiziert aus⁴⁴.

Interpenetrierte MOFs (IMOFs) entstehen durch das Vorhandensein großer, für Lösungsmittel zugänglicher Poren in einem einzelnen Netzwerk. Dies führt dazu, dass die einzelnen Gerüste ineinander verkettet und IMOFs mit einem reduzierten Porenraum ausgebildet werden. Aufgrund dieser Interpenetration können die unterliegenden Grundstrukturen in IMOFs nicht voneinander getrennt werden ohne chemische Bindungen zu brechen. Infolgedessen erhöht die Interpenetration in der Regel die Stabilität dieser Verbindungen erheblich. Da es sich bei den Kräften zwischen den einzelnen Netzwerken in IMOFs nicht um chemische Bindungen, sondern um supramolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, π - π -Stapelung und van-der-Waals-Kräfte handelt, verleiht die Interpenetration den IMOFs häufig strukturelle Flexibilität. IMOFs werden in zwei Typen unterteilt, homo-IMOFs und hetero-IMOFs. Homo-IMOFs beziehen sich auf IMOFs, die identische Netzwerke enthalten, und hetero-IMOFs beziehen sich auf IMOFs, die zwei oder mehr unterschiedliche Netzwerke enthalten.⁵²

Ein Beispiel für ein homo-IMOF ist CFA-7 (Coordination Framework Augsburg University-7), welches Teil der MFU-4-Familie ist und somit ebenso auf Bistriazol-Linkern basiert, allerdings sich dadurch von den vorigen Netzwerken unterscheidet, dass es Interpenetration zeigt (Abbildung 2.7).⁴⁴ Durch den Einsatz noch längerer Linker als schon im Fall von MFU-4L, wurde eigentlich die Synthese des Netzwerks MFU-4XL angestrebt, einer hypothetischen kubischen Gerüststruktur mit besonders hoher spezifischer Oberfläche.

2.2 Funktionalität in metallorganischen Gerüstverbindungen

Das Konstruktionsprinzip der MOFs lässt dem Synthesechemiker einen hohen Freiheitsgrad, welche Ausgangsverbindungen er für die Synthese verwenden kann, solange die Voraussetzung erfüllt ist, dass koordinative Bindungen gebildet werden können und erlaubt es Porosität und Funktionalität des Gerüsts auf molekularer Ebene genau zu steuern, um eine maßgeschneiderte Wechselwirkung zwischen dem Gerüst und seinen Gastmolekülen zu erreichen (Abbildung 2.9 links).⁵³ So können Größe und Art einer Struktur durch gezieltes Linkerdesign variiert werden ohne die zugrundeliegende Topologie zu verändern (isoretikuläre Reihe, Abbildung 2.8).

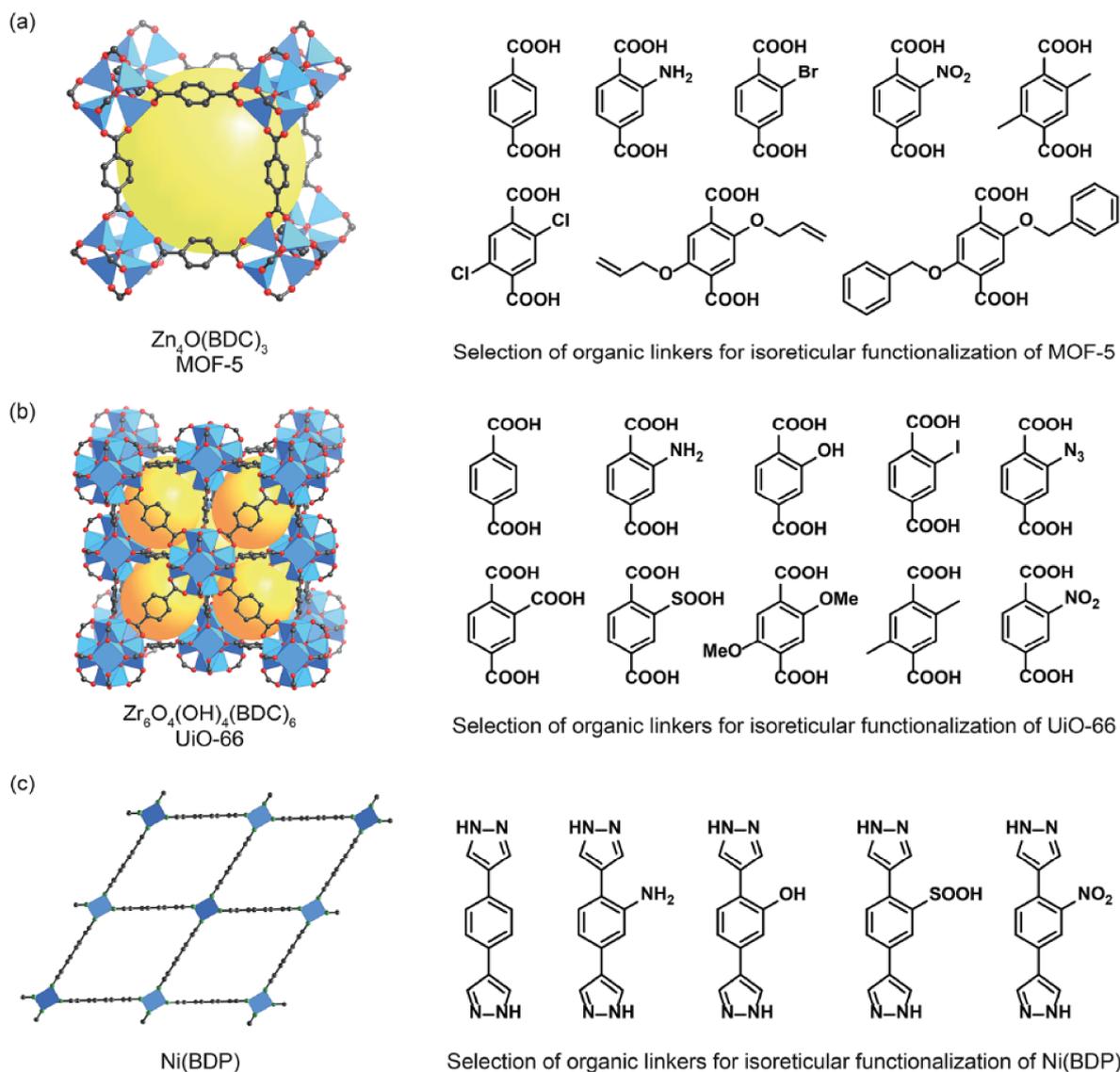


Abbildung 2.8: Isoretikuläre Funktionalisierung von MOFs: die Einführung von Funktionalitäten an den organischen Bindegliedern der MOFs unter Beibehaltung der Topologie des ursprünglichen MOFs. Abgebildet sind Beispiele für MOFs und die entsprechenden organischen Linker zur Herstellung ihrer isoretikulären Strukturen.⁴²

Aber auch völlig neue Strukturen mit neuen Funktionen können durch rationales Design geschaffen werden. Dies ist der Punkt, an dem MOFs wirklich interessant werden: Durch die Möglichkeit, spezifische Funktionalitäten in Abhängigkeit von den organischen Linkern in MOFs einzubauen, d. h. sie auf den Verwendungszweck maßzuschneidern, eignen sich diese Materialien für zahlreiche unterschiedliche Anwendungen.^{9,54} Auch post-synthetisch, d. h. nach der Ausbildung des MOF-Netzwerks, ist es noch möglich neue Funktionalitäten in das Netzwerk einzuführen. Diese post-synthetische Modifikation (PSM) kann sich auf die organischen Linker, aber auch auf die SBU konzentrieren und ermöglicht es (Abbildung 2.9 rechts), funktionelle Gruppen in MOFs einzubauen, die die manchmal rauen Synthesebedingungen von MOFs nicht vertragen,⁵⁵ bzw.

Metallkationen auszutauschen.⁵⁶ Für eine erfolgreiche PSM ist es wichtig, dass sich das MOF während der Reaktion nicht zersetzt, und seine Struktur, Kristallinität und Porosität beibehält.⁵⁶

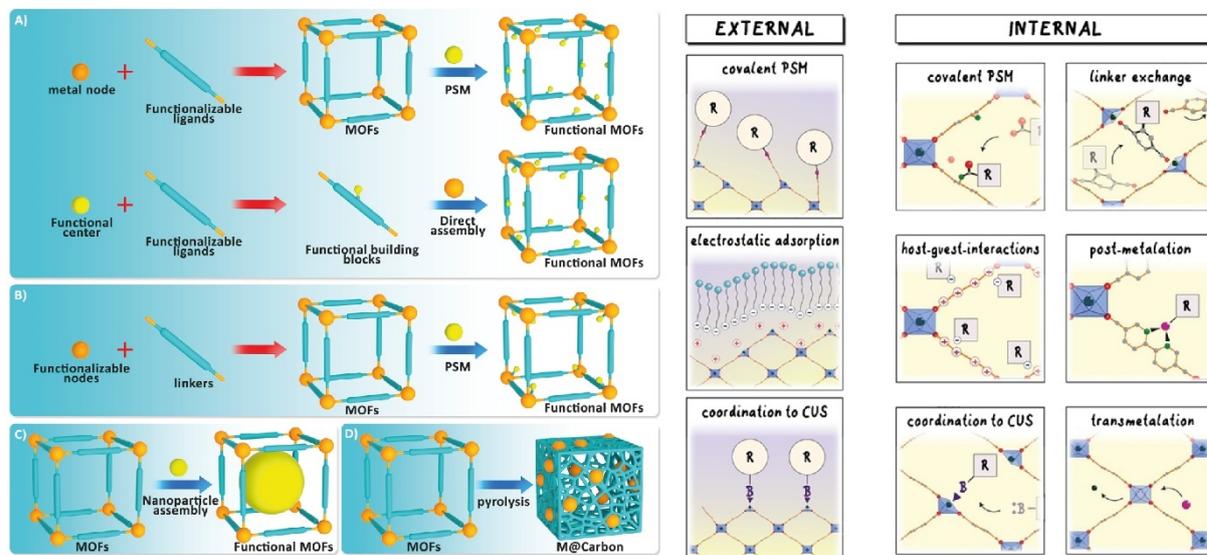


Abbildung 2.9: Links: Aufbau eines funktionellen MOFs durch direkten Aufbau oder PSM eines Linkers (a) oder eines Metallzentrums (b), Einschluss von Nanopartikeln (c) oder Verwendung des MOFs als Kohlenstoffsubstrat (d).²³ Rechts: Übersicht verschiedener PSM-Strategien: selektive Funktionalisierung der äußeren Oberfläche und interne Modifikation des periodischen Gitters. B=koordinierender Linker. R=beliebiger Rest.³⁵

So konnten beispielsweise hochaktive Metallzentren mit Hilfe von PSM in MFU-4l eingebaut werden. Die sogenannte Kuratowski-Einheit wurde bereits in Kapitel 2.1.2 (Abbildung 2.4) vorgestellt und weist Koordinationsstellen auf, die an Komplexe vom Skorpionat-Typ erinnern, die jedoch nicht durch sperrige Substituenten vor ungünstigen Nebenreaktionen geschützt werden müssen (Abbildung 2.10a). Durch Chlorid-Formiat-Ligandenaustausch konnte aus MFU-4l durch thermische Aktivierung eine hochreaktive Zink^{II}-Hydrid-Spezies erzeugt werden. Alternativ dazu führte die postsynthetische Metallmetathese, d. h. der Ersatz von Zn^{II}Cl-Einheiten durch Cu^{II}-Ionen und die anschließende thermische Aktivierung, zu dreifach koordinierten ungesättigten Cu^I-Stellen, die unter Umgebungsbedingungen eine reversible und bemerkenswert starke Chemisorption kleiner Moleküle (d. h. H₂, O₂, N₂ und C₂H₄) zeigten (Abbildung 2.10c).⁵⁷

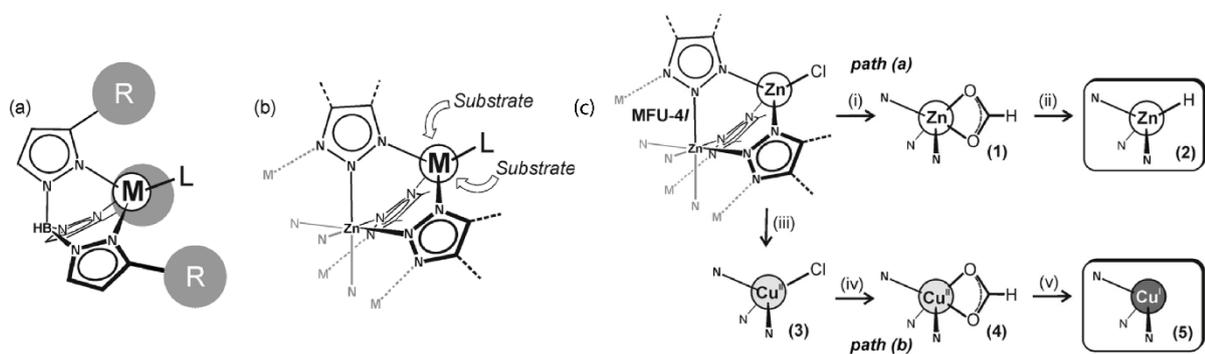


Abbildung 2.10: a) Skorpionatkomplex. b) Teil des Grundbausteins (Kuratowski-Einheit) von Gerüsten des MFU-4-Typs mit koordinativ ungesättigten, für das Substrat zugänglichen Koordinationsstellen (M =(Übergangs)metall, L =Ligand, R =sperriger Substituent, z. B. $t\text{Bu}$). c) Reaktionswege, die zu MFU-4I-Derivaten **2** und **5** mit aktiven Metallstellen führen. Reaktionsbedingungen: i) $\text{HCOOLi}/\text{MeOH}$, Raumtemperatur; ii) 300 °C , 30 min, unter Vakuum; iii) CuCl_2 , DMAc, 60 °C ; iv) $\text{HCOOLi}/\text{MeOH}$, Raumtemperatur; v) 180 °C , 1 h, unter Vakuum. Zusammengesetzt aus zwei Abbildungen aus⁵⁷.

Neben dem Austausch der tetraedrisch koordinierten peripheren Zinkatome mit Cu^{II} ist auch der Austausch mit Co^{II} ,⁵⁸ Mn^{II} , Fe^{II} und Ni^{II} möglich,⁵⁹ wodurch verschiedene heterometallische Derivate von MFU-4I erhalten werden konnten, was die Vielseitigkeit des PSM-Ansatzes verdeutlicht.

Gezielte Funktionalität lässt sich auch durch klassische MOF-Synthese in die Netzwerke integrieren, insofern die Ausgangsstoffe, meist die organischen Linker, mit den entsprechenden Funktionalitäten ausgestattet sind. So wurde beispielsweise ein MOF (PCN-601) entwickelt, das aus reaktiven Ni-Oxo-Clusterknoten und lichtsammelnden Metalloporphyrin-Liganden besteht, die über Pyrazolylgruppen verbunden sind, mit dem Ziel, es als Katalysator für die vollständige CO_2 -Photoreduktion in der Gasphase mithilfe von H_2O -Dampf bei Raumtemperatur einzusetzen.⁶⁰ Dabei weisen die Pyrazolylgruppen ein großes π -Konjugationssystem auf, wodurch es zu hohen π -d-Orbitalüberlappungen mit den Ni-Oxo-Knoten kommt. Dies ermöglicht die Integration der katalytisch aktiven Spezies in ein robustes Gerüst und somit die Kombination von Stabilität und Reaktivität in einem MOF-basierten Photokatalysator. Die über das Linkerdesign gestaltete Koordinationssphäre beschleunigt auch den Elektronentransfer vom Ligand zu Ni-Oxo-Knoten erheblich und unterdrückt effektiv die Ladungsrekombination, so dass ausreichend Elektronen für den CO_2 -Reduktionsprozess an den reaktiven Ni-Oxo-Knoten zur Verfügung stehen (Abbildung 2.11).

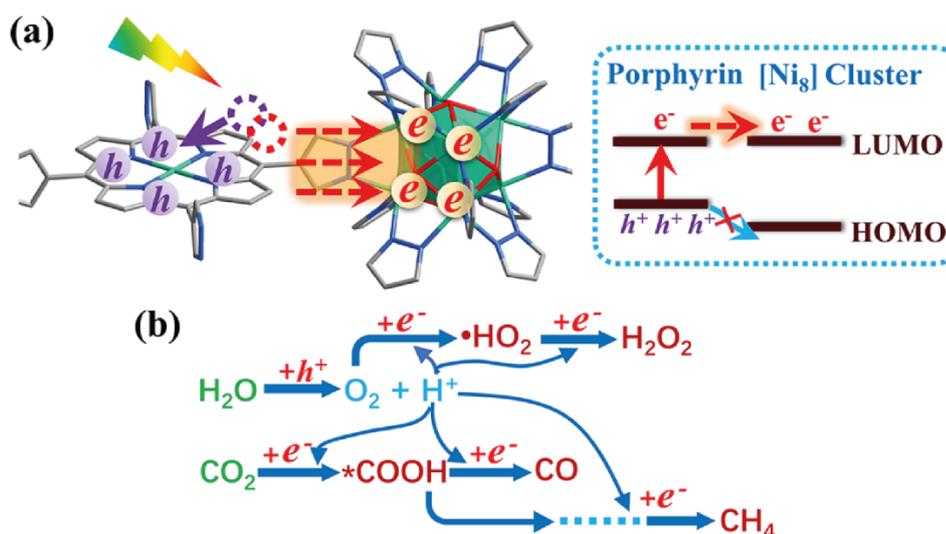


Abbildung 2.11: (a) Ladungstrennung und -übertragung durch die Koordinationssphäre. (b) Reaktionswege für die Produkte.⁶⁰

2.3 Rotationsdynamiken in metallorganischen Gerüstverbindungen

Des Weiteren können MOFs auch mit drehbaren Gruppen ausgestattet werden, welche durch Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Impulsen zur Drehung angeregt werden können. Nachfolgend soll diese Thematik etwas mehr im Detail vorgestellt werden.

Laut Kottas *et al.*⁶¹ ist ein molekularer Rotor als „ein molekulares System, in dem ein Molekül oder ein Teil eines Moleküls gegen einen anderen Teil des Moleküls oder gegen eine makroskopische Einheit wie eine Oberfläche oder einen Festkörper rotiert“ definiert. Dabei handelt es sich um eine eindimensionale Drehung, da sich nur ein einziger Winkel ändert. Üblicherweise wird das Element mit größerem Trägheitsmoment als der Stator und das mit dem kleineren als Rotator bezeichnet. Allerdings ist die Unterscheidung nur dann wirklich eindeutig, wenn das stationäre Element dauerhaft fixiert ist. Um eine Rotation anzuregen, muss die vom antreibenden Feld herrührende Energie thermische Effekte, intrinsische Barrieren im Rotationspotenzial (Abbildung 2.12) und Reibungsverluste überwinden.

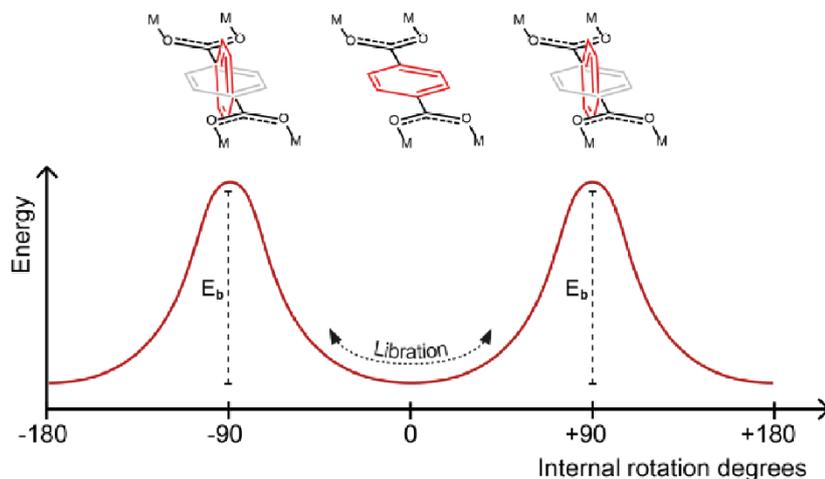


Abbildung 2.12: Torsionspotentialkurve eines Terephthalat-Rotors.⁶²

Dies kann z. B. durch die Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit einem permanenten Dipol, der mit dem Rotator verbunden ist, geschehen. Dies würde ebenso für die Rotoren gelten, welche kein permanentes Dipolmoment, aber eine stark anisotrische Polarisierbarkeit besitzen (für weitere Details siehe Kapitel 2.5.1). Das treibende Feld würde dann sowohl das Molekül polarisieren als auch mit dem resultierenden Dipol wechselwirken.⁶¹

Das Konzept des molekularen Rotors wurde von Gonzalez-Nelson *et al.*⁶² auf MOFs übertragen: Die anorganischen Bausteine bilden zusammen mit den daran koordinierten funktionellen Gruppen den Stator, welcher über eine gemeinsame Achse mit einer rotierenden Einheit, dem Rotator verbunden ist (Abbildung 2.13).

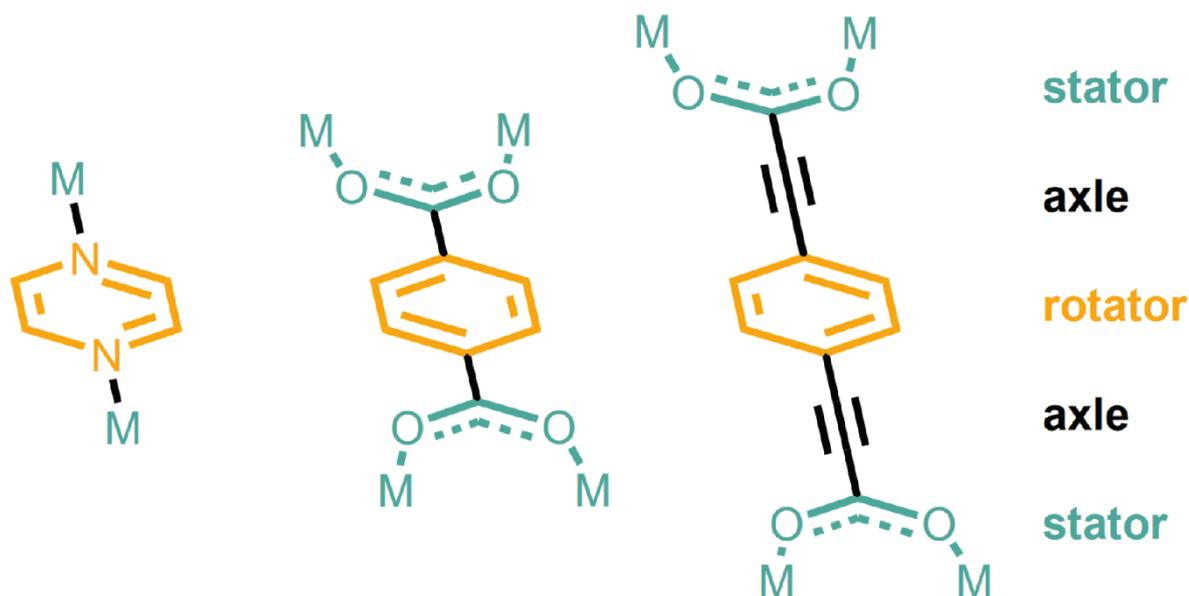


Abbildung 2.13: Visualisierung von Rotator, Stator und gängigen Achsentypen in MOF-Linkern.⁶²

Weiter haben sie die Rotationsdynamiken von MOFs in vier Gruppen unterteilt (Abbildung 2.14):

A. Vollständige Drehung

B. Teilweise Drehung

C. Drehung von Seitengruppen

D. Mechanisch verzahnte Moleküldrehung

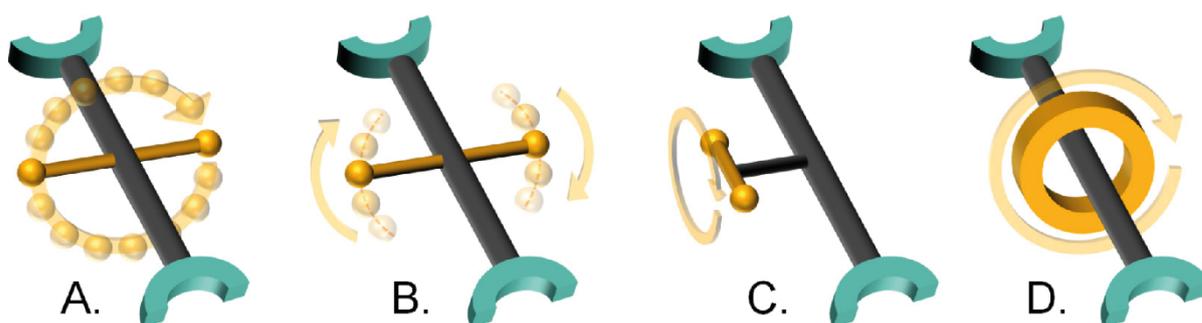


Abbildung 2.14: Veranschaulichung der vier Arten der Rotationsdynamik von Linkern: (A). Vollständige Drehung, (B). Teilweise Drehung, (C). Drehung der Seitengruppe, (D). Mechanisch verzahnte Moleküldrehung.⁶²

Feste Phasen gelten allgemein als am wenigsten geeignet, um schnelle molekulare Bewegungen aufrechtzuerhalten. Allerdings können in Festkörpern mit geringer Dichte (wie MOFs) molekulare Einheiten dauerhaft voneinander getrennt werden, was gegenseitige Wechselwirkungen verhindert und eine ungewöhnliche innere Dynamik fördert, die der von flüssigen und gasförmigen Phasen ähnelt und zu Phänomenen wie hohen Wärmekapazitäten, geringer Oberflächenreibung und unerwarteten physikalischen und chemischen Eigenschaften führen kann.⁶³ Ein angemessenes freies Volumen für die Rotation der Rotorgruppen ist dabei ein Schlüsselparаметer.⁶⁴ Durch die Ausnutzung von Rotationsachsen mit weichen Torsionsbarrieren, wie sp^3 - sp^2 - und sp^2 - sp -Bindungen, und die Verhinderung der nachteiligen Auswirkungen auf die Rotation, die durch die elektronische Konjugation zwischen Rotator und Stator und sterische Hinderungen zwischen Liganden verursacht werden, können schnelle molekulare Rotoren hergestellt werden (Abbildung 2.15); Rotoren, die einen hohen σ -Anteil an der zentralen Bindung besitzen oder an Dreifachbindungen angrenzen, erreichen äußerst niedrige Energiebarrieren ideal für Rotationsanregungen.⁶³ Darüber hinaus ist eine frustrierte Symmetrieübereinstimmung zwischen der Symmetrie von Molekülrotoren und benachbarten Gruppen äußerst wirksam, um die Anzahl der Minima entlang einer

vollständigen Drehung zu erhöhen und das Energieprofil bei der Drehung (vgl. Abbildung 2.12) abzuflachen.⁶⁴ Mit dieser Strategie, der Verringerung der Rotationsenergiebarriere, können so hohe Rotationsraten wie in der Gas- oder Flüssigphase erreicht werden.^{63,65,66}

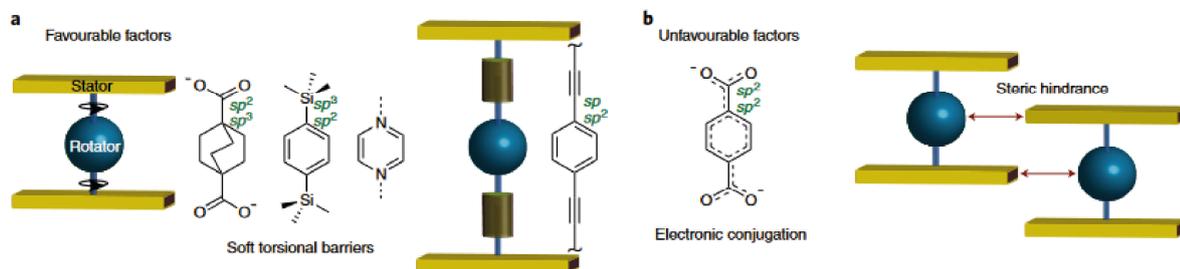


Abbildung 2.15: a) Liganden, die molekulare Rotoren mit weichen Drehbindungen (sp^3 - sp^2 - und sp^2 - sp^2 -Bindungen) entlang der Rotorachsen enthalten, als günstige Faktoren für Linker-Rotationen. b) Elektronische Konjugation (sp^2 - sp^2 -Bindungen) innerhalb des Liganden und intermolekulare sterische Hinderung, die die Rotordynamik negativ beeinflussen. Modifiziert aus⁶³.

Ein letzter wichtiger Punkt ist die Berücksichtigung der (chemischen und sterischen) Wechselwirkungen zwischen benachbarten Linkern: Je nach Linker und -anordnung können die Rotoren völlig unabhängig, in Abhängigkeit voneinander oder überhaupt nicht rotieren.^{55,63,67}

Neben diesen kristallinen Nanorotoren mit minimaler Rotationsbarriere ist auch der Einsatz als schaltbare Ferroelektrika zur Informationsspeicherung denkbar. Allerdings muss hier die Aktivierungsbarriere so gestaltet sein, dass sie groß genug ist, um zwei gleichwertige Konfigurationen niedriger Energie zu trennen (analog zum Binärcode moderner Computer), aber niedrig genug, dass beide Konfigurationen durch Anlegen elektrischer Felder leicht ineinander umschaltbar sind.

Beispiele für Linker, die eine rotierende Gruppe ausgestattet mit einem großen Dipolmoment enthalten, sind 4,7-Bis(1*H*-pyrazol-4-yl)-2,1,3-benzothiadiazol und 4,7-Bis(1*H*-pyrazol-4-yl)-2,1,3-benzoxadiazol, Linker grundsätzlich vom gleichen Aufbau, allerdings mit unterschiedlich starken Dipolmomenten (Abbildung 2.16).

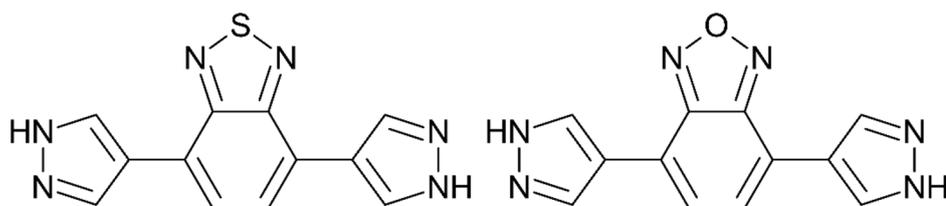


Abbildung 2.16: Links: 4,7-Bis(1*H*-pyrazol-4-yl)-2,1,3-benzothiadiazol, rechts 4,7-Bis(1*H*-pyrazol-4-yl)-2,1,3-benzoxadiazol.

Aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede zeigt der oxadiazolhaltige Linker ein deutlich höheres Dipolmoment als der thiadiazolhaltige, auch wenn genaue Zahlen nicht bekannt sind; allerdings geben die Werte der rotierenden Fragmente einen guten Anhaltspunkt für Größe und Unterschied, wobei 2,1,3-Benzothiadiazol ein Dipolmoment von 1,79 D und 2,1,3-Benzoxadiazol von 4,04 D aufweist.⁶⁸

Die letzten zwei Unterkapitel haben einen Einblick in das hohe Maß an Freiheit gegeben, Funktionalität in MOFs zu inkorporieren. Gerade diese Eigenschaft, Netzwerke beinahe willkürlich für Einsatzgebiete zu designen, ist es, was MOFs hinsichtlich so vieler Anwendungen so interessant macht.

2.4 Stimuli-responsive metallorganische Gerüstverbindungen

Ein Anwendungsgebiet sind die Stimuli-responsive Materialien. Diese können als Substanzen verstanden werden, welche Veränderungen in ihrer lokalen Umgebung erkennen und auf diese durch Umgestaltung ihrer inhärenten physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften reagieren können.¹⁰ MOFs erweisen sich aus unterschiedlichen Gründen als prädestiniert für eine solche Aufgabe: der hohe Freiheitsgrad beim Linkerdesign, die geordnete Struktur der kristallinen Produkte aber auch die Flexibilität, die einige der Netzwerke bieten, und die Zugänglichkeit aufgrund der hohen Porosität.⁶⁹⁻⁷¹ Flexible MOFs werden diese bezeichnet, die in der Lage sind, Phasenumwandlungen zu vollziehen, die mit einer wesentlichen Änderung des Volumens der Einheitszelle einhergehen und bei denen sich die kristallographische Raumgruppe der verschiedenen Phasen ändern kann (ein Vorgang der oft als „atmen“ bezeichnet wird).⁷¹ Solche Strukturen verfügen über ein hochgradig geordnetes Netzwerk, sind aber auch in der Lage, sich strukturell zu verändern und dabei die gleiche oder eine ähnliche Topologie beizubehalten. Materialien, die ein derartiges bistabiles oder multistabiles Verhalten mit weitreichender struktureller Ordnung aufweisen, werden als *soft porous crystals* (englisch: weiche poröse Kristalle, SPCs)⁷² bezeichnet.⁷¹ In Abhängigkeit vom Netzwerk kann sich also die Gesamtstruktur während der Reaktion auf den äußeren Stimulus verändern (flexible MOFs, auch oft als dynamisch tituliert) oder unverändert bleiben (starr).^{10,73} Diese Veränderungen, die Reaktion auf den Stimulus, können reversibler oder irreversibler Natur sein. Die reversiblen Veränderungen können durch Unterbrechung des Reizes

oder durch Anwendung eines Gegenreizes wiederhergestellt werden, während die irreversiblen Veränderungen permanent sind.¹⁰

Der ausgeübte Stimulus interagiert mit den funktionellen Gruppen der MOF-Struktur, der MOF-Struktur selbst, oder in die MOF-Struktur inkorporierte Gastmoleküle und ruft eine Veränderung der Eigenschaften des MOFs hervor.⁶⁹ Auf Stimuli reagierende MOFs können je nach Art des Stimulus in zwei Kategorien unterteilt werden: MOFs, die auf chemische Stimuli reagieren, und MOFs, die auf physikalische Stimuli reagieren. Zu den chemischen gehören u. a. reaktive Spezies, ionische Wechselwirkungen, pH-Wert, Redox und Biomoleküle, zu den physikalischen gehören u. a. Temperatur, Licht, Druck, Ultraschall und magnetische/elektrische Felder.¹⁰

2.4.1 Chemische Stimuli

Aufgrund der inhärenten Porosität von MOFs können Moleküle in gasförmigem oder flüssigem Zustand innerhalb des Gerüsts adsorbiert werden. Diese Adsorption erfolgt in Folge von Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen dem MOF und dem adsorbierten Molekül (z. B. C-H \cdots π , $\pi\cdots\pi$, Donor-Akzeptor, oder hydrophobe hydrophile Wechselwirkungen).¹⁰ Andere Moleküle hingegen erfahren keine positive Wechselwirkung mit dem Netzwerk und werden abgestoßen oder können aus sterischen Gründen gar nicht erst in das Netzwerk hineindiffundieren. Somit können in Abhängigkeit der Art der Wechselwirkung und dessen Stärke unterschiedliche Moleküle innerhalb des Netzwerks gespeichert und/oder von anderen Molekülen getrennt werden.⁷³

Ein schönes Beispiel für ein solches Wirt-Gast-Zusammenspiel ist das flexible MOF auf Zn-Basis [Zn₂(Terephthalat)₂(Triethylendiamin)]_n, versetzt mit dem Fluoreszenzmarker Distyrylbenzol (DSB).⁷⁴ Die Idee dabei war, ein Reportermolekül, das strukturelle Veränderungen eines flexiblen Netzwerks auslesen kann, als Gast innerhalb eines flexiblen Netzwerks zu integrieren. Dieses Verbundmaterial kann dann Gasmoleküle als weiteren Gast adsorbieren, was zu einer strukturellen Veränderung mit einer dynamischen Änderung der Porengröße und -form führt. Dies wiederum resultiert in einer Konformationsänderung des Reportermoleküls, was unterschiedliche Ausgangssignale hervorruft (Abbildung 2.17). Konkret adsorbierte das erhaltene MOF-Komposit selektiv CO₂ gegenüber anderen atmosphärischen Gasen, wie N₂, O₂ und Ar. Darüber hinaus konnten zwei Gase mit ähnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften, CO₂ und Acetylen (C₂H₂), auch durch unterschiedliche Lumineszenzleistungen unterschieden werden.

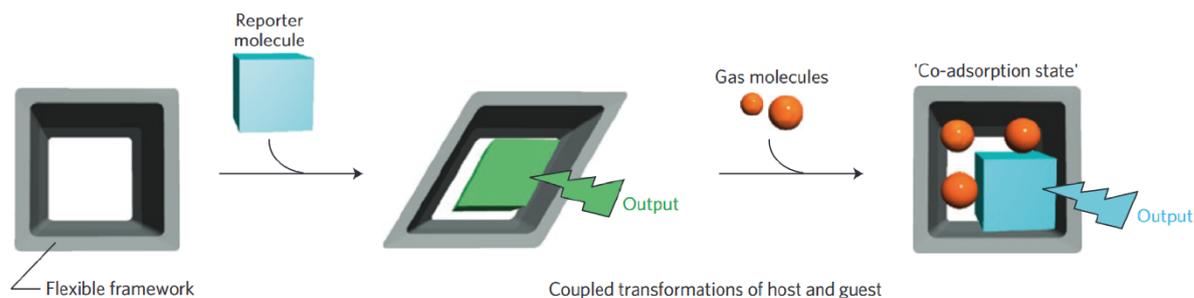


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Nachweises von Gasmolekülen durch gekoppelte Strukturumwandlungen eines flexiblen MOF-Gerüsts und eines Reporter-moleküls.⁷⁴

Das obige Beispiel illustriert, wie man sich eine flexible Struktur als Sensor zunutze machen kann, nachfolgend wird hingegen eine starre vorgestellt. Das IMOF $[\text{Zn}_2(\text{tcpbp})(4,4'\text{-bipy})_2]$ zeigt 4-fache Interpenetration von diamantartigen Netzwerken.⁷⁵ In dieses Gerüst ist ein π -konjugierter Linker integriert, der freie basische Stickstoffatome trägt, die bei Protonierung eine erhebliche Veränderung der Elektronenstruktur erfahren können. Sobald diese Pyridylgruppen protoniert sind, erfährt das Netzwerk eine lösungsmittelbedingte strukturelle Umwandlung und das Sensormolekül zeigt einen abrupten und reversiblen On-Off-Fluoreszenz-Übergang im engen Bereich von $\text{pH}=5,4\text{-}6,2$, wodurch ein empfindlicher pH-gesteuerter optischer Schalter entsteht (Abbildung 2.18). Dies ist aufgrund des Linker-Designs möglich, das eine Metallkoordination mit der Pyridylgruppe in Folge sterischer Hinderung verhindert, wobei der Zugang durch kleine Protonen möglich ist, sodass eine attraktive Strategie zur Konstruktion fluoreszierender MOFs für die pH-Detektion vorliegt.⁷⁵ Darüber hinaus kann das MOF als empfindlicher Sensor für den Nachweis von 3-Nitropropionsäure (3-NPA) verwendet werden, einem hochgiftigen Neurotoxin, das hauptsächlich aus verschimmeltem Zuckerrohr anfällt und möglicherweise Karzinogenität, Teratogenität, Mutagenität, Symptome der Huntington-Krankheit, Funktionsstörungen des zentralen Nervensystems, Hirnschäden und sogar plötzlichen Tod verursachen kann.⁷⁵

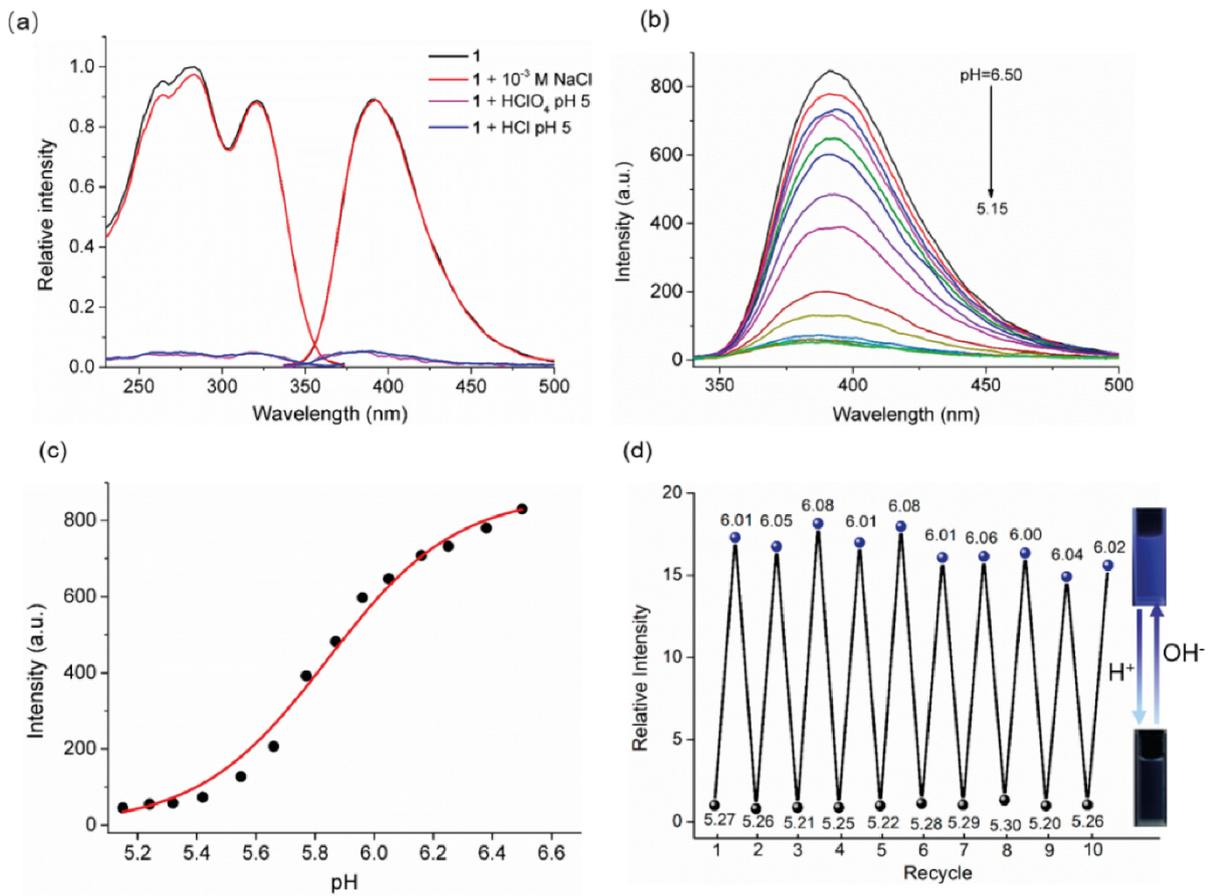


Abbildung 2.18: (a) Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) des MOFs in verschiedenen wässrigen Lösungen. (b) Emissionsspektren der kolloidalen Lösung des MOFs unter verschiedenen pH-Bedingungen bei 320 nm Anregung. (c) Variation der Emissionsintensität bei 393 nm in Abhängigkeit des pH-Werts. (d) Zehn Zyklen des Ein-Aus-Schaltens der Fluoreszenz. Die angegebenen Zahlen entsprechen dem jeweiligen pH-Wert.⁷⁵

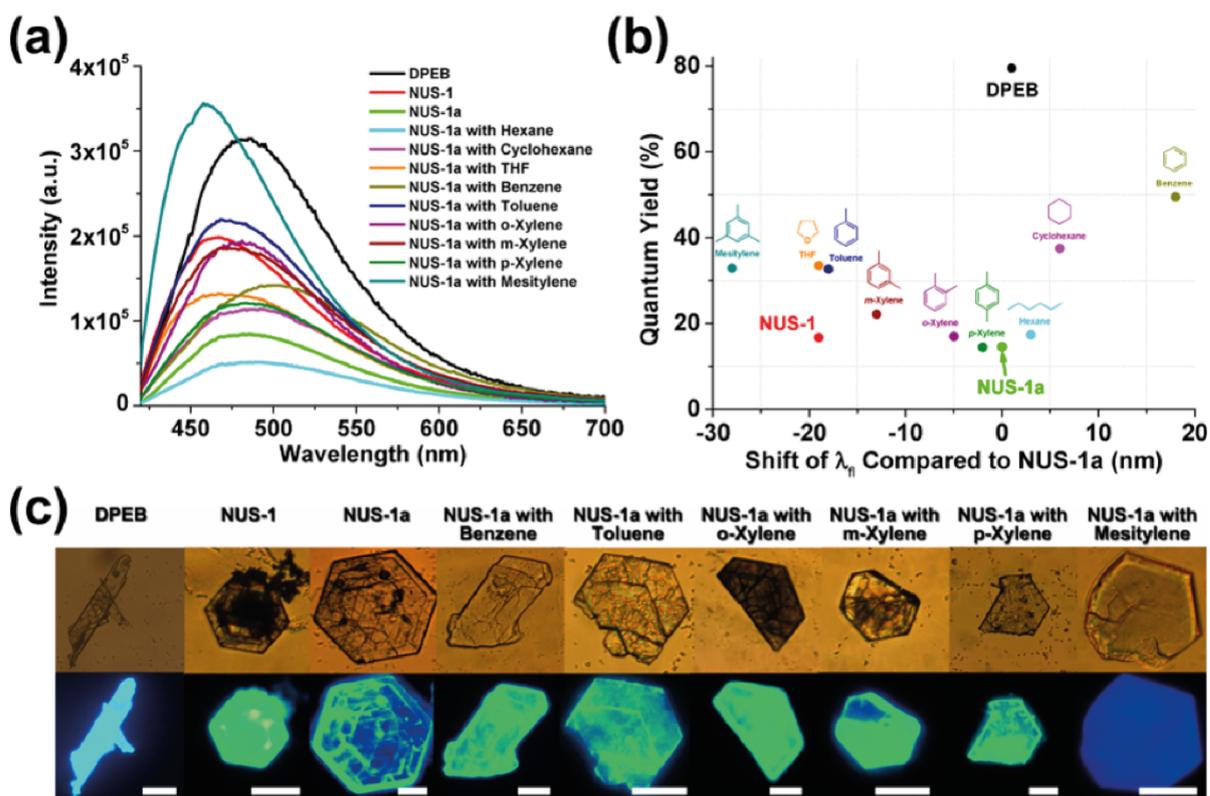


Abbildung 2.19: (a) Fluoreszenz-Emissionsspektren. (b) Verhältnis von Quantenausbeute gegenüber der Verschiebung von λ_{fl} im Vergleich zu NUS-1a. (c) Fluoreszenz mikroskopische Bilder (erste Reihe, optische Bilder; zweite Reihe, Fluoreszenz Bilder; Skala 30 μm).⁷⁶

Weiter können MOFs auch mit rotorhaltigen Linkern zur Molekülerkennung ausgestattet werden wie beispielsweise mit dem 2D-Schicht-MOF $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dpeb})_3] \cdot 2\text{DEF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{dpeb} = 4,4'-(2,2\text{-Diphenylethen-1,1-diyl)dibenzoessäure}$), das einen organischen Linker auf Tetraphenylethenbasis und breite Kanäle enthält, gezeigt wurde. In diesem Linker ist der Olefin-Stator von Phenyl-Rotoren umgeben, die eine einschaltbare Fluoreszenz in das MOF einbringen. Durch die Wechselwirkung mit anderen Molekülen kann die Bewegung eingeschränkt werden, wodurch diese Fluoreszenz ausgelöst wird. Je nach Analyten ändert sich die Intensität und die Emissionsmaxima verschieben sich, was vermutlich auf eine Änderung der Konformation der peripheren Phenylringe zurückzuführen ist. Eine koplanare Konformation würde die π -Elektronenkonjugation fördern, was zu einer bathochromen Verschiebung (Rotverschiebung) führt, während eine senkrechte Konformation die π -Elektronenkonjugation tendenziell schwächt, was eine hypsochrome Verschiebung (Blauverschiebung) zur Folge hat (Abbildung 2.19). Es wurde auch beobachtet, dass mit zunehmender Verschiebung die Quantenausbeute anstieg, was darauf hindeutet, dass die Phenyl-Analyt-Wechselwirkung die Rotation/Vibration der Phenylringe behindern kann,

wodurch die nicht-radiative Abschwächung blockiert und Peakverschiebungen zusammen mit der einschaltbaren Fluoreszenz ausgelöst werden.⁷⁶

2.4.2 Physikalische Stimuli

Neben den chemischen Stimuli, können auch physikalische Stimuli Veränderungen in MOFs hervorrufen. Um beispielsweise die Funktionalität von Mg-MOF-74 zu erhöhen, wurde ein magnetisches Gerüstkomposit (MFC) durch die Inkorporation von Fe_3O_4 hergestellt, das dank der Wechselwirkungen der magnetischen Nanopartikel mit einem externen Magnetfeld effiziente Reaktionen auf externe Stimuli zeigte. Überraschenderweise erhöhte dieses Konzept auch die CO_2 -Adsorptionskapazität des MFCs im Vergleich zum nativen Gerüst. Sobald die magnetischen Nanopartikel in dem MFC einem magnetischen Wechselfeld ausgesetzt waren, wirkten sie als „Nanoheizungen“ und erzeugten lokal Hitze, wodurch ein Großteil des adsorbierten CO_2 aus dem MFC freigesetzt wurde (Abbildung 2.20). Dabei erwies sich die Verteilung dieser „Nanoheizungen“ innerhalb des Netzwerks um die thermisch isolierende Natur der MOFs zu überwinden als entscheidend.⁷⁷

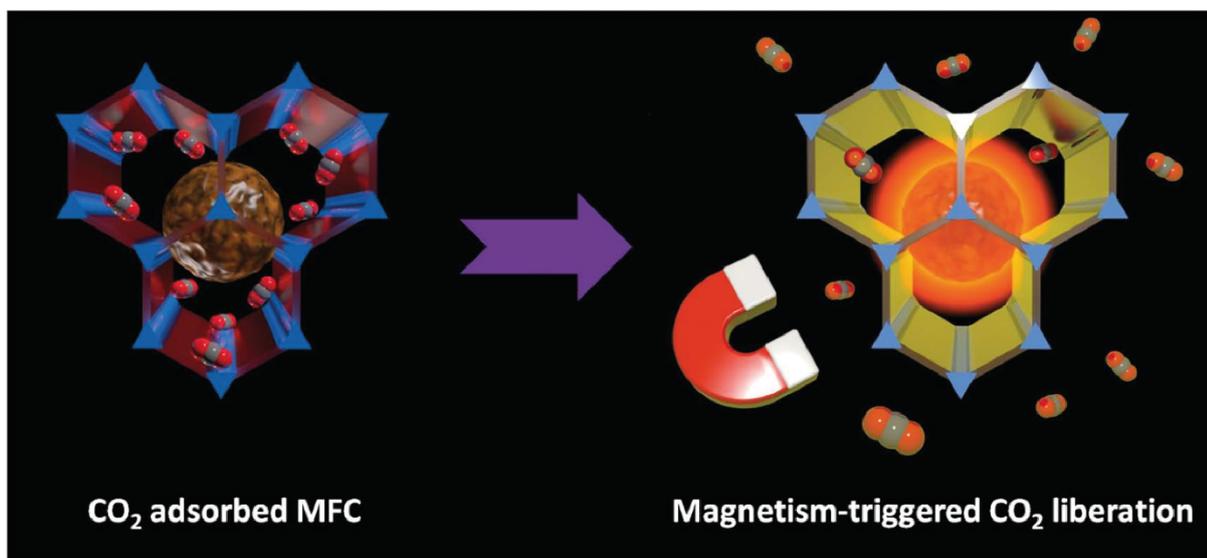


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der CO_2 -Freisetzung aus dem MFC, ausgelöst durch das Anlegen eines externen magnetischen Wechselfeldes.⁷⁷

Durch den Einsatz eines solchen MFC-Systems könnten die erheblichen Energiemengen, die für die Regeneration des Adsorbens erforderlich sind, eines der größten Hindernisse für den breiten Einsatz von CO_2 -Abscheidungstechnologien in Kraftwerken, deutlich reduziert werden.⁷⁷

Neben der Verwendung von Magnetfeldern als Stimuli kann auch Druck Veränderungen in einem Gerüst hervorrufen. So wurde beispielsweise der Chromophor 1,4-Phenylen-bis(4-ethynylbenzoat) (peb^{2-}) in das Hf-basierte MOF $[\text{Hf}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{peb})_6]_n$ ⁷⁸ eingebaut und die strukturelle und spektroskopische Reaktion des Linkers auf Druck durch Experimente mit einer Diamant-Ambosszelle (DAC) untersucht (Abbildung 2.21).⁷⁹ Dabei wurde das zweifach interpenetrierte MOF im Inneren des Hohlraums platziert und mit einem flüssigen (hydrostatischen) Medium umgeben, um einen gleichmäßigen Druck auf die Probe auszuüben. Mit einer modifizierten Merrill-Bassett-DAC wurden Hochdruckbeugungsdaten und *in situ* Messungen von UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren bei einem Druck von bis zu 2,1 GPa erfasst.

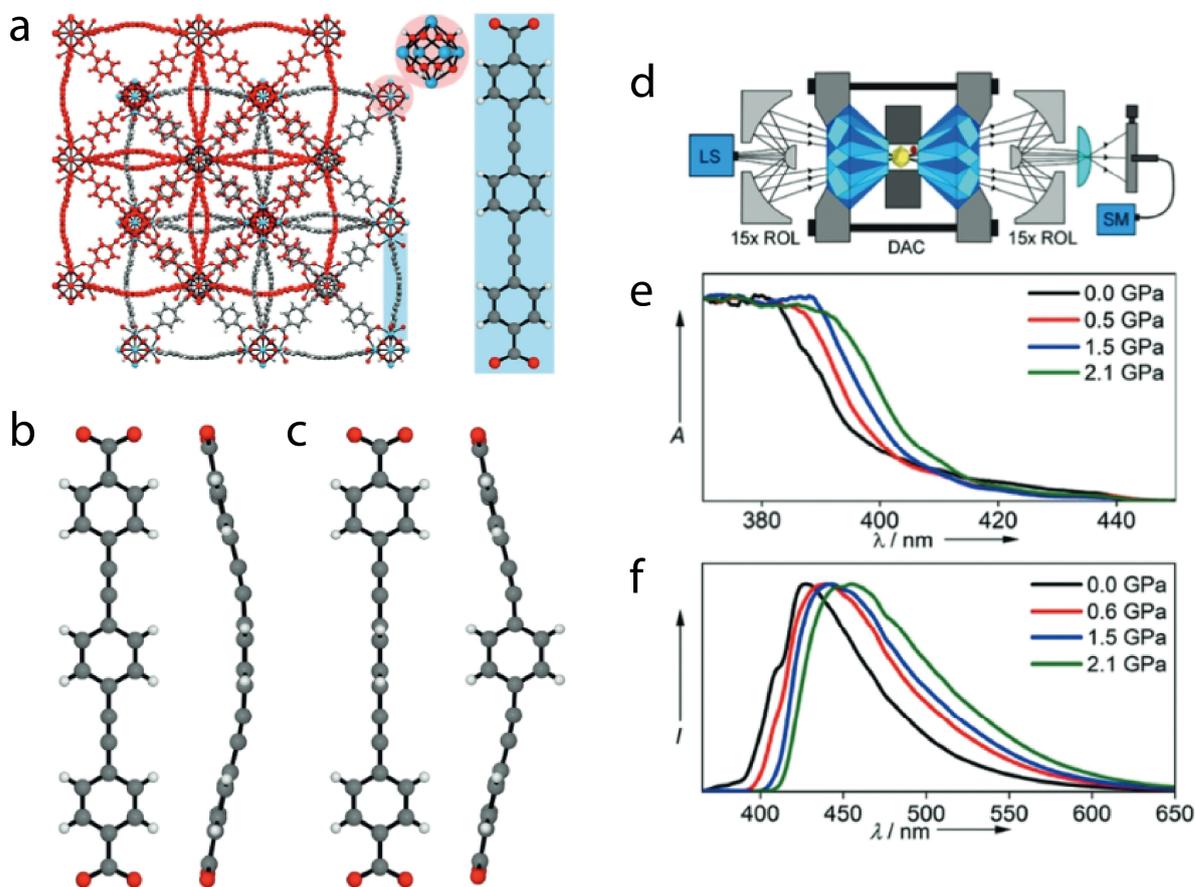


Abbildung 2.21: a) Die Festkörperstruktur von Hf-peb, die die Hf₆-SBU und die planare Konformation des peb²⁻-Liganden zeigt. Strukturen von b) des koplanares und c) des verdrehten Konformers des peb²⁻-Linkers, senkrecht und parallel zur Linkerebene gesehen. d) Experimentelles System für die *in situ*-Messung von Fluoreszenzspektren in einer Diamant-Ambosszelle. (LED LS: Lichtquelle; ROL: reflektierende Objektivlinse; DAC: Diamant-Ambosszelle; SM: fasergekoppeltes Spektrometer) e) Druckabhängigkeit des UV/Vis-Absorptionsspektrums. (Absorption, A , ist normalisiert). f) Druckabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm. (Die Fluoreszenzintensität, I , ist normiert). Zusammengesetzt aus zwei Abbildungen aus⁷⁹

Bei Raumtemperatur und Normaldruck wurde festgestellt, dass der zentrale Phenylring des peb^2 -Liganden in zwei Positionen angeordnet ist, von denen eine mit einer Population von 73 % koplanar mit den beiden anderen Phenylringen (und dem Rest des peb^2 -Liganden) ist und die andere mit einer Population von 27 % senkrecht zu diesen steht. Mit steigendem Druck nahm die Population des senkrechten Konformers zu und erreichte bei 2,1 GPa 100 %, gepaart mit einer Abnahme des Volumens der Einheitszelle. Der druckabhängige Übergang der Konformation des Chromophors führt sowohl zu einer Verschiebung des UV/Vis-Absorptions- als auch des Fluoreszenz-Emissionsspektrums, wobei letzteres durch die Relaxation der MOF-Struktur um den angeregten Liganden beeinflusst wird. Ferner wurde gezeigt, dass die beobachtete bathochrome Verschiebung der Emission nicht durch die druckbedingte Verschiebung der Anregungsenergie einer einzelnen emittierenden Spezies verursacht wird, sondern durch die Umwandlung von zwei spektroskopisch unterschiedlichen Grundzustandsspezies, deren Emissionsspektren im Wesentlichen unabhängig vom Druck sind.⁷⁹

Auch Temperatur als Stimulus kann für bestimmte Anwendungen genutzt werden. Die Speicherung von Gasmolekülen unter niedrigem Druck, eine der wichtigsten Herausforderungen der Materialwissenschaften, und der Einsatz Stimuli-responsiver rotorhaltiger poröser Materialien könnten dieses Problem lösen.⁸⁰ Ein Beispiel für Gasspeicherung bei niedrigem Drücken ist $[\text{Zn}(\text{5-methylisophthalat})(4,4'\text{-bipyridin})]_n$, ein MOF mit eindimensionaler Porosität, bestehend aus Hohlräumen und engen Porenfenstern entlang der c -Achse. Die Porenfenster bei 195 K sind mit einer Größe von $2,4 \times 1,5 \text{ \AA}^2$ kleiner als CO_2 ($3,3 \times 3,2 \times 5,4 \text{ \AA}^3$), sodass CO_2 nicht in die Poren eindringen kann. Entsprechend zeigen die CO_2 -Adsorptionsisothermen keine Adsorption bei 195 K, aber eine allmähliche Aufnahme mit zunehmendem Druck bei 296 K (bis zu 1,4 Molekülen CO_2 pro Poreneinheit bei $P=109,95 \text{ kPa}$). ^2H -Festkörper-NMR des deuterierten 4,4-Bipyridyl-haltigen MOFs konnte ein dynamisches Verhalten der Rotorgruppen des Linkers bei 400 kHz (273 K) bzw. 600 kHz (296 K) feststellen, was die Diffusion von CO_2 in die Poren bei Raumtemperatur ermöglicht. Durch diese Rotordynamiken ist es somit möglich, das bei Raumtemperatur adsorbierte CO_2 bei niedrigeren Temperaturen (195-223 K) aufgrund der sterischen Hinderung durch die unbeweglichen Rotoren in den Hohlräumen unter Vakuum zu halten (Abbildung 2.22). In ähnlicher Weise konnte die Speicherung von CH_4 bei 195 K unter Vakuum gezeigt werden. Damit ist diese Studie der erste Bericht über die Speicherung von Gasmolekülen, die durch die Rotation

oder Vibration des molekularen Rotors kontrolliert wird, die Speicherung von Gasmolekülen unter Vakuum oder sehr niedrigem Druck (10 Pa) und die quantitative Analyse der lokalen Dynamik von Gasmolekülen und molekularen Rotoren in MOFs.⁸¹

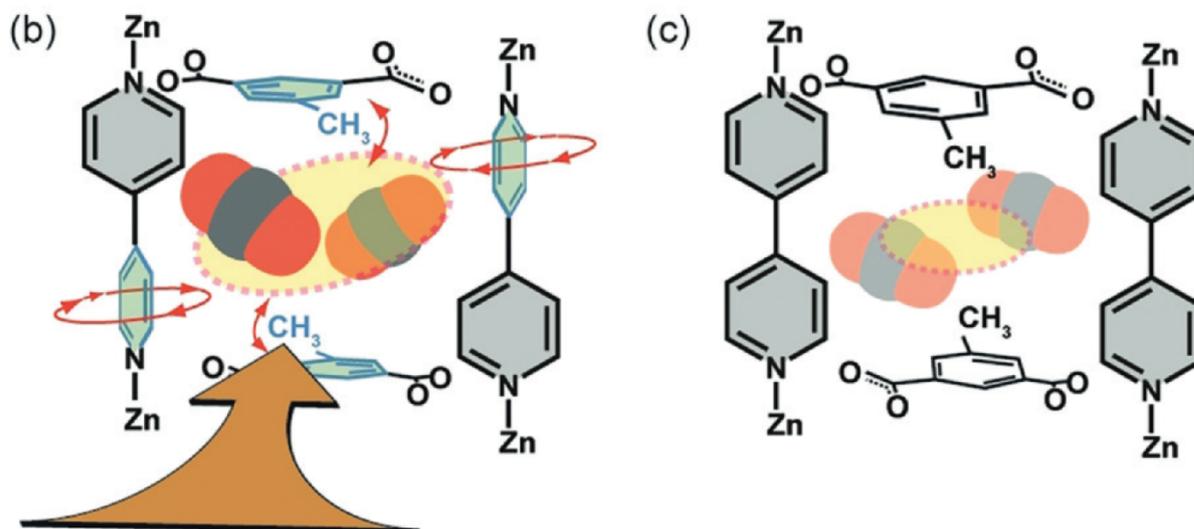


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung b) der CO₂-Adsorption durch Rotation der Rotoren bei Raumtemperatur und c) der CO₂-Speicherung durch sterische Hinderung der unbeweglichen Rotoren bei 195 K. Modifiziert aus⁸¹.

Dieses Beispiel zeigt wie Rotationsdynamiken von Rotorgruppen in MOFs gezielt für Anwendungen verwendet werden können. Durch Weiterentwicklung des Designs und das zunutze machen von elektrischen Feldern könnten Effekte weiter verstärkt oder leichter erreichbar werden. Vor allem das Einbringen von dipolaren Gruppen in kristalline MOFs gepaart mit der Möglichkeit, solche Materialien womöglich makroskopisch zu polarisieren kann sich noch als sehr vielversprechend herausstellen.

2.5 Elektrische Feld-responsive metallorganische Gerüstverbindungen

Ein weiteres Beispiel für einen physikalischen Stimuli sind elektrische Felder. Diese sollen aufgrund des Stellenwerts in dieser Arbeit konkret hervorgehoben werden: In einem ersten Abschnitt wird der theoretische Hintergrund erklärt, gefolgt von einigen expliziten theoretischen und experimentellen Beispielen.

2.5.1 Elektrische Polarisation: Theoretischer Hintergrund

Feststoffe, welche makroskopisch polarisierbar sind, werden in dielektrische, paraelektrische und ferroelektrische oder antiferroelektrische Stoffe unterteilt (Abbildung 2.23).⁸² Dielektrika können

als Oberbegriff der makroskopisch polarisierbaren Feststoffe angesehen werden. Parelektrische Feststoffe enthalten darüber hinaus permanente Dipole; Feststoffe, in welchen sich enthaltene Dipole spontan ordnen können heißen pyro-, ferro- oder antiferroelektrisch.⁸³

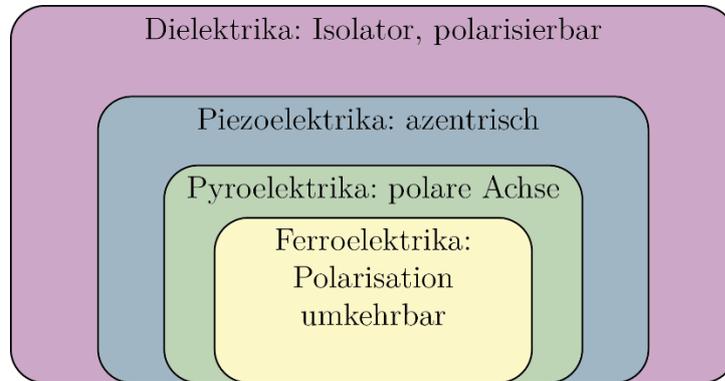


Abbildung 2.23: Klassifizierung elektrisch polarisierbarer Materialien und die (kristallographischen) Voraussetzungen.

Ferner unterscheidet man elektronische Polarisation (Polarisation, die auf Verschiebung von Elektronen aus der Gleichgewichtslage gegenüber der Atomkerne beruht), ionische Polarisation (Polarisation, die durch die Verschiebung unterschiedlich geladener Ionen zueinander hervorgerufen wird), Raumladungspolarisation (Polarisation räumlich begrenzter Bereiche in einem Material) und Orientierungspolarisation (Polarisation durch das Ausrichten von Dipolen).⁸² Die dielektrische Polarisation kann sich aus einzelnen oder mehreren dieser Beiträge zusammensetzen.

Dielektrika dürfen weder ionische noch elektrische Leitfähigkeit zeigen und müssen elektrisch polarisierbar sein; Parelektrika enthalten darüber hinaus permanente Dipole, die sich in einem elektrischen Feld mehr oder weniger ausrichten. Diese Orientierungspolarisation ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab. Ob ein Material piezo-, pyro- oder ferroelektrisch ist, hängt von einigen kristallographischen Voraussetzungen ab. Piezoelektrika dürfen nur in solchen Kristallklassen kristallisieren, welche weder ein Inversionszentrum besitzen, noch der Kristallklasse *432* angehören,⁸⁴ d. h. von den eigentlichen 32 Kristallklassen weisen 20 eine direkte Piezoelektrizität auf. Weitere 10 dieser zeichnen sich durch nur eine polare Achse, d. h. eine Achse ohne senkrechte Spiegelebene aus und werden als Pyroelektrika bezeichnet.⁸⁵ Ferroelektrika sind wiederum eine Untergruppe der Pyroelektrika und unterscheiden sich insofern, dass die Polarisation umkehrbar sein muss.⁸²

Piezo-, Pyro- und Ferroelektrika zeichnen sich durch einige weitere interessante Eigenschaften neben der Polarisierbarkeit aus. So treten in Piezoelektrika der sogenannte piezoelektrische Effekt auf: die elektrisch entgegengesetzte Aufladung gegenüberliegender Kristallflächen unter Einwirkung von Druck oder Zug.⁸⁶ Das gegenteilige Phänomen, also eine Expansion/Kontraktion unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wird dagegen als reziproker piezoelektrischer Effekt bezeichnet.⁸⁶ Kommt es hingegen zu einer Änderung in der Polarisierung und der Oberflächenladung im Kristall aufgrund einer Temperaturänderung spricht man vom pyroelektrischen Effekt.⁸⁷ Ferro- und antiferroelektrische Festkörper zeichnen sich durch spontane elektrische Polarisierung ohne den Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes unterhalb einer kritischen Temperatur, der so genannten ferroelektrischen Curietemperatur T_C , bzw. der antiferroelektrischen Neeltemperatur T_N , aus. Während in Ferroelektrika die Dipole in benachbarten Ketten oder Schichten parallel geordnet sind, liegen diese in Antiferroelektrika antiparallel vor.⁸⁸ Im Allgemeinen ist diese Polarisierung in unterschiedlich polarisierten Domänen vorhanden, eine Gesamtpolarisierung des Kristalls ist jedoch in einem elektrischen Feld möglich. Wenn die kritische Temperatur überschritten wird, verschwindet die spontane Polarisierung.⁸²

2.5.2 Beispiele für elektrische Feld-responsive metallorganische Gerüstverbindungen

Ein Beispiel wie ein elektrisches Feld Einfluss auf das Verhalten eines Netzwerks nehmen kann, ist die durch ein elektrisches Feld induzierte Atmung (reziproker piezoelektrischer Effekt) des MOFs MIL-53 (MIL steht hierbei für Matériaux de l'Institut Lavoisier), hervorgesagt durch Molekulardynamiksimulationen.⁸⁹⁻⁹¹ MIL-53 besteht aus Ketten von Metalloctaedern mit gemeinsamen μ_2 -OH-Vertices, die durch Terephthalatgruppen verbunden sind, und zeigt einen gastunterstützten reversiblen Strukturübergang zwischen engporigen (NP) und großporigen (LP) Formen mit einer reversiblen Expansion/Kontraktion der Porendimension um bis zu 40 % des Einheitszellvolumens. Mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen bei Raumtemperatur konnte vorhergesagt werden, dass ein Strukturwechsel zwischen der ursprünglichen LP-Form von MIL-53(Cr) und einer NP-Porenform mit einer Änderung des Einheitszellvolumens um 35 % und einer Verringerung der Porenöffnung von 12,8 auf 7,9 Å einhergeht. Diese reversible strukturelle Schrumpfung kann durch eine Rotation des Linkers aufgrund des angelegten elektrischen Feldes erklärt werden. In einem nächsten Schritt wurden hybride osmotische Monte-Carlo-Simulationen verwendet, um zu zeigen, dass die Aufrechterhaltung der Struktur in der NP Form (durch die

Anwendung eines externen elektrischen Feldes) eine vollständige Trennung von CO_2 gegenüber CH_4 durch einen Größenausschlusseffekt erreicht werden kann.⁸⁹

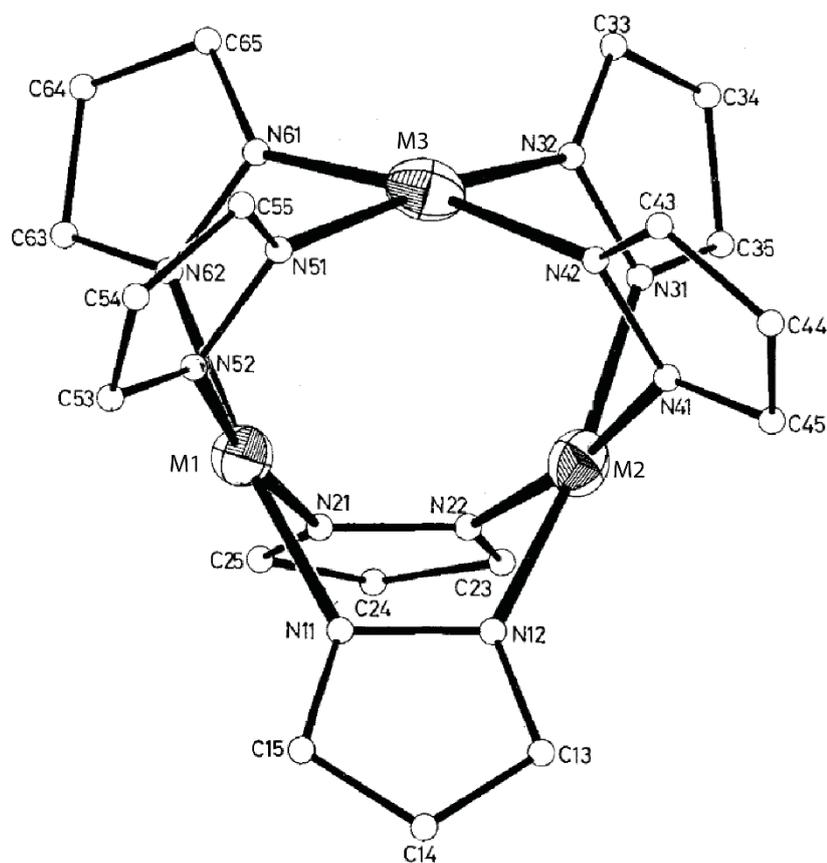


Abbildung 2.24: Struktur des Komplexes $[\text{M}_3(\mu_2\text{-pz})_6]$. Modifiziert nach⁹².

Eine solche Expansion/Kontraktion unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes kann nach ersten Kraftfeld- und Dichtefunktionaltheorie (DFT)-basierten Berechnungen in einer Familie von Koordinationsgerüsten mit starren Bipyrazolat-Linkern und robusten trigonal-prismatischen SBUs realisiert werden. Die SBU liegt dabei als zyklische dreikernige Einheit $[\text{M}_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ mit quadratisch planar koordinierten $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}$, Pd^{II} oder Pt^{II} von jeweils zwei überbrückenden Linkern vor (Abbildung 2.24). Dass die Ausbildung einer solchen SBU als durchaus realistisch angesehen werden kann, wird durch die Existenz der entsprechenden Komplexe belegt.⁹²⁻⁹⁵ Die theoretisch berechnete Struktur kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ und bildet alternierende Schichten aus SBU und den überbrückenden Linkern (Abbildung 2.25). Dieser Aufbau ermöglicht eine starke Ausdehnung und Kompression in c -Richtung des kristallographischen Gitters beim Polen in einem elektrischen Feld. Das nicht gepolte Gerüst verfügt über eine

Rückstellungskraft, die das Netzwerk in einen Zwischenzustand zwischen vollständig komprimiert und expandiert zurückbringt.

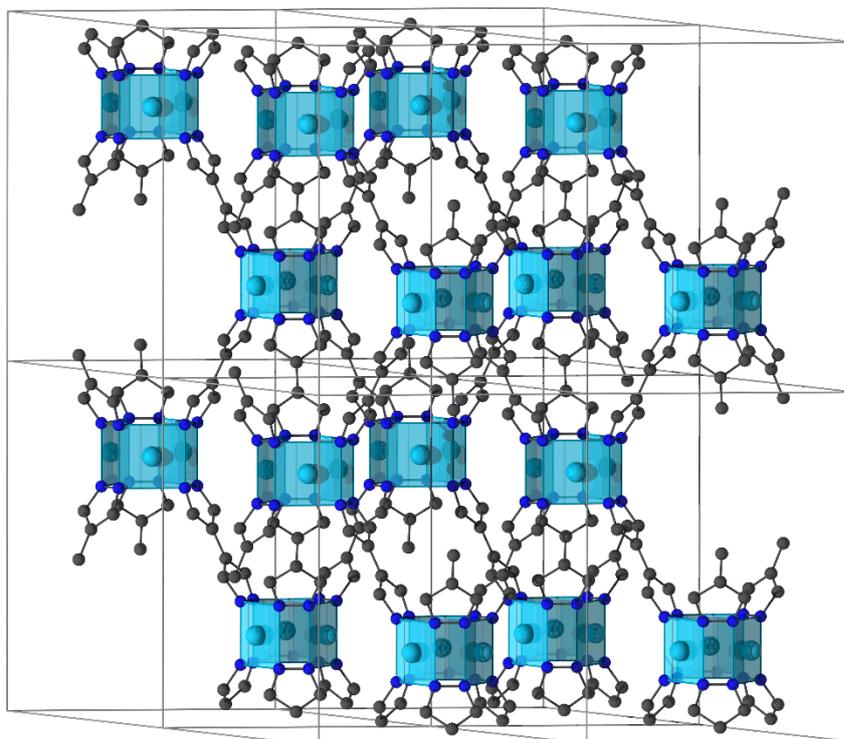


Abbildung 2.25: Vorhergesagte hexagonale Struktur auf der Basis von $[M_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ SBUs ($M=\text{Ni}$, Pd oder Pt).

Auch wenn es sich bei den oben genannten Ergebnissen nur um theoretische Berechnungen handelt, so deuten diese das Potential für die Anwendung von elektrischen Feldern in Zusammenhang mit den MIL-53-Strukturen an. Experimentell konnte hingegen vor kurzem gezeigt werden, dass die Adsorption von Gästen in MIL-53(Al) durch ein moderates externes elektrisches Feld unterhalb der Gasdurchbruchspannung reguliert werden kann.⁹⁶ Um den Einfluss des elektrischen Feldes zu untersuchen, wurde die CO_2 -Adsorption unterhalb von 110 kPa und 294 K durchgeführt, wobei sich MIL-53(Al) hauptsächlich in der NP-Konfiguration befand und während des gesamten Prozesses der CO_2 -Adsorption und Desorption ein E-Feld angelegt wurde. Bei 252 K verringerte sich die CO_2 -Aufnahme auf dem synthetisierten MIL-53(Al) bei 100 kPa um mehr als 7 %, von 63,2 auf 58,7 $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$, bei einer Feldstärke von 286 V mm^{-1} , wobei der Effekt bei höherem Partialdruck deutlicher wurde (Abbildung 2.26). Mithilfe von *ab initio* DFT-Berechnungen ließ sich die verringerte CO_2 -Aufnahme unter einem E-Feld mit der deutlich abgenommenen Bindungsenergie von CO_2 im NP MIL-53(Al) erklären, was auf die reduzierte Ladungsumlagerung des Gast- CO_2 -

Moleküls und der verbrückenden μ -OH-Gruppe im Wirtsgerüst zurückzuführen ist. Bei gleichem E-Feld war die Änderung der CO_2 -Adsorptionskapazität im LP MIL-53(Al) bzw. NH_2 -MIL-53(Al) andererseits nicht vorhanden oder unbedeutend.⁹⁶

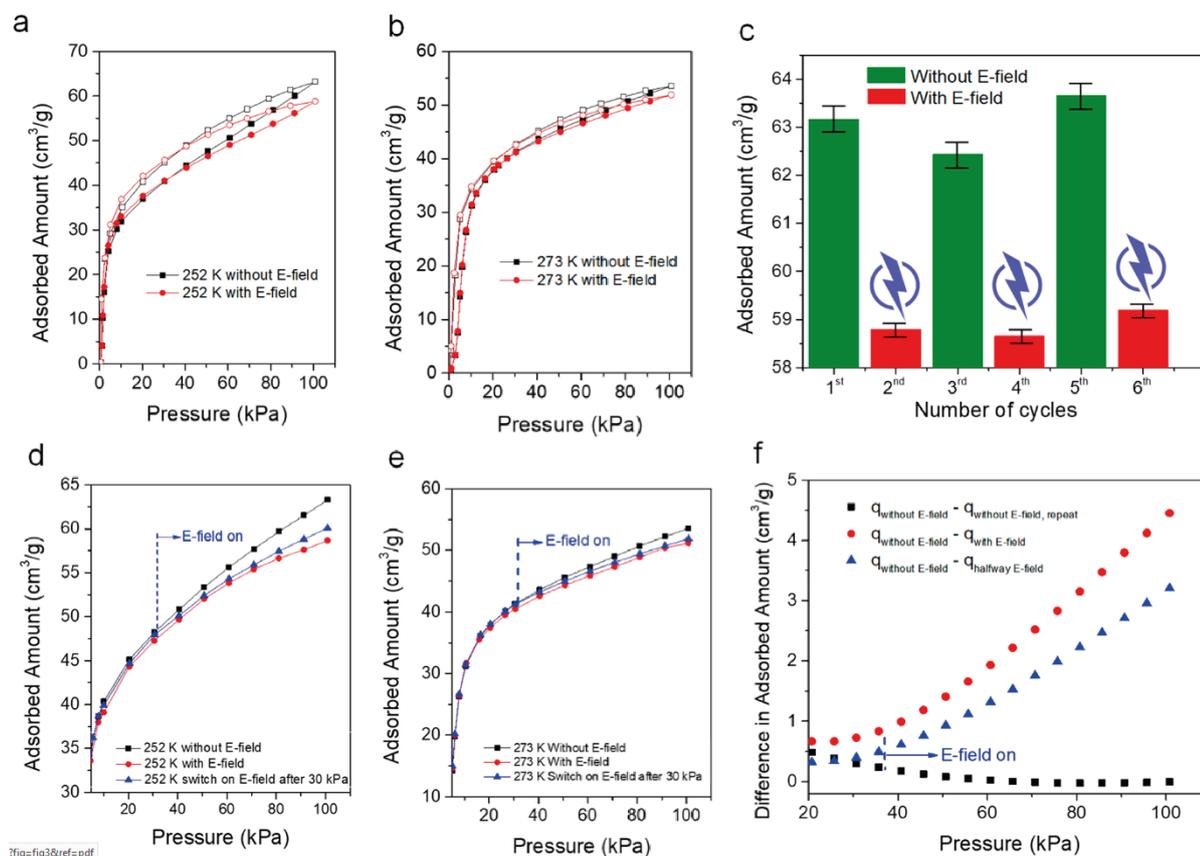


Abbildung 2.26: Adsorption von CO_2 in synthetisiertem MIL-53(Al). Adsorptions- und Desorptionsisothermen von CO_2 mit und ohne E-Feld für Temperaturen von (a) 252 und (b) 273 K. (c) Zyklische CO_2 -Adsorptionskapazität bei 100 kPa und 252 K mit abwechselnd ein- und ausgeschaltetem E-Feld; der Fehlerbalken stellt den zufälligen Fehler dar, der durch die Temperaturschwankung der Umgebung verursacht wird. Adsorptionsisothermen bei eingeschaltetem E-Feld auf halber Strecke von 30 kPa für Temperaturen von (d) 252 und (e) 273 K. (f) Unterschied in der adsorbierten Menge von CO_2 bei verschiedenen E-Feld-Bedingungen bei 252 K. Die E-Feld-Intensität beträgt 286 V mm^{-1} . Gefüllte Symbole, Adsorption; offene Symbole, Desorption. Schwarze Symbole, ohne E-Feld; rote Symbole, mit E-Feld. Die Linien dienen nur zur Veranschaulichung.⁹⁶

Ein Paradebeispiel für den Einfluss eines elektrischen Feldes auf MOFs ist eine Studie von ZIF-8, in welcher die Gaspermeabilität durch das Netzwerk in Abhängigkeit von elektrischen Feldern untersucht wurde.⁹⁷ ZIF-8, als flexibles MOF, ermöglicht Gateöffnung, Scherdeformation und weiche Phasenänderungen. Ähnlich wie bei einer Defibrillation konnte die Fibrillation des Gerüsts durch die Polarisierung des E-Feldes verringert werden, was zu einer Umwandlung von kubischen zu monoklinen und triklinen Polymorphen führte (Abbildung 2.27). Diese Versteifung - hervorgerufen durch Änderungen der Bindungswinkel und unterschiedlicher Linkerorientierungen bei

den einzelnen Polymorphen - beeinflusste auch die Linkerbewegung, wobei Linkerrotationen primär gehemmt wurden. Einerseits verringerten sich dadurch die Selektivität und Permeabilität für kleinere Moleküle (wie H_2 , CO_2 und CH_4) im Vergleich zu größeren Molekülen. Andererseits verbesserte sich die molekulare Siebung für Propen-Propan-Gemische, wobei die Selektivität von 6 auf 8 anstieg. Dies lässt sich durch die Umwandlung von kubischen in monokline und trikline Polymorphe und die damit verbundene Änderung des limitierenden Porendurchmessers von 3,4 auf 3,6 Å erklären. Allerdings wurden nur schätzungsweise 30 % der MOF-Membranschicht in Polymorphe mit metastabilen ZIF-8-Zuständen bei Versteifung des Gitters umgewandelt, und höhere E-Felder könnten eine vollständige Phasenumwandlung bewirken, was die Gastrennung weiter verbessern würde. Es sollte auch möglich sein, ZIF-8 mit viel höheren Feldern in die $R3m$ -Phase zu überführen, in der der Grenzdurchmesser der Poren 3,1 Å betragen würde.⁹⁷

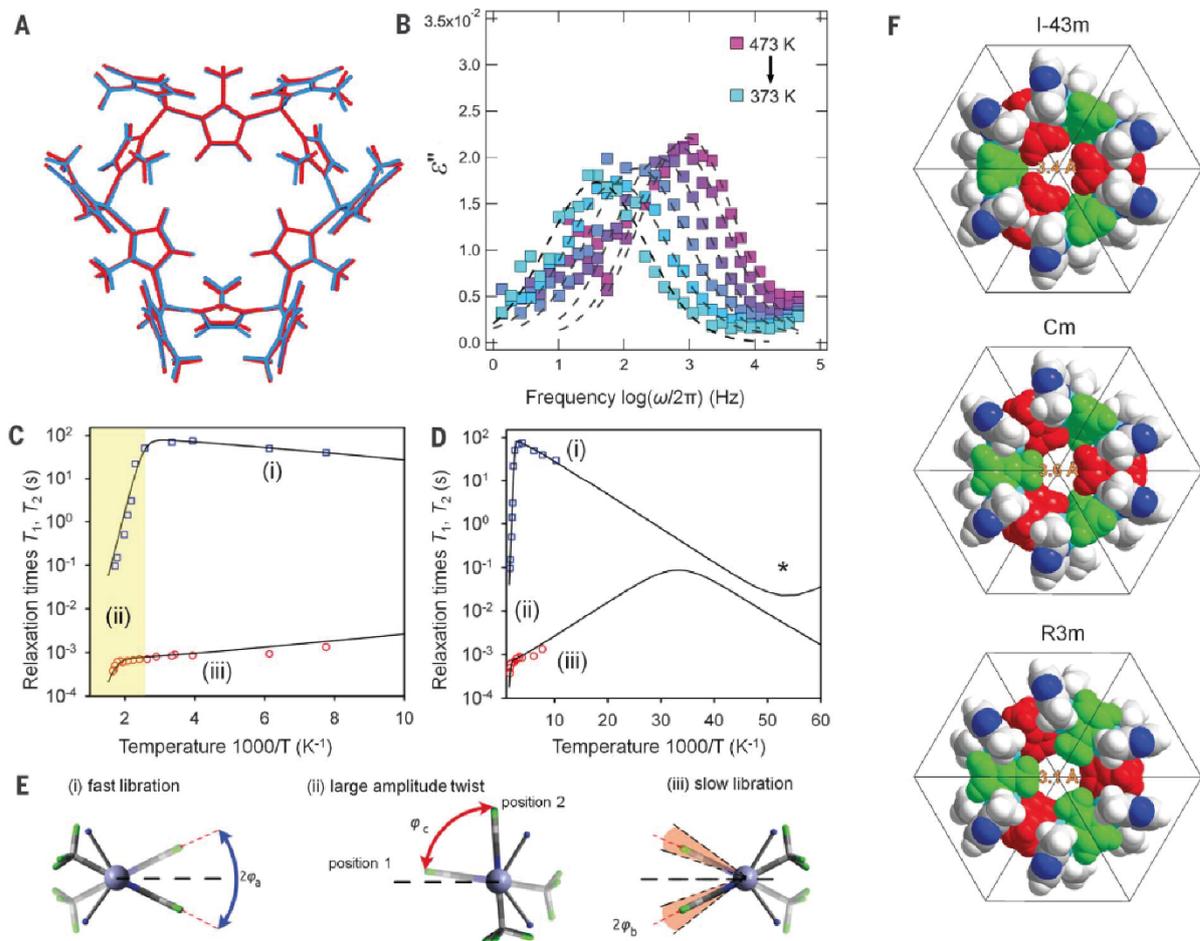


Abbildung 2.27: (A) Gitterüberlagerung der ungestörten ZIF-8-Porenöffnung (blau) mit dem gleichen Gitter, das durch ein externes Potential U der elektrischen Feldstärke $|U|=0,02 \text{ eV } \text{Å}^{-1} \text{ e}^{-1}$ in $\langle 111 \rangle$ -Richtung verzerrt ist (rot). (B) Dielektrische Spektren des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante von 473 bis 373 K, in Schritten von 20 K, über den Frequenzbereich 10^0 bis 10^5 Hz mit einer Spannungsamplitude von 0,1 V. ZIF-8 zeigt ein Moment, das auf ein AC-E-Feld anspricht, wie durch die dielektrische

Relaxationsspektroskopie untersucht wurde. (C) ^2H -NMR-Relaxationskurven T_1 (Quadrate) und T_2 (Kreise) von ZIF-8 als Funktion der Temperatur für die C-D-Gruppe des deuterierten 2-Methylimidazol-Linkers in ZIF-8; eine sehr langsame Bewegung wird in dem gelb markierten Bereich beobachtet. Die Ergebnisse der numerischen Simulation sind als durchgezogene Linien dargestellt. (D) Die gleichen Daten auf einer erweiterten Temperaturskala. (E) Die Entwicklung der T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten mit der Temperatur, die das Vorhandensein von drei Hauptbewegungen zeigt: (i) schnelle ($\tau_a \sim 1$ ps), aber relativ kleine Amplitudenschwingungen ($\varphi_a = \pm 30^\circ$ bei ~ 500 K) des Linkers um die ZIF-8-Fensterebene und zwei viel langsamere Modi, (ii) und (iii). (F) Eine Darstellung der Elementarzellen der ZIF-8-Porenöffnung als raumfüllendes Modell der verschiedenen simulierten Polymorphe. Durch Verformung der Einheitszelle richten sich die Imidazolat-Linker aus (zusammen mit der Versteifung des Netzwerks) und vermeiden so sterische Energiebarrieren der gebogenen Einheitszellen.⁹⁷

Insgesamt steht die Forschung an elektrisches Feld-responsiver MOFs noch relativ am Anfang. Einige theoretische Untersuchungen zeigen jedoch bereits das Potential dieses Anwendungsgebietes, das in Zukunft sicherlich zu vielen neuen, auch bahnbrechenden Erkenntnissen führen wird.^{89,91,98-101}

3 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) werden aus organischen Linkern und koordinativ gebundenen Metallkationen aufgebaut und vereinen hohe Stabilität und dauerhafte Porosität. Das rationale Design der Linker — und zu einem gewissen Grad des Netzwerks selbst — verleiht MOFs ein hohes Maß an Gestaltungsmöglichkeiten und erlaubt den gezielten Einbau von Funktionalität. Durch unterschiedliche Herangehensweisen ist die Entwicklung von Materialien möglich, die auf äußere Stimuli reagieren, wobei Stimuli sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein können. Solche Stimuli-responsiven Materialien können einerseits flexibel sein, wodurch das gesamte Netzwerk eine Antwort auf einen äußeren Reiz, beispielsweise durch Änderungen der Gitterparameter, zeigen kann. Andererseits können sie starr vorliegen, wobei lokale Änderungen, wie Konformationsänderungen oder Rotationen in den Linkern auftreten können. Auch eine Kombination beider ist möglich. Solche Änderungen kann man sich für unterschiedliche Anwendungen zunutze machen, was die Verwendung solcher Materialien z. B. in der Sensorik, Gastrennung, mechanischen Betätigung und/oder Informationsspeichertechnologien möglich macht.

Die Zielsetzung dieser Arbeit war, solche Materialien zu synthetisieren, welche eine Antwort auf ein äußeres elektrisches Feld zeigen (i) in Form eines reziproken piezoelektrischen Effekts und (ii) durch gezieltes Ansteuern von in Linker integrierten Rotorgruppen. Für (i) wurde die Herstellung eines halbstarren MOFs angestrebt, das eine enorme Ausdehnung/Kompression der Einheitszelle unter E-Feld-Polung aufweist. Eine solche Gitterverzerrung konnte bereits in Form von „Atmungseffekten“ aufgrund von Gastentfernung gezeigt werden, wurde jedoch noch nie durch von außen angelegte elektrische Felder ausgelöst. Das angestrebte MOF enthält eine zyklische trigonal-prismatische SBU $[M_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ aus Metallkationen (Nickel, Palladium oder Platin), die durch jeweils zwei Bipyrazolat-Linker verbrückt sind, welches laut Simulationen eine genau solche Antwort auf ein angelegtes E-Feld zeigen sollte. Für (ii) wurde als erster Schritt die gezielte Synthese von Linkern auf Pyrazolbasis ins Auge gefasst, die Gruppen mit großen Dipolmomenten enthalten, die keine oder nur sehr geringe Aktivierungsbarrieren für eine vollständige Rotation aufweisen. In einem zweiten Schritt wurde die Integration solcher dipolarer Nanorotoren in MOFs und die anschließende Analyse angestrebt. Für eine ideale Orientierung aller Linkermoleküle im

elektrischen Feld wurde eine tetragonale Topologie analog zu Co(bdp) gewählt, die eindimensionale M^{2+} -Ketten enthält, bei denen jedes Metallzentrum tetraedrisch durch N-Atome von vier unabhängigen Linkern auf Pyrazolbasis koordiniert ist und Paare von M^{2+} -Ionen entlang der Ketten durch zwei Pyrazolatringe verbrückt werden.¹⁰² Als zweite Struktur wurde ein MOF mit kubischer Topologie ausgewählt, das $[Ni_8(OH)_6(pz)_{12}]^{2-}$ SBUs enthält, wobei sich acht Ni^{II} -Ionen an den Ecken des Würfels befinden, sechs μ_4 -OH-Gruppen jede Fläche bedecken und zwölf Pyrazolat-Brückenliganden (μ -pz) jede Kante überspannen.^{103,104} Sämtliche erhaltene Verbindungen sollten vollständig charakterisiert und nach Möglichkeit für weitere Analysen in elektrischen Feldern verwendet werden.

4 Experimentaltteil

Dieses Kapitel dient dazu, einen Überblick über die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Charakterisierungsmethoden zu geben. Konkret werden die verschiedenen verwendeten analytischen Methoden (Abschnitt 4.1), die Synthese der organischen Linkermoleküle (Abschnitt 4.2), sowie die Synthese der unterschiedlichen MOF-Verbindungen (Abschnitt 4.3) beschrieben.

4.1 Analytische Methoden

Das elektromagnetische Spektrum beinhaltet sämtliche elektromagnetische Wellen in Abhängigkeit ihrer Energie. Wellenlängenbereiche ähnlicher Eigenschaften und Energien werden dabei in Kategorien zusammengefasst, wie z. B. Mikrowellen (1 m – 1 mm), Infrarotstrahlung (IR-Strahlung, ca. 1 mm – 780 nm), sichtbares Licht (780 nm – 380 nm), Ultraviolettstrahlung (UV-Strahlung, 380 nm – 10 nm), oder Röntgenstrahlung (10 nm – 10 pm). Abhängig von der Wellenlänge und der Energie dieser Kategorien eignet sich die jeweilige Strahlung für unterschiedliche analytische Methoden (Abbildung 4.1).

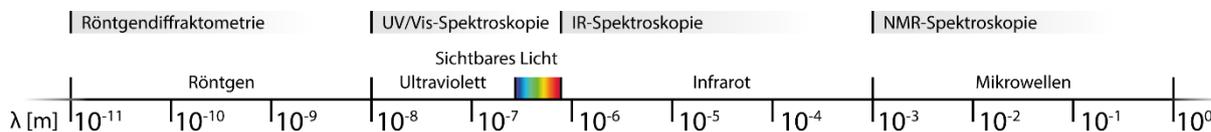


Abbildung 4.1: Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums und Wellenlängenbereiche relevanter analytischer Methoden.

Weiter sind thermische Untersuchungen sowie Gasadsorptionsexperimente und Elektronenmikroskopie von großer Relevanz und sollen nachfolgend beschrieben werden.

4.1.1 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktion (XRD) ist eine Methode zur Identifizierung kristalliner Substanzen, welche auf kurzwelliger, energiereicher Röntgenstrahlung basiert. Das Anlegen einer Hochspannung zwischen einer Kathode und einem Anodenmaterial, meist Wolfram, Molybdän oder Kupfer, unter Vakuum führt zu einem beschleunigten Elektronenstrahl, wobei nur ein Bruchteil der Energie des Strahls im Anodenmaterial in Röntgenstrahlung umgewandelt wird und der Rest in Form von Wärme verloren geht.¹⁰⁵ Abhängig vom Anodenmaterial wird Röntgenstrahlung

unterschiedlicher Wellenlänge generiert. Wird nun ein kristallines Material im Röntgenstrahl platziert, so wird dieser unter bestimmten Voraussetzungen an den Atomen des Kristalls unter konstruktiver Interferenz gebeugt, wobei ein charakteristisches Röntgenmuster erzeugt wird, vergleichbar mit einem Fingerabdruck. Um konstruktive Interferenz zu erzeugen, muss die sogenannte Bragg-Gleichung erfüllt werden:¹⁰⁶

$$2d \sin(\Theta) = n\lambda$$

Diese stellt einen Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d , dem Diffraktionswinkel Θ zwischen eingehenden Röntgenstrahl und Netzebene und der Wellenlänge λ her, wobei n eine natürliche Zahl ist.

Man unterscheidet zwischen Röntgendiffraktometrie am Einkristall und an Pulvern. Die Einkristalldiffraktometrie basiert auf der Untersuchung größerer ($\sim 10\text{-}100\ \mu\text{m}$ in allen Raumrichtungen), qualitativ hochwertiger Einkristalle und erlaubt die Elektronendichtenverteilung im untersuchten Kristall zu rekonstruieren, Rückschlüsse auf die Kristallstruktur zu führen und somit unbekannte Verbindungen zu identifizieren. Im Gegensatz dazu untersucht man in der Pulverdiffraktometrie eine Vielzahl von kleinen, in Pulverform vorliegenden Kristallen, wobei deren räumliche Orientierung statistisch gemittelt vorliegt. Dies resultiert in einen Informationsverlust im Vergleich zur Einkristalldiffraktometrie, erlaubt jedoch mittels deutlich kürzerer Messzeiten (wenige Minuten, im Vergleich zu Stunden-Tagen in der Einkristalldiffraktometrie) Aussagen bezüglich Kristallinität, Kristallitgröße und Phasenreinheit zu treffen. Es ist jedoch auch möglich aus den gewonnenen Daten (Reflexlagen und -intensitäten) Informationen bezüglich der Raumgruppe der Verbindung zu erhalten und letztlich mittels eines geeigneten Strukturmodells unbekannte Verbindungen über Rietveld-Verfeinerungen zu identifizieren. Dies erlaubt Zugang zur Identifizierung unbekannter Phasen, welche nicht mittels Einkristalldiffraktometrie gelöst werden konnten. Der Vorteil verkürzter Messzeiten ist hier jedoch hinfällig, da qualitativ hochwertige Datensätze mit möglichst niedrigem Signal-zu-Rauschverhältnis benötigt werden (was lange Messzeiten und kleine Winkelschritte bedeutet). Idealerweise sollten für die Identifizierung unbekannter Substanzen jedoch Einkristalle ausreichender Größe vorliegen, um die Strukturen anhand von Einkristalldiffraktometrie zu lösen, insbesondere für komplexere Verknüpfungsmuster. Pulverförmige Proben kristalliner Substanzen können auch temperaturabhängig im Röntgenstrahl untersucht werden (VT-PXRD), wobei die Probe z. B. unter einer Schutzgasatmosphäre

gezielt erhitzt wird und bei verschiedenen Temperaturen Pulverröntgendiffraktogramme aufgenommen werden. Hierbei können Aussagen über das thermische Verhalten der Verbindung getroffen werden und beispielsweise thermisch induzierte Phasenübergänge und der Temperaturbereich der Zersetzung bestimmt werden. Weiter kann auch das Verhalten pulverförmiger Proben in Bezug auf verschiedene Gase und Drücke untersucht werden.

Einkristalldiffraktometrie

Einkristalle für die Einkristalldiffraktometrie wurden auf zwei verschiedene Arten präpariert. Empfindliche Einkristalle wurden direkt aus der Mutterlauge in *Type NVH Cargille* Immersionsöl überführt, womit Kontakt mit Luft und deren Einflüsse auf die Probe vermieden werden konnte. Unempfindliche Kristalle wurden dagegen erst aufgearbeitet (i. d. R. filtriert, gewaschen und getrocknet) und dann in *Type NVH Cargille* Immersionsöl überführt. Mittels Betrachtung der Kristalle unter polarisiertem Licht in einem Mikroskop wurden anschließend geeignete Kristalle für die Einkristalldiffraktometrie isoliert und auf ein *MiTeGen MicroMount* montiert, welches dann auf einem *Bruker D8 Venture* zentriert wurde. In Abhängigkeit von Faktoren wie u. a. Kristallqualität, Kristallitgröße oder Zusammensetzung wurden anschließend Schrittweite und Belichtungszeit gewählt. Die Intensitätsmessungen wurden mit monochromatischer (doppelt gekrümmter Siliziumkristall) Mo K α -Strahlung (0,71073 Å) durchgeführt, welche aus einer versiegelten Mikrofokusröhre mit einer Generatoreinstellung von 50 kV und 1 mA emittiert wurde, bei Temperaturen zwischen 150 K und 300 K, in Abhängigkeit von der Kristallqualität. Integrierte Intensitäten und Einheitszellenverfeinerungen wurden mit dem Bruker SAINT Softwarepaket durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXL 2018/3 verfeinert.¹⁰⁷ Eine Zusammenfassung der Kristalldaten und der Strukturverfeinerung der verschiedenen Einkristallmessungen ist jeweils im Ergebnisteil aufgeführt (Abschnitt 5).

Röntgenpulverdiffraktometrie

In Abhängigkeit von den Anforderungen an die Messung wurden Pulverdiffraktogramme an drei verschiedenen Diffraktometern aufgenommen, wobei für alle Messungen die Probenvorbereitung für gute Ergebnisse wichtig ist. Zu große Kristallite, Plättchen oder Nadeln müssen vermieden werden, damit es zu keinen Fehlern in den Intensitäten kommt, entsprechende Proben wurden vor der Vermessung vorsichtig gemörsert. Standardmessungen wurden auf einem *Seifert XRD*

3003 TT Diffraktometer mit *Meteor 1D* Detektor und Cu $K\alpha_1$ -Strahlung (1,54187 Å) in Reflexion bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Vorteil dieses Diffraktometers ist die schnelle, unkomplizierte Probenpräparation und die Möglichkeit bis zu 12 Proben nacheinander über einen Autosampler messen zu lassen. Für qualitativ hochwertigere Datensätze wurden Diffraktogramme an einem *Bruker D8 Advance* Diffraktometer aufgenommen. Dabei werden die Proben in *Hilgenberg* Quarzkapillaren gefüllt und mit Cu $K\alpha_1$ -Strahlung (1,54187 Å) bei Raumtemperatur in Transmission gemessen. Messungen unter Variation von Temperatur, Gas und Druck wurden an einem *Empyrean (PANalytical)* Diffraktometer ausgestattet mit einem *Bragg-Brentano^{HD}* Spiegel, einem *PIXcel^{βD} 2×2* Detektor und einer *XRK 900* Reaktionskammer (Anton Paar) bzw. *CHC⁺* Reaktionskammer (Anton Paar) durchgeführt. Temperaturabhängige Messungen zwischen 25 und 900 °C können unter anderem Aussagen bezüglich der thermischen Stabilität der Probe geben, andererseits können auch etwaige Phasenübergänge und Festkörperreaktionen nachverfolgt werden. Auch der Einfluss von diversen Gasen und das Verhalten der Probe bezüglich Drücken bis zu 10 bar und die damit möglicherweise einhergehenden strukturellen Veränderungen können überprüft werden.

4.1.2 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Das Prinzip der UV/Vis/NIR-Spektroskopie basiert auf der Anregung von Elektronen von bindenden und nicht bindenden Valenzelektronen durch Absorption elektromagnetischer Strahlung mit einem Energiegehalt, welcher der Differenz von angeregtem Zustand und Grundzustand der jeweiligen Anregung entspricht, was dem Wellenlängenbereich der UV-Strahlung und des sichtbaren Lichts gleichsteht. Deshalb erkennt man auch Proben, welche sich für die Untersuchung mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie eignen, oft an einem farbigen Auftreten. Neben der Energie, welche für die Elektronenanregung nötig ist, kommt es auch zu Energieverlusten durch angeregte Rotationen und Schwingungen in der zu untersuchenden Substanz, was letztlich dazu führt, dass eine breite Absorptionskurve mit teilweise mehreren Maxima erhalten wird. Mittels dieser können dann verschiedene für die Substanz charakteristische Elektronenübergänge identifiziert werden. UV/Vis/NIR-Messungen werden üblicherweise in einem Bereich von 200 – 2000 nm durchgeführt. Da Luft elektromagnetische Strahlung unterhalb von einer Wellenlänge von ca. 200 nm absorbiert, können solche Messungen nur in evakuierten Systemen durchgeführt werden. Im

Nahinfrarotbereich zwischen 780 und 2000 nm werden hauptsächlich Molekülschwingungen angeregt.

4.1.3 FT-IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) macht sich die Wechselwirkung einer Probe mit Licht im Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums zunutze. Dabei wird ein Teil der Strahlung von dem zu untersuchenden Material absorbiert und unter der Voraussetzung, dass sich das Dipolmoment ändert, in Schwingungen umgewandelt, wobei die zur Schwingungsanregung nötige Energie von Schwingungsart sowie der anzuregenden organischen Gruppe abhängig ist. Die Messung dieser Absorption in Abhängigkeit der Wellenlänge der eintretenden Strahlung liefert ein Spektrum charakteristisch für ein jedes Material. Die eingehende Strahlung wird dabei von einer thermischen Quelle erzeugt und streckt sich über einen großen Wellenlängenbereich. Über ein Interferometer durchdringt sie die Probe und liefert ein Interferogramm, welches die Lichtintensität nicht wellenlängenabhängig darstellt, sondern in Abhängigkeit der Spiegelposition im Interferometer. Mittels Fourier-Transformation (FT) kann dieses Interferogramm in die üblichen wellenlängenabhängigen IR-Spektren umgewandelt werden. Dieser Ablauf hat zum einen den Vorteil erheblich schnellerer Messzeiten und zum anderen einem deutlich besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu konventionellen Spektrometern, welche die Wellenlänge sequentiell durchmessen.¹⁰⁸ Die Messungen wurden, falls nicht anders vermerkt, in einem Energiebereich von 4000 – 400 cm⁻¹ durchgeführt.

4.1.4 NMR-Spektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) gibt Auskunft über das lokale Magnetfeld von Atomkernen und deren Wechselwirkung mit benachbarten Atomkernen, welche einen Kernspin $\neq 0$ und somit ein magnetisches Moment besitzen. Dabei wird die zu untersuchende Probe in ein starkes magnetisches Feld eingebracht, die Atomkerne richten sich mit oder gegen das Magnetfeld aus (Zeeman-Effekt), wobei die Energiedifferenz der Resonanzfrequenz bzw. Larmor-Frequenz des Atoms entspricht und im elektromagnetischen Spektrum in den Radiowellenbereich fällt. Für die praktische Untersuchung von Molekülen wird die Larmor-Frequenz des Atomkerns von Interesse auf die Larmor-Frequenz dieses Atomkerns in einem Referenzmolekül (z. B. Tetramethylsilan (TMS) im Falle des ¹H-Kerns) bezogen, worüber die chemische

Verschiebung in *parts per million* (ppm) erhalten wird, eines der elementaren Charakteristika der NMR-Spektroskopie für die Identifizierung von zu untersuchenden Substanzen.¹⁰⁹

Für die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der verschiedenen Produkte der organischen Synthesen wurden diese in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. CDCl₃ oder DMSO-d₆) gelöst und anschließend mit einem *Varian 400* NMR-Spektrometer untersucht, wobei in beiden Fällen die chemische Verschiebung im Vergleich zu TMS angegeben wurde.

4.1.5 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie wird zur Bestimmung von Atomen, Molekülen und Molekülfragmenten in Lösung oder Gasphase genutzt. Dafür müssen die zu untersuchenden Teilchen elektrisch geladen und isoliert, d. h. in geringer Konzentration im Vakuum vorliegen. Durch den Einsatz von zeitlich konstanten oder variablen elektrischen oder magnetischen Feldern oder einer Kombination davon können Ionen massenabhängig in Bewegung und auf einen Detektor beschleunigt werden. Dort werden die Teilchen anhand des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses detektiert, wobei die Intensität mit der Häufigkeit korreliert.¹¹⁰ In dieser Arbeit wurden Proben in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Diese temperaturprogrammierte Massenspektrometrie wurde mit einem *BelCat-B* Katalysatoranalysator (Bel Japan, Inc.) durchgeführt, der mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einem gekoppelten Massenspektrometer (*OmniStar GSD 320, Pfeiffer Vacuum*) ausgestattet war. Die Gasdurchflussraten wurden auf 30 mL min⁻¹ eingestellt. Jede Probe (je 5 – 10 mg) wurde zwischen zwei Quarzwoollpfropfen in einem Quarzglasreaktor platziert und zunächst auf 100 °C und dann auf 250 °C erhitzt und die Reaktionsprodukte wurden mittels Massenspektrometrie analysiert.

4.1.6 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) basiert auf der Änderung der Masse einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und/oder Zeit. Dafür werden ca. 5 – 10 mg der zu untersuchenden Substanz in einem vorab tarierten inerten und temperaturbeständigen Probenhalter (z. B. aus Platin) eingebracht, welcher an einer sich in einem Ofen befindlichen Präzisionswaage angebracht wird. Über diese kann die exakte Masse der Probe bestimmt werden, was für die Empfindlichkeit der Messung elementar ist. Anschließend wird die Probe in kontrollierter Atmosphäre (z. B. im Stickstoffstrom) einem zeitabhängigen Temperaturprogramm ausgesetzt, wobei ununterbrochen

die Änderung der Masse analysiert wird. Dies erlaubt verschiedene qualitative und quantitative Aussagen über die zu untersuchende Probe zu machen, wie z. B. den Lösungsmittelgehalt, die thermische Stabilität, oder ob Indizien für etwaige temperaturabhängige Phasenumwandlungen vorliegen. Sämtliche TGAs wurden an einer *TA Instruments Q 500* Anlage durchgeführt.

4.1.7 BET-Messungen

Brunauer-Emmett-Teller-Messungen (BET) erlauben die Bestimmung der Oberfläche von porösen Materialien durch Sorption verschiedener Gase. Dabei wird eine Probe in einem geeichten Glasrohr vorgelegt, dieses entgast und anschließend der Druck in definierten Schritten bis hin zu Normaldruck erhöht. In Abhängigkeit von der Porosität der Probe (und der Art des Gases, dem Gasdruck und der Temperatur) muss mehr oder weniger Gas zum Erreichen des jeweiligen Zieldrucks zugegeben werden. Das Ergebnis dieses Messvorganges ist eine Isotherme, wobei die adsorbierte Gasmenge als Funktion des relativen Drucks dargestellt wird. Mittels dieser kann neben der spezifischen Oberfläche der Probe auch die Porengrößen und deren Verteilung errechnet werden. Wichtig ist, dass die Probe vor der BET-Messung erst sorgfältig aktiviert wird, um etwaige Gastmoleküle wie Edukte der MOF-Synthese oder Lösungsmittelmoleküle aus den Poren der Probe zu entfernen, welche die adsorbierte Gasmenge und somit die errechnete spezifische Oberfläche verringern würde. Sämtliche Sorptionsmessungen wurden mit einer *Quantachrome Autosorb-1C* Sorptionsanlage bei 77 K und Argon als Adsorbat durchgeführt und die erhaltene Isotherme mit der zugehörigen Quantachrome-Software ausgewertet. Die eingewogene Masse wurde in allen Messungen so gewählt, dass ca. 10 – 20 m² Oberfläche vorliegt, wobei die ungefähr erwartete spezifische Oberfläche vorab mit verschiedenen Programmen theoretisch berechnet werden kann (z. B. iRASPAl¹¹).

4.1.8 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskope (REM) werden zur Visualisierung und Analyse von Oberflächentopografie und -zusammensetzung verwendet, wobei ein fokussierter Elektronenstrahl eine Probe abtastet. Aufgrund der kurzen Wellenlänge der Elektronen im niedrigen Pikometerbereich ist es bei ausreichender Beschleunigungsspannung möglich, Strukturen auf atomarer Ebene aufzulösen. Bilder werden dabei durch zeilenweises Scannen des Elektronenstrahls über die Probe und Messen

eines Signals und dessen Intensität für jede Position gewonnen. Sämtliche elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem *Crossbeam 550 Gemini II* Elektronenmikroskop angefertigt.

4.1.9 Heizblöcke und Öfen

Sämtliche MOF-Reaktionen, wenn nicht anders vermerkt, wurden in 20 mL Kulturröhrchen aus DURAN®-Glas mit Schraubkappe in verschiedenen Heizblöcken bzw. in programmierbaren Öfen durchgeführt. Die verwendeten Heizblöcke können in *Stuart SBH 200DC*, *Barkey Labotherm mobil s*, und *HLC TH23* Heizblöcke unterschieden werden, wobei letztere für Temperaturprogramme definierter Heizrate (z. B. $0,1 \text{ K min}^{-1}$ Heiz- und Abkühlrate) verwendet wurden. Reaktionen im Ofen wurden in *Binder FD53* Öfen mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} durchgeführt. Während in den Probenröhrchen in den Heizblöcken ein Temperaturgradient vorliegt, da nur ein gewisser Anteil des Kulturröhrchens im Heizblock selbst vorliegt und der Rest sich an Luft befindet, liegen die Kulturröhrchen in den Öfen mit einer definierten Temperatur über das gesamte Reaktionssystem verteilt vor.

4.2 Synthese organischer Linker

Nachfolgend wird eine Übersicht der verschiedenen synthetisierten Linker (4,4'-Bipyrazol (H_2bpz); 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H_2bpbo); 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (H_2bdpebt); Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H_2bbp); 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H_2dppbz)) gegeben. Die dafür verwendeten Chemikalien, Lösungsmittel und Gase, sowie deren kommerziellen Hersteller sind in den Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Anbieter
2,5-Dimethoxytetrahydrofuran	Merck
2,5-Dimethyl-1,4-phenylendiamin	TCI
2-Butin-1,4-diol	Sigma-Aldrich
3,5-Dimethyl-4-iodo-1H-pyrazol	BLDpharm
4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1H-pyrazol	BLDpharm
4,7-Dibrombenzothiadiazol	BLDpharm
4,7-Dibrombenzoxadiazol	BLDpharm

Aktivkohle	Fluka
Benzaldehyd	Alfa Aesar
Cäsiumcarbonat	Alfa Aesar
Cu(4,5-bis-(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen)I	Sigma-Aldrich
Essigsäure	VWR
Essigsäureanhydrid	Merck
Ethylvinylether	Sigma-Aldrich
Hydrazin Monohydrat	Alfa Aesar
Isoamylnitrit	TCI
Kaliumacetat	Fluka
Kaliumcarbonat	VWR
Kaliumhydroxid	VWR
Kupfer(I)-iodid	Merck
Natriumbicarbonat	VWR
Natriumcarbonat	VWR
Natriumdispersion, (40 % in Öl)	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid	Merck
Natriummethoxid	Merck
Natriumsulfat	VWR
Oxalylchlorid	TCI
Palladiumacetat	J&K Scientific
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurehydrazid	EGA Chemie
Salzsäure, konzentriert	VWR
Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium	J&K Scientific
Thionylchlorid	Acros Organics
Triethylamin	Alfa Aesar
Trifluoressigsäure	Fluorochem
Trimethylsilylacetylen	Fluorochem
Tritylchlorid	Alfa Aesar
Wasserstoffchlorid (ca. 4 mol L ⁻¹ in 1,4-Dioxan)	TCI

Tabelle 4.2: Liste der verwendeten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Anbieter
Chloroform	VWR
Cyclohexan	VWR
Dichlormethan	VWR
Dichlormethan, trocken	Acros Organics
Diethylether	VWR
1,2-Dimethoxyethan	TCI
Ethanol	VWR
Ethylacetat	VWR
Methanol	VWR
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	VWR
<i>N,N</i> -Dimethylformamid, trocken	Acros Organics
n-Hexan	VWR
n-Hexan, trocken	Acros Organics
Pentan	AppliChem
Pyridin	Fluka
Tetrahydrofuran, trocken	Alfa Aesar
Toluol, trocken	Acros Organics
Triethylenglykol	Alfa Aesar

Tabelle 4.3: Liste der verwendeten Gase.

Gas	Anbieter
Argon	Linde
Dimethylamin	Linde

4.2.1 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz)

4,4'-Bipyrazol (H_2bpz) wurde analog einer in der Literatur beschriebenen Syntheseroute synthetisiert,¹¹² mit geringfügigen Änderungen.¹¹³ Aufgrund der hohen Reaktivität einiger Zwischenstufen, wurde die Synthese so geplant, dass alle fünf Reaktionsschritte ohne Unterbrechung nacheinander innerhalb von 12 Tagen durchgeführt werden konnten. In den meisten Reaktionsschritten

wurde ausschließlich mit trockenen Lösungsmitteln und unter Argonatmosphäre gearbeitet. Der schematische Reaktionsablauf ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

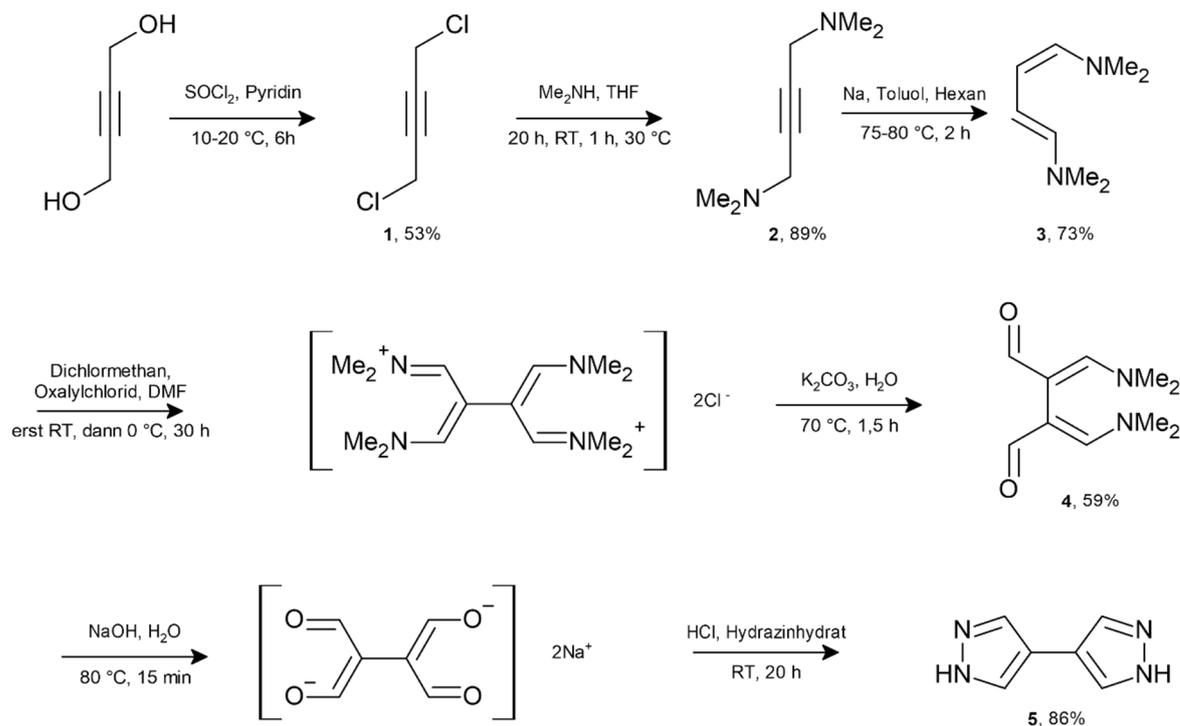


Abbildung 4.2: Reaktionsweg für die Synthese von H₂bpz und die erhaltenen Ausbeuten. Die Zwischenprodukte **1-4**, sowie das Endprodukt **5** wurden isoliert.

Schritt 1: 2-Butin-1,4-diol (55,96 g; 0,65 mol) wurde in trockenem Pyridin (98 mL) in einem 1 L Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler in Argonatmosphäre gelöst. Thionylchlorid (113 mL; 1,56 mol) wurde über 6 h unter Rühren zu der gelben Lösung zugegeben, wobei die Lösung zwischen 10-20 °C gehalten wurde (die Zugabe der ersten Tropfen führte zur Bildung eines dichten weißen Gases im Reaktionskolben, das auf die Bildung von HCl als Ergebnis der Reaktion mit Wasser zurückgeführt werden kann). Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss auf Raumtemperatur erwärmt und dann über Nacht gerührt. Nach Zugabe von Eis zum Reaktionsgemisch wurde die wässrige Phase mit Pentan (3x115 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die anschließende Destillation (Siedepunkt: 60-65 °C bei ca. 20 mbar) ergab 1,4-Dichlor-2-butin (41,8 g; 0,34 mol; 52,6 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 4.18 (s, 2H).

Schritt 2: Gasförmiges Dimethylamin (ca. 200 mL; 1,13 mol) wurde über KOH in einen 2 L Dreihalskolben mit großem Magnetrührer und Rückflusskühler (-50 °C, *i*-Propanol) geleitet und

bei -20 °C kondensiert (NaCl/Eis 1/3-Gemisch). Anschließend wurden 415 mL trockenes THF tropfenweise zugegeben. In einem weiteren Schritt wurden 41,8 g (0,34 mol) 1,4-Dichlor-2-butin tropfenweise zugegeben, wobei sichergestellt wurde, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 20 °C nicht überschritt. Dabei kam es zu einer zunehmenden Trübung und einem Farbumschlag von farblos nach gelb. Nach Zugabe rührte die Reaktion 72 h in der NaCl/Eis-Mischung, wobei diese langsam auf Raumtemperatur kam. Nach ca. 35 h wurde das Gemisch mit warmem Wasser auf 30 °C erhitzt, damit das restliche Dimethylamin verdampfte. Nach 1 h wurde das Gemisch wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, 290 mL n-Hexan zugegeben, das dabei gebildete weiße Nebenprodukt durch Filtration und anschließend das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde dann destilliert (Siedepunkt: 60 °C bei 11 mbar), wobei das Produkt 1,4-Bis(dimethylamino)-2-butin als schwach gelbe Flüssigkeit (42,07 g; 0,30 mol; 88,7 %) erhalten wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 3.35 (s, 4H), 2.35 (s, 12H).

Schritt 3: Die Isomerisierung von 1,4-Bis(dimethylamino)-2-butin zu *cis,trans*-1,4-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien wurde mit einer Natriumdispersion durchgeführt. Da diese Reaktion sehr feuchtigkeitsempfindlich ist, wurden alle Reaktionsgefäße vorsichtig unter Vakuum ausgeheizt.

5,5 mL trockenes Toluol wurden in einen trockenen 250 mL mit einem Tropftrichter versehenen Schlenk-Rundkolben unter Argon gegeben. 1,11 g Natriumdispersion (0,02 mol) wurden zugegeben und die so erhaltene Suspension auf 75-80 °C erhitzt. Anschließend wurden 14 mL trockenes n-Hexan unter gründlichem Rühren zugegeben und ein Rückflusskühler auf den Tropftrichter gesetzt. Dann wurden 42,07 g (0,30 mol) 1,4-Bis(dimethylamino)-2-butin tropfenweise über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Schließlich wurde das Produkt *cis,trans*-1,4-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien als leicht gelbe Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation (Siedepunkt: 78-82 °C bei 14 mbar) gewonnen (30,5 g; 0,29 mol; 73 %).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 6.05-6.08 (m, H), 5.09-5.15 (m, 2H), 4.86-4.91 (m, H), 2.61 (s, 6H), 2.52 (s, 6H).

Schritt 4: 600 mL trockenes Dichlormethan und 266 mL trockenes *N,N*-Dimethylformamid (DMF) wurden in einen 2 L Dreihalskolben gegeben, ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter mit Überdruckventil. 91,7 mL (135,7 g; 1,07 mol)

Oxalylchlorid wurden bei RT unter Rühren tropfenweise zugegeben, was zu einem Farbumschlag nach gelb und einem weißen Niederschlag führte. Nach 2 h wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und 30 h lang gerührt. Anschließend wurden 30,5 g (0,22 mol, neuer Tropftrichter) *cis,trans*-1,4-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien unter Beibehaltung der Temperatur tropfenweise zugegeben. Der weiße Niederschlag färbte sich mit fortschreitender Reaktionszeit zunehmend orange. Nach 20 h Rühren bei 0 °C wurden langsam 160 g Eis zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und 2-mal mit je 90 mL Wasser extrahiert. Die wässrigen Phasen wurden vereinigt und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung unter Stickstoffatmosphäre neutralisiert. Dann wurden 630 mL gesättigte Kaliumcarbonatlösung über einen Zeitraum von 45 min zugegeben, während das Reaktionsgemisch auf 70 °C erhitzt und dann 30 min lang gerührt wurde. Der erhaltene Niederschlag 2,3-Diformyl-1,4-bis(dimethylamino)buta-1,3-dien wurde durch Filtration abgetrennt, im Vakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt verwendet (25,16 g; 0,13 mol; 59 %).

Schritt 5: 2,3-Diformyl-1,4-bis(dimethylamino)buta-1,3-dien (25,16 g; 0,13 mol) wurden in 100 mL 10%iger NaOH-Lösung gelöst und 30 min bei 80 °C erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde HCl (20 %) tropfenweise zugegeben bis pH=3. Dann wurde Hydrazin (15,5 mL) unter Rühren zugegeben und die Mischung 2 d lang gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Dem Filtrat wurden weitere 10 mL Hydrazin zugesetzt und die Reaktion 3 d bei 60 °C gerührt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Das vereinigte Produkt wurde unter Rückfluss mit einem Gemisch aus DMF:H₂O (ca. 600 mL; 1:1; 40 mL g⁻¹) und Aktivkohle (1,5 g) bei 120 °C umkristallisiert und heiß filtriert. Nach dem Abkühlen wurde das Filtrat noch einmal filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 14,8 g (0,11 mol; 86 %).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 12.73 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.67 (s, 2H).

4.2.2 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H₂bpbo)

1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H₂bpbo) wurde analog einer in der Literatur beschriebenen Syntheseroute synthetisiert.¹¹⁴ Der schematische Reaktionsablauf ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

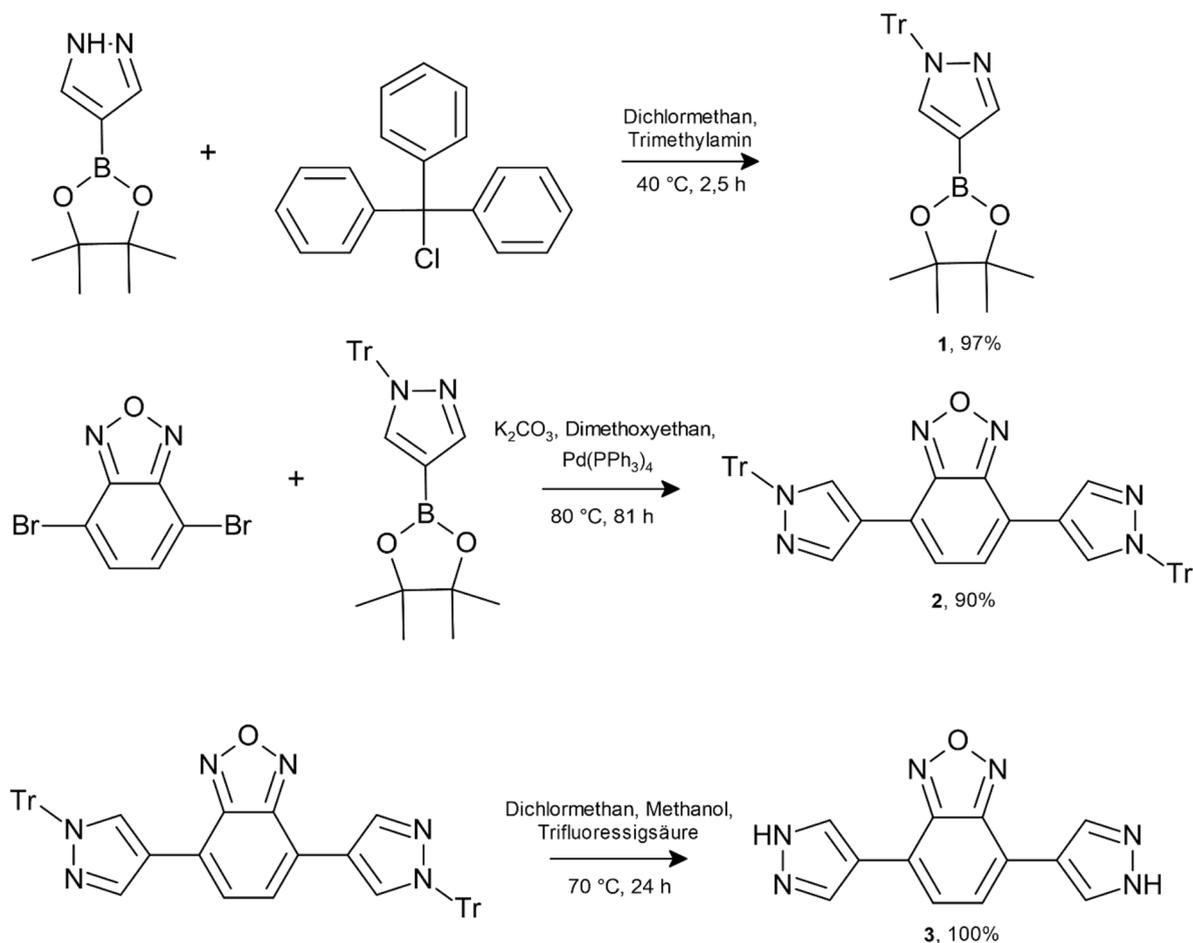


Abbildung 4.3: Reaktionsweg für die Synthese von H₂bpbo sowie die erhaltenen Ausbeuten. Tr symbolisiert die Triphenylmethyl-Schutzgruppe.

Schritt 1: 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1H-pyrazol (8,0 g; 41,2 mmol) wurde in 80 mL CH₂Cl₂ in einem trockenen 250 mL Zueihalskolben gelöst. Anschließend wurde Et₃N (8,0 mL) tropfenweise mittels einer Spritze in das Reaktionsgemisch gegeben und ein Rückflusskühler auf den Kolben gesetzt. Die farblose Lösung wurde 30 min lang unter Sieden vorsichtig gerührt. Tritylchlorid (11,2 g; 40,4 mmol) wurde der Lösung zugesetzt und die Reaktion wurde weitere 2,5 h gerührt, wobei der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie nachverfolgt wurde. Das Reaktionssystem wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und dann in ein 1 L Becherglas mit 100 mL Eiswasser gegossen. Die resultierende Lösung wurde dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert (insgesamt 300 mL). Die organische Phase wurde gesammelt und 10 min lang über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, um 1-Trityl-1H-pyrazol-4-ylboronat-pinakolester (17,08 g; 97,0 %) zu erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.94 (s, H), 7.72 (s, H), 7.30-7.12 (m, 15H), 1.30 (s, 12H).

Schritt 2: 4,7-Dibrombenzoxadiazol (1,0 g; 3,6 mmol), 1-Trityl-1H-pyrazol-4-ylboronat-pinakol-ester (3,3 g; 7,47 mmol) und K_2CO_3 (4,38 g; 31,65 mmol) wurden in einem 500 mL Schlenkkolben vorgelegt und mehrfach evakuiert. Parallel dazu wurden 81 mL 1,2-Dimethoxyethan in einem mit Septum verschlossenen 250 mL Rundkolben mit Argon geblubbert. $Pd(PPh_3)_4$ (258 mg; 0,18 mmol; 5 mol%) wurde dann unter Argongegenstrom zu den restlichen Feststoffen gegeben und erneut evakuiert. Anschließend wurde das mit Argon geblubberte Lösungsmittel mittels einer Spritze in den Schlenkkolben überführt und das so erhaltene Reaktionsgemisch für 21 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in je 150 mL Dichlormethan und Wasser gelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase weitere zweimal mit je 150 mL Dichlormethan ausgeschüttelt und die organischen Phasen vereint. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Filtration wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde anschließend säulenchromatisch aufgereinigt (Laufmittel Cyclohexan 1:1 Dichlormethan, wobei der Dichlormethananteil zunehmend bis reinem Dichlormethan erhöht wurde). 1,4-Bis(1-trityl-1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol wurde als leuchtend oranger, luftiger Feststoff erhalten (2,38 g; 3,23 mmol; 90 %).

1H -NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 8.27 (s, 4H), 7.45 (s, 2H), 7.36-7.22 (m, 15H).

Schritt 3: 1,4-Bis(1-trityl-1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (2,38 g; 3,23 mmol) wurde in 85 mL Dichlormethan gelöst. Zur Lösung wurden dann 130 mL Methanol und 34 mL Trifluoressigsäure hinzugegeben und die so erhaltene Lösung für 24 h bei 70 °C refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der so erhaltene orangene Feststoff in 50 mL Toluol im Ultraschallbad suspendiert, filtriert und mit je ca. 10 mL Toluol und Wasser und mit je ca. 5 mL Methanol und Chloroform gewaschen. Nach Trocknen unter Vakuum wurde 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol als oranger Feststoff erhalten (815,5 mg; 3,23 mmol; 100 %).

1H -NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 8.41 (s, 4H), 7.84 (s, 2H).

4.2.3 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol ($H_2bdpebt$)

4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol ($H_2bdpebt$) wurde mittels einer vierstufigen Synthese erhalten, welche in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt ist. Schritt

1 orientiert sich an einer literaturbekannten Synthese.¹¹⁵ Bei dem in Schritt 3 verwendeten Cu(Xantphos)I handelt es sich um Cu(4,5-bis-(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen)iodid.

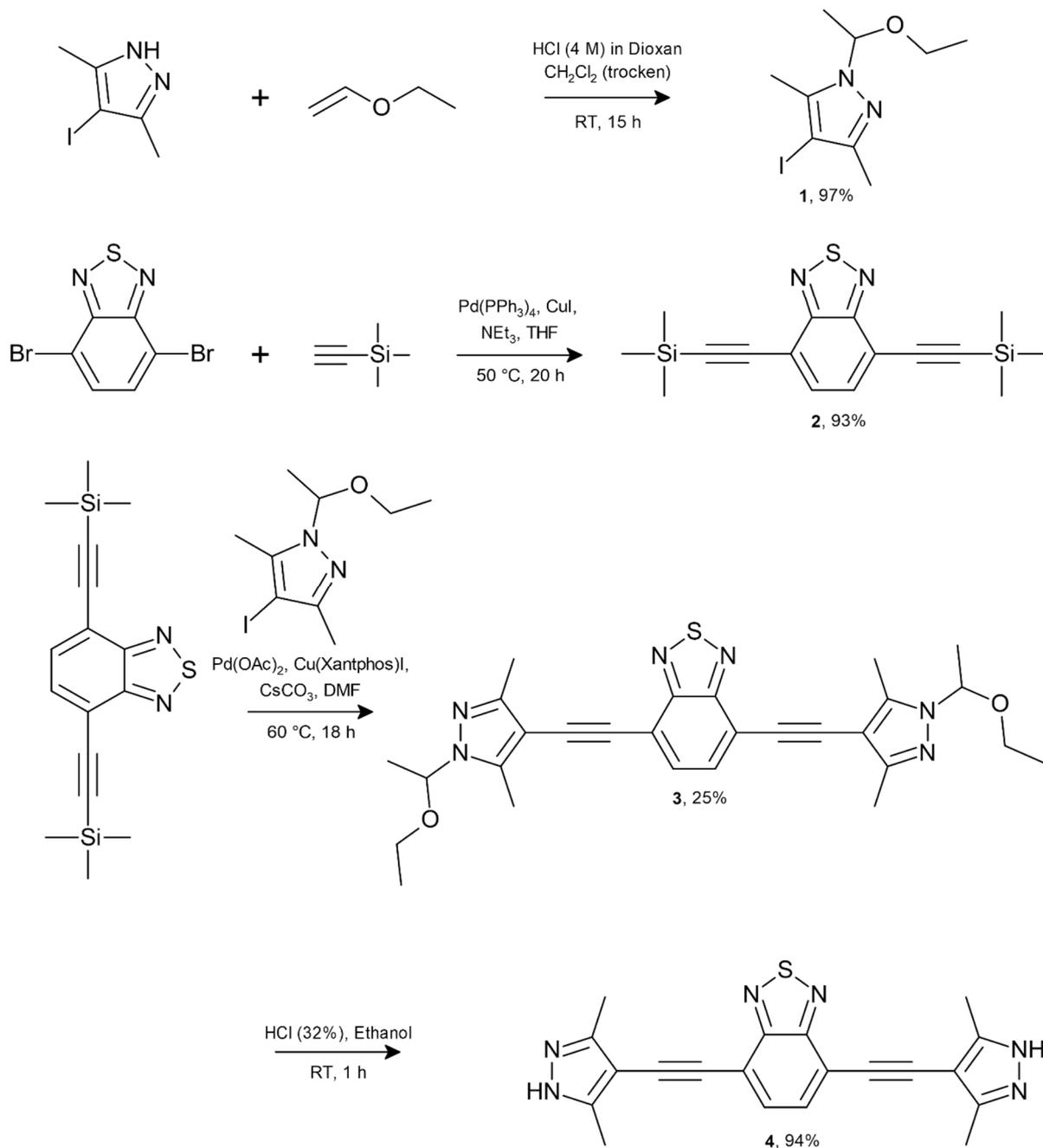


Abbildung 4.4: Reaktionsweg für die Synthese von H₂bpbo sowie die erhaltenen Ausbeuten.

Schritt 1: 3,5-Dimethyl-4-iodo-1H-pyrazol (21,0 g; 94,6 mmol) wurde in 150 mL trockenem Dichlormethan gelöst und anschließend 1 mL 4M HCl in Dioxan und 15 mL Ethylvinylether zugegeben. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde für 15 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor diese mit Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen wurde. Anschließendes Trocknen und Einengen lieferte das Rohprodukt, welches dann mittels Destillation (Siedepunkt:

82 °C bei 1 mbar) aufgereinigt wurde. 1-(1-Ethoxyethyl)-4-iodo-3,5-dimethyl-1H-pyrazol wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (26,84 g; 91,3 mmol; 97 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 5.46-5.50 (q, 1H), 3.25-3.42 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.62-1.64 (d, 3H), 1.13-1.17 (t, 3H).

Schritt 2: 4,7-Dibrombenzothiadiazol (2,04 g; 6,9 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (450 mg; 0,4 mmol; ca. 5 mol%), CuI (59 mg; 0,3 mmol), THF (60 mL) und Triethylamin (20 mL) wurden in einem 250 mL Zweihalskolben vorgelegt und für 10 min in einem Ultraschallbad mit Argon geblubbert. Anschließend wurde Trimethylsilylacetylen (12 mL; 84,3 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 50 °C für 20 h unter Argon gerührt, wobei eine zunehmende Trübung und Dunkelfärbung beobachtet werden konnte. Nach Abkühlen, Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und säulenchromatischer Aufreinigung (CHCl_3 1:1 n-Hexan) wurde Trimethyl-[2-[4-(2-trimethylsilylethynyl)-2,1,3-benzothiadiazol-7-yl]ethynyl]silan (2,12 g; 6,4 mmol; 93 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.70 (s, 2H), 0.32 (s, 18H).

Schritt 3: Trimethyl-[2-[4-(2-trimethylsilylethynyl)-2,1,3-benzothiadiazol-7-yl]ethynyl]silan (0,5 g; 1,5 mmol) wurde in 20 mL trockenem DMF gelöst und 10 min mit Argon geblubbert. Anschließend wurden $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 mg; 0,04 mmol), $\text{Cu}(\text{Xantphos})\text{I}$ (23 mg; 0,03 mmol) und 1-(1-Ethoxyethyl)-4-iodo-3,5-dimethyl-1H-pyrazol (1,0 g; 3,4 mmol) zugegeben und weitere 10 min mit Argon geblubbert. Zuletzt wurde CsCO_3 (988 mg; 3,0 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 60 °C für 18 h gerührt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (n-Hexan 4:1 Ethylacetat, wobei die Polarität nach ca. 300 mL auf 2:1 erhöht wurde), was 4,7-Bis[(1-(1-ethoxyethyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (0,19 g; 0,37 mmol; 25 %) als reines Produkt lieferte.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.69 (s, 2H), 5.54 (q, 2H), 3.30-3.45 (m, 4H), 2.56 (s, 6H), 2.42 (s, 6H), 1.70 (d, 6H), 1.18 (t, 6H).

Schritt 4: Im letzten Schritt der Reaktion wurde die Schutzgruppe der Pyrazolgruppe abgespalten. Dafür wurde 4,7-Bis[(1-(1-ethoxyethyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (0,19 g; 0,37 mmol) in 30 mL Ethanol gelöst, 3 mL HCl (32 %) zugegeben und die

Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konnte bereits wenige Sekunden nach HCl-Zugabe eine Trübung beobachtet werden. Die so erhaltene Suspension wurde zentrifugiert (5000 rpm, 5 min), der Überstand abgenommen und der Feststoff, vor erneuter Zentrifugation, in Ethanol 1:2 H₂O suspendiert. Der Waschschrift wurde zwei weitere Male wiederholt bevor das Produkt bei 60 °C über Nacht getrocknet wurde. 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (128 mg; 0,34 mmol; 94 %) wurde als braun-oranger Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 7.80 (s, 2H), 2.33 (s, 12H).

¹³C-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 153.63 (s), 146.37 (s), 131.36 (d), 116.20 (s), 99.44 (s), 90.34 (s), 89.49 (s), 11.27 (d).

4.2.4 Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H₂bbp)

Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H₂bbp) wurde ähnlich einer in der Literatur beschriebenen Syntheseroute synthetisiert,¹¹⁶ mit Anpassungen analog den Beschreibungen einer Masterarbeit dieses Lehrstuhls.¹¹⁷ Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

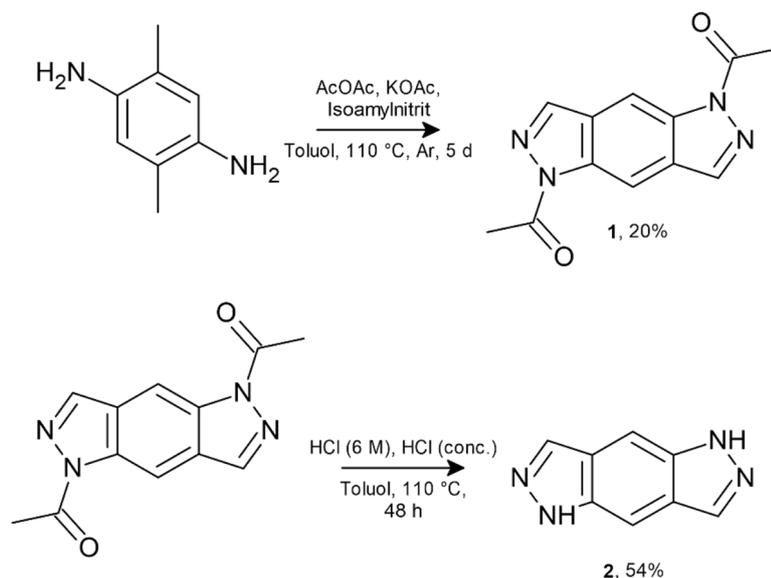


Abbildung 4.5: Reaktionsweg für die Synthese von H₂bbp sowie die erhaltenen Ausbeuten.

Schritt 1: Trockenes 2,5-Dimethyl-1,4-phenyldiamin (15,0 g; 110,1 mmol) und getrocknetes Kaliumacetat (22,08 g; 225,0 mmol) wurden in Argonatmosphäre in einem 2 L Dreihalskolben mit KPG-Rührer in 1,5 L destilliertem Toluol suspendiert. In die entstandene braune Suspension wurde frisch destilliertes Essigsäureanhydrid (73,8 mL; 780,0 mmol) getropft, wobei kein Festwerden des Reaktionsgemisches sichergestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde zum Sieden

gebracht, Isoamylnitrit (50,6 mL; 375,0 mmol) tropfenweise unter Rühren zugegeben und dann für 5 d bei Siedehitze gerührt. Dabei konnte ein Farbumschlag von cremeweiß nach dunkelorangebraun beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde im Eisbad gekühlt, filtriert und mit Toluol (1 L) gewaschen. Vom orangen Filtrat wurde Toluol und entstandene Essigsäure mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Die zurückgebliebene orange-braune ölige Substanz wurde mit THF versetzt und das Produkt dadurch ausgefällt. Das Produkt wurde filtriert, mit THF gewaschen und getrocknet. N,N'-Diacetylbenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (5,37 g; 22,2 mmol; 20 %) wurde in Form eines braunen Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.78 (s, 2H), 8.30 (s, 2H), 2.82 (s, 6H).

Schritt 2: N,N'-Diacetylbenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (4,0 g; 16,5 mmol) wurde in 745 mL Toluol suspendiert und bei 110 °C refluxiert. 6 M HCl (14,7 mL; 88,1 mmol) wurde rasch hinzugefügt, anschließend wurde konzentrierte HCl (26,6 mL; 278,9 mmol) langsam per Tropftrichter zuge tropft und das Reaktionsgemisch 48 h bei 110 °C refluxiert. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit gesättigter Natriumcarbonatlösung leicht basisch gemacht (pH=8-9). Das Toluol wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt, die wässrige Suspension abfiltriert und der Feststoff mit destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Sublimation des Rohproduktes (235 °C) liefert Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (1,4 g; 8,9 mmol; 54 %) in Form eines gelben mikrokristallinen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 12.81 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.82 (s, 2H).

4.2.5 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H_2dpbpz)

5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H_2dpbpz) wurde mittels einer dreistufigen Synthese erhalten, welche in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt ist. Dabei wurde sich für Schritt 1¹¹⁸ und Schritt 2 und 3¹¹⁹ an verschiedenen bereits literaturbekannten Synthesevorschriften orientiert.

Schritt 1: Ein Gemisch aus 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran (39,65 g; 38,8 mL; 0,3 mol), Benzaldehyd (63,67 g; 60,6 mL; 0,6 mol), Essigsäure (20 mL), Wasser (20 mL) und Kaliumacetat (40 g) wurden 12 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in Wasser (400 mL) gegossen, mit Chloroform (3x200 mL) extrahiert, der Extrakt mit Wasser (200 mL) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösungsmittel entfernt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde anschließend destilliert (ca. 65 °C bei 35-30 mbar) und das verbleibende Produkt

säulenchromatographisch aufgereinigt (n-Hexan 4:1 Ethylacetat). Die Polarität des Lösungsmittelgemisches wurde dabei schrittweise erhöht (2:1, 1:2, 0:1). Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt in Diethylether gelöst und filtriert, der Feststoff erneut in Diethylether dispergiert und erneut filtriert (1,1996 g des Produkts). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde entfernt, der Feststoff in 160 mL Diethylether dispergiert und im Ultraschallbad aufgelöst. Die Lösung wurde dann in ein Eisbad gestellt, filtriert und mit eisgekühltem Diethylether gewaschen (1,2795 g des Produkts). Die Gesamtausbeute an (2*E*,3*E*)-2,3-Bisbenzylidensuccinaldehyd war damit 2,48 g (9,45 mmol; 3,2 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.67 (s, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.26-7.53 (m, 10H).

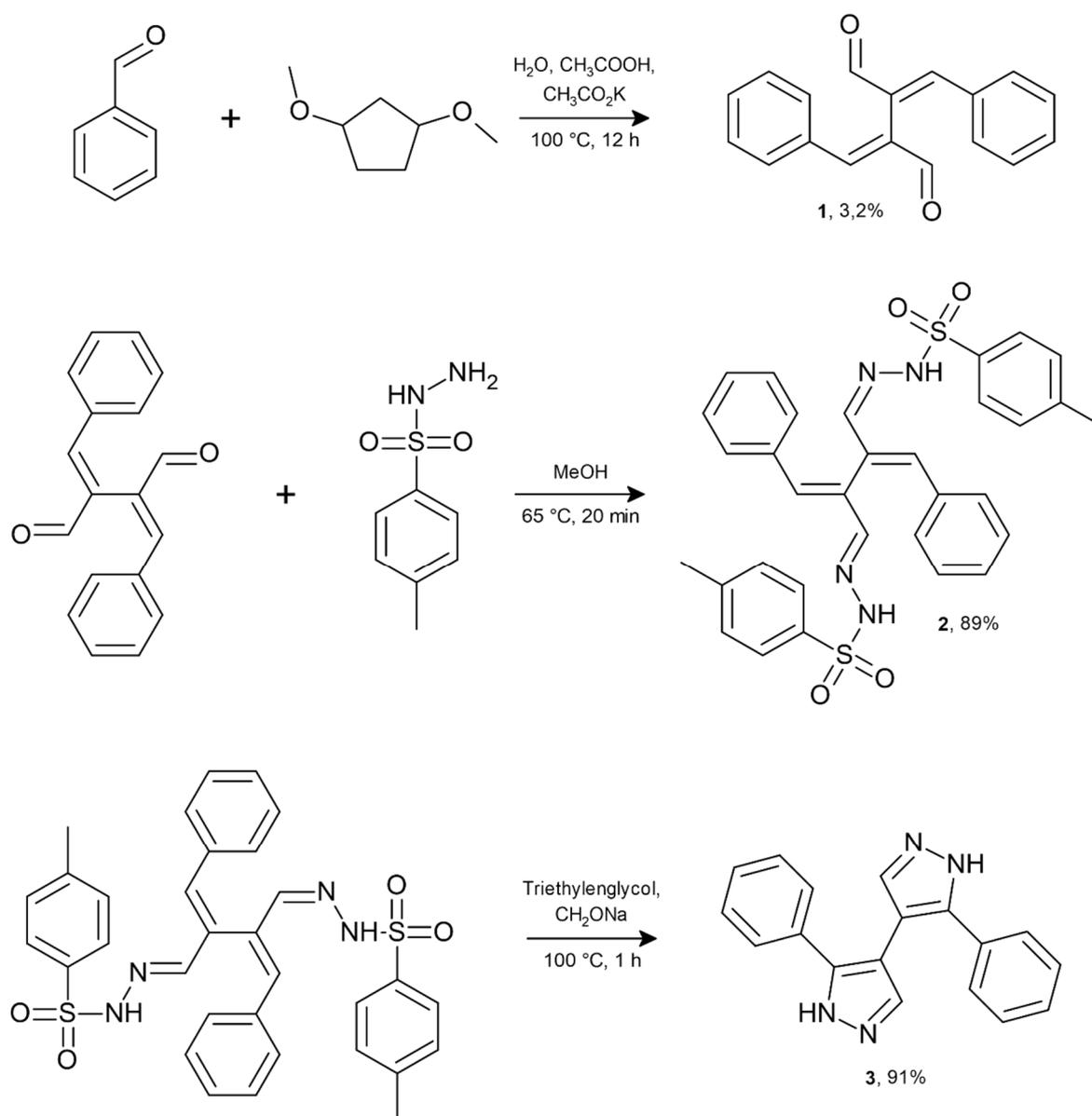


Abbildung 4.6: Reaktionsweg für die Synthese von H₂dpbpz sowie die erhaltenen Ausbeuten.

Schritt 2: *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid (1,676 g; 9,0 mmol) wurde in Methanol (41,5 mL) in einem Eisbad gelöst. (2*E*,3*E*)-2,3-Bisbenzylidensuccinaldehyd (1,1827 g; 4,5 mmol) wurde zugegeben und die Lösung unter Rückfluss erhitzt, so dass nach etwa 5 min eine gelbe Lösung entstand. Nach etwa 15 min Sieden begann das Produkt auszukristallisieren und die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor sie in ein Eisbad gestellt wurde. Das Produkt [2,3-Bis(phenylmethyl)-1,4-butandiyliden]dihydrazid-4-methyl-benzensulfonsäure wurde durch Filtration gewonnen und mit Methanol gewaschen (2,3952 g; 4,0 mmol; 89 %).

¹H-NMR (400 MHz, Aceton): δ (ppm) 7.88 (s, 2H), 7.50 (d, 4H), 7.32-7.34 (m, 4H), 7.09-7.19 (m, 7H), 7.05 (s, 2H), 7.03 (s, 2H), 6.98 (s, 1H), 2.28 (s, 6H).

Schritt 3: [2,3-Bis(phenylmethyl)-1,4-butandiyliden]dihydrazid-4-methyl-benzensulfonsäure (598,7 mg; 1,0 mmol) wurde in 1,6 mL Triethylenglycol gelöst und auf 100 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurde dann Natriummethoxid (835 μ L; 4,5 mmol) zugegeben und weitere 60 min erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in eisgekühlte Essigsäurelösung (750 μ L; 18 %) gegeben, was zur Kristallisation des Produkts führte (sollte dies nicht der Fall sein, muss mehr Wasser hinzugefügt werden). Das Produkt wurde durch Filtration gewonnen und mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und erneut Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde dann in Ethylacetat (50 mL) gelöst, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert, und das Produkt schließlich durch Entfernung des Lösungsmittels gewonnen (0,26 g; 0,9 mmol; 91 %).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 13.25 (s, 1H), 13.01 (s, 1H), 7.66 (s, breit, 2H), 7.44 (s, breit, 4H), 7,22 (s, breit, 6H).

4.3 Synthese Koordinationspolymere und metallorganischer Gerüstverbindungen

4.3.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Tabelle 4.4: Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Anbieter
1,4-Di(1H-pyrazol-4-yl)benzen	BLDpharm
2,6-Lutidin	abcr
3-Phenyl-1H-pyrazol	BLDpharm
Cäsiumhydroxid Monohydrat	Merck

Cobalt	Fluka
Cobalt(II)-perchlorat Hexahydrat	Sigma Aldrich
Hexafluorkieselsäure	Sigma Aldrich
Kaliumbromat	Fluka
Kaliumchlorat	Sigma Aldrich
Methansulfonsäure	Alfa Aesar
Natriumhydroxid	Merck
Nickel	Riedel
Nickel(II)-acetat Tetrahydrat	Acros Organics
Nickel(II)-acetylacetonat	Fluka
Nickel(II)-chlorid	Strem Chemicals
Nickel(II)-chlorid Hexahydrat	Riedel-de Haen
Nickel(II)-nitrat Hexahydrat	Acros Organics
Nickel(II)-perchlorat Hexahydrat	Alfa Aesar
Salzsäure, konzentriert	VWR
Triethylamin	Alfa Aesar
Trifluormethansulfonsäure	3M
Zink(II)-nitrat Hexahydrat	Sigma Aldrich
Zink(II)-perchlorat Hexahydrat	Alfa Aesar

Tabelle 4.5: Liste der verwendeten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Anbieter
Aceton	VWR
Acetonitril	Labochem international
Diethylether	VWR
Dimethylsulfoxid	Sigma Aldrich
Ethanol	VWR
Methanol	VWR
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	Roth
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	VWR
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon, trocken	Acros Organics
Tetrahydrofuran	Acros Organics
Toluol	Riedel-de Haen

4.3.2 Synthese von Precursor-Komplexen

Ni(SiF₆)·(H₂O)₆: Ni(SiF₆)·(H₂O)₆ wurde durch Reaktion von Ni (1,0 g; 17,0 mmol) mit Hexafluorkieselsäure (6,4 mL; 20,0 mmol) in 5 mL Wasser unter Rühren bei 100 °C für 20 h erhalten. Nach Heißfiltration wurde das reine Produkt durch Fällung mit Aceton erhalten (4,96 g). Ausbeute: 95 %.

Ni(ClO₃)₂·(H₂O)_x: Ni(ClO₃)₂·(H₂O)_x wurde durch eine Salzmetathesereaktion von Ni(SiF₆)·(H₂O)₆ (617,5 mg; 2,0 mmol) und KClO₃ (490,6 mg; 4,0 mmol), gelöst in 50 mL Wasser, erhalten. Das Gemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann über Nacht bei 60 °C getrocknet. Das reine lindgrüne Produkt konnte durch Auflösen in 15 mL MeOH, Filtration zur Entfernung von ungelöstem K₂SiF₆ und anschließender Lösungsmittelentfernung bei 100 °C unter Vakuum gewonnen werden (340,2 mg). Ausbeute: 75 %.

Ni(BrO₃)₂·(H₂O)₆: Ni(BrO₃)₂·(H₂O)₆ wurde durch eine Salzmetathesereaktion von Ni(SiF₆)·(H₂O)₆ (317,5 mg; 1,0 mmol) und KBrO₃ (344,9 mg; 2,0 mmol), gelöst in 25 mL Wasser, erhalten. Das Gemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann über Nacht bei 60 °C getrocknet. Das reine lindgrüne Produkt konnte durch Auflösen in 10 mL MeOH, Filtration zur Entfernung von ungelöstem K₂SiF₆ und anschließender Lösungsmittelentfernung bei 100 °C unter Vakuum gewonnen werden (371,1 mg). Ausbeute: 85 %.

Ni(CH₃SO₃)₂·(H₂O)₆: Ni(CH₃SO₃)₂·(H₂O)₆ wurde durch die Reaktion von Ni (1,0 g; 17,0 mmol) mit Methansulfonsäure (2,2 mL; 34,0 mmol) in 5 mL Wasser unter Rühren bei 100 °C für 3,5 h erhalten. Nach Heißfiltration wurde das Wasser über Nacht bei Raumtemperatur verdampft und das reine grüne Produkt durch erneutes Dispergieren des Feststoffs in THF und anschließende Filtration gewonnen (5,84 g). Ausbeute: 97 %.

Co(CH₃SO₃)₂·(H₂O)₆: Co(CH₃SO₃)₂·(H₂O)₆ wurde durch Reaktion von Co (1,0 g; 17,0 mmol) mit Methansulfonsäure (2,2 mL; 34,0 mmol) in 5 mL Wasser unter Rühren bei 100 °C für 3,5 h erhalten. Nach Heißfiltration wurde das Wasser über Nacht bei Raumtemperatur verdampft und die rosafarbene Flüssigkeit zur Entfernung des restlichen Wassers und der Säure mit THF versetzt und anschließend isoliert. Zur Kristallisation des reinen Produkts wurde die Flüssigkeit in Eis platziert und anschließend über Nacht bei 100 °C im Vakuum getrocknet (4,82 g). Ausbeute: 80 %.

Ni(CF₃SO₃)₂: Ni(CF₃SO₃)₂ wurde durch Reaktion von Ni (5,0 g; 85,2 mmol) mit Trifluormethansulfonsäure (15,0 mL; 170,0 mmol) in 25 mL Wasser unter Rühren bei Raumtemperatur über Nacht erhalten. Die Lösung wurde dann auf 100 °C erhitzt, das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt und anschließend über Nacht bei 100 °C im Vakuum getrocknet, um das reine gelbe Produkt (29,87 g) zu erhalten. Ausbeute: 98 %.

Co(CF₃SO₃)₂: Co(CF₃SO₃)₂ wurde durch Reaktion von Co (1,0 g; 17,0 mmol) mit Trifluormethansulfonsäure (3,0 mL; 34,0 mmol) in 5 mL Wasser unter Rühren bei 100 °C für 2 h erhalten. Die Mischung wurde dann filtriert und bei 100 °C unter Vakuum über Nacht getrocknet, um das reine rosa Produkt (5,78 g) zu erhalten. Ausbeute: 96 %.

Hexakis(μ^2 -3-phenylpyrazolato)trinickel(II): Hexakis(μ^2 -3-phenylpyrazolato)trinickel(II) wurde analog einer literaturbekannten Synthese dargestellt.⁹⁴

4.3.3 Synthese von Koordinationspolymeren basierend auf H₂bpz

Synthese von Ni(H₂bpz)(acac)₂ (1): Ni(acac)₂ (26,7 mg; 0,10 mmol) wurde in 2 mL Ethanol gelöst und mit H₂bpz (6,6 mg; 0,05 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL *Schott Duran® Borosilikat Glas* inklusive Schraubdeckel (nachfolgend der Einfachheit wegen nur als Glasröhrchen tituliert) vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 90 °C erhitzt. Die entstandenen hellblauen Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm⁻¹): 3275 (br), 3075 (w), 3001 (w), 2964 (w), 1584 (m), 1509 (s), 1470 (m), 1402 (s), 1364 (m), 1300 (m), 1260 (m), 1216 (m), 1192 (w), 1165 (w), 1152 (w), 1117 (s), 1063 (m), 1037 (m), 1013 (m), 962 (m), 922 (m), 911 (m), 849 (m), 814 (m), 766 (m), 741 (m), 656 (m), 614 (m), 579 (m), 464 (w), 424 (m). Ausbeute: 62 %.

Synthese von Ni(H₂bpz)₂(H₂O)₂·(NO₃)₂ (2): Ni(NO₃)₂·(H₂O)₆ (29,4 mg; 0,10 mmol) wurde in 2 mL Wasser gelöst und mit H₂bpz (6,7 mg; 0,05 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 90 °C erhitzt. Die entstandenen hellblauen Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3356 (w), 3256 (br), 3138 (w), 2975 (w), 1669 (w), 1536 (w), 1484 (m), 1464 (s), 1381 (s), 1341 (s), 1301 (m), 1242 (m), 1156 (w), 1129 (s), 1042 (s), 955 (m), 908 (m), 867 (s), 821 (m), 775 (m), 726 (m), 710 (w), 681 (m), 648 (m), 595 (s). Ausbeute: 56 %.

Synthese von $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (3): NiCl_2 (6,4 mg; 0,05 mmol) wurde in 2 mL DMSO gelöst und mit H_2bpz (26,7 mg; 0,20 mmol), gelöst in 2 mL DMSO, in einem 20 mL Glasröhrchen vermischt, das mit einer Kunststoffkappe verschlossen und dann 3 d unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 110 °C erhitzt wurde. Die entstandenen hellblauen Kristalle wurden abfiltriert und mit DMSO und Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3257 (br), 3113 (w), 1631 (w), 1524 (w), 1483 (w), 1458 (w), 1377 (m), 1311 (w), 1227 (w), 1159 (m), 1127 (m), 1040 (s), 959 (m), 910 (s), 865 (m), 817 (m), 764 (m), 695 (m), 669 (w), 651 (w), 608 (m), 592 (m). Ausbeute: 61 %.

Synthese von $\text{Ni}_8(\text{H}_2\text{bpz})_{16}\text{Cl}_{16} \cdot (\text{DMSO})_6$ (4): NiCl_2 (12,7 mg; 0,10 mmol) wurde in 2 mL DMSO gelöst und mit H_2bpz (12,5 mg; 0,09 mmol), das in 2 mL DMSO gelöst war, in einem 20 mL Glasröhrchen vermischt, welches nach Zugabe von 125 μL 2,6-Lutidin mit einer Kunststoffkappe verschlossen und dann 2 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 110 °C erhitzt wurde. Die wenigen entstandenen hellblauen Kristalle wurden direkt für die Einkristallanalyse entnommen.

Synthese von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (5): $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (30,0 mg; 0,09 mmol) wurde in 1 mL Ethanol und 0,25 mL Wasser gelöst und mit H_2bpz (13,4 mg; 0,05 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 12 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 45 °C erhitzt. Die entstandenen blau-violetten Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3241 (br), 3132 (w), 2973 (w), 1640 (w), 1544 (w), 1474 (w), 1392 (m), 1347 (w), 1318 (w), 1255 (w), 1163 (w), 1137 (s), 1049 (s), 989 (w), 940 (s), 908 (s), 875 (w), 841 (w), 740 (w), 601 (m), 470 (m), 455 (w). Ausbeute: 35 %.

Synthese von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (6): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (14,4 mg; 0,04 mmol) wurde in 4 mL Ethanol gelöst und mit H_2bpz (13,4 mg; 0,10 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 2 d lang unter solvothermalen

Bedingungen in einem Ofen auf 65 °C erhitzt. Das entstandene hellblaue Pulver wurde abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3273 (br), 3128 (br), 3048 (w), 2979 (w), 1546 (w), 1518 (w), 1480 (w), 1414 (w), 1390 (w), 1334 (w), 1319 (w), 1228 (s), 1174 (s), 1162 (s), 1121 (s), 1048 (s), 967 (m), 957 (m), 914 (m), 894 (m), 853 (m), 790 (m), 773 (s), 736 (m), 672 (m), 656 (m), 614 (m), 552 (s), 541 (s), 522 (s), 467 (m), 426 (m). Ausbeute: 71 %.

Synthese von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (7): $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (14,3 mg; 0,04 mmol) wurde in 4 mL Ethanol gelöst und mit H_2bpz (13,2 mg; 0,10 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf 90 °C erhitzt. Die entstandenen orangefarbenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3169.93 (br), 2979.94 (w), 1483 (w), 1416 (w), 1388 (w), 1335 (w), 1319 (w), 1228 (m), 1162 (m), 1122 (m), 1047 (s), 966 (m), 957 (m), 914 (m), 893 (m), 856 (m), 774 (m), 745 (m), 673 (m), 656 (m), 615 (m), 553 (s), 541 (s), 526 (s), 425 (m). Ausbeute: 63 %.

Synthese von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (8): $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (18,5 mg; 0,05 mmol) wurde in 2 mL Ethanol gelöst und mit H_2bpz (7,2 mg; 0,05 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 4 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf 70 °C erhitzt. Die entstandenen orangefarbenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3372 (w), 3240 (br), 3109 (w), 3051 (w), 2864 (w), 1649 (w), 1538 (w), 1469 (w), 1393 (w), 1376 (w), 1296 (s), 1257 1226 (s), 1180 (m), 1161 (m), 1132 (s), 1040 (s), 964 (m), 909 (m), 866 (s), 829 (m), 813 (m), 763 (w), 693 (m), 651 (m), 634 (m), 614 (m), 593 (m), 580 (m), 516 (s). Ausbeute: 49 %.

Synthese von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (9): $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (7,1 mg; 0,02 mmol) wurde in 2 mL Ethanol gelöst und mit H_2bpz (6,4 mg; 0,05 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf 60 °C erhitzt. Das entstandene hellblaue Pulver wurde abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3301 (s), 3147 (w), 1674 (w), 1535 (w), 1467 (m), 1397 (m), 1314 (w), 1264 (s), 1242 (s), 1222 (s), 1161 (s), 1334 (s), 1049 (s), 1029 (s), 969 (m), 911 (s), 857 (s), 833 (m), 753 (w), 711 (s), 636 (s), 611 (s), 571 (s), 516 (s). Ausbeute: 51 %.

Synthese von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (10): $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (55,4 mg; 0,15 mmol) wurde in 2 mL Ethanol gelöst und mit H_2bpz (6,6 mg; 0,05 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf 70 °C erhitzt. Die entstandenen violetten Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3324 (br), 3134 (w), 1642 (w), 1537 (w), 1469 (m), 1391 (w), 1343 (m), 1257 (w), 1162 (m), 1130 (m), 1060 (s), 1037 (s), 1007 (s), 955 (w), 934 (s), 911 (s), 864 (m), 838 (m), 823 (m), 696 (m), 655 (m), 621 (s), 592 (m), 449 (s), 424 (w). Ausbeute: 78 %.

Synthese von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (11): $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (37,2 mg; 0,10 mmol) wurde in 2 mL Ethanol gelöst und mit H_2bpz (6,6 mg; 0,05 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf 90 °C erhitzt. Die entstandenen orangefarbenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3370 (br), 3134 (w), 1647 (w), 1540 (w), 1473 (m), 1393 (m), 1348 (m), 1260 (m), 1163 (m), 1137 (m), 1071 (s), 1039 (s), 1009 (s), 957 (m), 912 (m), 867 (m), 835 (m), 685 (m), 623 (s), 587 (m), 447 (m), 422 (w). Ausbeute: 71 %.

Synthese von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot (\text{DMF})_{0,65}$ (12): Hexakis(μ^2 -3-phenylpyrazolato)trinickel(II) (9,1 mg; 0,01 mmol) wurde in 2 mL DMF aufgelöst und mit H_2bpz (16,0 mg; 0,12 mmol), gelöst in 2 mL DMF, und HCl (2M; 500 μL) in einem 20 mL Glasröhrchen, das mit einer Kunststoffkappe verschlossen und dann 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 120 °C erhitzt. Die entstandenen orangefarbenen Nadeln wurden abfiltriert und mit DMF und Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3121 (w), 1667 (s), 1507 (m), 1433 (w), 1398 (m), 1382 (m), 1273 (m), 1183 (m), 1164 (m), 1088 (m), 1060 (s), 919 (s), 819 (s), 658 (m), 635 (s), 461 (s), 410 (m). Ausbeute: 65 %.

Synthese von Ni(bpz)^a (13): Ni(bpz)^a wurde über verschiedene Synthesewege gewonnen: (a) durch Aktivierung von **12** bei 200 °C unter Vakuum über Nacht, (b) durch Phasenübergang bei 300 °C unter Verwendung von **3**, (c) durch Phasenübergang bei 400 °C unter Verwendung von **9**, (d) durch Direktsynthese: Ni(Ac)₂·(H₂O)₄ (29,9 mg; 0,12 mmol) wurde in 2 mL Wasser gelöst und mit H₂bpz (6,8 mg; 0,05 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 90 °C erhitzt.

IR-Banden (cm⁻¹): 1707 (w), 1511 (w), 1400 (m), 1355 (w), 1276 (m), 1187 (m), 1164 (m), 1062 (s), 921 (s), 820 (s), 669 (w), 633 (s), 528 (w), 465 (s), 417 (m). Ausbeute: 58 % (Syntheseweg d).

Synthese von Ni₃Cl₂(H₂bpz)₄(CHOO)₄·(DMF)₂ (14): NiCl₂·(H₂O)₆ (11,8 mg; 0,05 mmol) wurde in 2 mL DMF gelöst und mit H₂bpz (26,3 mg; 0,20 mmol), gelöst in 2 mL DMF, mit 500 µL HCl (2M) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 110 °C erhitzt. Die entstandenen grün-türkisen Kristalle wurden abfiltriert und mit DMF und Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm⁻¹): 3419 (br), 3270 (br), 3125 (w), 2862 (w), 1666 (s), 1579 (s), 1532 (w), 1474 (w), 1392 (s), 1367 (m), 1353 (s), 1313 (m), 1252 (w), 1232 (w), 1171 (m), 1143 (m), 1086 (s), 1051 (s), 1042 (s), 965 (s), 913 (m), 873 (m), 849 (w), 830 (w), 801 (m), 782 (w), 740 (m), 697 (m), 678 (w), 659 (m), 613 (m), 571 (m). Ausbeute: 57%.

Alternativ konnte **14** über folgenden Syntheseweg dargestellt werden, welcher bessere Einkristalle lieferte, jedoch nicht phasenrein vorlag: Hexakis(μ^2 -3-phenylpyrazolato)trinickel(II) (9,8 mg; 0,01 mmol) wurde in 2 mL DMF gelöst und mit H₂bpz (25,7 mg; 0,19 mmol), gelöst in 2 mL DMF, mit 500 µL HCl (2M) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 100 °C erhitzt. Die entstandenen grün-türkisen Kristalle wurden abfiltriert und mit DMF und Ethanol gewaschen.

Synthese von Ni(bpz)^b (15): **15** wurde in Form von orangenen Kristallen durch thermische Aktivierung von **14** erhalten, wobei 10 mg der Substanz unter Stickstoffstrom für 30 min auf 275 °C erhitzt wurden.

IR-Banden (cm⁻¹): 3587 (w), 3324 (s), 3208 (br), 2919 (br), 2850 (br), 1612 (br), 1510 (m), 1461 (m), 1400 (m), 1378 (m), 1318 (m), 1274 (w), 1230 (m), 1187 (w), 1164 (m), 1134 (s), 1062 (s), 1042 (s), 966 (s), 943 (m), 919 (m), 912 (s), 847 (s), 813 (s), 677 (s), 629 (s), 594 (s), 465 (s), 418 (m). Ausbeute: 100 %.

Synthese von Ni(H₂bpz)₂(BrO₃)₂ (16): Ni(BrO₃)₂ · (H₂O)₆ (8,5 mg; 0,02 mmol) und H₂bpz (6,7 mg; 0,05 mmol) wurden in 2 mL Ethanol in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen suspendiert und anschließend 5 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 70 °C erhitzt. Die entstandenen schwach grün-türkisen Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm⁻¹): 3325 (br), 3121 (br), 2980 (br), 2050 (w), 1591 (br), 1469 (m), 1383 (m), 1314 (m), 1261 (w), 1168 (w), 1135 (s), 1043 (s), 964 (s), 911 (s), 878 (w), 859 (w), 847 (w), 814 (m), 791 (m), 772 (m), 699 (s), 656 (m), 604 (s), 593 (s), 423 (s). Ausbeute: 65 %.

4.3.4 Synthese von metallorganischen Gerüstverbindungen basierend auf H₂bpbo

Synthese von Zn(bpbo)₂ (17): **17** konnte über unterschiedliche Synthesewege erhalten werden. Ein mikrokristallines Produkt wurde durch die solvothermale Synthese von Zn(ClO₄)₂ · (H₂O)₆ (7,5 mg; 0,02 mmol) und H₂bpbo (5,0 mg; 0,02 mmol) in 4 mL DMF in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen erhalten. Dafür wurde die Syntheselösung mit 0,1 K min⁻¹ in einem Heizblock auf 120 °C erhitzt, 12 h gehalten und anschließend wieder mit 0,1 K min⁻¹ abgekühlt. Das so erhaltene gelbe Produkt wurde mit DMF und Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm⁻¹): 3145 (br), 2323 (w), 2050 (w), 1980 (w), 1611 (m), 1569 (s), 1539 (w), 1401 (m), 1385 (w), 1323 (m), 1290 (s), 1256 (m), 1177 (s), 1077 (s), 1033 (m), 1013 (m), 924 (m), 893 (m), 863 (s), 850 (s), 665 (s), 616 (s), 587 (s), 548 (s), 463 (s). Ausbeute: 82 %.

Alternativ wurden unter sauren Bedingungen Einkristalle von **17** erhalten. Dabei nahm die Kristallitgröße mit zunehmender Acidität zu, wobei der Anteil von **18** als Nebenprodukt ebenfalls zunahm. Auf das Verhältnis von **17** zu **18** nahm ebenfalls die Beschaffenheit des Reaktionsgefäßes einen Einfluss, wobei Kratzer und Mikrorisse die Bildung von **18** begünstigten.

Reaktionsbedingungen für Einkristalle von bis zu 1 mm: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (12,9 mg; 0,05 mmol) und H_2bpbo (5,0 mg; 0,02 mmol) wurden in 2 mL DMF gelöst, in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen, möglichst makellosen 20 mL Glasröhrchen vermischt und mit je 25 μL HCl (12M) und Wasser versetzt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf 160 °C erhitzt. Die entstandenen orangenen Kristalle wurden in der Mutterlösung gelagert.

Reaktionsbedingungen für phasenreines Produkt mit ca. 30 μm Einkristallen: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (120,7 mg; 0,42 mmol) und H_2bpbo (30,2 mg; 0,12 mmol) wurden in 12 mL DMF gelöst, in einem mit einem Teflondeckel verschlossenen 35 mL Glasröhrchen vermischt und mit je 72 μL HCl (12M) und Wasser versetzt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf 160 °C erhitzt. Die entstandenen gelb-orangenen Kristalle wurden in der Mutterlösung gelagert.

Synthese von $\text{Zn}(\text{bpbo})_2\text{X}$ (18): 18 konnte über unterschiedliche Synthesewege erhalten werden. Ein mikrokristallines Produkt wurde durch die solvothermale Synthese von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (12,1 mg; 0,04 mmol) und H_2bpbo (5,0 mg; 0,02 mmol) in 1 mL DMF, 0,9 mL H_2O und 0,1 mL Acetonitril in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen erhalten. Dafür wurde die Syntheselösung mit 0,1 K min^{-1} in einem Heizblock auf 120 °C erhitzt, 12 h gehalten und anschließend wieder mit 0,1 K min^{-1} abgekühlt. Das so erhaltene kräftig orangene Produkt wurde mit DMF und Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3119 (br), 2077 (w), 1980 (w), 1708 (w), 1608 (m), 1566 (s), 1421 (m), 1401 (w), 1387 (m), 1373 (w), 1324 (m), 1257 (s), 1182 (m), 1070 (s), 1031 (s), 1012 (m), 923 (s), 898 (m), 862 (s), 843 (s), 666 (s), 617 (s), 588 (s), 563 (s), 547 (s), 467 (s). Ausbeute: 76 %.

Reaktionsbedingungen für Einkristalle von bis zu 400 μm : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (12,9 mg; 0,05 mmol) und H_2bpbo (5,0 mg; 0,02 mmol) wurden in 2 mL DMF gelöst, in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen, möglichst abgenutzten 20 mL Glasröhrchen vermischt und mit je 25 μL HCl (12M) und Wasser versetzt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf 160 °C erhitzt. Die entstandenen orangenen Kristalle wurden mit DMF und Ethanol gewaschen.

Synthese von $X_2[Ni_8(OH)_6(bpbo)_6]$ (19**):** Folgende Reaktionsbedingungen erlauben den Erhalt von Einkristallen $>100 \mu\text{m}$, wobei es allerdings zur Bildung von $Ni(OH)_2$ als Nebenprodukt kommt: $Ni(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$ (29,0 mg; 0,10 mmol) wurde in 3,7 mL Wasser gelöst und mit H_2bpbo (12,5 mg; 0,05 mmol) gelöst in 3 mL DMAc in einer 25 mL Autoklave mit Tefloneinlage vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf $160 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die entstandenen dunkelroten Kristalle wurden abfiltriert und mit DMAc, Wasser und Ethanol gewaschen. Ausbeute: 85 %.

Um ein phasenreines Produkt zu erhalten, wurde das Wasser-DMAc-Verhältnis erniedrigt, was jedoch mit einer starken Verwachsung der Kristalle einhergeht: $Ni(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$ (29,0 mg; 0,10 mmol) wurde in 1,5 mL Wasser gelöst und mit H_2bpbo (12,5 mg; 0,05 mmol), gelöst in 3 mL DMAc, in einer 25 mL Autoklave mit Tefloneinlage vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Ofen auf $160 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die entstandenen dunkelroten Kristalle wurden abfiltriert und mit DMAc, Wasser und Ethanol gewaschen. Ausbeute: 79 %.

Mikrokristallines Produkt wurde durch Reaktion von $Ni(AcO)_2 \cdot (H_2O)_4$ (33,0 mg; 0,13 mmol) gelöst in 2,4 mL Wasser und H_2bpbo (25,1 mg; 0,10 mmol) gelöst in 3 mL DMAc in einer 25 mL Autoklave mit Tefloneinlage über Nacht bei $135 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Ofen erhalten. Der entstandene dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert und mit DMAc, Wasser und Ethanol gewaschen. Ausbeute: 81 %.

IR-Banden (cm^{-1}): 3640 (s), 3380 (br), 2970 (w), 2323 (w), 2111 (w), 2050 (w), 1980 (w), 1606 (s), 1557 (s), 1469 (w), 1398 (m), 1373 (m), 1321 (m), 1251 (s), 1174 (m), 1071 (s), 1034 (s), 1009 (m), 926 (s), 894 (w), 864 (w), 839 (s), 794 (br), 665 (s), 621 (s), 589 (w), 546 (s), 507 (br), 467 (s).

Synthese von $Cs_2[Ni_8(OH)_6(bpbo)_6]$ (20**):** **20** wurde durch Suspension von **19** in 0,05 M $CsOH \cdot (H_2O)$ -Lösung (Ethanol 50:50 Wasser; v/v) unter mehrfachem Austausch der Salzlösung über einen Zeitraum von 24 h und anschließender Filtration und Waschen mit Wasser und Ethanol erhalten.

IR-Banden (cm^{-1}): 3641 (s), 2323 (w), 2050 (w), 1979 (w), 1606 (s), 1558 (s), 1397 (m), 1373 (m), 1321 (m), 1251 (s), 1173 (m), 1071 (s), 1034 (s), 1008 (m), 927 (s), 895 (w), 863 (w), 839 (s), 798 (br), 665 (s), 622 (s), 589 (w), 546 (s), 506 (br), 467 (s). Ausbeute: 100 %.

Synthese von $X_2[Ni_8(OH)_6(bdp)_6]$ (21**):** Einkristalle von $X_2[Ni_8(OH)_6(bdp)_6]$ wurden analog zu einer in der Literatur beschriebenen Synthese erhalten.¹²⁰ Ausbeute: 84 %.

Mikrokristallines Produkt wurde durch Reaktion von $Ni(AcO)_2 \cdot (H_2O)_4$ (33,0 mg; 0,13 mmol) bzw. $Ni(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$ (38,7 mg; 0,13 mmol) gelöst in 2,4 mL Wasser und H_2bdp (21,0 mg; 0,10 mmol) gelöst in 3 mL DMAc in einer 25 mL Autoklave mit Tefloneinlage über Nacht bei 160 °C erhalten. Der entstandene grün-türkise Feststoff wurde abfiltriert und mit DMAc, Wasser und Ethanol gewaschen. Ausbeute: 78 % für $Ni(AcO)_2 \cdot (H_2O)_4$ und 72 % für $Ni(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$.

Synthese von $Cs_2[Ni_8(OH)_6(bdp)_6]$ (22**):** **22** wurde durch Suspension von **21** in 0,05 M $CsOH \cdot (H_2O)$ -Lösung (Ethanol 50:50 Wasser; v/v) unter mehrfachem Austausch der Salzlösung über einen Zeitraum von 24 h und anschließender Filtration und Waschen mit Wasser und Ethanol erhalten.

IR-Banden (cm^{-1}): 3642 (s), 3588 (w), 3381 (br), 3107 (w), 3029 (w), 2359 (w), 2163 (w), 2050 (w), 1980 (w), 1699 (w), 1616 (w), 1574 (s), 1457 (w), 1350 (m), 1248 (s), 1167 (m), 1128 (m), 1052 (s), 960 (s), 820 (s), 650 (s), 533 (s), 502 (s). Ausbeute: 100 %.

4.3.5 Synthese von Koordinationspolymeren basierend auf H_2bbp

Synthese von $Ni(H_2bbp)(H_2O)_2(NO_3)_2$ (23**):** $Ni(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$ (27,8 mg; 0,10 mmol) wurde in 2 mL EtOH gelöst und mit H_2bbp (7,5 mg; 0,05 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 4 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 90 °C erhitzt. Die entstandenen moosgrünen, hexagonalen Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3313 (br), 1644 (br), 1551 (m), 1447 (w), 1392 (w), 1279 (s), 1143 (m), 1091 (s), 1043 (s), 939 (s), 856 (s), 811 (m), 746 (w), 719 (w), 702 (w), 639 (m), 455 (m). Ausbeute: 59 %.

4.3.6 Synthese von Koordinationspolymeren basierend auf H_2dpbpz

Synthese von $Ni(H_2dpbpz)_2Cl_2$ (24**):** $NiCl_2$ (3,1 mg; 0,02 mmol) wurde in 2 mL wasserfreiem *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst und mit H_2dpbpz (7,1 mg; 0,30 mmol), gelöst in 2 mL wasserfreiem NMP, in einem 20 mL Glasröhrchen mit Triethylamin (50 μ L) vermischt, das mit einer Kunststoffkappe verschlossen und dann 3 d unter solvothermalen Bedingungen in einem

Heizblock auf 130 °C erhitzt wurde. Die entstandenen hellgrünen Kristalle wurden abfiltriert und mit NMP und Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3262 (br), 3059 (br), 2924 (br), 2360 (w), 2324 (w), 2051 (w), 1981 (w), 1653 (br), 1604 (w), 1544 (w), 1484 (w), 1469 (m), 1445 (w), 1406 (w), 1292 (w), 1265 (m), 1213 (w), 1187 (w), 1156 (w), 1122 (m), 1090 (s), 1073 (w), 1042 (w), 963 (s), 940 (s), 910 (m), 891 (m), 874 (s), 767 (s), 723 (m), 690 (s), 673 (s), 630 (w), 610 (m), 575 (w), 531 (m), 508 (w), 470 (w), 421 (w). Ausbeute: 66 %.

Synthese von $\text{Co}(\text{H}_2\text{dpbpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (25): $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (8,9 mg; 0,03 mmol) wurde in 1 mL DMF gelöst und mit H_2dpbpz (7,0 mg; 0,2 mmol), gelöst in 1 mL DMF, in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 130 °C erhitzt. Die entstandenen orangefarbenen Kristalle wurden abfiltriert und mit DMF und Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3148 (br), 3070 (w), 3013 (w), 2955 (w), 2921 (w), 2852 (w), 2360 (w), 2116 (w), 1987 (w), 1744 (w), 1654 (w), 1605 (w), 1583 (w), 1560 (w), 1498 (m), 1486 (m), 1442 (m), 1414 (m), 1310 (m), 1268 (m), 1223 (s), 1165 (s), 1156 (s), 1118 (m), 1096 (s), 1052 (s), 967 (s), 941 (s), 914 (w), 871 (s), 849 (w), 775 (s), 769 (s), 719 (m), 710 (s), 695 (s), 682 (s), 631 (w), 556 (s), 532 (m), 519 (s), 506 (m), 444 (w). Ausbeute: 62 %.

4.3.7 Synthese von weiteren Koordinationspolymeren

Es konnten zwei weitere Koordinationspolymere basierend auf dem Linker 1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (H_2bpb) erhalten werden, welcher analog einer literaturbekannter Synthesevorschrift synthetisiert wurde und bereits als Produkt vorrätig war.¹²¹

Synthese von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpb})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{O}_{0.53}$ (26): $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (18,4 mg; 0,05 mmol) wurde in 2 mL Ethanol gelöst und mit H_2bpb (10,6 mg; 0,5 mmol) in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen vermischt und anschließend 3 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 70 °C erhitzt. Die entstandenen orangefarbenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3584 (br), 3519 (br), 3189 (w), 3122 (w), 3008 (w), 2938 (w), 1590 (w), 1509 (m), 1476 (m), 1437 (m), 1412 (m), 1341 (w), 1315 (m), 1259 (w), 1212 (s), 1166 (s), 1129 (w),

1095 (s), 1055 (s), 954 (s), 939 (s), 887 (m), 855 (w), 839 (w), 784 (s), 686 (w), 672 (w), 559 (s), 534 (m), 517 (s), 473 (m), 437 (w), 412 (w). Ausbeute: 71 %.

Synthese von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpb})_2(\text{BrO}_3)_2$ (27): $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_6$ (8,5 mg; 0,02 mmol) und H_2bpb (6,7 mg; 0,05 mmol) wurden in 2 mL Ethanol in einem mit einer Kunststoffkappe verschlossenen 20 mL Glasröhrchen suspendiert und anschließend 5 d lang unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock auf 70 °C erhitzt. Die entstandenen schwach grün-türkisen Kristalle wurden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

IR-Banden (cm^{-1}): 3119 (w), 3009 (br), 2359 (w), 1590 (w), 1509 (m), 1475 (m), 1435 (m), 1345 (w), 1314 (m), 1260 (w), 1125 (m), 1099 (s), 1052 (m), 959 (s), 940 (m), 898 (m), 847 (w), 813 (s), 778 (s), 678 (w), 524 (m), 469 (m), 428 (s). Ausbeute: 64 %.

.

5 Ergebnisse und Diskussion

In Kapitel 5 wird ein Überblick über die verschiedenen experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert und diskutiert, unterteilt in vier Unterkapitel. Im ersten Unterkapitel werden zuerst die unterschiedlichen organischen Linker, 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz), 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H_2bpbo), 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol ($H_2bdpebt$), Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H_2bbp) und 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H_2dpbpz), diskutiert. Das zweite Unterkapitel befasst sich mit den Strukturen, die während des Screenings hinsichtlich piezoaktiver Materialien unter der Verwendung des Linkers H_2bpz erhalten wurden (Koordinationspolymere **1-13**). Im dritten Unterkapitel werden diese Strukturen, welche den dipolaren Nanorotator H_2bpbo als organischen Linker enthalten, diskutiert (metallorganische Gerüstverbindungen **17-22**), während das letzte Unterkapitel einen Überblick über die weiteren erhaltenen Strukturen, basierend auf den verbleibenden synthetisierten organischen Linkern, gibt (Koordinationspolymere **14-16** und **23-27**).

5.1 Übersicht der organischen Liganden

Nachfolgend wird eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Liganden gegeben, sowie die Idee hinter deren Verwendung diskutiert. Eine schematische Darstellung kann Abbildung 5.1 entnommen werden.

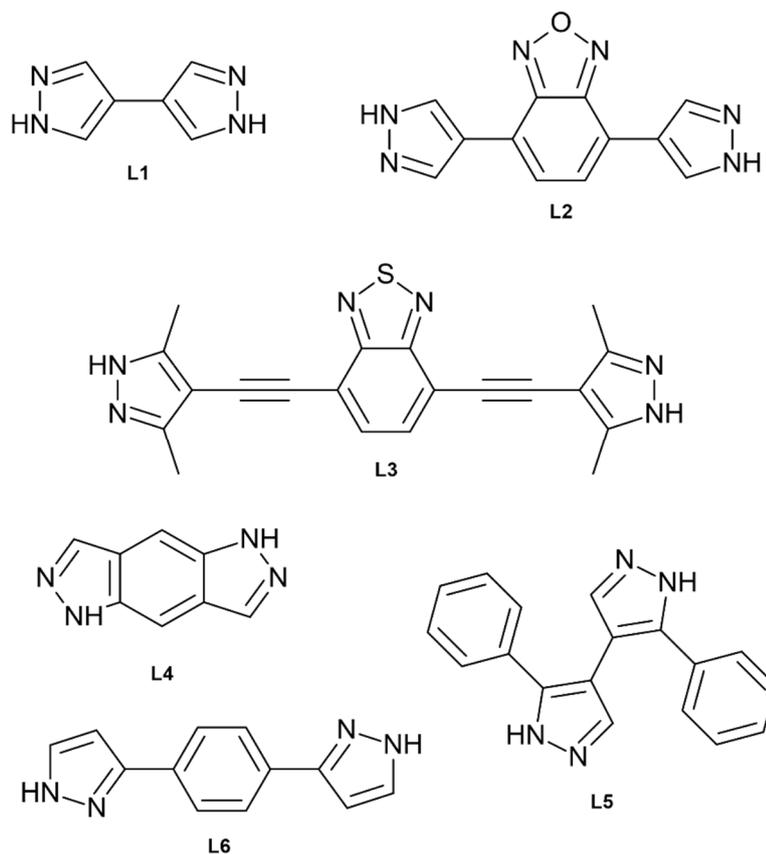


Abbildung 5.1: Übersicht der verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten organischen Linker: 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz , **L1**), 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H_2bpbo , **L2**), 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol ($H_2bdpebt$, **L3**), Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H_2bbp , **L4**), 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H_2dpbpz , **L5**) und 1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (H_2bpb , **L6**).

Vom grundsätzlichen Aufbau sind sich alle in dieser Arbeit verwendete Liganden, mit Ausnahme von **L4** und **L6**, ähnlich und zeichnen sich durch zwei linear verknüpfte Pyrazole aus. Als schwach-basische heterocyclische Verbindungen können diese entweder als zweizählige Liganden, in protonierter Form, bzw. als vierzählige Liganden in deprotonierter Form fungieren und Netzwerke verschiedener Dimensionalität durch die Verknüpfung kationischer Metallzentren aufbauen. Zusätzlich zu diesen verknüpfenden Eigenschaften ist es möglich, weitere Funktionen zwischen den Pyrazolen einzubauen und so Netzwerke mit gezielten Eigenschaften auszustatten.

5.1.1 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz)

Ausgegangen wurde von Ligand **L1**, 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz), welcher mittels einer 5-stufigen, literaturbekannten Synthese synthetisiert wurde. Diese verläuft über eine reaktive Aldehyd-Zwischenstufe, da die direkte Verknüpfung der Pyrazole mittels Ullmann-Kopplung (ausgehend von an 4-Position halogenerter Pyrazole) nicht möglich ist.^{112,113} Allerdings beschreibt neuere Literatur die Synthese von **L1** mittels einer stark vereinfachten 1-Schrittsynthese in Form einer Pyrazol-Homokupplungsreaktion.¹²²

L1 wurde zum Start dieser Arbeit als Ligand gewählt, da quantenmechanische Rechnungen darauf hinwiesen, dass der Aufbau von Strukturen, welche sich durch große reziproke piezoelektrische Eigenschaften als Reaktion auf ein extern angelegtes elektrisches Feld auszeichnen sollten, möglich sein sollte. Diese basieren auf einer dreikernigen SBU, in welcher drei in einem Dreieck angeordnete Metallkationen (Ni^{II} , Pd^{II} , oder Pt^{II}) jeweils mit zwei SBU-verknüpfenden Pyrazolat-Molekülen überbrückt sind (vgl. Abbildung 2.24 und 2.25).^{92,93,95,123,124} **L1** ist dabei der einfachste sich eignende Bipyrazol-Ligand für den Aufbau des gewünschten Strukturtyps und wurde exemplarisch für das Testen geeigneter Reaktionsbedingungen gewählt.

5.1.2 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H_2bpbo)

1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H_2bpbo), **L2**, unterscheidet sich von **L1** insofern, dass zwischen den linear angeordneten Pyrazolgruppen noch zusätzlich über C-C-Einfachbindungen eine Benzoxadiazol-Gruppe eingebaut wurde, welche sich durch ein starkes Dipolmoment auszeichnet.⁶⁸ Aufgrund dieses Aufbaus ist die Ausrichtung der bipolaren Gruppe innerhalb eines elektrischen Feldes möglich, womit die Anwendung von Netzwerken basierend auf **L2** nicht allein auf piezoelektrische Anwendungen begrenzt ist

5.1.3 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol ($H_2bdpebt$)

Die grundsätzliche Idee des Aufbaus von 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol ($H_2bdpebt$), **L3**, ist der von **L2** sehr ähnlich. Auch hier wurde in den linearen Liganden eine durch ein externes elektrisches Feld anregbare bipolare Gruppe in Form von Benzothiadiazol eingebaut. Angesichts des zusätzlichen Einbaus von Acetyleneinheiten als „Platzhalter“ zwischen den Pyrazolen und der bipolaren Gruppe ist hier allerdings die Energiebarriere für die Rotation aufgrund der kleineren elektrostatischen Wechselwirkung geringer als für **L2**.

Ein weiterer Unterschied zu **L2** ist das Vorhandensein von zwei Methylgruppen in 3,5-Position der Pyrazole. Diese wurden deswegen gewählt, um einer gewissen Flexibilität des Netzwerks vorzubeugen und die SBU in ihrer geometrischen Anordnung zu stabilisieren; die atmende Natur einiger auf Pyrazolat basierten Netzwerke^{102,125-129} kann dadurch unterbunden werden.

5.1.4 Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (**H₂bbp**)

Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (**H₂bbp**), **L4**, liegt der gleichen Grundlage wie **L1** zu Grunde. Im Unterschied zu **L1**, wo lediglich eine C-C-Einfachbindung zwischen den Pyrazolen vorliegt, liegt **L4** mit einem Verknüpfungsprinzip erheblich höherer Elektronendichte vor. Dies ist deswegen wichtig, da es Hinweise in der Literatur darauf gibt, dass elektronenarme Pyrazole weniger dazu neigen die gewünschte dreikernige SBU auszubilden.⁹⁴ Grundsätzlich haben auch für **L4** quantenmechanische Rechnungen ergeben, dass sich dieser Ligand für die Ausbildung von trinuklearen $[M_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ SBUs eignet und sich Netzwerke mit analogen Eigenschaften ausbilden könnten.

5.1.5 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (**H₂dpbpz**)

5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (**H₂dpbpz**), **L5**, wurde als weitere Alternative zu **L1** mit elektronenreichen Gruppen synthetisiert. In der Literatur lassen sich Beispiele für die Ausbildung der gewünschten $[M_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ SBU in Form von Komplexen finden, welche durch das unverknüpfte phenylsubstituierte Pyrazol gebildet werden.⁹⁴ Entsprechend war es naheliegend **L5** als elektronenreichere Variante von **L1** darzustellen.

5.1.6 1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (**H₂bpb**)

1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (**H₂bpb**), **L6**, folgt der Idee von **L1** und **L4**. Analog zu **L4** sollte die Ausbildung von Netzwerken basierend auf der trinuklearen $[M_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ SBU möglich sein.

5.2 Koordinationspolymere auf der Basis von **H₂bpz**: Einfluss auf Dimensionalität durch Anionen und thermische Aktivierung

Das eigentliche Ziel der Untersuchungen basierend auf **H₂bpz** (**L1**) war die Synthese von Netzwerken, welche die trinukleare $[M_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ ($M = \text{Ni}^{\text{II}}$, Pd^{II} , oder Pt^{II}) SBU beinhaltet. Diese Netzwerke können, wie anhand von theoretischen Berechnungen gezeigt wurde, einen reziproken piezoelektrischen Effekt aufweisen, d. h. Kompressionen bzw. Expansionen des Netzwerks unter

Einfluss eines elektrischen Feldes zeigen. Dabei wurde der Fokus hauptsächlich auf Nickel-basierte Synthesen gelegt, da die Ausgangsmaterialien deutlich günstiger zu beschaffen waren und ein weitgefächertes Screening der Reaktionsbedingungen erlaubte. Weiter sind Nickelsalze weniger reduktionsanfällig als Palladium- und Platinsalze: Oft ist der Einsatz von Hilfsbasen für die Deprotonierung des Liganden nötig, was jedoch die Reduktion von Palladium und Platin zur Folge hat und den Einsatz dieser Salze deutlich erschwert hat. Verschiedenste Faktoren wurden während des Screenings variiert: Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Heiz- und Abkühlraten, pH-Wert der Reaktionslösung, Art des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelverhältnisses, Zugabe von Modulatoren und Hilfsbasen, Metall-Linker-Verhältnis und Art der Metallsalze. Viele der unterschiedlichen Ansätze lieferten kristalline Produkte. Dabei fiel auf, dass in vielen dieser Produkte **L1** protoniert vorlag und als zweizähniger Ligand fungierte. In den Produkten, in welchen **L1** deprotoniert vorlag, kam es ausschließlich zur Bildung des literaturbekannten Netzwerkes Ni(bpz).¹³⁰ Die eigentliche Zielstruktur konnte nicht erhalten werden.

Allerdings konnten interessante Trends in den Netzwerken festgestellt werden, welche **L1** in protonierter Form beinhalten: In Abhängigkeit des Anions und dessen Koordinationsstärke, bildeten sich entweder eindimensionale (1D), zweidimensionale (2D), oder dreidimensionale (3D) Netzwerke aus. Dieses Phänomen kann auf das komplexe, soweit unzureichend verstandene Zusammenspiel der Reaktanden und deren Keimbildung in der Reaktionsmischung zurückgeführt werden. Dabei können kooperative kovalente und nicht-kovalente Wechselwirkungen (z. B. Templat-Effekte durch Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen) von Anionen zu verschiedenen Topologien und Gerüstdimensionen innerhalb desselben Metall-Linker-Systems führen und somit dazu beitragen, eine bestimmte Gerüsttopologie unter verschiedenen Typen energetisch zu bevorzugen.^{131–133} Eine systematische Variation von ladungsausgleichenden Anionen für eine bestimmte Metall/Linker-Kombination kann daher dazu dienen, empirische Regeln für das Gerüstdesign zu entwickeln, insbesondere im Hinblick auf die Dimensionalität, und so den Weg zu einer rationalen (im Gegensatz zu einer rein empirischen) Kristallzüchtung neuartiger Gerüstverbindungen ebnen.^{131,134}

Neben der Beeinflussung der Gerüstdimension durch Wahl der Anionen war es möglich, 1D, 2D und 3D Netzwerke in die 3D Netzwerke Ni(bpz), bzw. Co(bpz) durch thermische Aktivierung zu überführen, in welchem **L1** in deprotonierter Form vorliegt. Die folgenden Netzwerke wurden für

Tabelle 5.1: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Ni(H₂bpz)(acac)₂ (**1**), Ni(H₂bpz)₂(H₂O)₂ · (NO₃)₂ (**2**), Ni₃(H₂bpz)₆Cl₆ · (DMSO)₄ (**3**), Ni₈(H₂bpz)₁₆Cl₁₆ · (DMSO)₆ (**4**), Ni(H₂bpz)₂(H₂O)₆ · (ClO₃)₂(H₂O)₃ (**5**), Co(H₂bpz)₂(CH₃SO₃)₂ (**7**), Co(H₂bpz)₂(CF₃SO₃)₂ (**8**), Ni(H₂bpz)₃ · (CF₃SO₃)₂ (**9**), Ni(H₂bpz)₃ · (ClO₄)₂ (**10**), Co(H₂bpz)₃ · (ClO₄)₂ (**11**), Ni(bpz) · (DMF)_{0.65} (**12**) und Ni(bpz) (**13**). Die Daten wurden mit Mo-K_α-Strahlung (λ=0,71703 Å) aufgenommen.

	1	2	3	4	5	7
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ NiO ₄	C ₁₂ H ₁₆ N ₁₀ NiO ₈	C ₄₄ H ₆₆ Cl ₆ N ₂₄ Ni ₃ O ₄ S ₄	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ N ₈ NiO ₈	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₂ N ₈ NiO ₁₁	C ₁₄ H ₁₈ CoN ₈ O ₆ S ₂
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	391,07	487,06	502,08	476,03	608,00	517,41
<i>T</i> (K)	300(2)	300(2)	297(2)	297(2)	83(2)	300(2)
Kristalldimensionen (mm)	0,02 x 0,06 x 0,07	0,02 x 0,045 x 0,07	0,04 x 0,04 x 0,08	0,02 x 0,06 x 0,06	0,05 x 0,2 x 0,125	0,08 x 0,1 x 0,12
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	C 2 2 2 ₁ (Nr. 20)	C m c 2 ₁ (Nr. 36)	P 2 ₁ /n (Nr. 14)
<i>a</i> (Å)	5,8072(2)	8,0632(3)	9,9762(4)	13,4860(5)	13,1548(17)	9,0820(2)
<i>b</i> (Å)	8,6070(3)	8,2638(3)	9,9778(4)	14,6967(5)	14,9233(14)	11,5312(2)
<i>c</i> (Å)	9,5513(4)	8,5731(3)	16,9575(5)	21,6497(8)	12,6598(13)	11,0021(2)
α (°)	65,0020(10)	106,8580(10)	87,0370(10)	90	90	90
β (°)	78,0430(10)	110,6580(10)	84,619(2)	90	90	107,7050(10)
γ (°)	84,8270(10)	104,1780(10)	86,4540(10)	90	90	90
<i>V</i> , (Å ³)	423,29(3)	471,52(3)	1675,51(11)	4291,0(3)	2485,3(5)	1097,64(4)
<i>Z</i>	1	1	3	8	4	2
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1,534	1,715	1,493	1,474	1,625	1,566
μ (mm ⁻¹)	1,175	1,097	1,256	1,271	1,065	1,020
F(000)	204	250	774	1952	1248	530
Θ-Bereich (°)	2,39 – 30,00	2,79 – 27,50	2,29 – 26,50	2,26 – 26,50	2,06 – 26,50	2,56 – 30,00
Reflexe, gesamt	7218	16740	63472	40162	15251	31061
Reflexe, individuell	7218	2165	6953	4451	2548	3201
Parameter/Einschränkungen	134/0	174/0	380/10	246/28	195/21	167/0
<i>R</i> (int)	0,0430	0,0397	0,0621	0,0474	0,0646	0,0495
GooF	1,045	1,045	1,039	1,087	1,072	1,095
<i>R_i</i> [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] ^a	0,0330	0,0266	0,0526	0,0445	0,0415	0,0368
w <i>R</i> ₂ (all data) ^b	0,0770	0,0627	0,1288	0,1207	0,1006	0,0864
Gr. Diff. Peak; Loch (e Å ⁻³)	0,635; -0,261	0,362; -0,241	0,781; -0,898	0,927; -0,896	0,418; -0,452	0,344; -0,735

	8	9	10	11	12	13
Empirische Formel	$C_{14}H_{12}CoF_6N_8O_6S_2$	$C_{20}H_{18}F_6N_{12}NiO_6S_2$	$C_{18}H_{18}Cl_2N_{12}NiO_8$	$C_{18}H_{18}Cl_2CoN_{12}O_8$	$C_{7,97}H_4N_{4,66}NiO_{0,65}$	$C_6H_4N_4Ni$
M_r (g mol ⁻¹)	625,37	759,29	660,05	660,27	234,13	190,84
T (K)	297(2)	83(2)	299(2)	299(2)	303(2)	299(2)
Kristalldimensionen (mm)	0,03 x 0,05 x 0,08	0,03 x 0,03 x 0,03	0,07 x 0,07 x 0,08	0,12 x 0,12 x 0,13	0,01 x 0,01 x 0,08	0,01 x 0,01 x 0,08
Kristallsystem	Triklin	Tetragonal	Trigonal	Trigonal	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$R\bar{3}$ (Nr. 148)	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)	$I m m a$ (Nr. 74)	$I m m a$ (Nr. 74)
a (Å)	8,1485(4)	10,1157(3)	10,2330(3)	10,2538(4)	14,6077(5)	15,1089(8)
b (Å)	8,4068(4)	10,1157(3)	10,2330(3)	10,2538(4)	6,9426(2)	6,9090(4)
c (Å)	9,3081(5)	23,5617(11)	44,3309(13)	44,6785(16)	10,0037(4)	9,4550(6)
α (°)	89,748(2)	90	90	90	90	90
β (°)	68,462(2)	90	90	90	90	90
γ (°)	74,280(2)	120	120	120	90	90
V_r (Å ³)	567,70(5)	2087,99(16)	4020,2(3)	4068,2(3)	1014,53(6)	986,98(10)
Z	1	3	6	6	4	4
D_c (g cm ⁻³)	1,829	1,812	1,636	1,617	1,533	1,284
μ (mm ⁻¹)	1,040	0,950	0,991	0,897	1,883	1,913
F(000)	313	1152	2016	2010	471	384
Θ -Bereich (°)	2,37 – 28,72	2,48 – 27,48	2,48 – 35,69	2,45 – 31,06	2,47 – 27,49	2,54 – 26,02
Reflexe, gesamt	25063	23585	35553	28483	10832	12640
Reflexe, individuell	2939	1077	2074	1458	656	554
Parameter/Einschränkungen	169/0	72/0	88/0	88/0	50/1	29/0
R (int)	0,0760	0,0856	0,0352	0,0519	0,0555	0,1795
GooF	1,213	1,100	1,055	1,031	1,192	1,197
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0,0808	0,0464	0,0405	0,0432	0,0345	0,0523
wR_2 (all data) ^b	0,1503	0,1078	0,1118	0,1078	0,0929	0,1076
Größter Diff. Peak; Loch (e Å ⁻³)	0,912; -0,593	0,646; -0,674	0,740; -0,506	0,588; -0,588	0,463; -0,590	1,408; -1,244

^a $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$. ^b $wR_2 = \sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

5.2.1 Kristallographische Betrachtung der verschiedenen Netzwerke

Sämtliche Netzwerke beinhalten entweder Ni^{II} oder Co^{II} als Kation. Diese liegen, im protonierten Fall von **L1**, in oktaedrischer (Abbildung 5.3), bzw., im deprotonierten Fall von **L1**, in quadratisch-planarer Koordinationsumgebung vor. Abhängig von Art des Anions sowie dessen Koordinationsstärke nimmt das Anion verschieden viele Positionen in der Koordinationssphäre der Kationen ein. Eine Übersicht der Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen für die verschiedenen Netzwerke ist in Tabelle 5.1 gegeben.

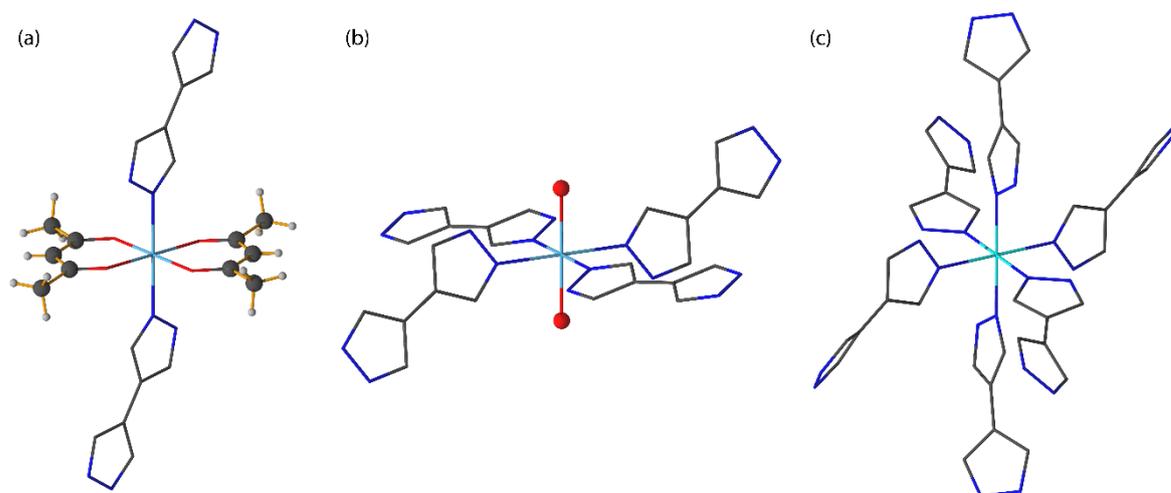


Abbildung 5.3: Übersicht der verschiedenen Koordinationsumgebungen der Metallkationen. Für das 1D-Netzwerk (a) werden zwei der sechs Koordinationsplätze durch H_2bpz besetzt, die restlichen durch zwei zweizählige Anionen. Für die 2D-Netzwerke (b) werden vier der sechs Koordinationsplätze durch H_2bpz besetzt, die restlichen entweder durch neutrale Liganden oder durch die jeweiligen Anionen (repräsentiert durch die rote Kugeln). Für die 3D-Netzwerke (c) werden alle sechs Koordinationsplätze durch H_2bpz -Liganden besetzt. Metallkationen (Ni^{II} bzw. Co^{II}) werden durch das türkise Zentrum repräsentiert, H_2bpz -Liganden durch schwarz/blau (Kohlenstoff bzw. Stickstoff) Moleküle in Drahtmodell-Darstellung, Anionen bzw. Neutralliganden in Ball- und Stabdarstellung. Wasserstoffatome der H_2bpz -Liganden sind übersichtshalber nicht dargestellt.

1D-Netzwerk. Die Reaktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mit H_2bpz in Ethanol resultierte in großen farblosen triklinen Einkristallen von **1**, die in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) kristallisieren. Dabei liegen alle Ni^{II} -Kationen oktaedrisch koordiniert vor, zum einen durch vier Sauerstoffatome in der Äquatorialebene, welche zwei zweizähligen Acetylacetonatanionen zugehörig sind, zum anderen durch zwei Stickstoffatome der axial verbrückenden H_2bpz -Moleküle. Diese Anordnung führt zu unendlichen, dicht gepackten 1D-Ketten, welche parallel zur ac -Ebene ausgerichtet sind (Abbildung 5.4). Die Ni-O-Bindungslängen in der oktaedrischen NiN_2O_4 -Einheit betragen 1,988 Å bzw. 2,048 Å und die N-N-Bindungslänge 2,140 Å, während der nicht bindende Abstand, zwischen

den sich wiederholenden Ni-Einheiten, 10,098 Å beträgt. Alle Atome des H₂bpz-Linkers liegen in einer gemeinsamen Ebene.

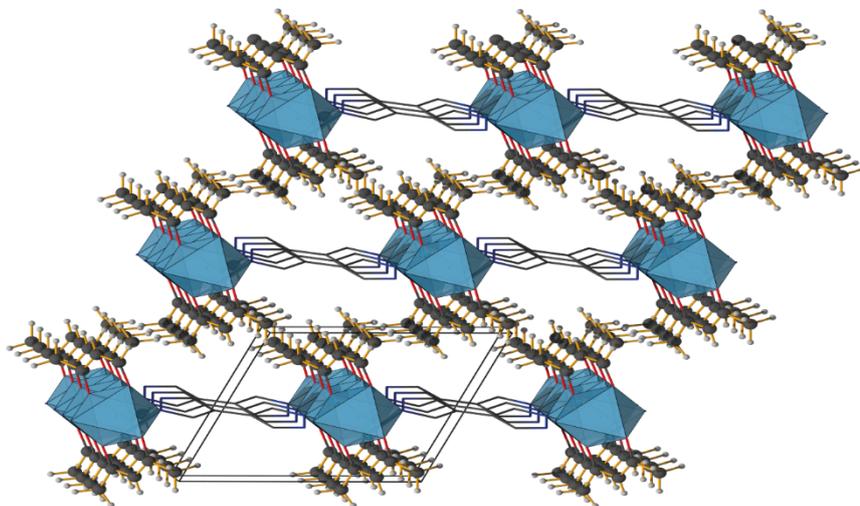


Abbildung 5.4: Kristallstruktur von Ni(H₂bpz)(acac)₂ (**1**), aufgebaut aus 1D Ni-H₂bpz-Ketten. Wasserstoffatome der H₂bpz-Liganden sind übersichtshalber nicht dargestellt. Kohlenstoffe sind in schwarz, Stickstoffe in blau und Wasserstoffe in grau dargestellt.

2D-Netzwerke. Sieben zweidimensionale Gerüste konnten durch solvothermale Reaktionen zwischen verschiedenen Metallsalzen und H₂bpz erhalten werden. Ni(NO₃)₂ · (H₂O)₆ und H₂bpz in Wasser ergaben große hellblaue trikline Kristalle von **2**, die in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) kristallisieren, NiCl₂ und H₂bpz in DMSO ergaben hellblaue trikline Kristalle von **3**, die ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) kristallisieren und, unter Zusatz von 2,6-Lutidin, hellblaue orthorhombische Kristalle von **4**, die in der Raumgruppe $C222_1$ (Nr. 20) kristallisieren. Ni(ClO₃)₂ · (H₂O)_x und H₂bpz in Ethanol und Wasser ergaben blau-violette orthorhombische Kristalle von **5**, die in der Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nr. 36) kristallisieren. Ni(CH₃SO₃)₂ · (H₂O)₆ und H₂bpz und Co(CH₃SO₃)₂ · (H₂O)₆ und H₂bpz in Ethanol ergaben die isotypen monoklinen 2D-Strukturen **6** und **7** in Form von blauem Pulver bzw. großen orangefarbenen Kristallen, die in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) kristallisieren. Schließlich ergaben Co(CF₃SO₃)₂ und H₂bpz in Ethanol große orangefarbene Einkristalle von **8**, die wiederum in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) kristallisieren.

Auch hier befinden sich die Metallkationen in allen Strukturen in oktaedrischer Koordinationsumgebung, wobei die Äquatorialebene jeweils durch vier Stickstoffatome der koordinierten H₂bpz-Moleküle gebildet wird. Die axialen Positionen von **2** und **5** werden von zwei Sauerstoffatomen

koordinierter neutraler Wassermoleküle besetzt, während die axialen Positionen der anderen Strukturen von den jeweiligen Anionen koordiniert werden.

Für **2** konnten Ni-N-Bindungslängen von 2,121 Å bzw. 2,104 Å und Ni-O-Bindungslängen von 2,059 Å ermittelt werden. Infolge dieser Koordinationsumgebung bildet sich eine 2D-Schichtanordnung mit zwei verschobenen Schichten A und B mit einem A · · · A-Abstand von 9,473 Å aus (Abbildung 5.5a). Ähnlich wie bei **1** sind alle Atome des Linkers in einer gemeinsamen Ebene angeordnet. Jedes NiN₄O₂-Oktaeder ist von zwei nicht koordinierten NO₃⁻-Anionen in diskreten Schichten umgeben, um die Ladungen des positiv geladenen Gerüsts auszugleichen.

3 und **4** bilden zwei unterschiedlich gestapelte Schichtgerüste mit ähnlicher Zusammensetzung aus. **3** besitzt drei verschobene Schichten A, B und C mit einem A · · · A-Abstand von 16,957 Å (Abbildung 5.5b). Innerhalb dieser Schichten treten zwei verschiedene NiN₄Cl₂-Koordinationsumgebungen auf, eine mit Ni-N-Bindungslängen von 2,090 Å bzw. Ni-Cl-Bindungslängen von 2,457 Å, die zweite mit Ni-N-Bindungslängen von 2,080 Å, 2,084 Å, 2,094 Å und 2,100 Å sowie Ni-Cl-Bindungslängen von 2,414 Å bzw. 2,488 Å. Die Torsionswinkel zwischen den Pyrazol (pz)-Einheiten in den Linkermolekülen weisen unterschiedliche Werte auf, wodurch die an sich planaren Liganden verzerrt werden. Je nach Position der Liganden im Gerüst ergeben sich Torsionswinkel von 160,61° und 168,26° in Schicht A bzw. C und ein Torsionswinkel von 180° in Schicht B (Abbildung 5.5b). Andererseits ist **4** aus vier verschobenen Schichten A, B, C und D mit einem A · · · A-Abstand von 21,650 Å aufgebaut (Abbildung 5.5c). Hier ist die NiN₄Cl₂-Koordinationsumgebung für alle Ni^{II}-Kationen identisch, mit Ni-N-Bindungslängen von 2,079 Å, 2,080 Å, 2,091 Å und 2,106 Å und Ni-Cl-Bindungslängen von 2,418 Å bzw. 2,489 Å. Die Torsionswinkel zwischen den pz-Einheiten in den Liganden zeigen wiederum Abweichungen von der Planarität und können Werte von 161,88° und 157,74° einnehmen. Beide Strukturen enthalten Lösungsmittelmoleküle, die im Gerüst eingeschlossen sind und durch Aktivierung entfernt werden können. Während die Reaktion von **4** nur wenige Einkristalle ergab, die sich für Einkristalldiffraktometrie eignen, konnte **3** vollständig charakterisiert werden (siehe Kapitel 5.2.2).

Eine ähnliche Koordinationsumgebung wie bei **2** kann auch für **5** gefunden werden. Hier betragen die Ni-O-Bindungslängen 2,075 Å bzw. 2,120 Å und die Ni-N-Bindungslängen 2,079 Å bzw. 2,081 Å. Die beiden versetzten Schichten zeigen eine AB-Typfolge mit einem A · · · A-Abstand

von 12,660 Å (Abbildung 5.5d). Während jedoch in **2** die Anionen für den Ladungsausgleich

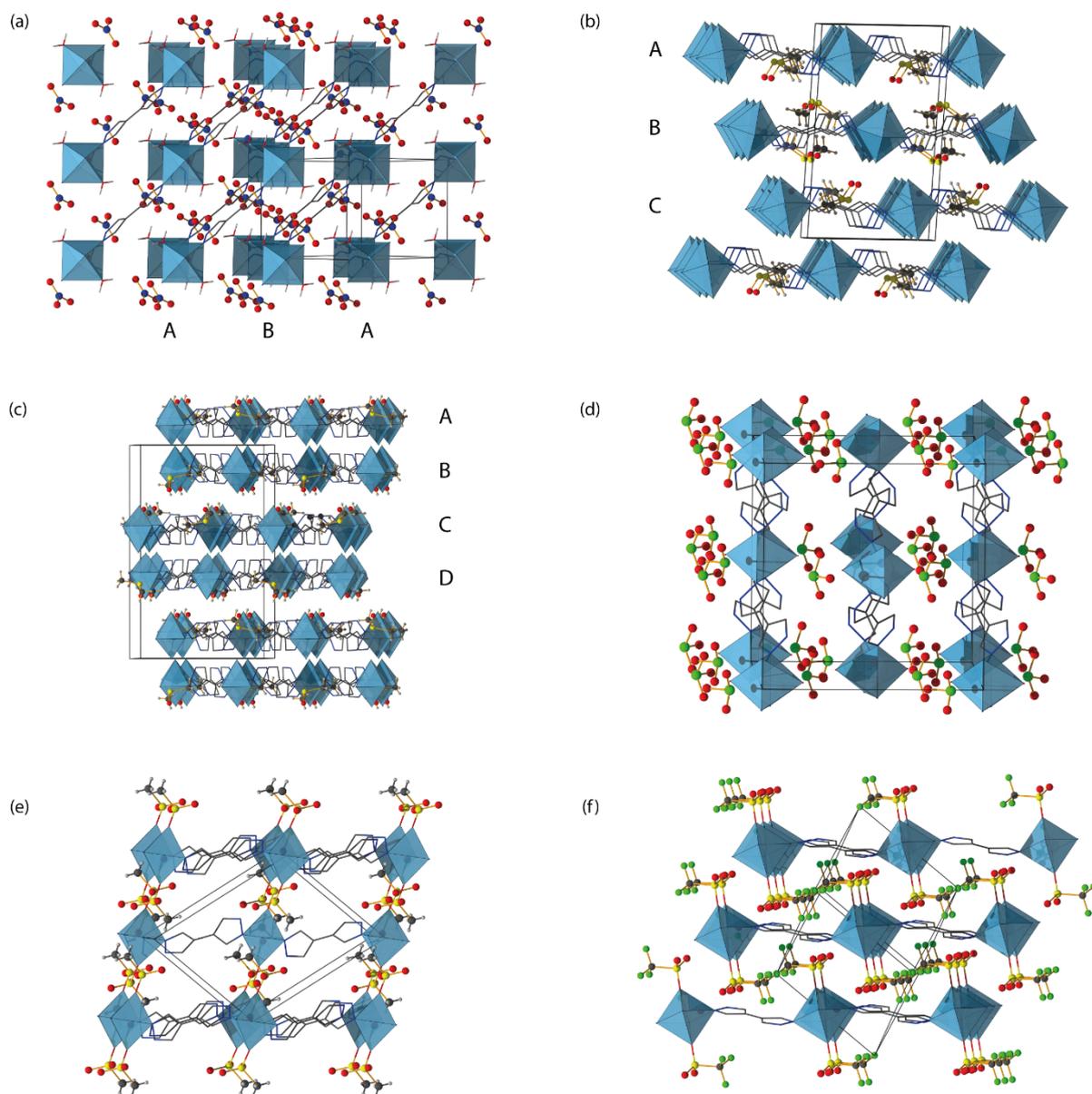


Abbildung 5.5: Kristallstrukturen von (a) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (**2**) einem 2D-Gerüst mit Ni-H₂bpz-H₂O-Schichten und unkoordinierten NO_3^- -Anionen zum Ladungsausgleich, (b) $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (**3**) einem 2D-Gerüst mit zwei alternierenden Schichten und (c) $\text{Ni}_8(\text{H}_2\text{bpz})_{16}\text{Cl}_{16} \cdot (\text{DMSO})_6$ (**4**) einem 2D-Gerüst mit vier alternierenden Schichten, (d) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (**5**) ein 2D-Gerüst mit Ni-H₂bpz-H₂O-Schichten und unkoordinierten ClO_3^- -Anionen zwischen den Schichten, Lösungsmittel nicht gezeigt, (e) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (**6**) und $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (**7**) zwei 2D-Gerüste mit koordinierten Methansulfonat-Anionen, die die Schichten trennen, und (f) $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**8**) ein 2D-Gerüst mit koordinierten Trifluormethansulfonat-Anionen, die die Schichten trennen. Wasserstoffatome der H₂bpz-Liganden sind übersichtshalber nicht dargestellt. Kohlenstoff ist in schwarz, Stickstoff in blau, Sauerstoff in rot, Wasserstoff in grau, Chlor in grün und Schwefel in gelb dargestellt.

innerhalb der Schicht zu finden sind (Abbildung 5.5a), befinden sich die Anionen hier ausschließlich zwischen den Schichten. Außerdem sind in der Struktur noch weiteres unkoordiniertes

Wasser und Ethanol vorhanden (nicht dargestellt), was den im Vergleich zu **2** vergrößerten Abstand zwischen den Schichten erklärt. Im Unterschied zu **2** liegt die oktaedrische Koordinations-einheit leicht verzerrt vor, mit N-Ni-N-Winkeln von $178,862^\circ$ und einem O-Ni-O-Winkel von $174,402^\circ$, weiter beträgt der Torsionswinkel zwischen den pz-Einheiten in den Linkermolekülen $176,85^\circ$ und weicht damit leicht von der energetisch günstigen planaren Konformation ab.

Für **7** (und in ähnlicher Weise für die isotype Struktur **6**) betragen die Co-O-Bindungslängen der beiden CH_3SO_3^- -Anionen in der axialen Position, die die Ladung des Gerüsts ausgleichen, $2,098 \text{ \AA}$ und die Co-N-Bindungslängen $2,115 \text{ \AA}$ bzw. $2,121 \text{ \AA}$. Diese Anordnung diktiert den schichtweisen Aufbau der Struktur, wobei die $[\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})]^{2+}$ -Schichten durch die anionische Spezies mit einem Zwischenschichtabstand von $8,302 \text{ \AA}$ getrennt sind (Abbildung 5.5e). Ähnlich wie bei **1** und **2** hat der organische Ligand eine planare Struktur.

3D-Netzwerke. Im Gegensatz zum 2D-Gerüst **8** ergab die Reaktion von $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ mit H_2bpz das trigonale 3D-Gerüst **9**, das in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert (Nr. 148). Hier wird jedes Ni^{II} -Kation von sechs Stickstoffatomen, die zu sechs verschiedenen H_2bpz -Molekülen gehören, mit gleichen Ni-N-Bindungslängen von $2,109 \text{ \AA}$ koordiniert. Weiter befinden sich zwei CF_3SO_3^- -Anionen zum Ladungsausgleich des positiv geladenen Gerüsts innerhalb der Poren (Abbildung 5.6a). Die pz-Einheiten sind nicht gegeneinander verdreht, was einen Torsionswinkel von 180° bedeutet. Die isotypen Strukturen **10** und **11**, die beide trigonal sind und in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) kristallisieren, sind strukturell sehr ähnlich wie **9**. Allerdings ist das Trifluormethansulfonatanion durch ein Perchloratanion ersetzt (Abbildung 5.6b). **10** wird durch die solvothermale Reaktion von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ und H_2bpz in Ethanol gewonnen, **11** durch die solvothermale Reaktion von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ und H_2bpz in Ethanol. Das Ni-Zentrum ist oktaedrisch koordiniert durch sechs Stickstoffanionen von sechs unterschiedlichen H_2bpz -Liganden mit gleichen M-N-Bindungslängen von $2,107 \text{ \AA}$ in **10** bzw. $2,147 \text{ \AA}$ in **11**. Im Vergleich zu allen anderen hier besprochenen Strukturen erreicht der Torsionswinkel zwischen den pz-Einheiten des Bipyrazol-Linkers ein Maximum von $135,96^\circ$ für **10** bzw. $134,87^\circ$ für **11**. Wie in Abbildung 5.6a und b auf der rechten Seite dargestellt, bilden die geladenen Einheiten der Gerüste **9-11** Säulen, bei denen auf ein Kation immer zwei Anionen folgen.

Im Gegensatz zu allen zuvor besprochenen Strukturen, bei denen der neutrale Linker in das Gerüst eingebaut wurde, bilden die Strukturen **12** und **13** ein neutrales Gerüst aus Ni^{II} -Ionen, die

durch brückenbildende deprotonierte bpz^{2-} -Liganden miteinander verbunden sind (Abbildung 5.7), und kristallisieren in der Raumgruppe *Imma* (Nr. 74). Die Deprotonierung des Linkers geht mit einer Änderung der Koordinationsumgebung einher, wobei das Nickel nun quadratisch planar koordiniert ist, mit viel kürzeren Ni-N-Bindungslängen von 1,889 Å für **12** bzw. 1,906 Å für **13**. Der Torsionswinkel zwischen den Pyrazolateinheiten im deprotonierten Liganden beträgt in beiden Strukturen 180°. Während **12** mit *N,N*-Dimethylformamid (DMF) in den Poren vorliegt, bildet **13** ein neutrales Gerüst ohne stark adsorbiertes Lösungsmittel. Dieses Fehlen von Wechselwirkungen erklärt sowohl die hier beobachteten Unterschiede in den Gitterparametern als auch die damit verbundene starke strukturelle Abhängigkeit vom Lösungsmittel, über die bereits berichtet wurde.^{125,130}

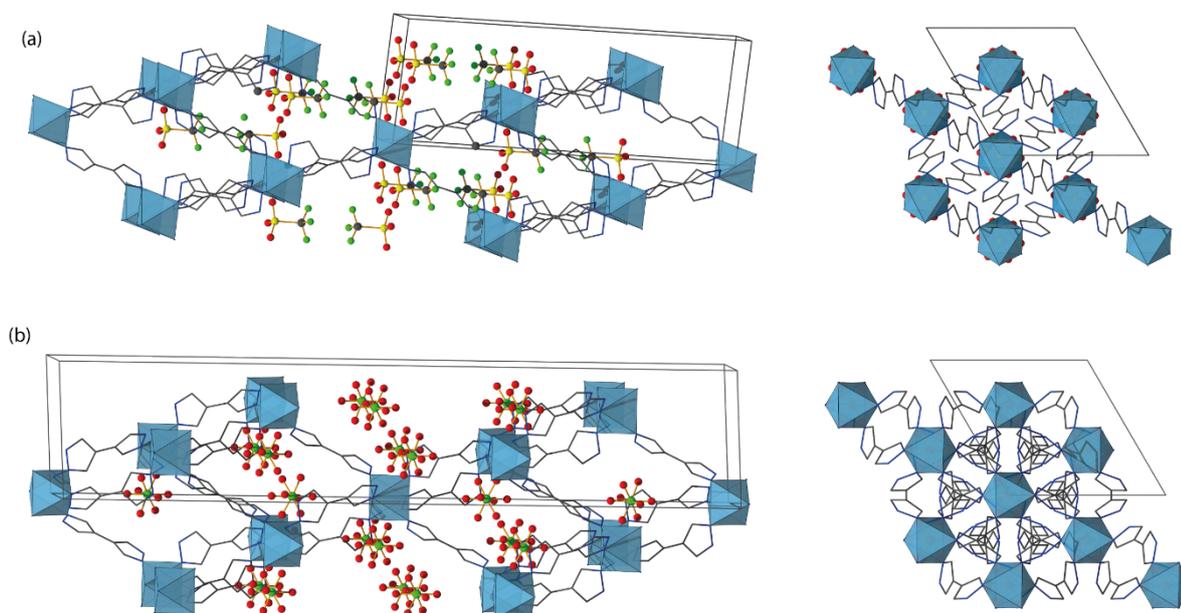


Abbildung 5.6: Kristallstruktur von (a) einem 3D-Gerüst aus $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**9**) mit nicht koordinierten Trifluormethansulfonat-anionen, die die positiven Ladungen des $\text{Ni-H}_2\text{bpz}$ -Gerüsts ausgleichen, und (b) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (**10**) und $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (**11**), zwei 3D-Gerüsten mit nicht koordinierten Perchlorat-Anionen. Wasserstoffatome der H_2bpz -Liganden sind übersichtshalber nicht dargestellt. Kohlenstoff in schwarz, Stickstoff in blau, Sauerstoff in rot, Wasserstoff in grau, Chlor in grün und Schwefel in gelb dargestellt

5.2.2 Thermische Analyse

Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde durchgeführt, um anhand der Massenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur Informationen über mögliche 1D-3D-, 2D-3D- und 3D-3D-Phasenübergänge zu erhalten und um die thermische Stabilität der verschiedenen erhaltenen Strukturen zu untersuchen. Komplementär wurden temperaturabhängige

Röntgenpulverdiffraktometriemessungen (VT-PXRD) durchgeführt, um in Abhängigkeit der Temperatur Änderungen des kristallinen Netzwerks nachzuverfolgen. Phasenübergänge wurden aufgrund des Einbaus der Liganden in elektrostatisch neutraler Form in das Gerüst erwartet: Während des Erhitzens ist der Übertrag der Protonen von den neutralen Liganden unter Ausbildung neuer Verknüpfungen innerhalb des Gerüsts auf die ladungsausgleichenden Anionen möglich. Die nun protonierten neutralen Anionen können anschließend als flüchtige Komponente aus dem Netzwerk entfernt werden. Entsprechende Transformationen konnten für Netzwerke jeder Dimension beobachtet werden. Das 1D-Netzwerk **1** sowie die 2D-Netzwerke **2**, **3** (vermutlich als Übergangszustand), **6**, **7** und **8** sowie das 3D-Netzwerk **9** konnten in entsprechende 3D-Netzwerke umgewandelt werden (Abbildung 5.7d, Tabelle 5.2). Nachfolgend soll nun ein Überblick über die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen (in Form von TGA und VT-PXRD) der verschiedenen Strukturen gegeben werden.

Tabelle 5.2: Übersicht der verschiedenen thermisch induzierten Phasenumwandlungen.

1 → 13 :	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$	$\xrightarrow{\Delta} \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4) + 2 \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\uparrow + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\uparrow$
3 → 13 :	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{DMSO})_{4/3}$	$\xrightarrow{\Delta} \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4) + 2 \text{HCl}\uparrow + 4/3 \text{DMSO}\uparrow + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\uparrow$
6 → 13 :	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	$\xrightarrow{\Delta} \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4) + 2 \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}\uparrow + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\uparrow$
7 → Co(bpz) :	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	$\xrightarrow{\Delta} \text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4) + 2 \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}\uparrow + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\uparrow$
8 → Co(bpz) :	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	$\xrightarrow{\Delta} \text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4) + 2 \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}\uparrow + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\uparrow$
9 → 13 :	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_3 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	$\xrightarrow{\Delta} \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4) + 2 \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}\uparrow + 2 \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\uparrow$
12 → 13 :	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4) \cdot (\text{DMF})_{0.65}$	$\xrightarrow{\Delta} \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4) + 0.65 \text{DMF}\uparrow$

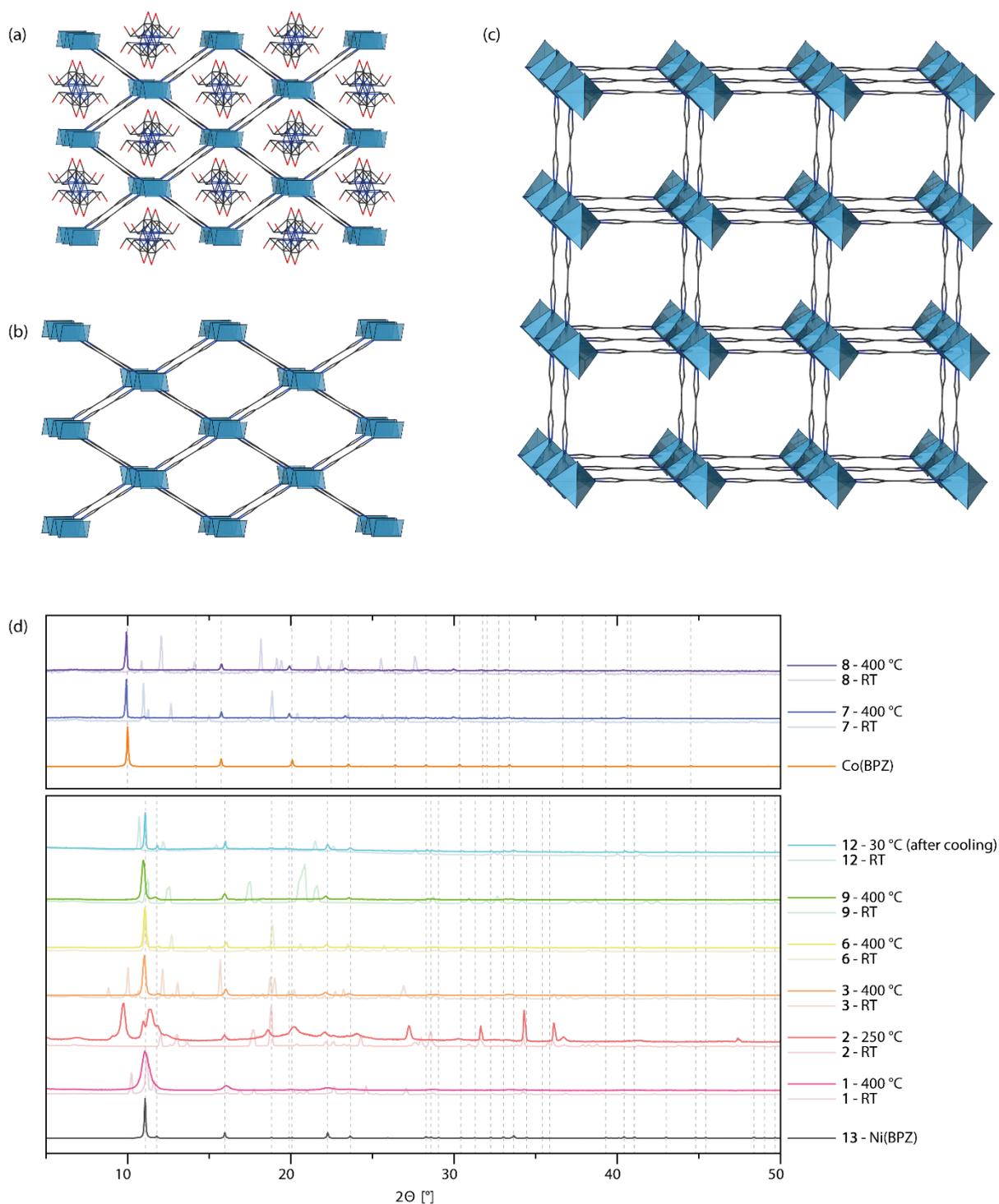


Abbildung 5.7: Kristallstruktur von (a) $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot (\text{DMF})_{0.65}$ (**12**) ein poröses 3D-Netzwerk aus Ni^{2+} -Kationen, die über verbrückende bpz^{2-} -Liganden verbunden sind, mit ungeordnetem DMF in den Poren, (b) $\text{Ni}(\text{bpz})$ (**13**), ein deformiertes Analogon derselben Topologie, jedoch ohne koordinierte Lösungsmittelmoleküle in den Poren, (c) $\text{Co}(\text{bpz})$, das Co-haltige tetraedrische Analogon von $\text{Ni}(\text{bpz})$ und (d) eine Übersicht über die Ergebnisse der Umwandlungen der entsprechenden Strukturen in die 3D-Strukturen **13** sowie $\text{Co}(\text{bpz})$ auf der Grundlage der Hochtemperatur-PXRD-Messungen mittels VT-PXRD. Wasserstoffatome sind übersichtshalber nicht dargestellt. Kohlenstoff in schwarz, Stickstoff in blau und Sauerstoff in rot dargestellt.¹³⁶

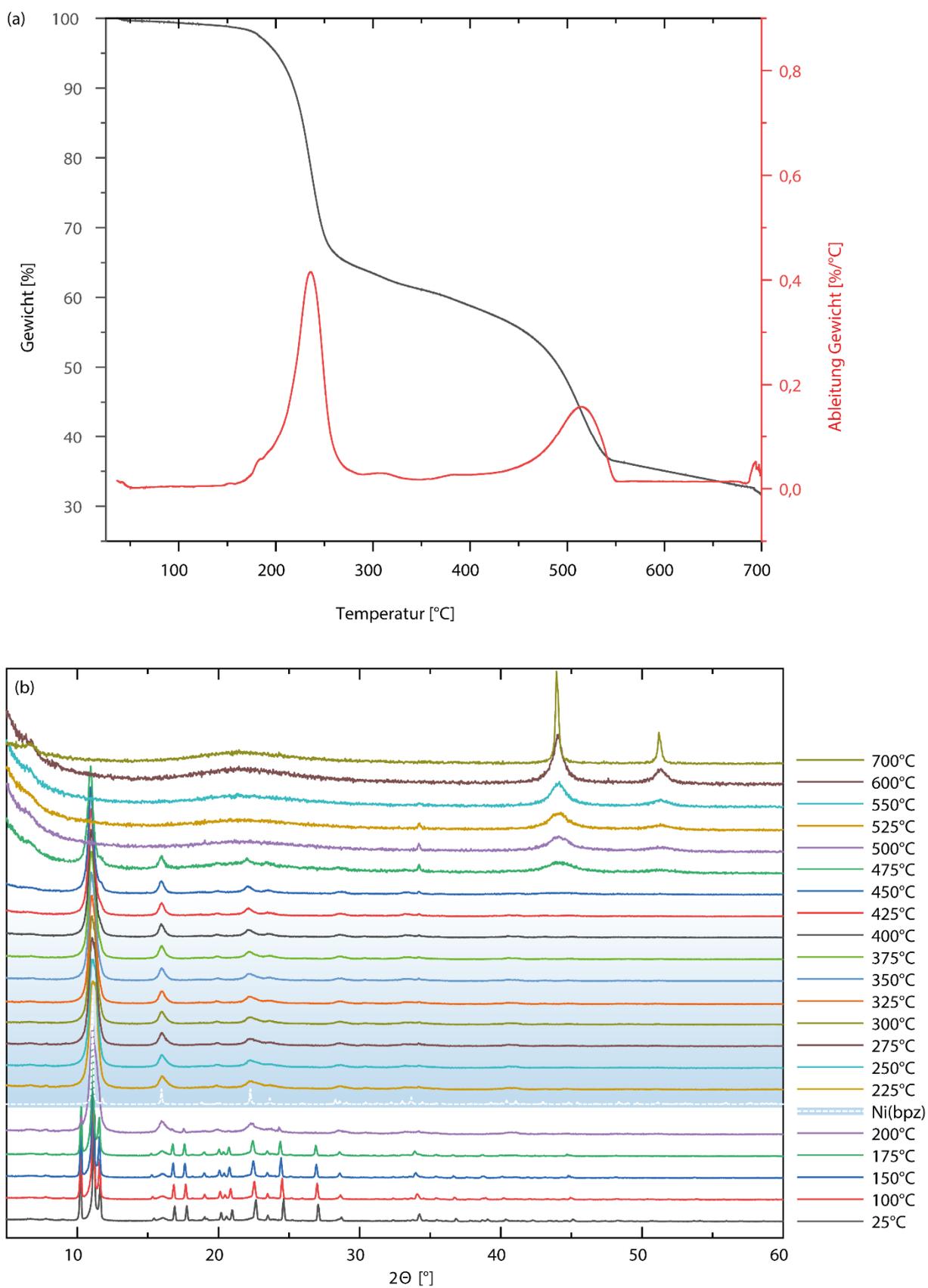


Abbildung 5.8: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})(\text{acac})_2$ (**1**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **1** \rightarrow **13** ab ca. 200 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 475 °C.

Tabelle 5.3: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni(H₂bpz)(acac)₂ (**1**).

	Ni(C ₆ H ₆ N ₄) ₂ (C ₅ H ₈ O ₂) ₂	Ni(C ₆ H ₄ N ₄)	2 C ₅ H ₉ O ₂	C ₆ H ₆ N ₄
M (g mol ⁻¹)	527,21	190,82	202,25	134,14
%	100	36,2	38,4	25,4

Die TGA von **1** ergab 3 Stufen des Massenverlustes (Abbildung 5.8a), einen ersten zwischen ca. 180 und 280 °C (35,5 %), einen weiteren zwischen ca. 280 und 430 °C (8 %), sowie den letzten zwischen 430 und 560 °C (20,5 %). Anhand der Ergebnisse der VT-PXRD-Analyse (Abbildung 5.8b) kann der erste Schritt auf die Bildung von Pyrazolat und Acetylaceton durch Protonenübertrag zurückgeführt werden, was eine 1D-3D-Umwandlung des Gerüsts **1** in **13** auslöst (Abbildung 5.7b). Der berechnete Massenverlust für den ersten Schritt beträgt etwa 38,4 % (Tabelle 5.3), was sich gut mit den experimentellen Beobachtungen deckt. Die Koordinationsumgebung des Ni²⁺-Kations ändert sich während des Phasenübergangs von oktaedrisch (*2CI*-Topologie¹³⁷) zu quadratisch-planar (*sqc176*-Topologie¹³⁷), wobei zwei jetzt deprotonierte bpz²⁻-Liganden jeweils zwei Metallzentren überbrücken und somit unendliche, untereinander verknüpfte 3D-Ni-bpz-Ketten ausbilden. Die Änderung der Koordinationsumgebung geht mit einer Farbänderung der Probe von hellblau nach orange einher. Die zwei weiteren Schritte des Massenverlustes können zum einen dem anteiligen Verdampfen des Liganden, sowie zum anderen der Zersetzung unter teilweiser Freisetzung der flüchtigen Komponenten zugeordnet werden. Die durch den Phasenübergang erhaltene Kristallphase ist bis zu einer Temperatur von etwa 475 °C stabil, was in der TGA durch den letzten Schritt des Massenverlusts und in der VT-PXRD-Messung durch Verlust der Kristallinität nachverfolgt werden kann.

Tabelle 5.4: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni(H₂bpz)₂(H₂O)₂·(NO₃)₂ (**2**).

	Ni(C ₆ H ₆ N ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ ·(NO ₃) ₂	Ni(C ₆ H ₄ N ₄)	2 H ₂ O	2 HNO ₃	C ₆ H ₆ N ₄
M (g mol ⁻¹)	487,01	190,82	36,03	126,03	134,14
%	100	39,2	7,4	25,9	27,5

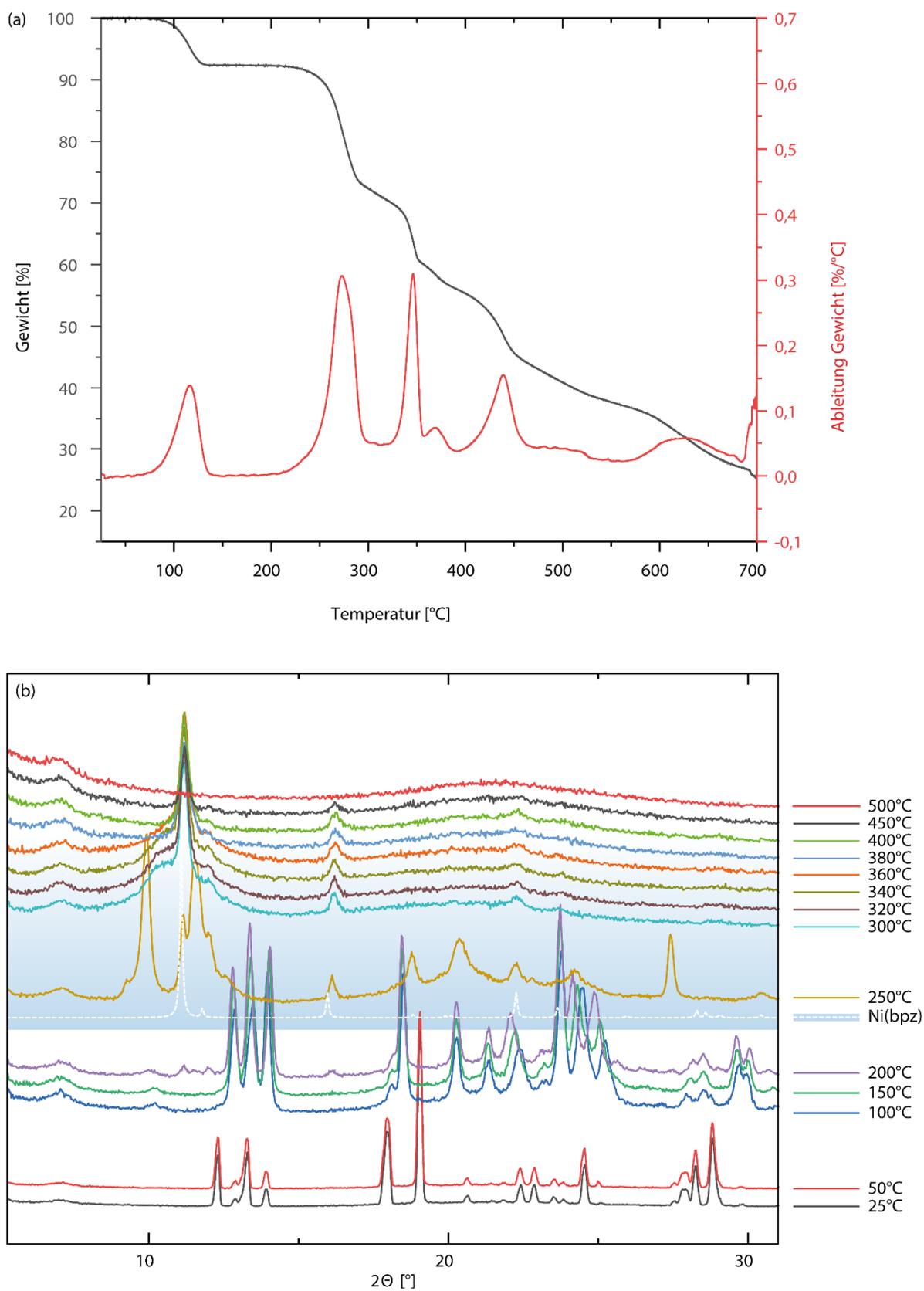


Abbildung 5.9: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (**2**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **2** \rightarrow **13** ab ca. 250 °C als Zwischenzustand hin zur Zersetzung des Netzwerks ab ca. 300 °C.

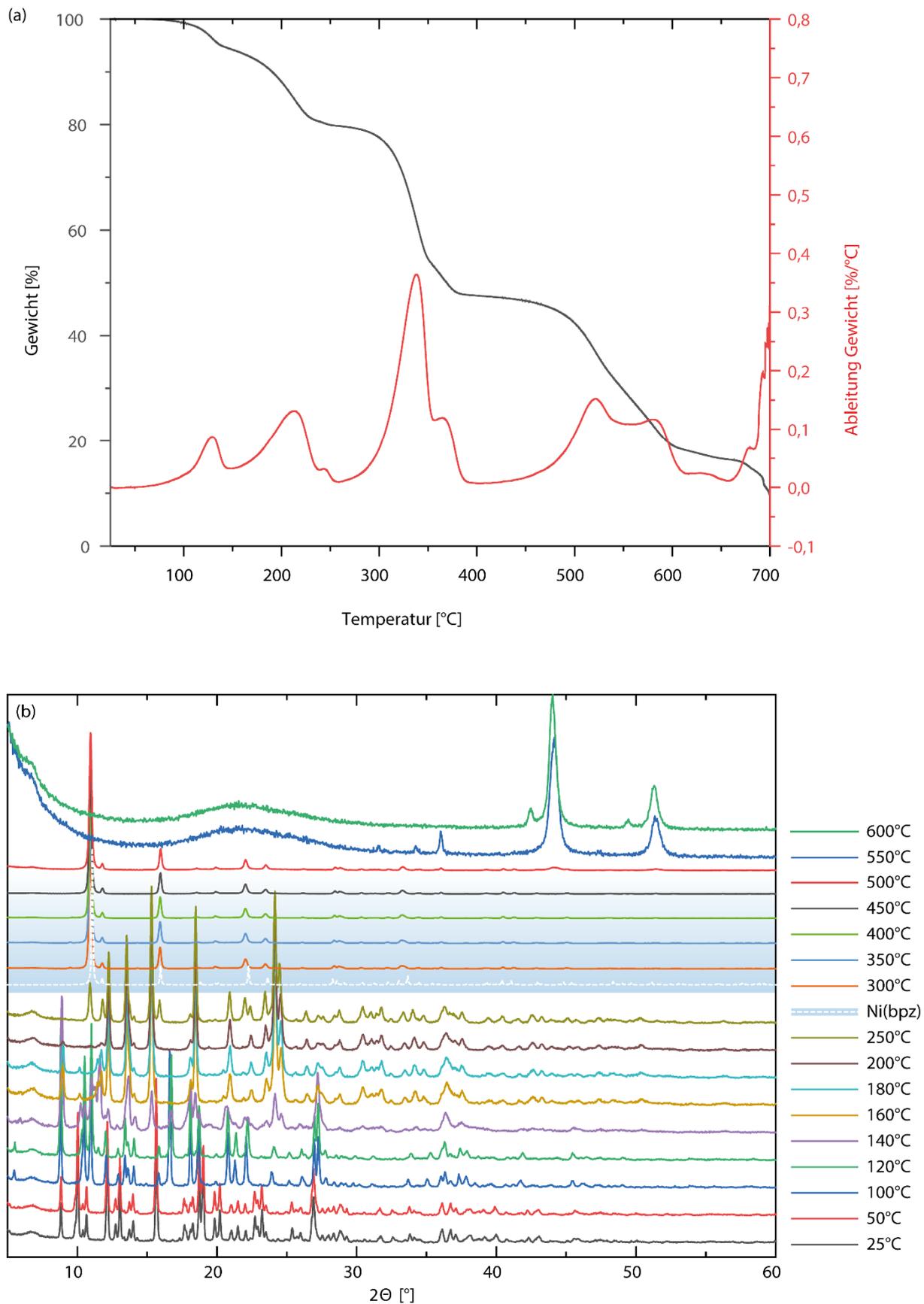


Abbildung 5.10: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (**3**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **3** \rightarrow **13** ab ca. 300 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 550 °C.

Die TGA von **2** (Abbildung 5.9a) zeigt mehrere Stufen des Massenverlustes. Der erste Massenverlust zwischen 90 und 140 °C beträgt 7,6 % und kann auf die Freisetzung von Wasser (berechnet: 7,4 %, Tabelle 5.4) zurückgeführt werden, wobei die Nitratanionen vermutlich die axialen Plätze in der Koordinationsumgebung des Nickelkations besetzen, und die Wassermoleküle ersetzen. Zwischen 200 und 470 °C lassen sich weitere vier Stufen des Massenverlustes beobachten. Der erste Massenverlust zwischen 200 und 300 °C kann möglicherweise auf die teilweise Freisetzung von HNO₃ zurückgeführt werden (gemessene 21,3 % im Vergleich zu berechneten 25,9 %), was wiederum auf die Deprotonierung des organischen Linkers und die Bildung neuer Bindungen hinweist. Während beim Vergleich der PXRD-Daten eine gewisse Übereinstimmung der Reflexionspositionen zu beobachten ist, was auf die Bildung von Bindungen analog zu **13** hinweist (bei 250 °C im VT-PXRD, Abbildung 5.9b), kann der vollständige Übergang zu einem Gerüst analog zu **13** als reine Phase bei keiner Temperatur beobachtet werden. Dementsprechend bilden sich neue, zu **13** analoge Bindungen bestenfalls als Übergangszustand auf dem Weg zur Zersetzung zu Nickeloxid, welche bei ca. 300 °C einsetzt, gekennzeichnet durch den Verlust der Kristallinität im VT-PXRD.

Tabelle 5.5: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni₃(H₂bpz)₆Cl₆ · (DMSO)₄ (**3**).

	Ni(C ₆ H ₆ N ₄) ₂ Cl ₂ · (DMSO) _{4/3}	Ni(C ₆ H ₄ N ₄)	2 HCl	⁴ / ₃ C ₂ H ₆ OS	C ₆ H ₆ N ₄
M (g mol ⁻¹)	502,05	190,81	72,92	104,18	134,14
%	100	38,0	14,5	20,8	26,7

In ähnlicher Weise zeigt Struktur **3** eine Handvoll von Schritten an Massenverlusten während der TGA (Abbildung 5.10a). Der erste Massenverlust zwischen 70 und 150 °C kann auf die Freisetzung von Ethanol zurückgeführt werden, welches aufgrund des Waschvorgangs im Netzwerk vorliegt (vergleiche Kapitel 4.3.3), gefolgt von der Freisetzung von Salzsäure zwischen 150 und 280 °C, als Folge der Deprotonierung des organischen Liganden und dem Übertrag der Protonen auf die Chloridionen (gemessene 14,7 % im Vergleich zu berechneten 14,5 %, Tabelle 5.5). In diesem Prozess durchläuft die Struktur bei etwa 335 °C einen 2D-3D-Phasenübergang, der zur Bildung von **13** (Abbildung 5.7) führt, wie in der VT-PXRD-Messung (Abbildung 5.10b) nachvollziehbar ist. Dabei werden 3 Moleküle H₂bpz pro Formeleinheit freigesetzt (Tabelle 5.2). Gleichzeitig wird Dimethylsulfoxid (DMSO) freigesetzt, aber Restmengen des Lösungsmittels

verbleiben im Gerüst, da der gemessene Massenverlust von 32,2 % nicht den berechneten 47,5 % (20,8 % für $\frac{4}{3}$ DMSO und 26,7 % für $C_6H_6N_4$) entspricht, die für eine vollständige Freisetzung erwartet werden. Die erhaltene Phase, die durch einen Farbwechsel von hellblau zu orange gekennzeichnet ist, ist bis etwa 550 °C stabil, wo sie sich spontan unter Bildung von Nickeloxid zersetzt.

Tabelle 5.6: Theoretisch berechnete Massenverluste für $Ni(H_2bpz)_2(H_2O)_6 \cdot (ClO_3)_2(H_2O)_3$ (**5**).

	$Ni(H_2bpz)_2(H_2O)_6 \cdot (ClO_3)_2(H_2O)_3$	$Ni(H_2bpz)_2(H_2O)_4(ClO_3)_2$	3 H ₂ O	2 H ₂ O
M (g mol ⁻¹)	527,21	565,93	54,05	36,03
%	100	86,3	8,2	5,5

Eine thermische Analyse von **4** war aufgrund der geringen Ausbeute nicht möglich. Dagegen zeigte **5** ein völlig anderes thermisches Verhalten als die anderen Verbindungen. In der TGA (Abbildung 5.11a) lassen sich zwei Bereiche unterscheiden, zum einen ein zweistufiger Massenverlust von ca. 8,5 % und 7,1 % bis zu einer Temperatur von ca. 100 °C, welcher der Verdampfung von Wasser zugeordnet werden kann. Dabei werden in einem ersten Schritt die ungebundenen Wassermoleküle (3 H₂O pro Formeleinheit, 8,2 % berechneter Massenverlust, Tabelle 5.6) und dann in einem weiteren Schritt vermutlich zwei weitere koordinierte Moleküle Wasser (berechnet 5,5 %) freigesetzt, wobei die freien Koordinationsplätze von den Chloratanionen eingenommen werden. Zum anderen kann ein spontaner Massenverlust von fast 80 % bei ca. 200 °C beobachtet werden. Hier ist die spontane Zersetzung der in die Struktur eingebauten Chloratanionen zu beobachten; diese Explosivität konnte auch durch einfache Erhitzungsversuche im Abzug verdeutlicht werden.

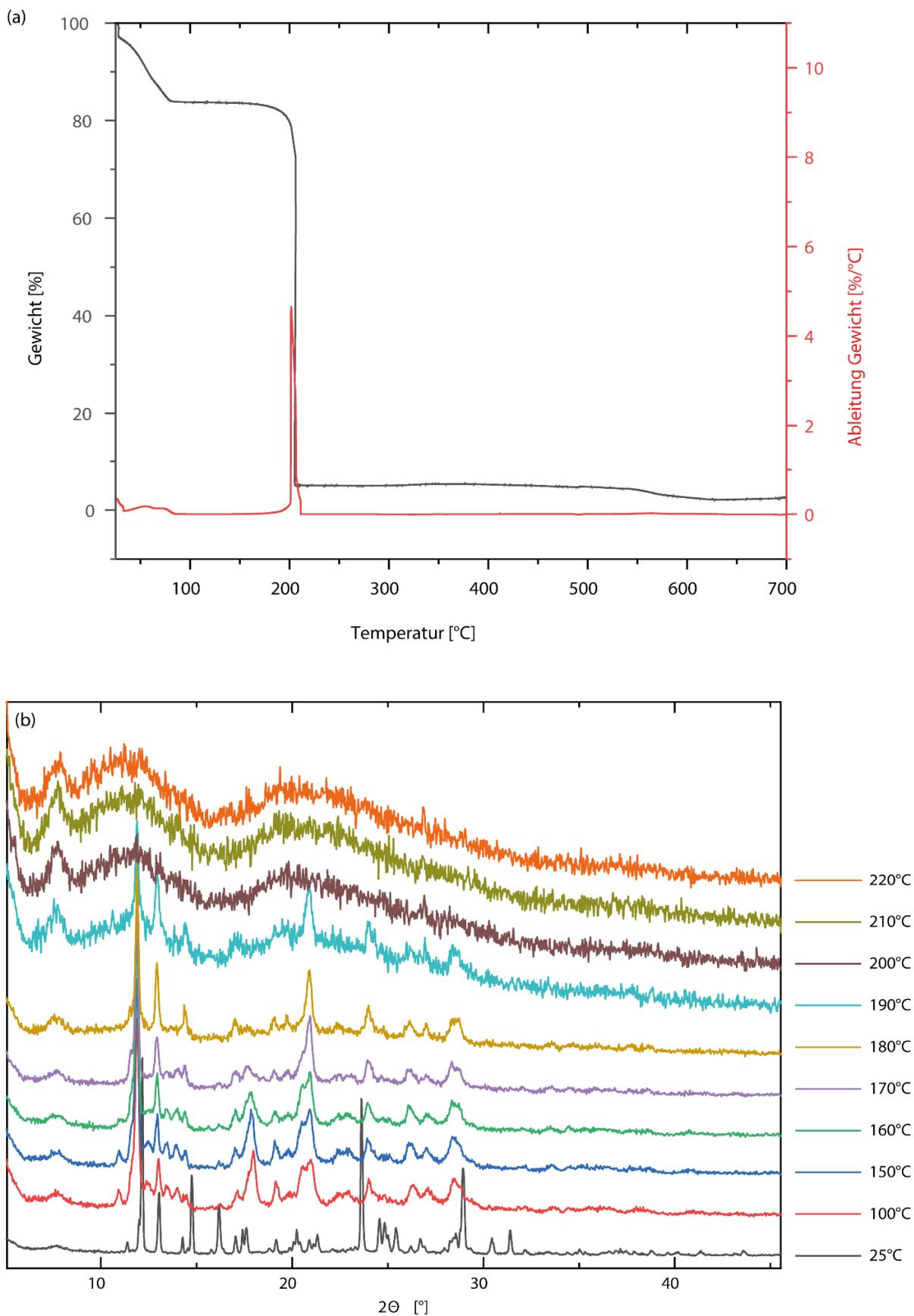


Abbildung 5.11: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (**5**). (a) Ergebnis der TGA: Schlagartiger Massenverlust bei ca. 200 °C, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: Zunehmende Abnahme der Kristallinität zwischen 25 und 200 °C.

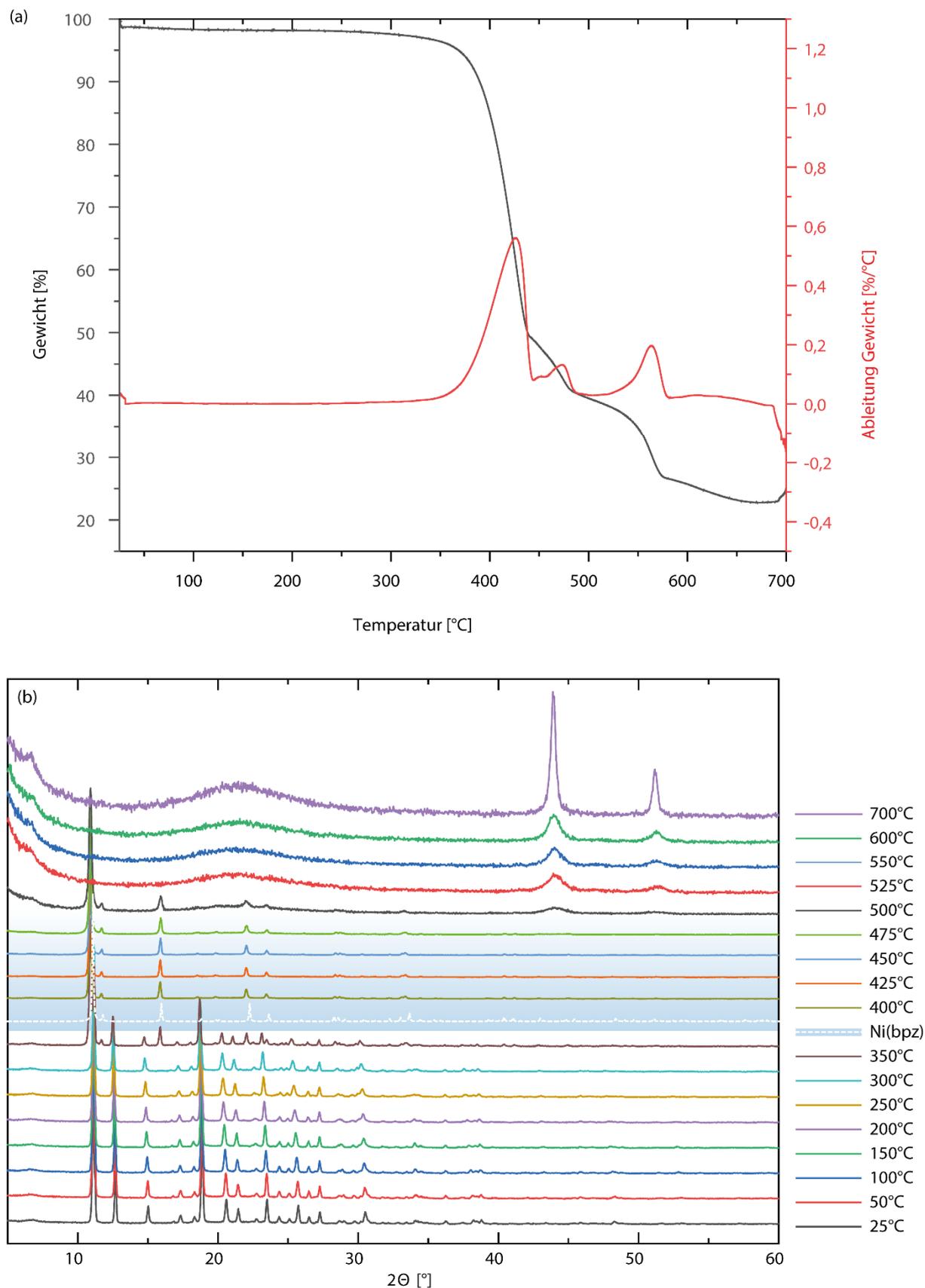


Abbildung 5.12: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (**6**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **6** \rightarrow **13** ab ca. 400 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 500 °C.

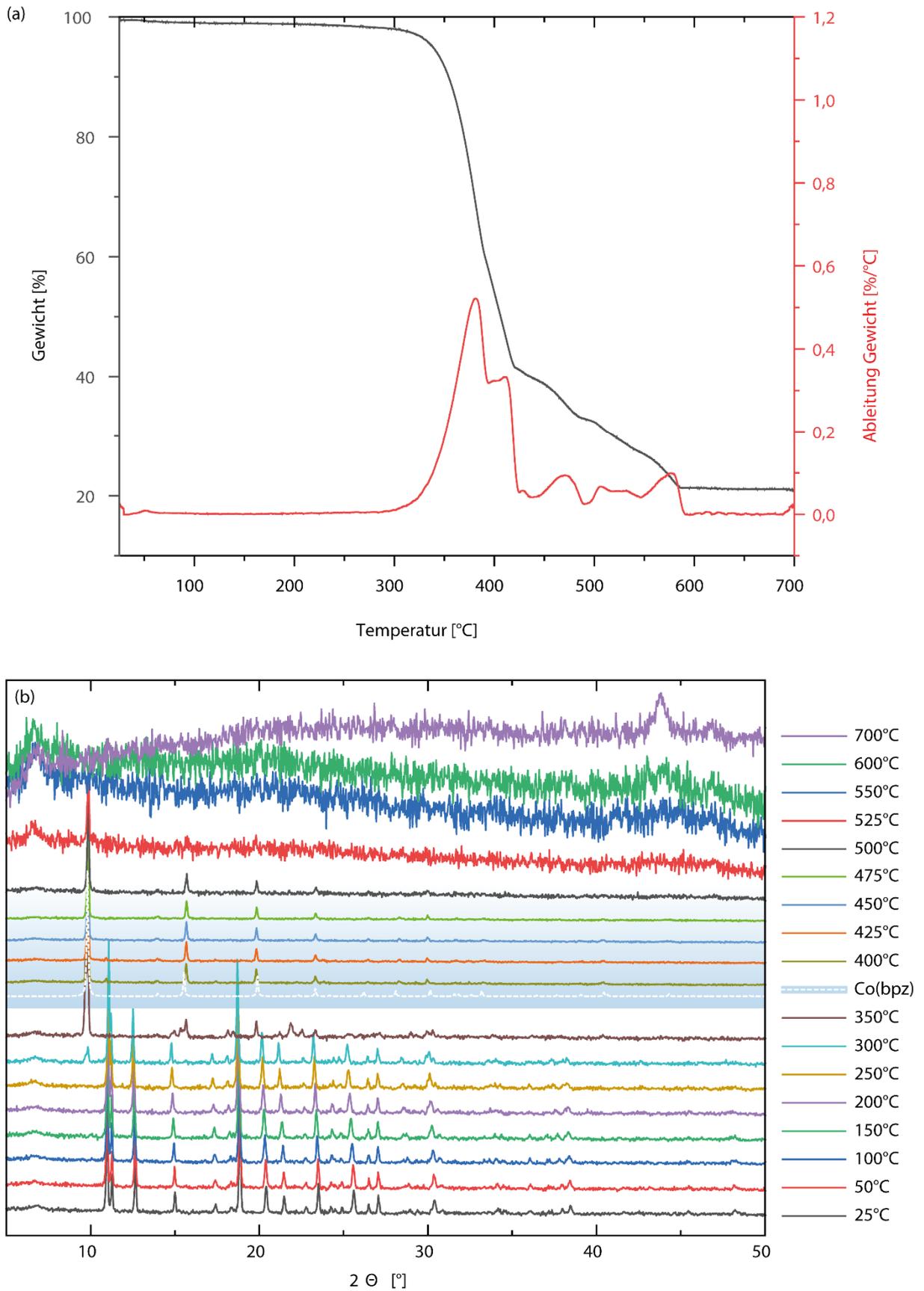


Abbildung 5.13: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (**7**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **7** \rightarrow **Co(bpz)** ab ca. 350 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 525 °C.

Tabelle 5.7: Theoretisch berechnete Massenverluste für $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (**6**).

	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4)$	2 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$
M (g mol ⁻¹)	517,17	190,82	192,21	134,14
%	100	36,9	37,2	25,9

Die isotypen Verbindungen **6** und **7** verhalten sich in der TGA erwartungsgemäß sehr ähnlich (Abbildungen 5.12 und 5.13). Beide Strukturen sind bis zu einer Temperatur von ca. 350 °C thermisch stabil, danach erfolgt ein 2D-3D-Phasenübergang (siehe Tabelle 5.2), der bei ca. 400 °C abgeschlossen ist (mit beobachteten Massenverlusten von ca. 58 % für beide Strukturen, berechnet: 63,1 %, Tabellen 5.7 und 5.8). Weitere Schritte des Massenverlustes können auf das Verdampfen überschüssiger Liganden, welche beim Phasenübergang freigesetzt worden sind und die anschließende Zersetzung des 3D-Gerüsts bei Temperaturen von 500 °C und höher, zurückgeführt werden. Auch wenn Mechanismus und Aktivierungsenergie der jeweiligen 2D-3D-Phasenübergänge aufgrund des analogen thermischen Verhaltens als ähnlich angesehen werden können, ist das Produkt für **6** und **7** unterschiedlich. Während die Nickelstruktur **6** zur Bildung der 3D-Struktur **13** führt (Abbildung 5.7b und d), bildet die Kobaltstruktur **7** das 3D-Gerüst $\text{Co}(\text{bpz})^{130,135}$, das in der tetragonalen Raumgruppe $P42/mmc$ (Nr. 131, Abbildung 5.7c und d) kristallisiert. Hier ist Kobalt tetraedrisch von 4 Stickstoffatomen von 4 unterschiedlichen Liganden umgeben (*sqc183*-Topologie¹³⁷), was zur Ausbildung von unendlich langen Co-Ketten führt, wo die Metallzentren von jeweils 90° zueinander verdrehten deprotonierten Liganden verbrückt werden.

Tabelle 5.8: Theoretisch berechnete Massenverluste für $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (**7**).

	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4)$	2 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$
M (g mol ⁻¹)	517,41	191,06	192,21	134,14
%	100	39,9	37,2	25,9

Das thermische Verhalten von **8** ist dem von **7** sehr ähnlich, wobei der Phasenübergang erst bei etwas höheren Temperaturen auftritt (Abbildung 5.14). Auch hier ist ein Massenverlust von nur etwa 60 % zu beobachten, gegenüber eines berechneten Wertes von ca. 69 % (Tabelle 5.9).

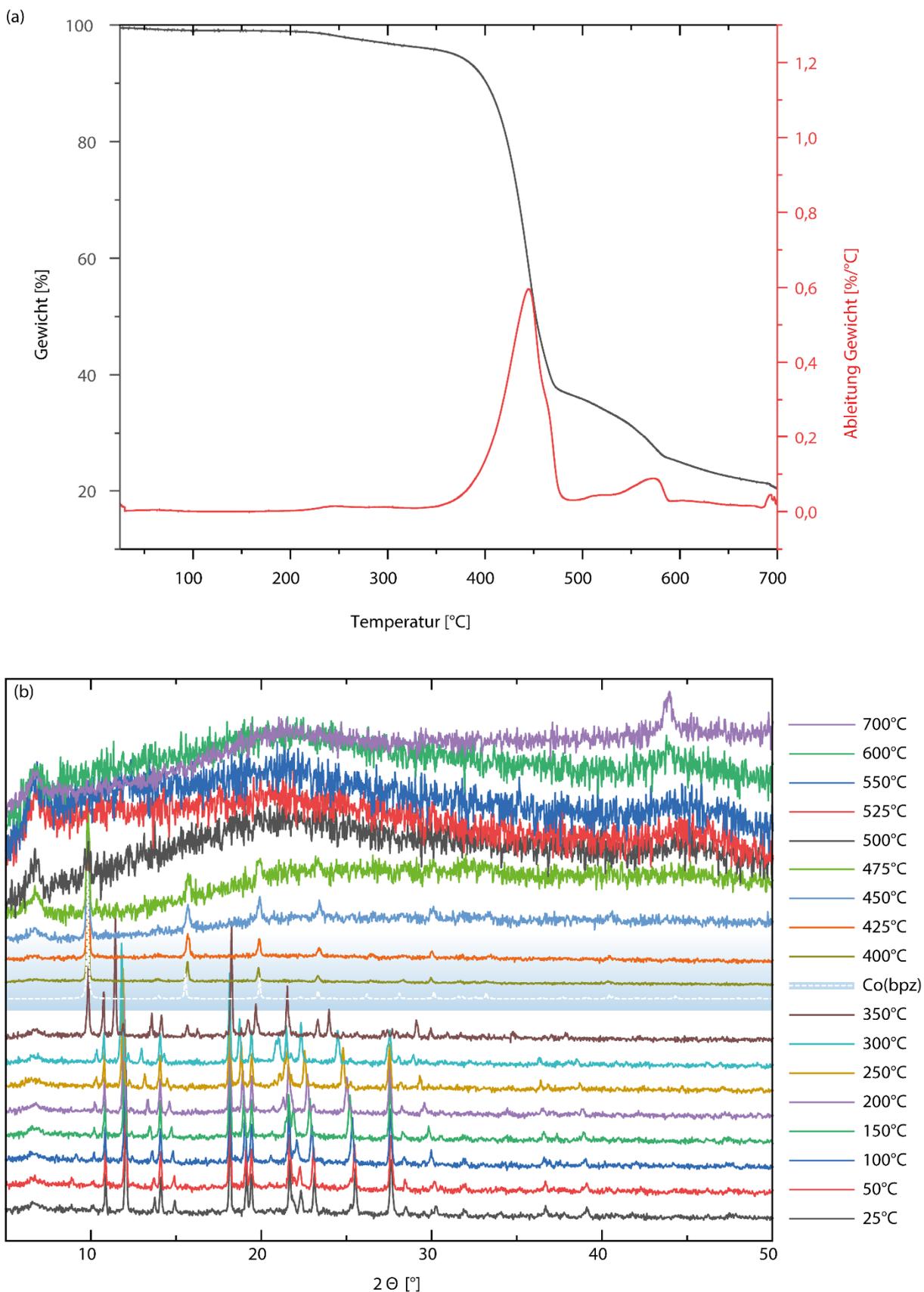


Abbildung 5.14: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**8**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **8** \rightarrow **Co(bpz)** ab ca. 350 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 450 °C.

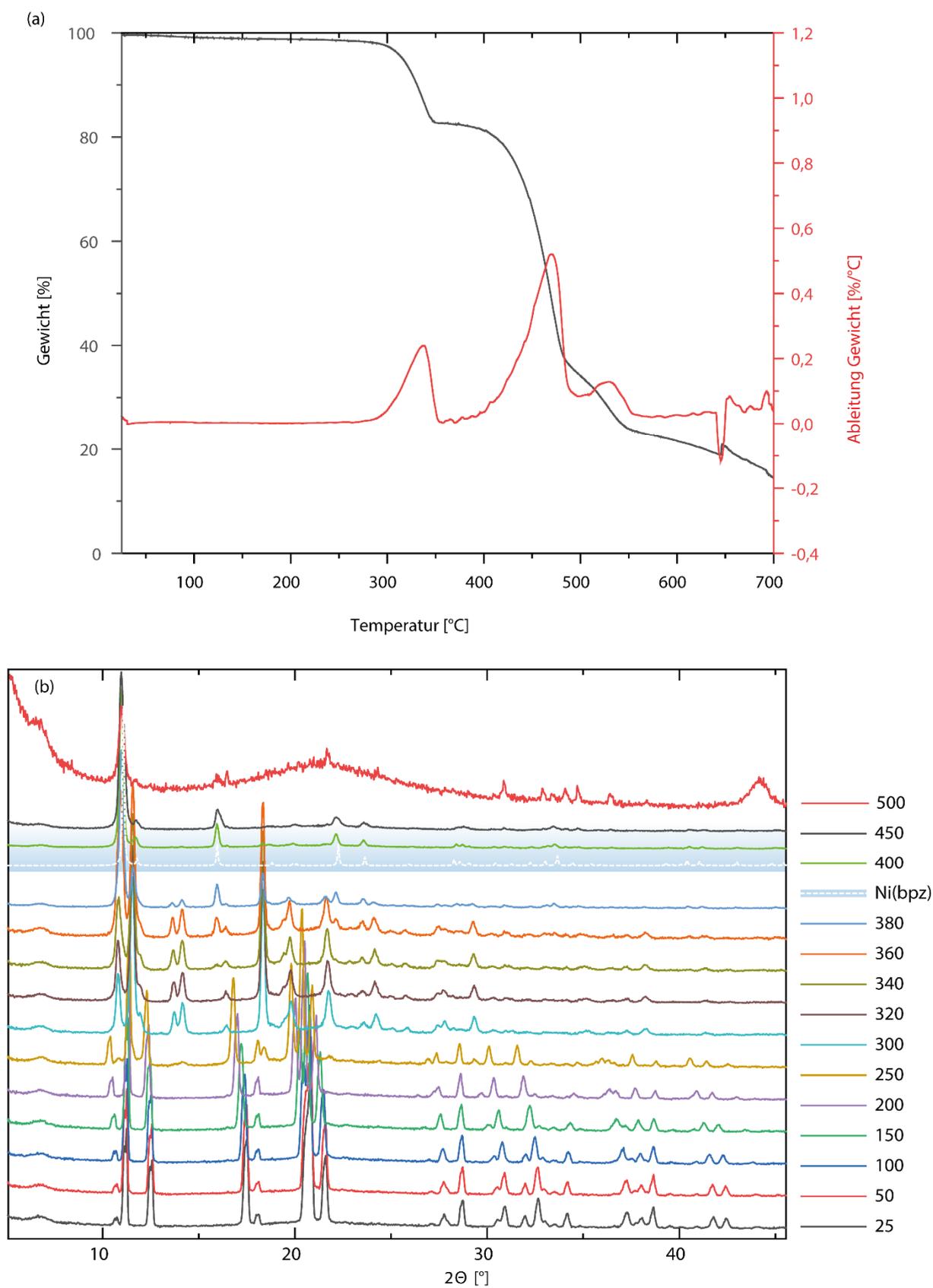


Abbildung 5.15: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**9**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **9** \rightarrow **13** ab ca. 300 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 500 °C.

Demnach verbleiben bei der Phasenumwandlung einige organische Linkermoleküle im neu gebildeten 3D-Gerüst, die erst bei höheren Temperaturen im Zuge der Gerüstzersetzung ab etwa 500 °C verdampfen. Im Gegensatz zu **7** ist bei **8** jedoch bereits bei 425 °C eine zunehmende Amorphisierung des Gerüsts zu beobachten, mit immer weiter abnehmenden Intensitäten in den PXRD-Messungen.

Tabelle 5.9: Theoretisch berechnete Massenverluste für $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**8**).

	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4)$	2 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$
M (g mol ⁻¹)	625,35	191,06	300,15	134,14
%	100	30,6	48,0	21,4

Für **9** konnte bei höheren Temperaturen ein 3D-3D-Phasenübergang beobachtet werden. Während die TGA in einem Temperaturbereich von 260 bis 400 °C nur einen Massenverlust von 17,2 % ergeben hat (Abbildung 5.15a), würde man für eine ähnliche Phasenumwandlung einen Massenverlust von 74,9 % (36,5 % für 2 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und 35,4 % für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$, Tabelle 5.10) erwarten. Demnach muss der Großteil der aus dem erhitzten Gerüst freigesetzten Stoffe innerhalb der Poren der Struktur verbleiben und wird erst bei vollständiger Zersetzung bei etwa 500 °C unter Bildung von Nickeloxid freigesetzt. Dass es zu einer solchen 3D-3D-Phasenumwandlung kommt, lässt sich aus der VT-PXRD-Messung (Abbildung 5.15b) ableiten, bei der bei einer Temperatur über 400 °C nur noch **13** (Abbildung 5.7b) als kristalline Phase zu erkennen ist.

Tabelle 5.10: Theoretisch berechnete Massenverluste für $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**9**).

	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4)$	2 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$
M (g mol ⁻¹)	759,25	190,82	300,15	268,28
%	100	25,1	39,5	35,4

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen für **10** und **11** sind ähnlich, wobei beide Verbindungen eine thermische Stabilität bis ca. 400 °C aufweisen, die Nickelverbindung jedoch eine etwas höhere Stabilität zeigt (Abbildungen 5.16 und 5.17). Bis zu diesen Temperaturen treten nur geringe, thermisch bedingte Verformungen des Gerüsts auf, darüber erfolgt die Zersetzung unter Bildung der entsprechenden Metalloxide.

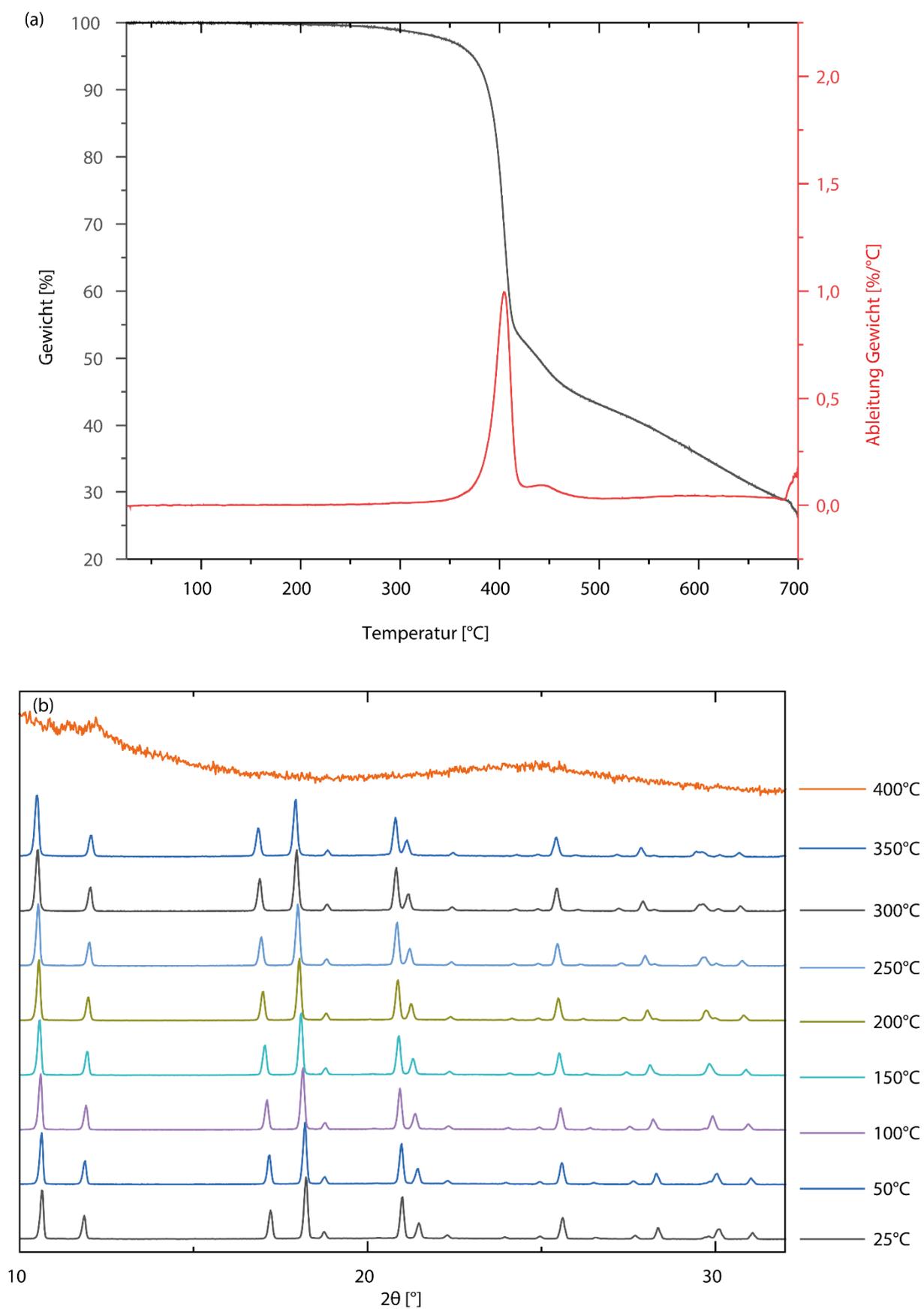


Abbildung 5.16: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (**10**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: Zersetzung des Netzwerks ab ca. 400 °C.

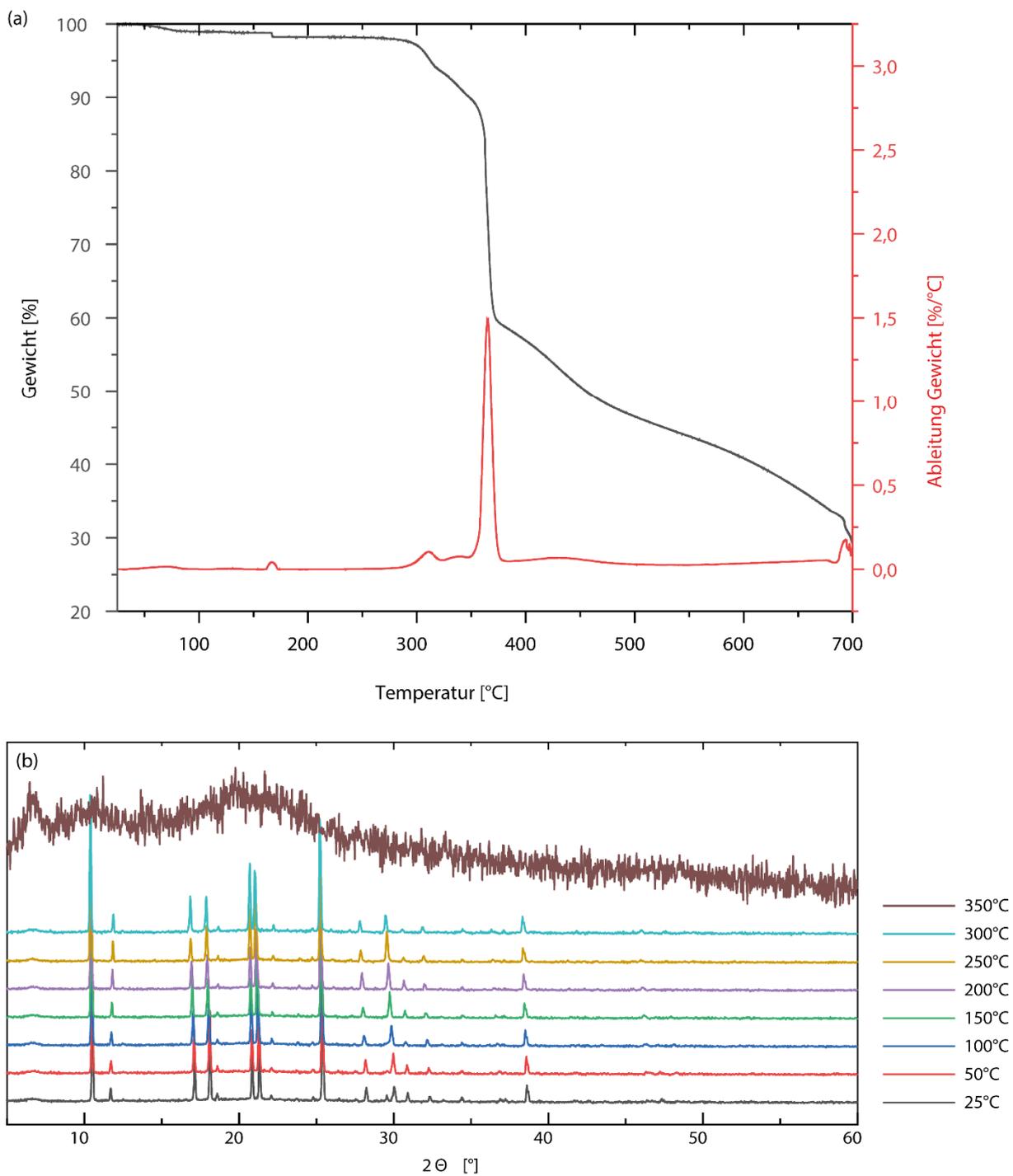


Abbildung 5.17: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (**11**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: Zersetzung des Netzwerks ab ca. 350 °C.

Tabelle 5.11: Theoretisch berechnete Massenverluste für $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot (\text{DMF})_{0,65}$ (**12**).

	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{0,65}$	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4)$	0,65 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
M (g mol ⁻¹)	238,33	190,82	47,51
%	100	80,1	19,9

Schließlich wurde **12** thermisch untersucht (Abbildung 5.19), wobei bei steigender Temperatur und Verdampfen des Lösungsmittels eine Verformung des Gerüsts in Richtung **13** (Abbildung 5.7a, b und d) zu beobachten ist, die auf die Entfernung von DMF (experimentell beobachtet: 22 %, berechnet: 19,9 %, Tabelle 5.11) aus dem Gerüst (wie durch FT-IR-Spektroskopie gezeigt, Abbildung 5.18) und die damit verbundenen Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Ähnliche lösungsmittelabhängige Strukturbeziehungen für $\text{Ni}(\text{bpz})$ -Gerüste wurden bereits in der Literatur beobachtet und beschrieben.^{125,130}

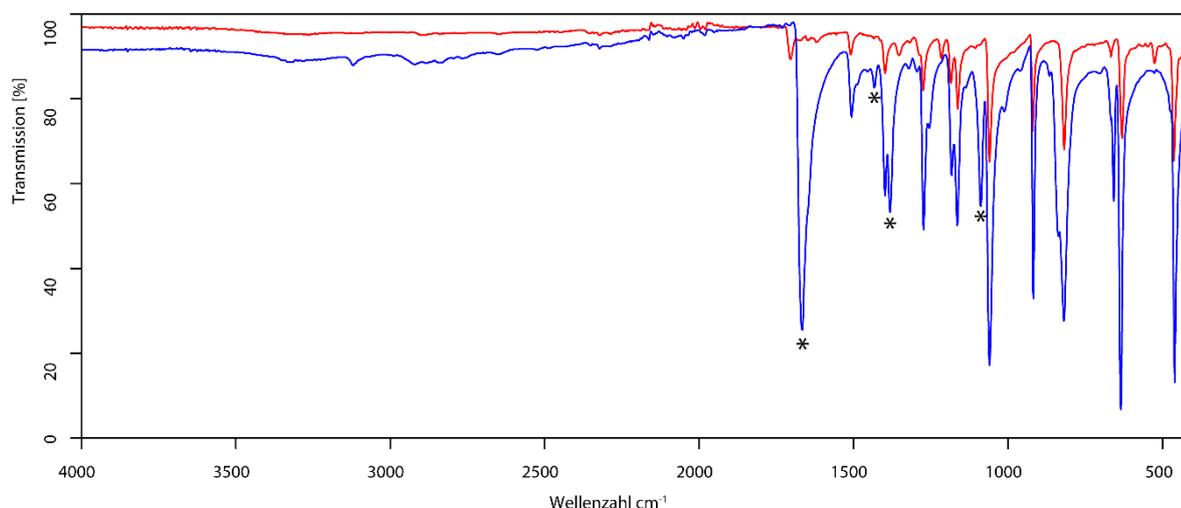


Abbildung 5.18: FT-IR-Spektren von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot (\text{DMF})_{0,65}$ (**12**) (blau) und $\text{Ni}(\text{bpz})$ (**13**) (rot). Die Schwingungen $\nu(\text{C}=\text{O})=1667 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{N}=1433 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{C}-\text{H})=1382 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{CH}_3)\text{N}=1088 \text{ cm}^{-1}$ von DMF^{138} (markiert mit einem Stern) in **12** verschwinden nach Aktivierung.

Zusammenfassend lässt sich in Bezug auf die thermische Analyse folgende Feststellung treffen. Selbst wenn eine große Anzahl von niedrigdimensionalen Gerüsten als Ausgangspunkt zur Verfügung standen, konnten fast alle durch thermische Aktivierung in 3D-Gerüste transformiert werden (Abbildungen 5.2 und 5.7d). Sowohl 1D- als auch 2D-Gerüste konnten erfolgreich umgewandelt werden, mit Ausnahme von **5**, das sich aufgrund der Explosivität des Chloratanions bereits bei niedrigen Temperaturen spontan zersetzte. Auch wenn eine thermische Analyse von

4 aufgrund geringer Ausbeuten nicht möglich war, kann davon ausgegangen werden, dass wegen der großen strukturellen Ähnlichkeit mit **3** auch hier ein 2D-3D-Phasenübergang wahrscheinlich sein sollte. Ein 3D-3D-Phasenübergang wurde auch für **9** beobachtet, im Gegensatz zu den Verbindungen **10** und **11**, die bis zur thermischen Zersetzung keinen solchen Phasenübergang zeigten. Die 3D-Struktur **12**, in der der organische Linker bereits deprotoniert vorlag, konnte analog zu den niedrigdimensionalen Nickelgerüsten in **13** überführt werden, wobei hier nur strukturelle Verzerrungen durch den Entzug des Lösungsmittels auftraten. Die Kobaltstrukturen **7** und **8** bildeten bei thermischer Aktivierung $\text{Co}(\text{bpz})$, das tetragonale Analogon des $\text{Ni}(\text{bpz})$.

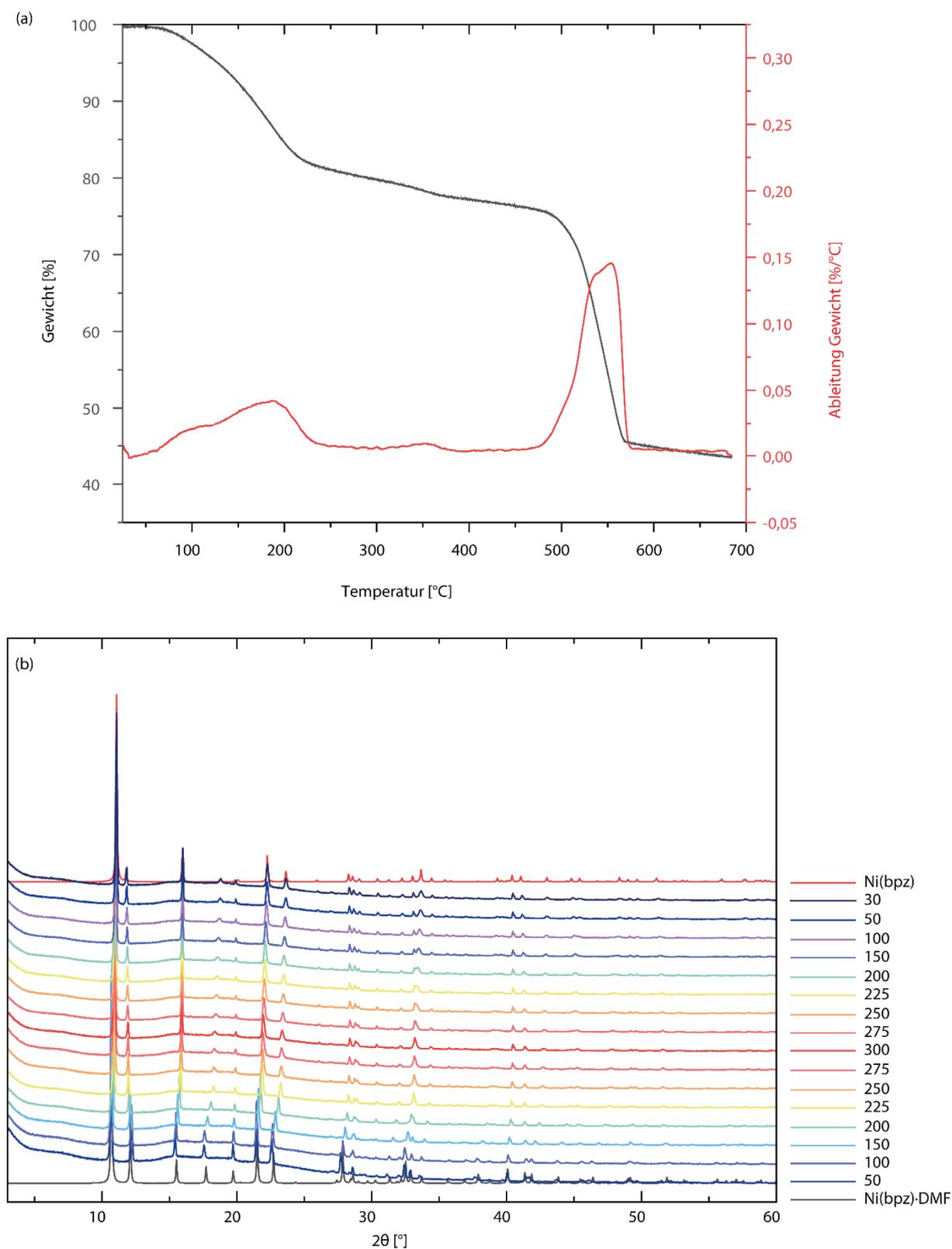


Abbildung 5.19: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot (\text{DMF})_{0.65}$ (**12**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: Graduelle Freisetzung von DMF bei Temperaturen zwischen 150 und 300 °C einhergehend mit Veränderungen der Zellparameter, nachvollziehbar durch Änderungen in den Reflexlagen.

5.2.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die Spektren der UV/Vis-spektroskopischen Analyse sind im Anhang in Form von Abbildungen A.44 - A.54 zu finden. Die spektroskopischen Daten sind in der nachfolgenden Tabelle 5.12 aufgeführt.

Tabelle 5.12: Liganden-Feld-Spektraldaten der verschiedenen erhaltenen Strukturen. Die Bandmaxima sind in 10^3 cm^{-1} und die berechneten Δ_o - und Racah-Parameter B in cm^{-1} angegeben.

Verbindung	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	B	Δ_o
Ni(H ₂ bpz)(acac) ₂ (1)	23,0	16,9	10,0	557	10028
Ni(H ₂ bpz) ₂ (H ₂ O) ₂ · (NO ₃) ₂ (2)	27,6	16,0	10,5	832	10646
Ni ₃ (H ₂ bpz) ₆ Cl ₆ · (DMSO) ₄ (3)	26,1	16,5	10,5	760	10569
Ni(H ₂ bpz) ₂ (H ₂ O) ₆ · (ClO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃ (5)	29,3	17,0	10,5	1037	10677
Ni(H ₂ bpz) ₂ (CH ₃ SO ₃) ₂ (6)	27,0	17,0	10,4	837	10714
Ni(H ₂ bpz) ₃ · (CF ₃ SO ₃) ₂ (9)	27,9	17,3	10,5	934	10831
Ni(H ₂ bpz) ₃ · (ClO ₄) ₂ (10)	28,2	17,7	10,8	873	11177
Verbindung	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$	B	Δ_o
Co(H ₂ bpz) ₂ (CH ₃ SO ₃) ₂ (7)	20,9	19,3	10,0	678	11181
Co(H ₂ bpz) ₂ (CF ₃ SO ₃) ₂ (8)	20,8	19,0	10,0	673	11112
Co(H ₂ bpz) ₃ · (ClO ₄) ₂ (11)	21,6	20,2	10,0	780	11234

d⁸-Ni^{II} hat drei spin-erlaubte Übergänge, nämlich die Übergänge von ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ und ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (Abbildung 5.20). Eine Zusammenfassung der Bandmaxima, Zuordnungen und berechneten Werte für B und Δ_o findet sich in Tabelle 5.12. Die verschiedenen Werte lassen sich dabei über die Energien der Bandmaxima unter der Zuhilfenahme von Tanabe-Sugano-Diagrammen berechnen. In diesen sind die Energien der elektronischen Übergänge tetraedrischer, bzw. oktaedrischer Koordinationsumgebungen E , skaliert mit dem Racah-Parameter B gegen die Kristallfeldaufspaltung Δ_o des entsprechenden Systems, ebenfalls skaliert mit B , aufgetragen. Der Racah-Parameter B beschreibt die Elektron-Elektron-Abstoßung innerhalb eines Metallkomplexes und kann somit letztlich als ein Maß für Bindungsstärke zwischen Liganden und Metallzentrum angesehen werden.¹³⁹

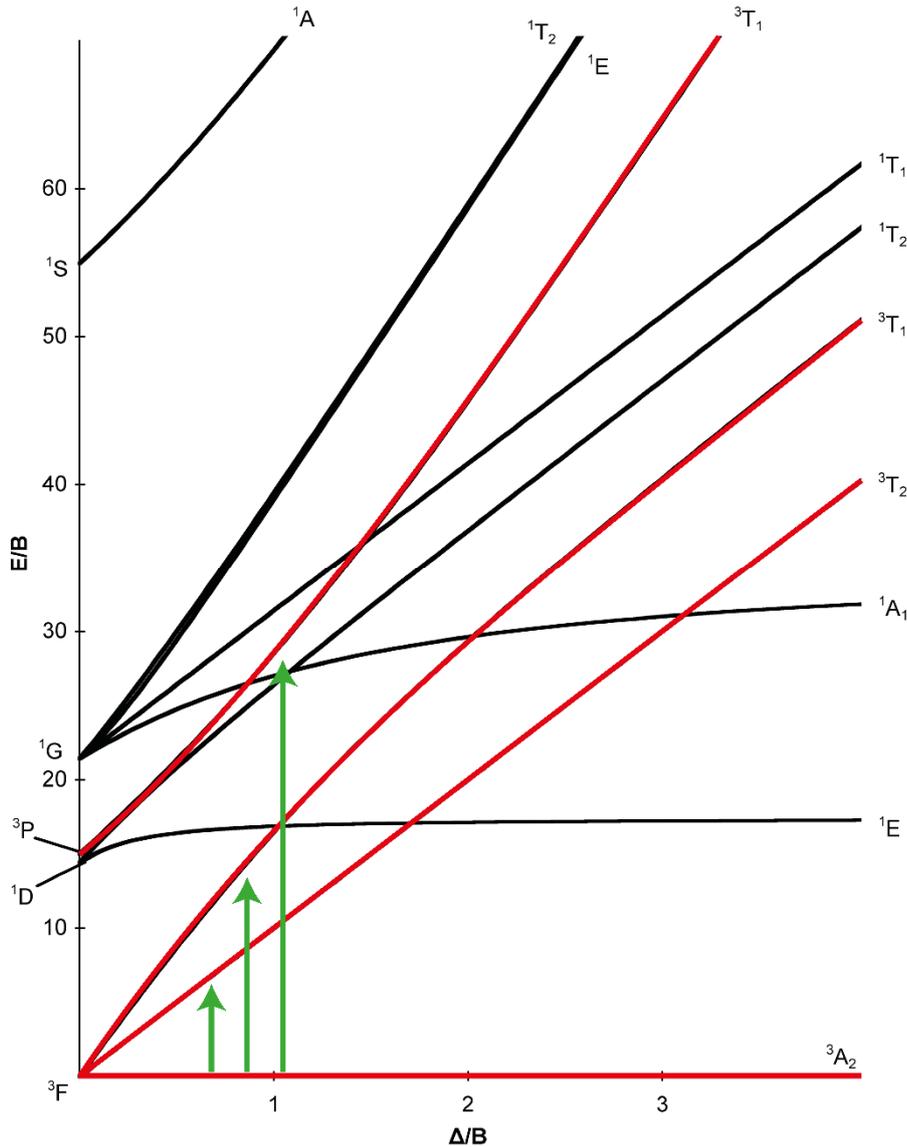


Abbildung 5.20: Tanabe-Sugano-Diagramm für d^8 -Elektronenkonfiguration. Die spin-erlaubten Übergänge aus dem Grundzustand ($^3A_{2g}$) sind durch die grünen Pfeile angedeutet.

Für die Auswertung der UV/Vis-Spektren ist grundsätzlich folgendermaßen vorgegangen worden: (1) Ablesen der Wellenlänge der Maxima der Banden (in nm) aus den jeweiligen UV/Vis-Spektren. (2) Umrechnen der Energien in Wellenzahlen (cm^{-1}). (3) Verhältnis von Übergängen höherer Energie ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ und $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$) zum Übergang niedrigster Energie ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$) gebildet (E_3/E_1 und E_2/E_1 , mit $E_1 < E_2 < E_3$). (4) Abgleichen der so erhaltenen Verhältniswerte mit den Verhältniswerten der erlaubten Übergänge in Abhängigkeit von Δ_o/B in den Tanabe-Sugano-Diagrammen und Bestimmung von Δ_o/B . (5) Ablesen der Energie E/B der verschiedenen Übergänge für den erhaltenen Δ_o/B -Wert. (6) Berechnung von B für jeden der drei beobachteten Übergänge durch ins Verhältnissetzen der experimentell bestimmten Energie der

Bandenmaxima (Schritt 1 und 2) sowie der über Schritt 5 ermittelten Energien E/B der verschiedenen Übergänge. Der in Tabelle 5.12 tabellierte Racah-Parameter B wurde als Durchschnittswert dieser drei Werte erhalten. (7) Bestimmung von Δ_o aus dem in Schritt 6 ermittelten Durchschnittswert und den über Schritt 4 erhaltenen Wert für Δ_o/B .

Die Energien der in den Spektren auftretenden Banden stimmen gut mit bereits aus der Literatur bekannten Werten überein. Die verschiedenen Übergänge ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ und ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ liegen für **1** bei 23.000, 16.900 und 10.000 cm^{-1} , für **2** bei 27.600, 16.000 und 10.500 cm^{-1} ,¹⁴⁰ für **3** bei 26.100, 16.500 und 10.500 cm^{-1} ,¹⁴¹ für **5** bei 29.300, 17.000 und 10.500 cm^{-1} , für **6** bei 27.000, 17.000 und 10.400 cm^{-1} , für **9** bei 27.900, 17.300 und 10.500 cm^{-1} , und für **10** bei 28.200, 17.700 und 10.800 cm^{-1} .^{141,142} Der Racah-Parameter B und der Parameter der Kristallfeldaufspaltung Δ_o wurden wie oben beschrieben zu 557 und 10.028 cm^{-1} für **1**, 832 und 10.646 cm^{-1} für **2**, 760 und 10.569 cm^{-1} für **3**, 1037 und 10.677 cm^{-1} für **5**, 837 und 10.714 cm^{-1} für **6**, 934 und 10.831 cm^{-1} für **9** und 873 und 10828 cm^{-1} für **10** berechnet.

$hs-d^7\text{-Co}^{II}$ hat drei spin-erlaubte Übergänge, nämlich ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ und ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ (Abbildung 5.21), wobei die Ergebnisse wiederum in Tabelle 5.12 zusammengefasst sind. Die Energien der in den Spektren auftretenden Banden stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten überein und können wie folgt zugeordnet werden. ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ und ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, B , und Δ_o können zu 20.900, 19.300, 10.000, 678 und 11181 cm^{-1} für **7**, auf 20.800, 19.000, 10.000, 673 und 11112 cm^{-1} für **8** und auf 21.600, 20.200, 10.000, 780 und 11234 cm^{-1} für **11** bestimmt bzw. berechnet werden.^{142,143}

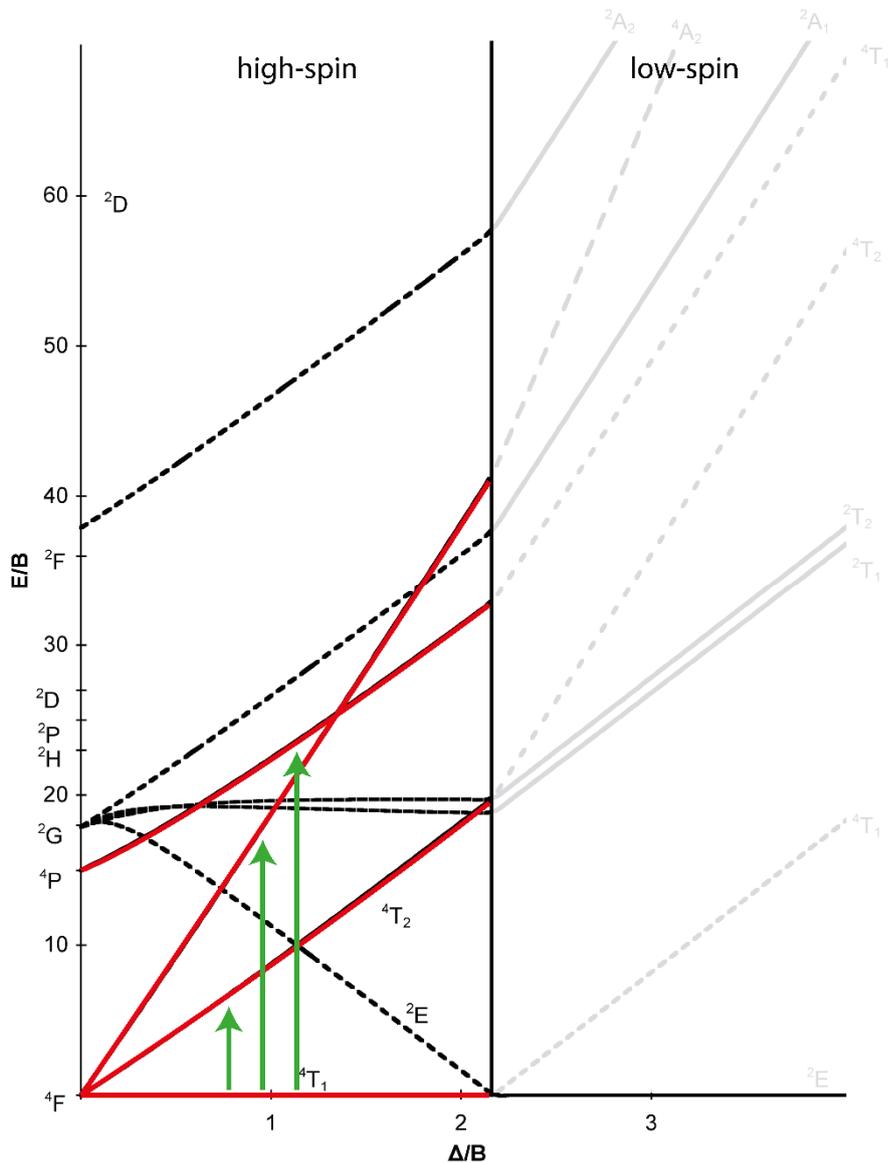


Abbildung 5.21: Tanabe-Sugano-Diagramm für d⁷-Elektronenkonfiguration. Die spin-erlaubten Übergänge aus dem Grundzustand (⁴T_{1g}) sind durch die grünen Pfeile angedeutet.

Stellt man die Kristallfeldaufspaltung von Ni^{II}- den Co^{II}-Verbindungen gegenüber, so findet man größere Werte für die Aufspaltung der Kobaltverbindungen, wie man es angesichts ihrer Position in der spektrochemischen Reihe der Metallionen erwarten würde.¹⁴⁴ Vergleicht man die Nickelverbindungen untereinander, so stimmen die berechneten Ligandenfeldaufspaltungen gut mit dem überein, was man in Bezug auf die spektrochemische Reihe der Liganden erwarten sollte.¹⁴⁵ Pyrazolat kann in der spektrochemischen Reihe als Ligand mit einer etwas stärkeren Ligandenfeldaufspaltung eingeordnet werden, etwa in der Größenordnung anderer nicht-identischer Stickstoffdonatoren wie Ammoniak oder Methylamin.^{140,141} Man würde also folgenden Anstieg der Ligandenfeldaufspaltung erwarten: Cl < H₂O < acac⁻ < CH₃SO₃⁻ ~ CF₃SO₃⁻ < Pyrazole. Da sowohl CH₃SO₃⁻

als auch CF_3SO_3^- über Sauerstoff koordinieren, sollte sich die Aufspaltung der beiden nicht stark unterscheiden, was auch tatsächlich der Fall ist. **1** zeigt die schwächste Aufspaltung, da nur zwei Pyrazol-Liganden und zwei acac^- -Anionen die Nickelumgebung bilden, gefolgt von **3** (vier Pyrazole, zwei Cl^-), **2** und **5** (vier Pyrazole, zwei H_2O), **6** (vier Pyrazole, zwei CH_3SO_3^-) sowie **9** und **10** (sechs Pyrazole). Der gleiche Trend ist bei den Kobaltkomplexen zu beobachten, wobei **7** (vier Pyrazole, zwei CH_3SO_3^-) und **8** (vier Pyrazole, zwei CF_3SO_3^-) ähnliche Aufspaltungswerte und **11** (sechs Pyrazole) einen größeren Wert aufweisen.

5.2.4 Rolle der Anionen auf Kristallstruktur und -größe

Nach der vollständigen Charakterisierung der erhaltenen Strukturen wurde in einem nächsten Schritt die Rolle der Anionen in Bezug auf die Gerüstdimension und Kristallmorphologie der erhaltenen Strukturen untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Koordinationsstärke der Anionen lag. Wenn der organische Ligand deprotoniert ist, können Gerüste ohne die Einbeziehung von Anionen gebildet werden, da der organische Ligand allein für den Ladungsausgleich ausreichend sein kann. Da in diesem Fall jedoch Ligand und Anion ein und dasselbe sind und die Koordinationsstärke gegenüber dem Metallzentrum viel größer ist als bei neutral koordinierten Liganden, nimmt die Löslichkeit des Produkts ab, was wiederum dazu führt, dass die Kristalle dieser Strukturen in der Regel nicht so groß werden.

In Strukturen, bei denen der Ligand neutral in das Gerüst eingebaut ist, sind Anionen zum Ladungsausgleich vorhanden, die neben Reaktionsaspekten wie Struktur und Funktionalität des organischen Ligandens,¹⁴⁶⁻¹⁵⁰ Metall-Linker-Verhältnis,¹⁵¹⁻¹⁵⁴ pH-Wert der Lösung,¹⁵⁵⁻¹⁵⁹ Art des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches,¹⁶⁰⁻¹⁶⁴ Reaktionstemperatur,^{150,155,165-167} Reaktionszeit,^{167,168} und Templat-Effekte^{169,170} eine wichtige Rolle für die Kristallstruktur und -größe spielen. Durch Eigenschaften wie Koordinationsstärke, Struktur und Größe des Anions, Ladungsverteilung, Templateffekte und Zähigkeit üben sie je nach Koordinationszahl und -art einen subtilen Einfluss auf die Dimensionalität des Gerüsts aus (z. B. können Anionen auch Metallzentren überbrücken) und haben letztlich auch einen erheblichen Einfluss auf die Kristallitgröße, die auch von der Löslichkeit der Metallsalze in Abhängigkeit von der Koordinationsstärke der Anionen selbst beeinflusst wird. Diese Koordinationsstärke ist eine der wichtigsten Eigenschaften des Anions, wobei der organische Linker mit dem Anion um das Metallzentrum konkurriert. Ist der Linker deprotoniert, ist die Koordinationsstärke wesentlich stärker, und das Anion wird in der

Regel aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängt. Im neutralen Zustand hingegen ist die Koordinationsstärke des Linkers erheblich geschwächt und die Koordinationsstärke des Anions übernimmt eine dominante Rolle.

Die in dieser Studie verwendeten Anionen können nach ihrer Koordinationsstärke wie folgt geordnet werden: $\text{acac}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{ClO}_4^-$.^{145,171,172} Dieser Trend lässt sich auch anhand der Koordinationsumgebungen der erhaltenen Strukturen bestätigen, wobei **1** infolge der chelatisierenden Wirkung des acac^- -Anions 1D ist, **2-8** aufgrund der starken bis mäßigen Koordinationsstärke 2D sind (mit Ausnahme von **3** und **5**, wo Wasser die axialen Koordinationspositionen besetzt) und **9-11** wegen der schwachen Koordinationsstärke des Anions 3D sind. Dieser Trend spiegelt sich zwar nicht so deutlich in der Kristallgröße wider, doch lässt sich ein grobes Muster erkennen, wobei **12** und **13** mikrokristallin sind und **1-11** Abmessungen von bis zu mehreren 100 μm aufweisen. Insbesondere **11** sticht mit einer maximalen Kristallgröße von über 1 mm hervor (Abbildung 5.22).

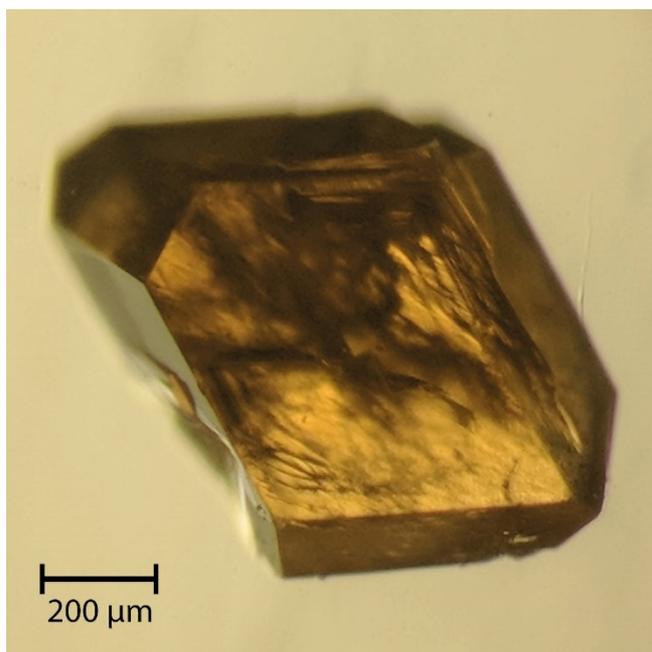


Abbildung 5.22: Die Mikrofotografie von **11** zeigt die beachtliche Größe der Einkristalle.

5.3 Metallorganische Gerüstverbindungen basierend auf H₂bpbo

Nachfolgend werden sämtliche Strukturen basierend auf den Linker H₂bpbo vorgestellt und diskutiert. H₂bpbo zeichnet sich dadurch aus, dass zentral in das Molekül eine rotierbare Einheit eingebaut ist, welche ein hohes Dipolmoment besitzt. Das Ziel war es, diesen dipolaren Nanorotor als organischen Linker in verschiedene MOF-Strukturen zu integrieren. Dabei wurden zwei unterschiedliche Zielstrukturen erarbeitet. Zum einen eine Struktur analog zum tetragonalen Co(bdp).¹⁰² In diesem sind alle Linker entlang einer kristallographischen Achse ausgerichtet, was die optimale Anregbarkeit in einem elektrischen Feld erlaubt, insofern die Linker entsprechend im elektrischen Feld ausgerichtet vorliegen. Da sich Netzwerke, welche solche Topologien aufweisen, jedoch oft durch hohe Flexibilität auszeichnen, wurde zum anderen eine weitere Zielstruktur in Form von X_{2-x}[Ni₈(OH)_{6-x}(H₂O)_x(bpbo)₆]^{103,104} (wobei X für ein einfach positives Kation steht) angestrebt. Diese basiert auf stabilen Ni₈-Kuben und liegt aufgrund der komplexen Topologie als starr vor.

5.3.1 Metallorganische Gerüstverbindungen der Zusammensetzung Zn(bpbo)

Nach der erfolgreichen Synthese des dipolaren Nanorotors in Form von H₂bpbo war der nächste Schritt die Integration dessen als organischer Linker in ein MOF. Diese musste verschiedene Voraussetzungen erfüllen: Zum einen sollten die Linker in dem Netzwerk so ausgerichtet sein, dass möglichst viele der dipolaren Gruppen frei drehbar entlang einer Kristallachse sind. Zum anderen muss der Abstand zwischen den Linkern ausreichend groß sein, um eine freie Drehbarkeit zu garantieren.

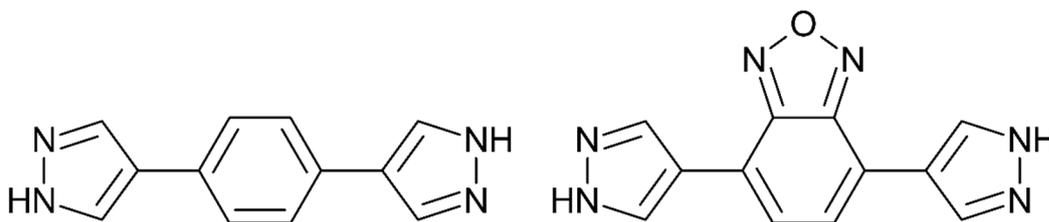


Abbildung 5.23: Links: 1,4-Benzendi(4'-pyrazolyl) (H₂bdp). Rechts: 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H₂bpbo).

Unterschiedliche Zielnetzwerke wurden dabei herausgearbeitet, wobei dabei die Literatur nach solchen Netzwerken durchsucht wurde, welche 1,4-Benzendi(4'-pyrazolyl) (H₂bdp), aufgrund der großen Ähnlichkeit zu H₂bpbo (Abbildung 5.23), enthalten. Mögliche Kandidaten waren dabei

das tetragonale Netzwerk $\text{Co}(\text{bdp})$,¹⁰² sowie das orthorhombische Netzwerk $\text{Fe}_2(\text{bdp})_3$ ¹⁷³ (Abbildung 5.24).

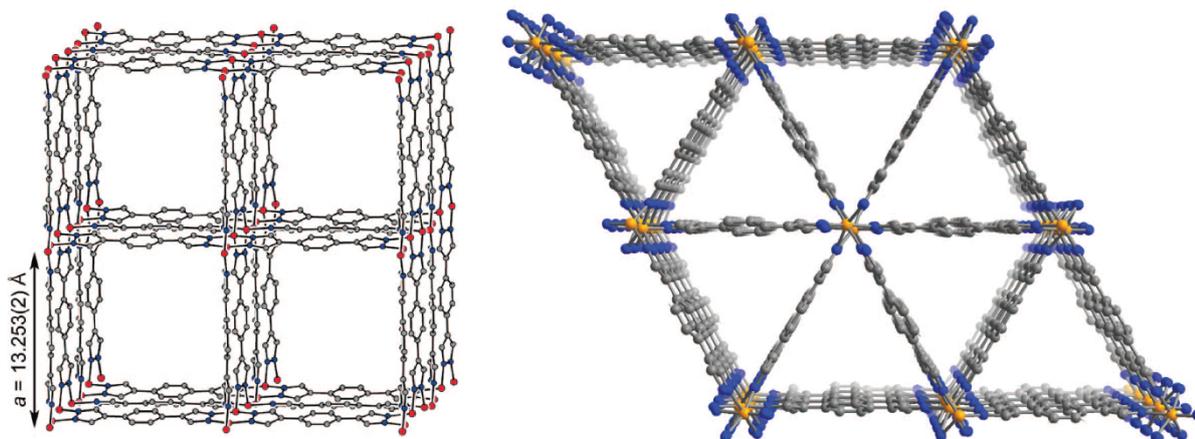


Abbildung 5.24: Links: das tetragonale Netzwerk $\text{Co}(\text{bdp})$.¹⁰² Rechts: das orthorhombische Netzwerk $\text{Fe}_2(\text{bdp})_3$. Modifiziert nach¹⁷³.

In beiden Netzwerken sind alle Linkermoleküle in eine Raumrichtung angeordnet, was die potenzielle Ausrichtung sämtlicher dipolaren Gruppen in einem elektrischen Feld erlauben würde. Auch der Abstand zwischen den Linkermolekülen ist ausreichend, um eine freie Rotation der dipolaren Gruppen zu garantieren. An dieser Stelle sei erwähnt, dass für das tetragonale Netzwerk eine hohe Flexibilität festgestellt wurde: In Abhängigkeit von Gastmolekülen kann dieses Netzwerk entweder in einer offenen oder einer geschlossenen Form vorliegen.^{102,126–129,174} Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die isotype nickelhaltige Verbindung $\text{Ni}(\text{bdp})$ ¹²⁵ und $\text{Fe}(\text{bdp})$ ¹²⁶ festgestellt, hingegen für das zinkhaltige Analogon $\text{Zn}(\text{bdp})$ nicht^{125,175}. Durch die Untersuchung einer Reihe von isoretikulären $\text{Co}(\text{bdp})$ -Gerüsten mit verschiedenen funktionellen Gruppen am bdp^{2-} -Liganden mit Hilfe von Pulver-Röntgenbeugungstechniken konnte gezeigt werden, dass diese Flexibilität auf die π - π -Wechselwirkungen der Linker zurückzuführen ist, die unter bestimmten Bedingungen die geschlossene Phase stabilisieren.¹²⁹ Das Zn -Netzwerk hingegen zeigt diese Flexibilität aufgrund der stereochemischen Starrheit des ZnN_4 -Tetraeders und des tetragonalen Gitters als Ganzes nicht.^{125,175}

Das Ziel bestand also darin, entweder das tetragonale Netzwerk $\text{Zn}(\text{bpbo})$ oder das orthorhombische Netzwerk $\text{Fe}_3(\text{bpbo})_2$ zu synthetisieren. Trotz einer Vielzahl an Versuchen konnte die Synthese des orthorhombischen Netzwerks $\text{Fe}_2(\text{bpbo})_3$ jedoch nicht umgesetzt werden. Das tetragonale Netzwerk $\text{Zn}(\text{bpbo})$ hingegen konnte erfolgreich synthetisiert werden. Dabei wurden

zwei Isomere ausgebildet, welche in Zn(bpbo)_II und Zn(bpbo)_X unterschieden wurden und nachfolgend jeweils im Detail diskutiert werden sollen.

5.3.1.1 Synthese und Charakterisierung von Zn(bpbo)_II

5.3.1.1.1 Synthese von Zn(bpbo)_II und erste Beobachtungen

Als erstes sollen die verschiedenen Synthesewege von Zn(bpbo)_II erläutert werden. Diese wurden, in Abhängigkeit von der gewünschten Kristallitgröße, variiert und optimiert. Alle Synthesewege wurden unter solvothermalen Bedingungen durchgeführt, d. h. die Produkte wurden in einem verschließbaren Glasgefäß vorgelegt und dann hochgeheizt. Dadurch wird ein Überdruck in dem Reaktionsgefäß generiert, welcher für die Ausbildung von MOF-Strukturen oft vorteilhaft, wenn nicht elementar ist.

Für die Synthese der mikrokristallinen Phase wurden äquimolare Mengen an $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ und H_2bpbo in DMF gelöst und dann in einem 20 mL *Schott Duran® Borosilikat Glas* inklusive Schraubdeckel (nachfolgend der Einfachheit wegen nur als Glasröhrchen tituliert) überführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in einem Heizblock mit einer Heizrate von $0,1 \text{ K min}^{-1}$ auf 120 °C erhitzt, bei dieser Temperatur für 12 Stunden gehalten und anschließend wieder mit einer Abkühlrate von $0,1 \text{ K min}^{-1}$ heruntergekühlt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und anschließend gewaschen. Um große Einkristalle zu erhalten, wurde ein leichter Überschuss von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ in DMF gelöst und mit H_2bpbo , ebenfalls in DMF gelöst, in einem Glasröhrchen vermischt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit geringen Mengen an HCl und Wasser versetzt und drei Tage lang bei 160 °C in einem Ofen zur Reaktion gebracht. Die sauren Bedingungen, die Wasserzugabe und die höheren Temperaturen haben verschiedene Auswirkungen auf die Reaktion: Zum einen kommt es zu einer schnelleren Zersetzung von DMF und somit zu einer schnelleren Ausbildung von Dimethylamin als Base. Andererseits kann es zu einer Konkurrenz von Deprotonierung und Protonierung des Linkers kommen. Auch ein erheblich höherer Reaktionsdruck wird durch die erhöhte Zersetzung von DMF und der damit verbundenen Bildung von CO ausgebildet. Was letztlich der ausschlaggebende Grund für die Ausbildung der größeren Einkristalle ist, ist schwer zu sagen und die idealen Bedingungen müssen experimentell ermittelt werden; unter den gewählten Bedingungen konnten jedoch Einkristalle mit einer Größe von teilweise über 1 mm erhalten werden (Abbildung 5.25). Allerdings konnte kein phasenreines Produkt beobachtet werden, es kam immer zur Bildung von sowohl Zn(bpbo)_II als auch

Zn(bpbo)_X (welches im nächsten Unterkapitel diskutiert wird). Jedoch konnte das Gleichgewicht, d. h. welches der beiden Isomere bevorzugt ausgebildet wird, durch die Wahl des Reaktionsgefäßes gesteuert werden: Glasröhrchen in makellosen Zustand favorisierten die Ausbildung von Zn(bpbo)_II als Hauptprodukt, stark zerkratzte Glasröhrchen die Ausbildung von Zn(bpbo)_X. Aufgrund der Größe der Kristalle war die Mischphase des Produkts für die weiteren Analysen allerdings unproblematisch. Unterschiede in Farbe und Form erlaubten die eindeutige optische Identifizierung beider Isomere und in Folge der Größe konnten die entsprechenden Kristalle manuell isoliert werden.

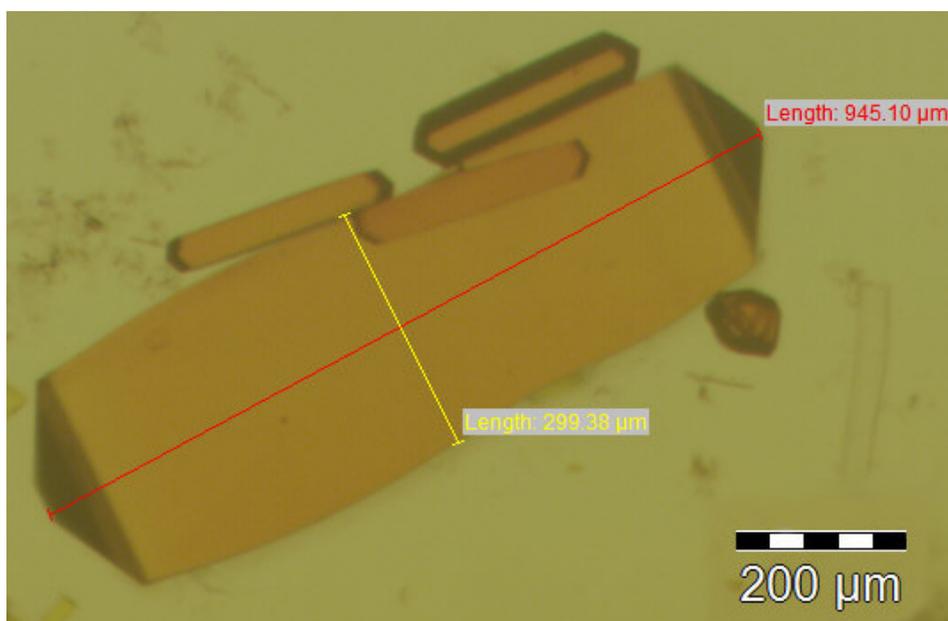


Abbildung 5.25: Lichtmikroskopaufnahme eines Zn(bpbo)_II-Einkristalls in Mutterlauge. Bei den kleineren Kristallen handelt es sich um Kristalle von Zn(bpbo)_X, welche als Nebenprodukt bei der Einkristallsynthese nicht vermieden werden konnten.

Um ein phasenreines und einkristallines Produkt zu erhalten, wurden die Reaktionsbedingungen weiter abgeändert: Der Überschuss an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ gegenüber H_2bpbo wurde weiter erhöht und ein größeres Glasröhrchen, verschließbar mit einem Teflondeckel, wurde verwendet. Weiter wurde verhältnismäßig weniger Säure und Wasser zugegeben, Reaktionszeit und -temperatur wurden nicht geändert. Durch die gewählten Reaktionsbedingungen konnte ein homogenes Produkt von Zn(bpbo)_II erhalten werden, mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von ca. 30 µm. Abgesehen von den Einkristallmessungen wurde dieses Produkt für sämtliche weitere Untersuchungen verwendet.

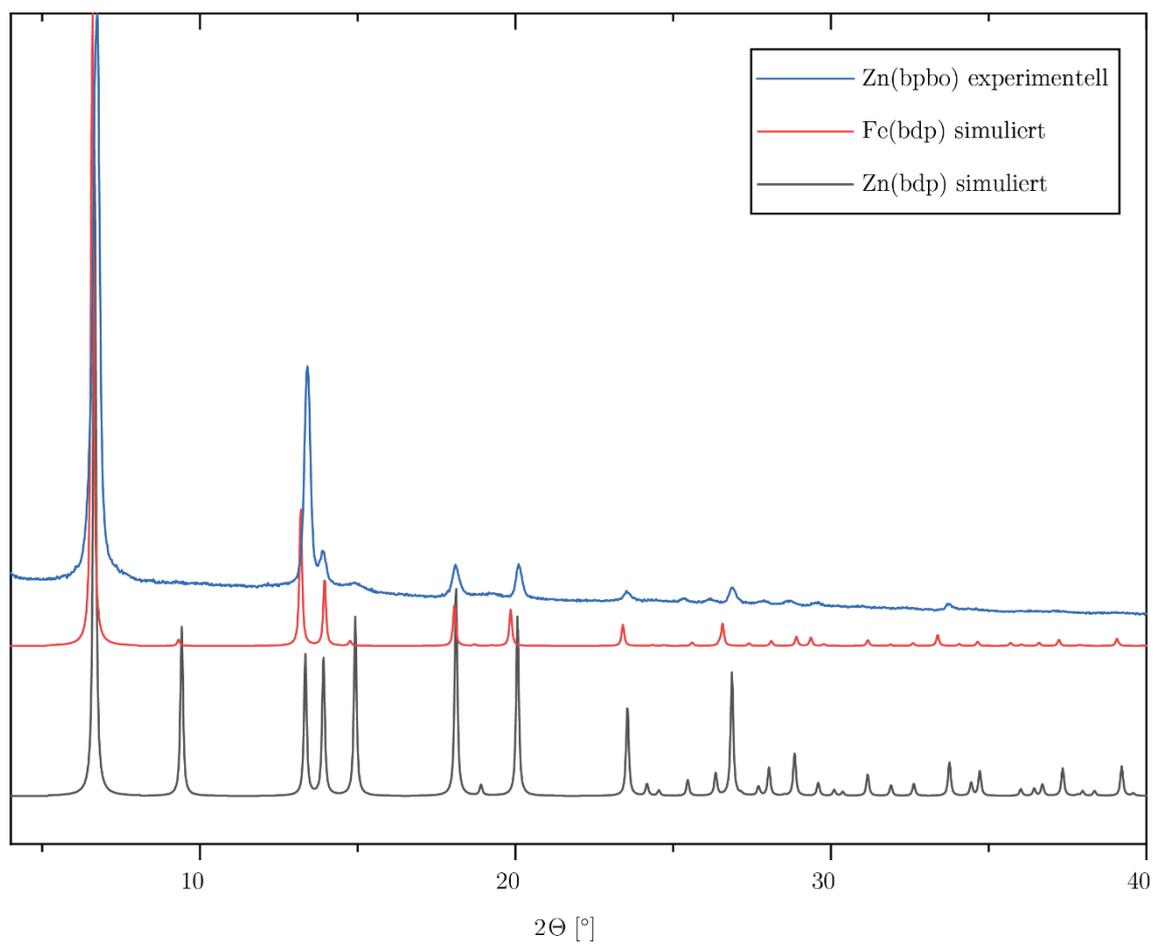


Abbildung 5.26: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von Zn(bpbo) (blau) mit den Simulationen von Zn(bdp)¹²⁵ (schwarz) und Fe(bdp)¹²⁶ (rot).

Als erstes wurde das mikrokristalline Produkt in Form eines kristallinen Pulvers erhalten. Erste röntgendiffraktometrische Untersuchungen deuteten auch darauf hin, dass die erwartete Struktur ausgebildet wurde und, wie erwartet, keine Atmungseffekte zeigte. Die experimentellen Daten deckten sich sehr gut mit den simulierten Pulverdiffraktogrammen von Literaturverbindungen mit dem Referenzlinker (Abbildung 5.26). Reflexlage und Intensitäten stimmten mit den simulierten Daten von Fe(bdp)¹²⁶ sehr gut überein, im Kontrast dazu liegt eine gute Übereinstimmung der Reflexlagen mit den simulierten Daten von Zn(bdp)¹²⁵ vor, Intensitäten weichen jedoch ab. Für die Aktivierung des Produkts für weitere Analysen wurde das Produkt in Folge mehrere Tage in DMF gerührt, wobei das Lösungsmittel regelmäßig ausgetauscht wurde, und anschließend einen weiteren Tag in Dichlormethan (DCM) und regelmäßig mittels PXRD-Messungen untersucht.

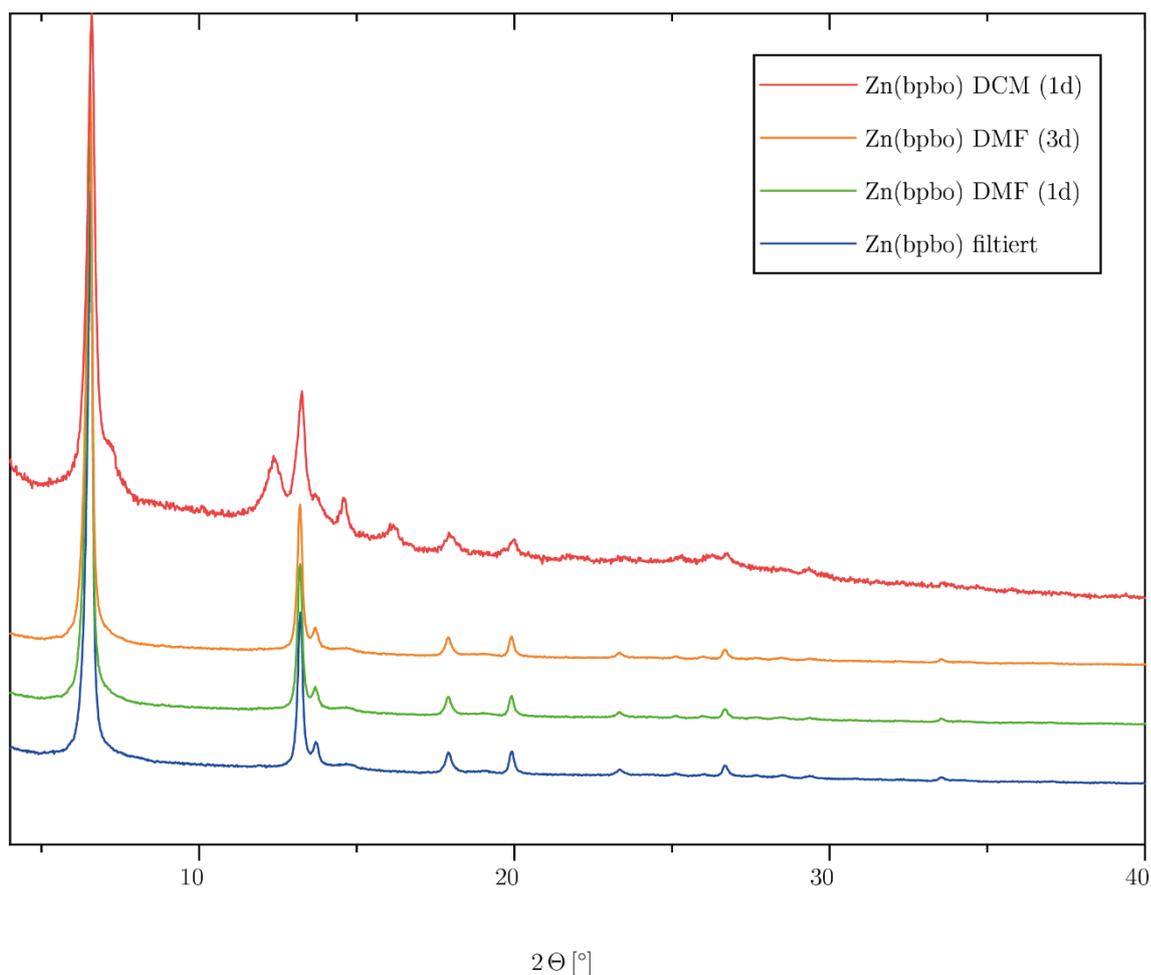


Abbildung 5.27: PXRD-Messungen der Aktivierung der mikrokristallinen Zn(bpbo)_II-Probe. Nach Behandlung mit DMF unverändert, nach Behandlung mit DCM Anzeichen von Atmungseffekten.

Dabei konnten während der Behandlung mit DMF keine Unterschiede in Reflexlagen und -intensitäten, sowie keine Änderungen der Kristallinität festgestellt werden (Abbildung 5.27). Die Behandlung mit DCM jedoch zeigte eine starke Abnahme der Kristallinität, sowie die Ausbildung neuer Reflexe. Dies wurde als erstes Indiz interpretiert, dass Zn(bpbo)_II, entgegen den Erwartungen, wohl doch Atmungseffekten zeigen könnte.

Nach erfolgreicher Synthese der Einkristalle wurden weitere Untersuchungen hinsichtlich des Atmungseffekts durchgeführt. Diese zeigten, anders als die mikrokristalline Phase, bereits während des Waschvorgangs eindeutige Veränderungen: Während das Produkt nach der Synthese als gelber Feststoff vorliegt, färbt es sich nach Waschen mit Ethanol kräftig dunkelorange. Um diese Beobachtung genauer zu untersuchen, wurden Einkristalle direkt nach der Synthese, noch in Mutterlauge, lichtmikroskopisch mit Einkristallen nach dem Waschen mit Ethanol verglichen (Abbildung 5.28). Während die Einkristalle nach der Synthese definiert und gelb-transparent

vorliegen, zeigen die Kristalle nach dem Waschen eine deutliche Orangefärbung unter Trübung und Rissbildung.



Abbildung 5.28: Links: Einkristalle nach Synthese, in Lösungsmittel. Mitte: Produkt nach Filtration (ohne Waschen) und Trocknen über Nacht an Luft. Rechts: Einkristalle nach Waschen mit Ethanol.

Auch rein optisch konnte diese Veränderung an der Probe beobachtet werden. Ein frisch synthetisiertes Produkt wurde lediglich mit DMF gewaschen und dann auf einen PXRD-Proben­träger übertragen. Während das Produkt direkt nach der Synthese als kräftig-gelb vorlag, konnte bereits nach zwei Stunden eine Orangefärbung des äußeren Rings beobachtet werden, welche sich zunehmend nach innen fortpflanzte. Nach Trocknen über Nacht an Luft war nur noch das Zentrum gelb (Abbildung 5.28 Mitte), nach zwei Tagen an Luft war das gesamte Produkt einheitlich orange gefärbt. Dies spricht dafür, dass mit zunehmender Zeit mehr und mehr DMF aus den Poren des MOFs verdampft, was zur Schließung der Struktur führt. Die geschlossene Struktur wird dabei, wie in der Literatur für die Strukturen ohne dipolare Gruppen beschrieben, vermutlich durch π - π -Wechselwirkungen des Linkers stabilisiert. Während die in der Literatur vorgestellte Zn-Struktur keine Atmungsphänomene zeigte, scheint es hier, aufgrund der dipolaren Gruppen, energetisch günstig zu sein, dass es zum Kollabieren der Struktur kommt.

In einem nächsten Schritt wurde versucht DMF gegen ein Lösungsmittel auszutauschen, welches die offene Struktur stabilisiert und nicht an Luft aus den Poren verdrängt wird. Verschiedene Lösungsmittel wurden dies bezüglich untersucht und Mesitylen zeigte sich als ein guter Kandidat. Nachfolgend sollen die verschiedenen Beobachtungen genauer diskutiert werden, zuvor wird aber ein Überblick über die unterschiedlichen erhaltenen Einkristallstrukturen gegeben werden, um ein leichteres Verständnis der Diskussion zu ermöglichen.

5.3.1.1.2 Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse

Das eigentliche Ziel war es, Zn(bpbo) mit tetragonaler Symmetrie zu erhalten, wie für Zn(bdp) in der Literatur beschrieben.^{125,175} Aufgrund der unerwarteten hohen Netzwerkflexibilität war es jedoch nicht möglich die entsprechende isoretikuläre Struktur in einer Einkristallmessung zu beobachten; auch wenn PXRD-Messungen der DMF-haltigen Proben immer den offenen Charakter der Struktur unter diesen Bedingungen zeigten, so wurde in Einkristallmessungen immer eine leicht kontrahierte Phase beobachtet. Grundsätzlich lassen sich alle beobachteten Einkristallstrukturen anhand des zwischen der Linker vorliegenden Öffnungswinkels beschreiben.

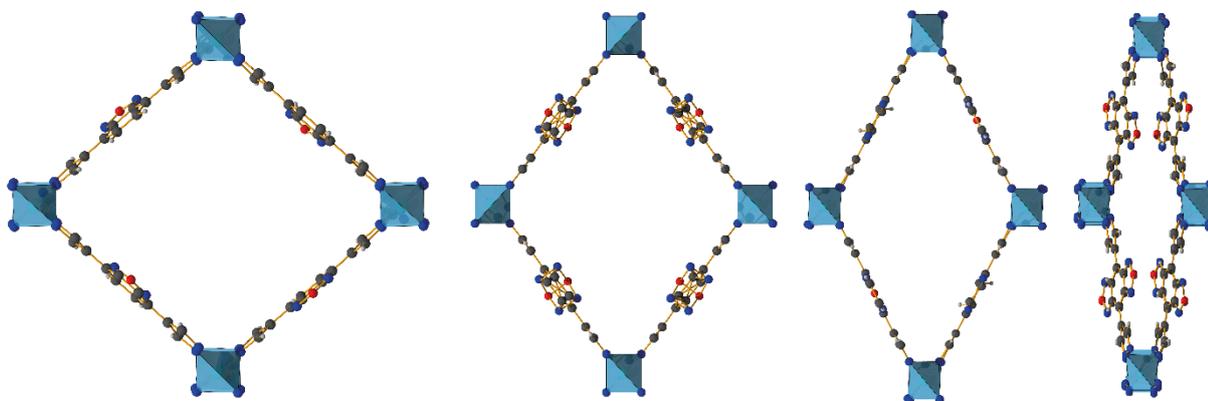


Abbildung 5.29: Übersicht der verschiedenen Einkristallstrukturlösungen entlang der *c*-Richtung: Von links nach rechts: 90° Öffnungswinkel (simuliert nach¹²⁵), 75° Öffnungswinkel (DMF-haltige Einkristalle aus Mutterlösung), 60° Öffnungswinkel (stabilisierte Struktur mit Mesitylen), 30° Öffnungswinkel (vollkommen aktivierte, lösungsmittelfreie Struktur).

In Abbildung 5.29 kann eine Übersicht der verschiedenen Strukturen gesehen werden: Ganz links ist die komplett geöffnete Struktur mit einem Öffnungswinkel von 90° dargestellt. Dabei handelt es sich um die eigentliche Zielstruktur, welche anhand der kristallographischen Daten von Zn(bdp)¹²⁵ mittels *BIOVIA Materials Studio 2022 (22.1.0.03462)* simuliert wurde. Diese ist gefolgt von einer Struktur mit einem Öffnungswinkel von 75° in Form eines DMF-haltigen Einkristalls, der direkt aus der Mutterlauge gepickt wurde. Laut PXRD-Messungen sollten diese eigentlich mit einem Öffnungswinkel von 90° vorliegen, allerdings ergaben die Einkristallmessungen immer einen Öffnungswinkel von 75°. Erst wurde angenommen, dass dies temperaturbedingt ist (die Einkristallmessungen wurden bei einer Temperatur von 150 K durchgeführt), allerdings ergaben Messungen bei Raumtemperatur das gleiche Ergebnis. Entsprechend ist anzunehmen, dass die komplett offene Struktur nicht über Einkristallmessungen zugänglich ist. Im Verlauf der Experimente wurde das polare Lösungsmittel DMF durch verschiedene unpolare Lösungsmittel ersetzt,

in der Hoffnung einen offenen bis halboffenen Zustand zu stabilisieren und die Struktur für diverse weitere Untersuchungen zu verwenden. Dabei kristallisierte sich Mesitylen als ein vielversprechender Kandidat heraus, wobei die Struktur mit einem Öffnungswinkel von 60° vorlag. Zuletzt war es nach zahlreichen Versuchen möglich, einige wenige Einkristalle durch vorsichtige Aktivierung von der offenen Phase in die geschlossene Phase zu überführen und zu messen. Dabei liegt diese komplett aktivierte Struktur mit einem Öffnungswinkel von 30° vor. Eine Übersicht der kristallographischen Daten ist in Tabelle 5.13 gegeben.

Betrachtet man die tetraedrische Koordinationsumgebung der Zinkzentren kann folgendes festgestellt werden: Die mittlere Zink-Stickstoff-Bindungslänge nimmt mit abnehmendem Öffnungswinkel zu. Während in der 75° geöffneten Struktur noch eine Bindungslänge von $1,976 \text{ \AA}$ vorliegt, ändert sich diese in der 60° geöffneten Struktur zu $1,984 \pm 0,076 \text{ \AA}$, bzw. $1,9705 \pm 0,074 \text{ \AA}$ und in der 30° geöffneten Struktur zu $1,9945 \pm 0,029 \text{ \AA}$. Die Winkel im ZnN_4 -Tetraeder zeigen in der 75° geöffneten Struktur nur eine mäßige Abweichung vom idealen Tetraederwinkel mit einem Wert von $109,50 \pm 3,53^\circ$; Sowohl für die 60° geöffnete Struktur mit Winkeln von $109,53 \pm 6,38^\circ$ und $109,61 \pm 8,68^\circ$, als auch für die 30° geöffnete Struktur mit Winkeln von $109,37 \pm 7,46^\circ$ zeigen sich starke Abweichungen vom Idealwert. Diese starke Verzerrung des Tetraeders deutet darauf hin, dass durch Linker-Linker-Wechselwirkungen bzw. Linker-Mesitylen-Linker-Wechselwirkungen ein deutlicher Energiegewinn erfolgen muss, nachdem die Struktur grundsätzlich den geschlossenen Zustand anstrebt. Eine solche Wechselwirkung sollte sich in den Kristallstrukturen durch Verzerrungen innerhalb des Linkers aufgrund der räumlichen Annäherung der Linker zeigen.

In allen Strukturen versuchen die Linkermoleküle die Planarität beizubehalten. Während dies in der 75° geöffneten Struktur aufgrund mangelnder Linker-Linker-Wechselwirkungen auch gelingt, liegen die Linker in der 60° und 30° geöffneten Struktur dagegen leicht verzerrt vor. Nachfolgend werden die strukturellen Eigenheiten im Detail für die einzelnen Strukturen diskutiert, wobei eine Übersicht der Kristalldaten in Tabelle 5.13 gegeben ist.

Tabelle 5.13: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Zn(bpbo)_II_75°, Zn(bpbo)_II_60° und Zn(bpbo)_II_30°. Die Daten wurden mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda=0,71703$ Å) aufgenommen.

	Zn(bpbo)_II_75°	Zn(bpbo)_II_60°	Zn(bpbo)_II_30°
Empirische Formel	C ₂₁ H ₁₂ N ₁₂ O ₂ Zn ₂	C ₂₁ H ₁₈ N ₆ OZn	C ₁₂ H ₆ N ₆ OZn
M_r (g mol ⁻¹)	631,20	435,78	317,61
T (K)	150(2)	273(2)	150(2)
Kristalldimensionen (mm)	0,12 x 0,06 x 0,06	0,05 x 0,03 x 0,03	0,04 x 0,04 x 0,03
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C c c m (Nr. 66)	P 2 (Nr. 3)	C 2/c (Nr. 2)
a (Å)	16,3188(8)	13,2753(5)	9,7637(13)
b (Å)	21,1150(11)	7,3373(3)	24,152(3)
c (Å)	7,2567(3)	13,2939(5)	7,0550(9)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	119.8420(10)	130.707(4)
γ (°)	90	90	90
V , (Å ³)	2500,5(2)	1123,19(8)	1261,1(3)
Z	2	2	4
D_c (g cm ⁻³)	0,838	1,289	1,673
μ (mm ⁻¹)	0,984	1,115	1,952
F(000)	632	448	640
Θ -Bereich (°)	3,15 – 26,00	2,78 – 27,50	2,88 – 26,00
Gesammelte Reflexe	3341	5118	1243
Individuelle Reflexe	2614	4185	747
Parameter/Einschränkungen	77/18	186/1	105/18
R (int)	0,0846	0,0271	0,1010
GooF	1,063	1,075	1,055
R_i [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0,0713	0,0449	0,0648
wR_2 (all data) ^b	0,1712	0,1378	0,1694
Größter Diff, Peak; Loch (e Å ⁻³)	0,956; -0,646	0,801; -0,585	0,481; -0,524

^a $R_i = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

75° geöffnete Struktur. Die 75° geöffnete Struktur kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Cccm* (Nr. 66) mit einer *sqc183*-Topologie¹³⁷. Dabei werden unendlich lange Ketten von ZnN_4 -Tetraeder ausgebildet, wobei jedes Zn^{2+} -Kation von vier verschiedenen Stickstoffen von vier Linkermolekülen koordiniert wird. Die Tetraeder werden wiederum jeweils von zwei Linkermolekülen überbrückt, wobei durch die alternierende räumliche Ausrichtung das Netzwerk aufgespannt wird (Abbildung 5.30).

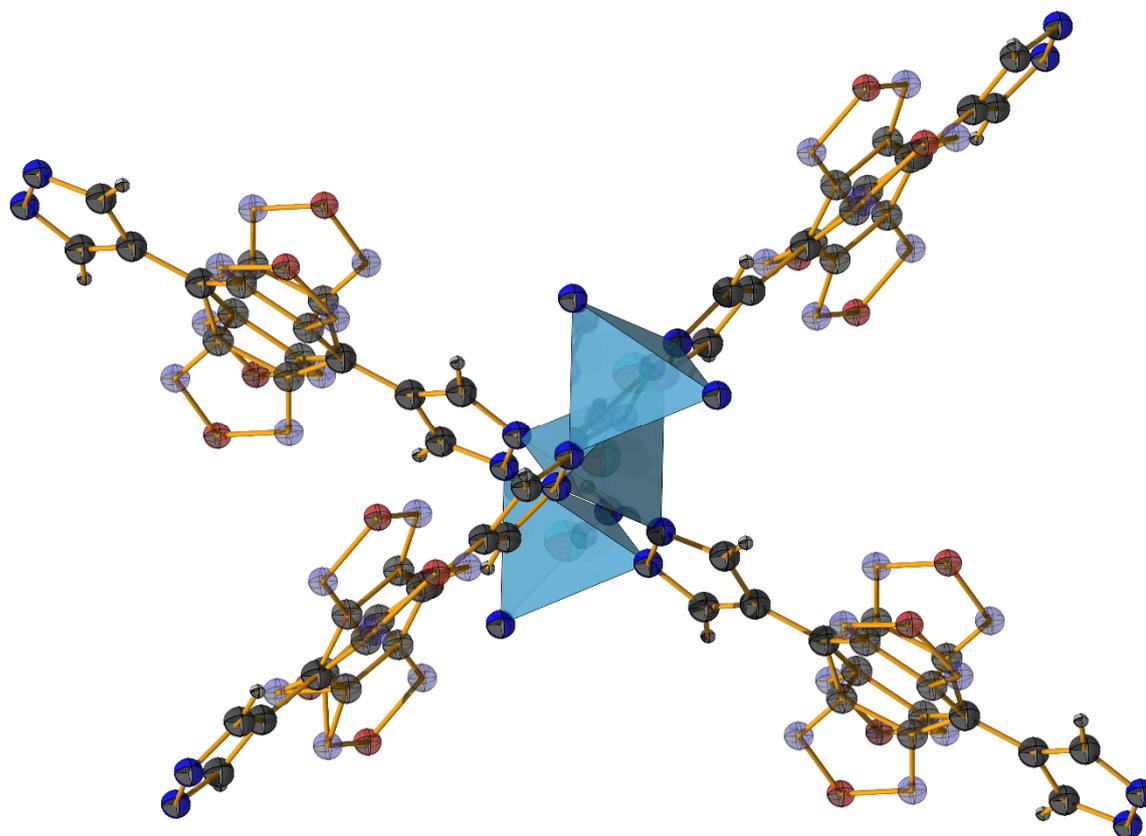


Abbildung 5.30: Tetraedrische Koordinierung der Zn^{2+} -Kationen durch vier Stickstoffatome von vier Linkermolekülen in $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}}75^\circ$. Die ZnN_4 -Tetraeder bilden unendlich lange Ketten entlang der *c*-Richtung, wobei die Überbrückung durch jeweils zwei Linkermoleküle alternierend 75° zueinander versetzt stattfindet. Stickstoff (blau), Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (grau), Zink (türkis). Die Besetzung der verschiedenen Positionen wird durch Transparenz angedeutet.

Der Linker liegt innerhalb des Netzwerks fast komplett planar vor, der Torsionswinkel zwischen den beiden Pyrazolatgruppen und der Benzoxadiazolgruppe beträgt 177,14°. Die rotierende Benzoxadiazolgruppe zeigt einen hohen Freiheitsgrad der Beweglichkeit und liegt vierfach fehlgeordnet vor, wobei diese im Mittel um ca. 30° aus der Linkerebene ausgelenkt ist. Dieser hohe Grad an Freiheit deutet darauf hin, dass keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Linkermolekülen

vorliegt, was aufgrund des hohen Abstands zwischen den einzelnen Molekülen auch zu erwarten ist. Die Poren selbst sind mit DMF gefüllt, welches jedoch kristallographisch nicht aufgelöst werden konnte.

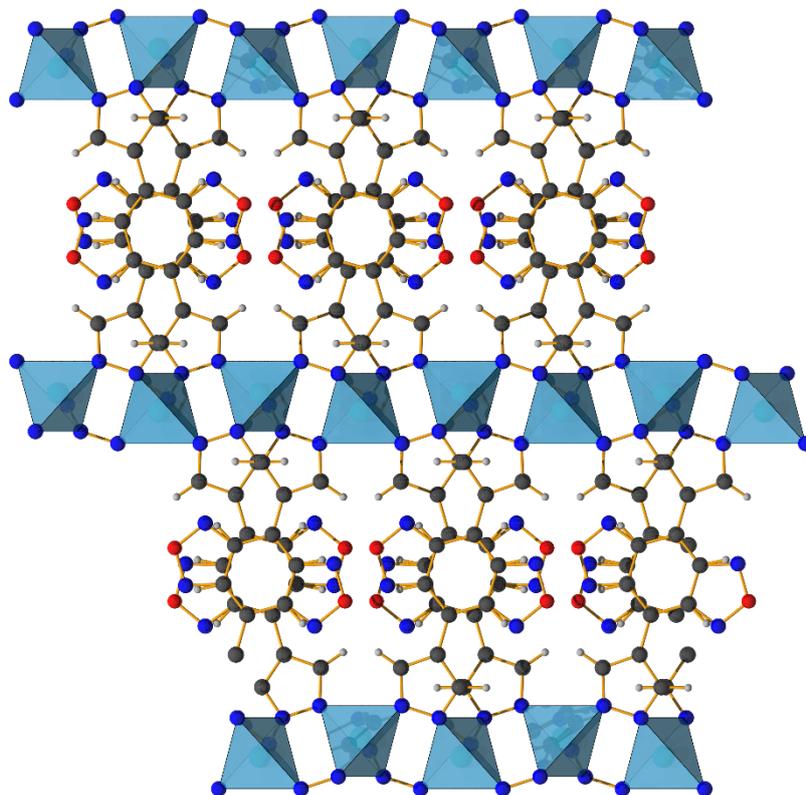


Abbildung 5.31: Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}_30^\circ}$ entlang der $[101]$ -Zone: Mittels dieser Ansicht wird die π - π -Stapelung der Benzoxadiazolgruppen ersichtlich, wobei die Dipole vermutlich gegensätzlich ausgerichtet sind, um das Dipolmoment zu kompensieren.

60° geöffnete Struktur. Die 60° geöffnete Struktur kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2$ (Nr. 3) ebenfalls mit *sqc183*-Topologie¹³⁷. Somit ist das Verknüpfungsprinzip identisch, lediglich der Öffnungswinkel zwischen den alternierenden Netzwerk-aufspannenden Linkern ist kleiner. Die rotierende Gruppe zeigt auch hier große Auslenkungsparameter, jedoch nicht so groß wie in der 75° geöffnete Struktur. Der Linker selbst zeigt dagegen eine stärkere Verzerrung im Vergleich zu der 75° geöffneten Struktur mit einem Torsionswinkel von ca. 172° zwischen Pyrazolat- und Benzoxadiazolgruppe. Das Lösungsmittel DMF wurde hier durch Mesitylen ersetzt, welches allerdings kristallographisch auch nicht aufgelöst werden konnte.

Die Struktur scheint in der gewählten Raumgruppe ausgeordnet vorzuliegen, was jedoch lediglich auf die Symmetrie der Raumgruppe zurückzuführen ist. Versuchte Strukturlösungen in der Raumgruppe $P1$ zeigten, dass auch hier die dipolaren Gruppen mit einer 50/50 statistischen Verteilung vorliegen. Aufgrund der Verzwilligung des Kristalls konnte die Struktur jedoch in keiner anderen Raumgruppe gelöst werden. Auch weitere Einkristallmessungen lieferten keine besseren Datensätze, welche sich für entsprechende Lösungen anboten.

30° geöffnete Struktur. Die 30° geöffnete Struktur kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 2) ebenfalls mit *sqc183*-Topologie¹³⁷. Anders als die vorigen zwei Strukturen liegt die hier betrachtete komplett lösungsmittelfrei vor. Der Linker selbst zeigt mit einem Torsionswinkel von ca. 160,8° zwischen Pyrazolat- und Benzoxadiazolgruppe eine noch deutlichere Verzerrung als in den anderen beiden Strukturen, welche in Abbildung 5.32c ersichtlich ist. Betrachtet man die räumliche Anordnung, so fällt auf, dass diese durch Linker-Linker-Wechselwirkungen getrieben wird. Ein Blick entlang der [101]-Zone verdeutlicht (Abbildungen 5.31 und 5.32a), dass die Benzoxadiazolgruppen sich räumlich derart anordnen, dass es zu größtmöglichen π - π -Wechselwirkungen kommt. Die aromatischen Ringe liegen räumlich dabei so vor, dass interplanare π - π -Wechselwirkungen mit nahezu perfekter Ausrichtung auftreten können. Die interplanaren Abstände von 3,717 Å (Abbildung 5.32b) stimmen gut mit den üblichen Abständen für π - π -Wechselwirkungen von 3,3-3,8 Å überein.¹⁷⁶ Durch gegengesetztes Anordnen der dipolaren Gruppen kann zusätzlich das Dipolmoment gegenseitig größtenteils kompensiert werden¹⁷⁶ (wobei dies aufgrund der Fehlordnung als Konsequenz der statistischen Verteilung nicht mittels Einkristallmessungen eindeutig bestätigt werden kann). Dieser Energiegewinn kann auch als treibende Kraft für das Schließen der Struktur angesehen werden, wie spätere Gasadsorptionsmessungen zeigten (siehe Kapitel 5.3.1.1.5). Abbildung 5.33 zeigt den räumlichen Verlauf eines π - π -Stapels innerhalb des Netzwerks und verdeutlicht, wie dieser Energiegewinn zur Schließung der Struktur führt. Der Zustand scheint energetisch dermaßen günstig zu sein, dass das adsorbierte Lösungsmittel aus der Struktur freigesetzt wird und etwaige Energieverluste aufgrund der Verzerrung des ZnN_4 -Tetraeders und der Verzerrung des Linkers kompensiert werden. Allerdings scheint das System in einem empfindlichen Gleichgewicht vorzuliegen, nachdem die strukturelle Schließung allein durch erneute Adsorption von Lösungsmittel rückgängig gemacht werden kann; das Gleichgewicht liegt dennoch auf der Seite der geschlossenen Struktur.

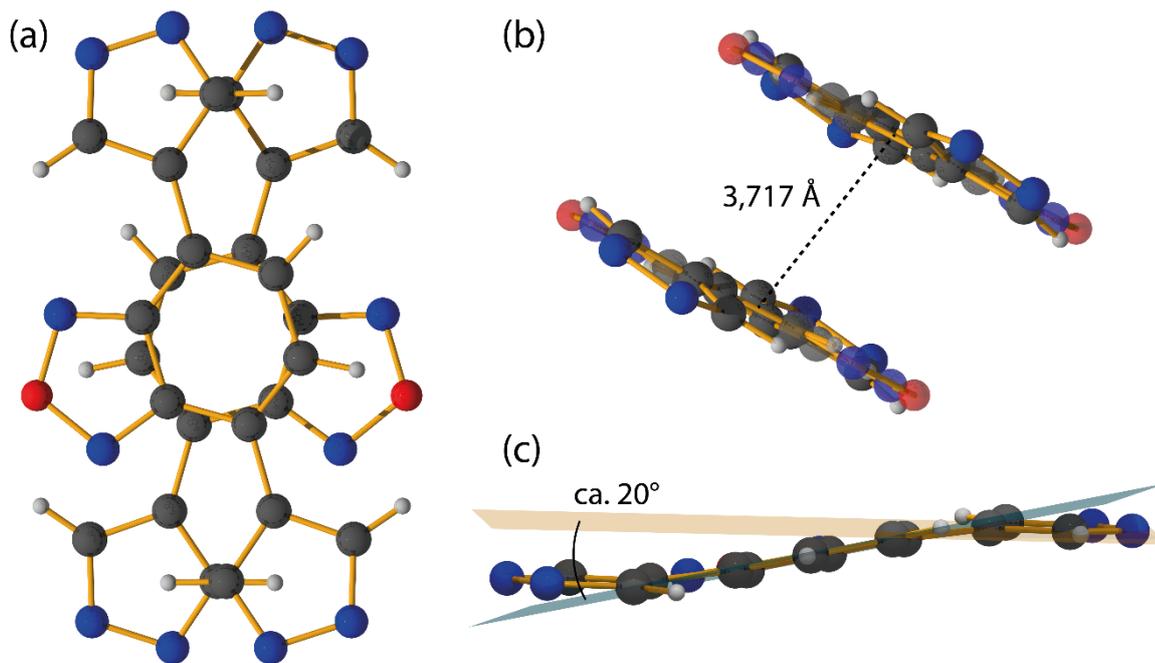


Abbildung 5.32: Linker in Zn(bpbo)_{II} 30°. (a) π - π -Stapelung und vermutliche Kompensation der Dipole. (b) Distanz zwischen angrenzenden Linkern innerhalb des Netzwerks. (c) Verzerrung des Linkers als Resultat der π - π -Stapelung.

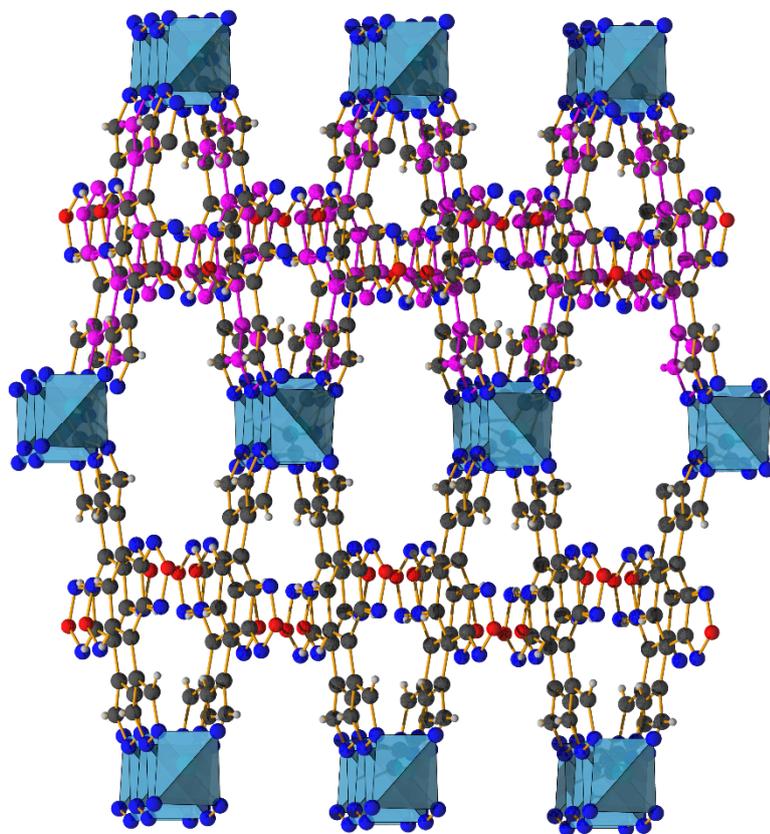


Abbildung 5.33: Veranschaulichung, wie sich die π - π -Stapelung in der Zn(bpbo)_{II} 30°-Struktur fort-pflanzt, durch farbliche Hervorhebung eines Stapels in rosa.

5.3.1.1.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die ersten experimentellen Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden bereits in der einleitenden Übersicht dieses Kapitels (Kapitel 5.3.1.1.1) vorgestellt und sollen hier im Detail diskutiert werden.

Bereits während des Aufarbeitens der unterschiedlichen Proben konnten Unterschiede festgestellt werden: Mikrokristalline Proben behielten die gelbe Farbe nach dem Waschen mit DMF und Ethanol bei, einkristalline Proben färbten sich nach dem Waschen mit DMF und Ethanol kräftig orange. Dies spiegelte sich auch in den Ergebnissen der PXRD-Messungen wider. Die mikrokristallinen Proben schienen kaum Flexibilität aufzuweisen (in Abhängigkeit von der Probe konnte das Schließen der offenporigen Phase mal mehr oder weniger beobachtet werden), die einkristallinen Proben hingegen lagen nach dem Waschen mit Ethanol immer als geschlossen vor.

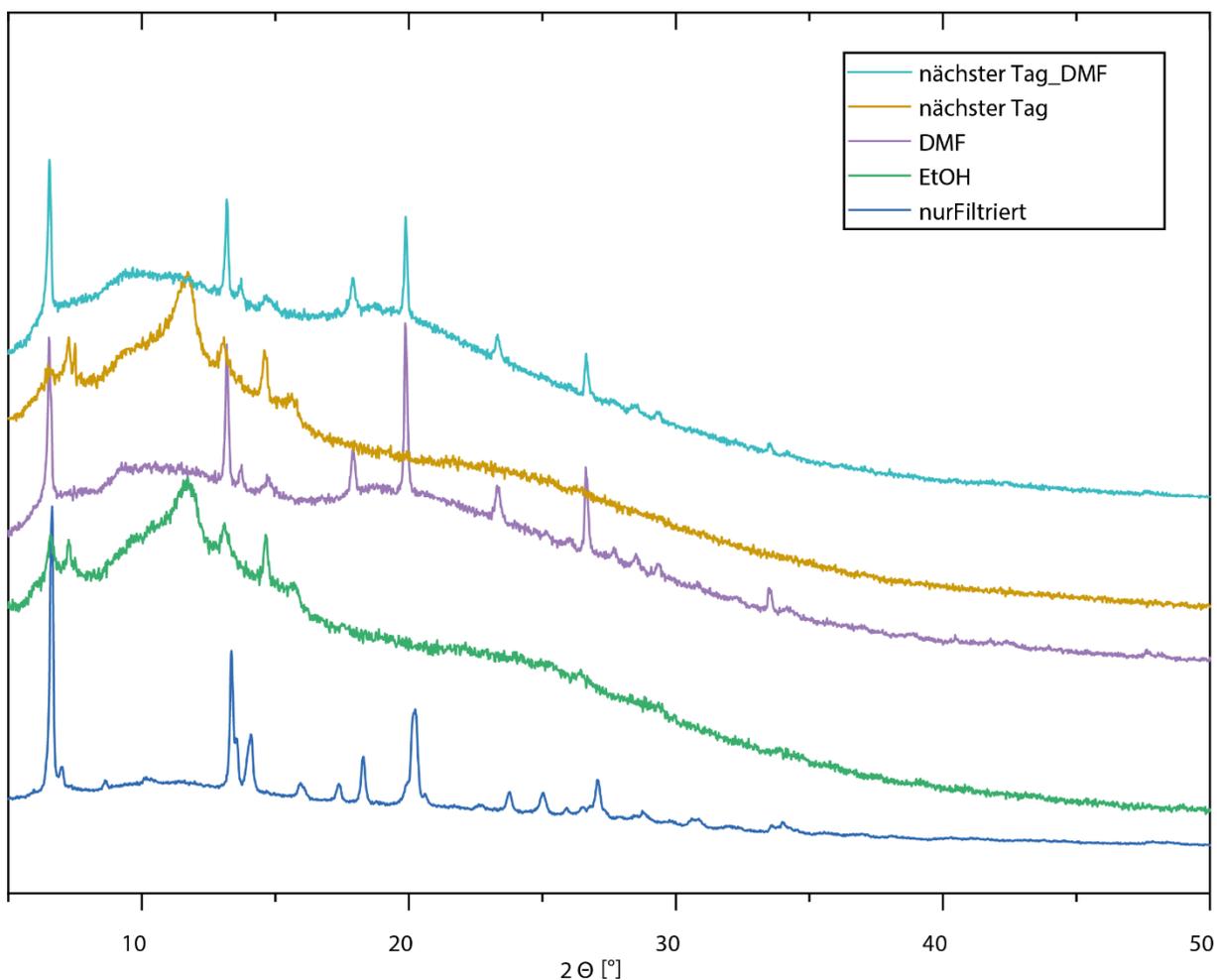


Abbildung 5.34: PXRD-Messungen von einkristallinem Zn(bpbo)_{II} in Abhängigkeit verschiedener Lösungsmittel.

Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurde eine einkristalline Probe nach Filtration (d. h. ohne sonst weiter aufzuarbeiten) mittels PXRD-Messung analysiert (Abbildung 5.34). Dabei lag die Substanz unter diesen Bedingungen als geöffnet vor. Anschließend wurde die Probe mit Ethanol gewaschen und erneut gemessen. Neben einer starken Abnahme der Kristallinität konnte auch das Schließen der Struktur festgestellt werden. Dieselbe Probe wurde dann noch auf dem Probenhalter mit DMF beträufelt und ein Öffnen des Netzwerks konnte anhand der PXRD-Daten beobachtet werden, wohingegen nach dem Trocknen an Luft über Nacht die Struktur wieder geschlossen vorlag. Ein erneutes Beträufeln mit DMF öffnete die Poren ein weiteres Mal, was die Reversibilität dieses Vorgangs eindeutig zeigt. Auch hier war das Öffnen und Schließen der Poren immer mit einer Farbänderung von gelb nach orange und andersrum verbunden.

Das unterschiedliche Verhalten zwischen den mikro- und den einkristallinen Proben kann möglicherweise durch eine höhere Anzahl an Defekten in ersterer erklärt werden. Da es bei der Ausbildung der mikrokristallinen Phase zu einer erheblich höheren Nukleationsrate im Vergleich zur einkristallinen Phase kommt, kann es möglicherweise aufgrund der höheren Kinetik zu vielen Linker-Fehlstellen kommen. Als Folge der Annahme, dass der Energiegewinn der Linker-Linker-Wechselwirkungen die treibende Kraft für den Schließvorgang ist, würde dies die höhere Steifheit dieser Netzwerke erklären.

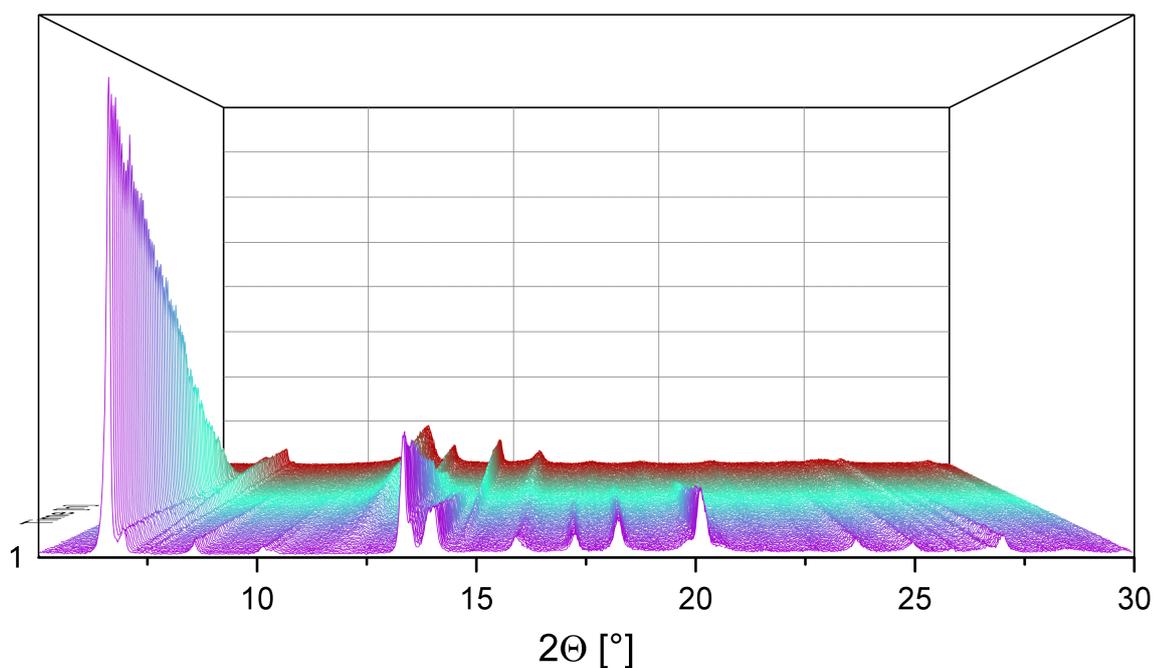


Abbildung 5.35: Beobachtung des Schließvorgangs von Zn(bpbo)_{II} mittels zeitaufgelöster PXRD-Messungen im Stickstoffstrom. Gesamtmesszeit: 25 h.

Um ein besseres Verständnis für den Schließvorgang der DMF-haltigen einkristallinen Struktur zu bekommen, wurde eine solche Probe zeitaufgelöst mittels PXRD untersucht. Unter konstantem Stickstoffstrom wurden durchgängig Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen, wobei die Messzeit einer Messung ca. 15 min andauerte (Abbildung 5.35). Dabei konnte zum einen das Verschwinden des intensivsten Reflexes bei ca. $6,5^\circ 2\Theta$ und zum anderen das Ausbilden eines neuen intensiven Reflexes bei ca. $12^\circ 2\Theta$ beobachtet werden. Auch die weiteren Reflexe der offenen Phase nahmen zunehmend an Intensität ab, während neue ausgebildet wurden, welche entsprechend im zeitlichen Verlauf an Intensität zunahmten. Die zeitaufgelöste 3D-Darstellung in Abbildung 5.35 bringt den schleichenden Schließvorgang für die DMF-haltige einkristalline Zn(bpbo)_II-Phase schön zum Ausdruck.

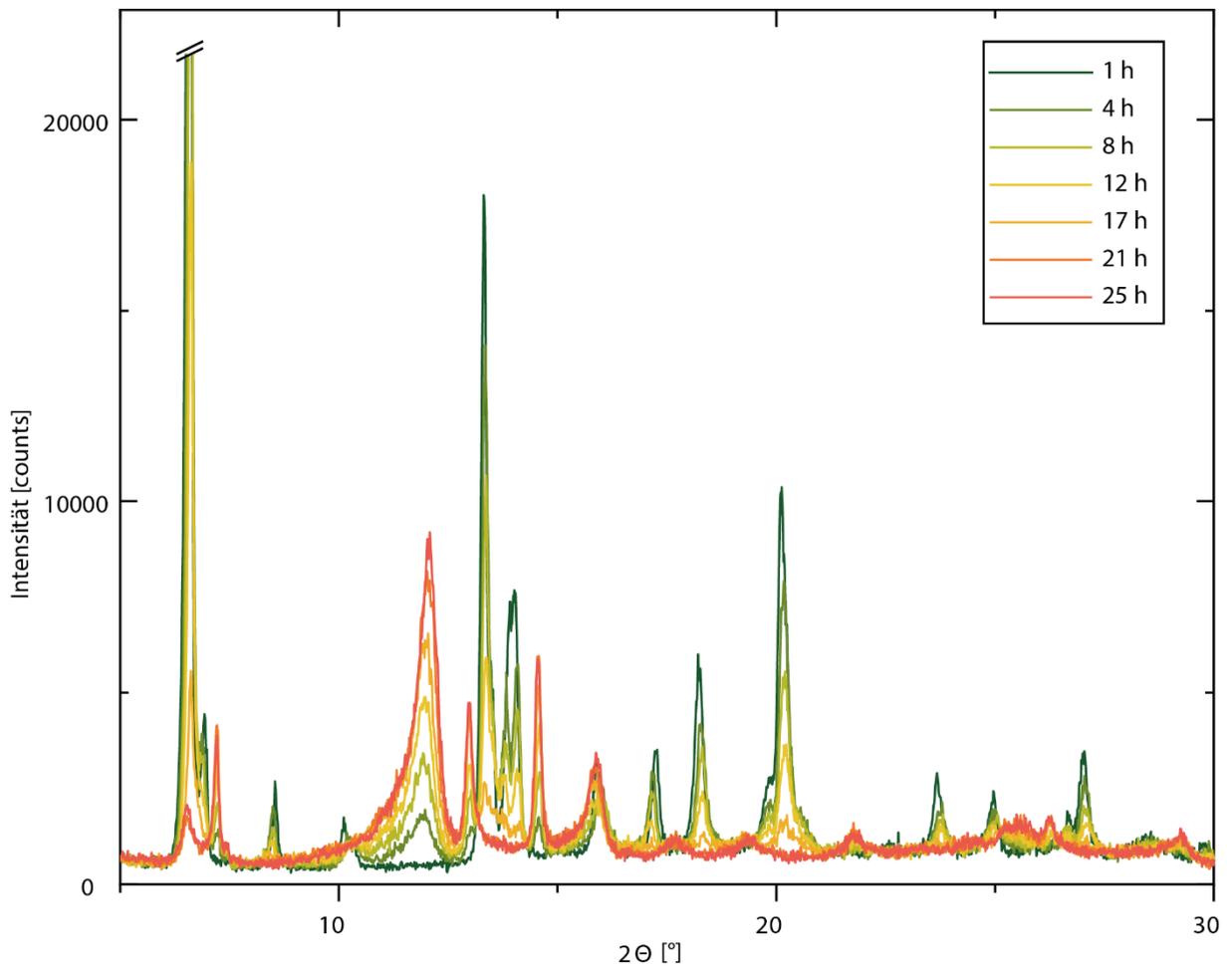


Abbildung 5.36: 2D-Darstellung der zeitaufgelösten PXRD-Messungen von Zn(bpbo)_II.

Abbildung 5.36 zeigt die 2D-Darstellung der Ergebnisse der zeitaufgelösten PXRD-Messung. Diese veranschaulicht das Verschwinden und Entstehen der unterschiedlichen Reflexe.

5.3.1.1.4 Thermische Untersuchungen

Als nächstes wurde das thermische Verhalten von Zn(bpbo)_{II} mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Zuerst wurde eine mikrokristalline Probe untersucht:

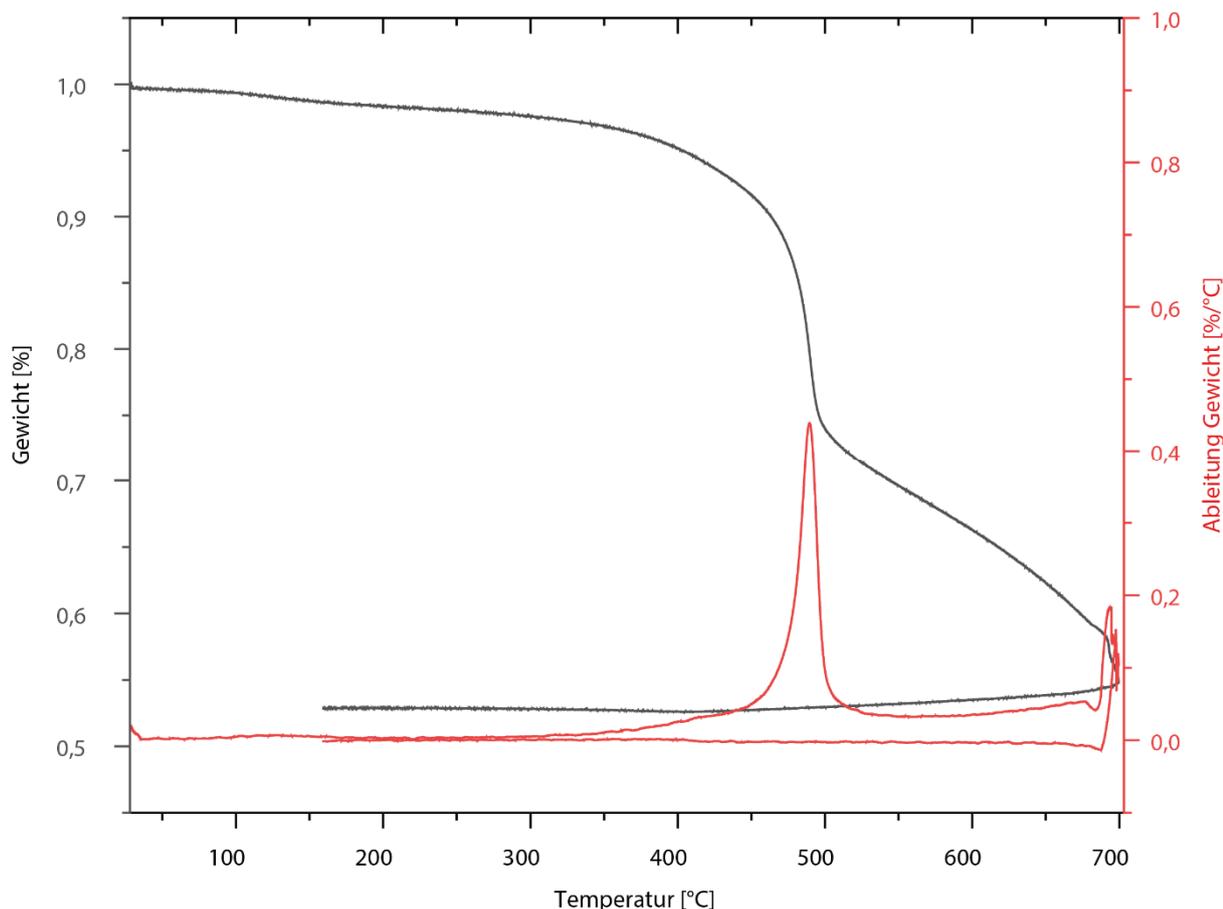


Abbildung 5.37: Thermogravimetrische Analyse einer aktivierten mikrokristallinen Zn(bpbo)_{II} Probe zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ im Stickstoffstrom.

Dabei fällt auf, dass es bis zu einer Temperatur von ca. 350 °C zu kaum Massenverlust kommt. Dies spricht dafür, dass die Probe in der Tat aktiviert und lösungsmittelfrei vorliegt. Im Temperaturbereich zwischen ca. 400-500 °C kommt es zu einem starken Massenverlust, welcher der Zersetzung des Netzwerks zugeschrieben werden kann. Die beobachtete Zersetzungstemperatur liegt deutlich höher als für die Co-haltige Referenzstruktur.¹⁷⁴ Diese Ergebnisse decken sich mit den Beobachtungen der PXRD-Messungen: Das Netzwerk liegt vermutlich aufgrund der hohen Anzahl an Defekten geöffnet vor und eine Aktivierung ist ohne Schließen des Netzwerks möglich. In einem weiteren Schritt wurde eine einkristalline Probe, welche nur filtriert und mit DMF gewaschen wurde, untersucht. Dabei konnte ein Gewichtsverlust von ca. 29 % zwischen

Raumtemperatur und ca. 120 °C festgestellt werden (Abbildung 5.38), was einem Gewichtsverlust von ca. 1,8 Molekülen DMF entsprechen würde.

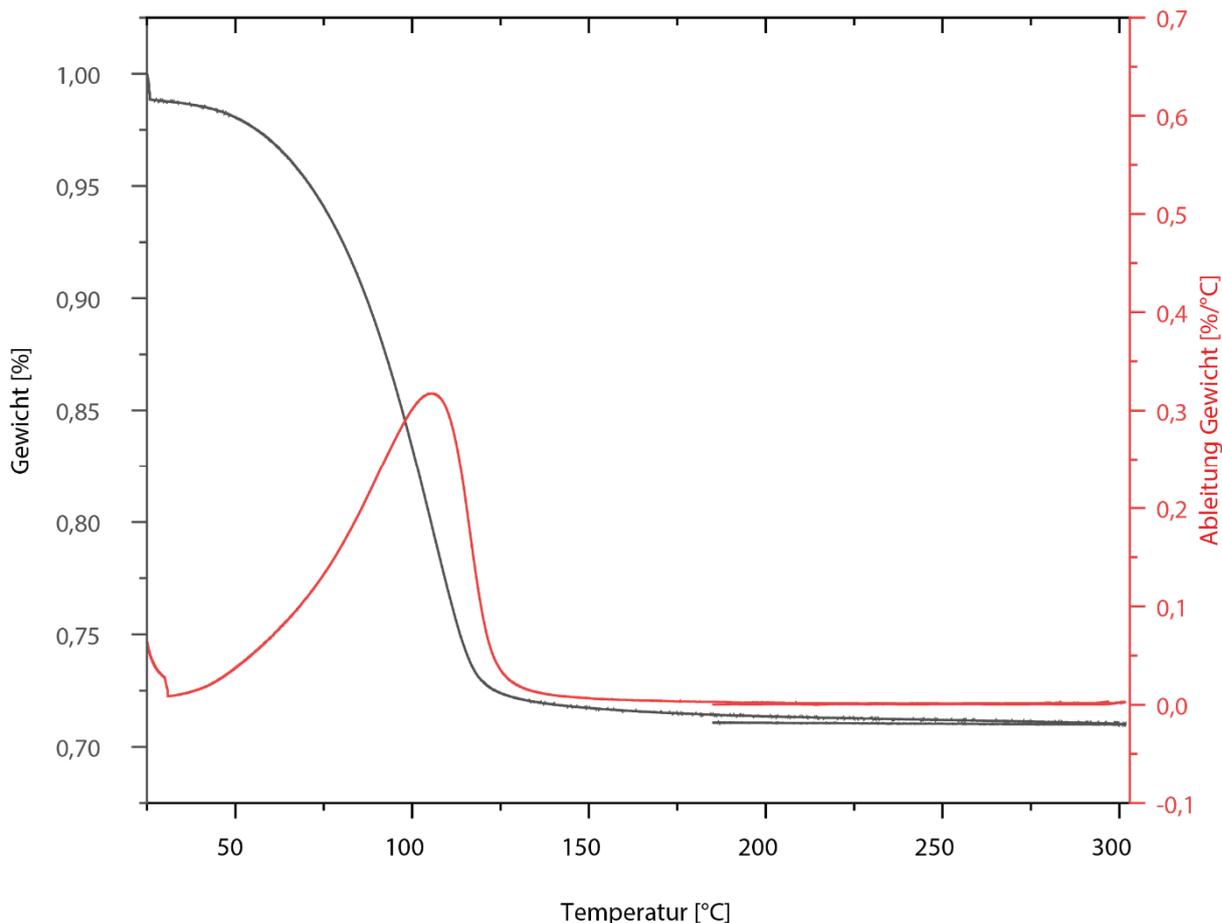


Abbildung 5.38: Thermogravimetrische Analyse von DMF-haltigen einkristallinen Zn(bpbo)_{II} zwischen Raumtemperatur und 300 °C mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ im Stickstoffstrom.

Vergleicht man dies mit Daten aus der Literatur, so entspricht das ungefähr den Erwartungen für die komplett geöffnete Struktur.^{102,174} Dieselbe Probe wurde anschließend in Ethanol suspendiert, erneut filtriert und getrocknet. Hier sieht das Ergebnis ganz anders aus: Im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 120 °C kann lediglich ein Massenverlust von ca. 1 % festgestellt werden (Abbildung 5.39). Diese Ergebnisse decken sich mit den Erwartungen hinsichtlich der PXRD-Messungen. Durch die thermische Aktivierung während der ersten Messung verdampft das adsorbierte DMF vollständig und das Netzwerk schließt sich. Anschließend kann das Netzwerk durch die Behandlung mit Ethanol wieder geöffnet werden, allerdings verdampft sämtliches adsorbiertes Ethanol bereits beim Filtrationsvorgang, indiziert durch den Farbumschlag von gelb nach orange. Das Netzwerk liegt also während der zweiten TGA-Messung

geschlossen vor und nur kleine Reste an Lösungsmittel bzw. anderen flüchtigen Komponenten können verdampfen.

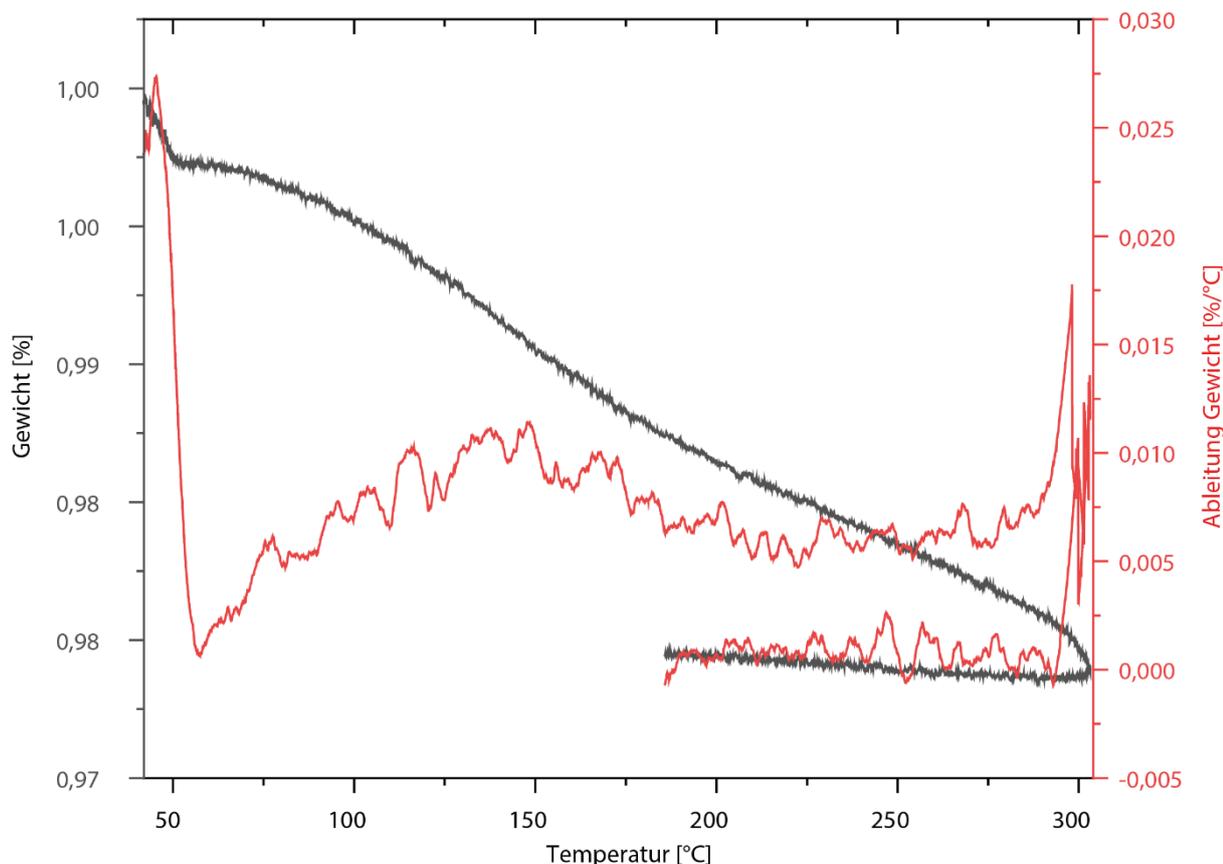


Abbildung 5.39: Thermogravimetrische Analyse von geschlossenem einkristallinem Zn(bpbo)_{II} zwischen Raumtemperatur und 300 °C mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ im Stickstoffstrom.

5.3.1.1.5 Gasadsorptionsexperimente

Argonsorptionsisothermen wurden von mikrokristallinen und einkristallinen Zn(bpbo)_{II} bei 77 K bis zu einem Druck von $p/p_0=1$ durchgeführt, wobei die Ergebnisse in Abbildungen 5.40 und 5.41 dargestellt sind. Laut Literatur kann eine BET-Oberfläche von ca. 2200 m² g⁻¹ erwartet werden.^{125,175} Ähnliche Werte konnten allerdings in keiner der Messungen erreicht werden. Um auszuschließen, dass dies durch eingeschlossene Fremdmoleküle innerhalb der Poren bedingt ist, wurden unterschiedliche Aktivierungsprotokolle durchgeführt, wobei Vorgehen und Lösungsmittel jeweils variiert wurden. Die in Abbildung 5.40 dargestellte Messung wurde beispielsweise nach Filtration und Waschen mit DMF und Ethanol über Nacht in reichlich trockenem DMF bei 120 °C gerührt, heiß filtriert und gewaschen, anschließend mit reichlich trockenem Methanol gewaschen, für drei Stunden unter Vakuum getrocknet, dann in trockenem Methanol über Nacht gerührt, filtriert und mit trockenem Methanol gewaschen und letztlich erst bei 150 °C über Nacht

unter Vakuum und anschließend vor Durchführung der Messung noch einmal, direkt in der Messzelle, bei 120 °C über Nacht unter Vakuum aktiviert. Die Kristallinität wurde dabei durchgehend durch PXRD-Messungen überprüft. Die in der Literatur beschriebenen BET-Oberflächen konnten dennoch experimentell nicht erreicht werden.

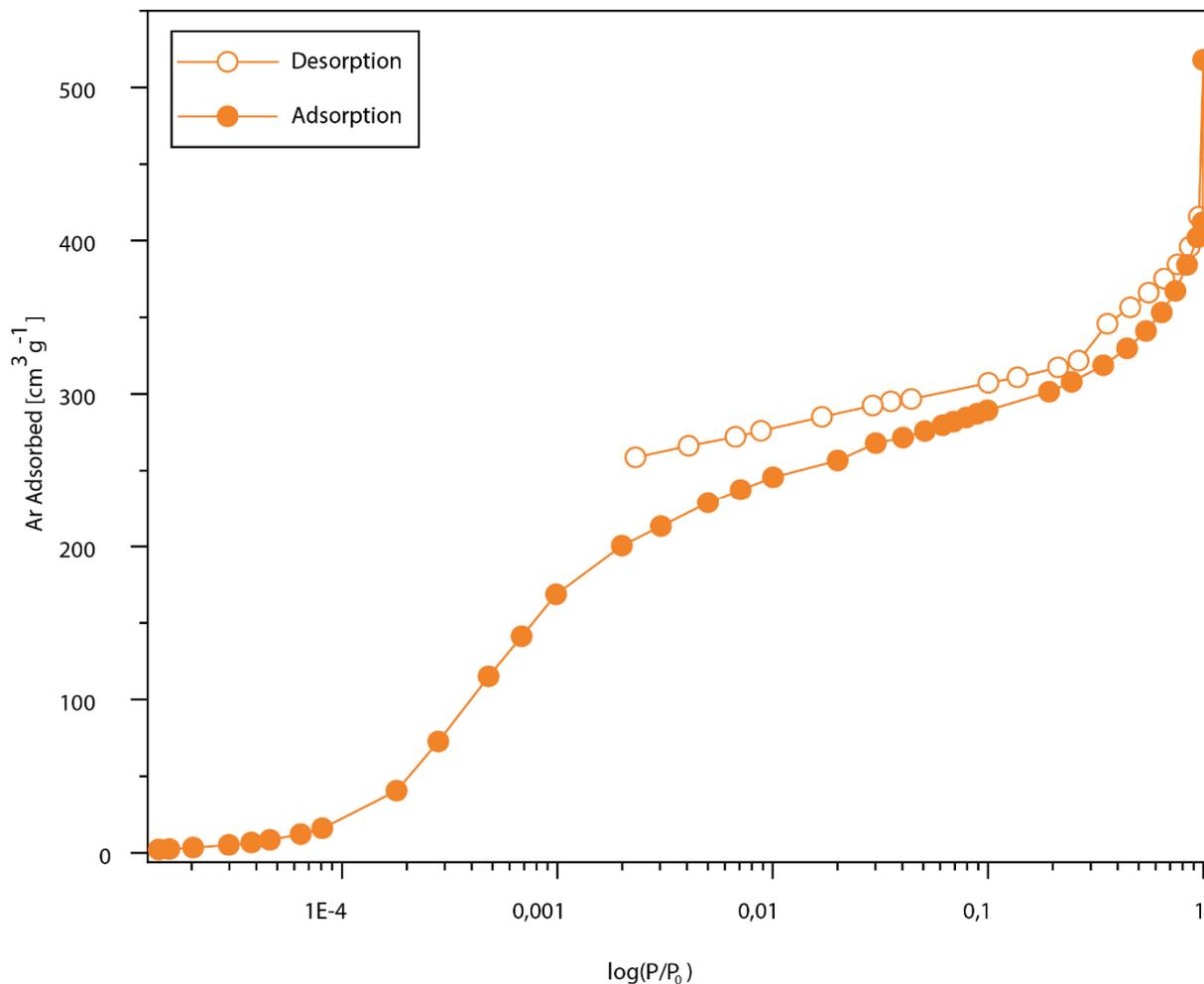


Abbildung 5.40: Argonsorptionsisotherme von mikrokristallinen Zn(bpbo)_{II} bei 77 K bis zu einem Druck von $p/p_0=1$. Adsorptionsisotherme ist mit orangen gefüllten, Desorptionsisotherme mit orangen leeren Kreisen dargestellt.

Die hier aufgeführte Messung ergab beispielsweise eine BET-Oberfläche von $1051 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (für $0,007-0,06 \text{ p/p}_0$, mit $r=0,999997$ und $C=8,776\text{E}^3$), also weniger als die Hälfte des Erwartungswertes. Die mittels DFT/Monte-Carlo Differential bestimmte Porengrößenverteilung lieferte einen Wert von ca. $9,5 \text{ \AA}$, was unter dem in der Literatur beschriebenen Wert von ca. 12 \AA liegt. Wodurch diese Diskrepanzen begründet sind, konnte nicht eindeutig ermittelt werden, allerdings waren alle Ergebnisse reproduzierbar. Es könnte jedoch dafürsprechen, dass weitere Fremdmoleküle, trotz aufwendiger Aktivierung, im Netzwerk vorliegen.

Abbildung 5.41 zeigt die Argonsorptionsisothermen von einkristallinen Zn(bpbo)_II, wobei zwei Punkte sofort ins Auge fallen. Zum einen findet die Adsorption erst bei verhältnismäßig hohen Drücken statt ($p/p_0 > 0,1$), zum anderen liegt zwischen Adsorption und Desorption eine stark ausgeprägte Hysterese vor.

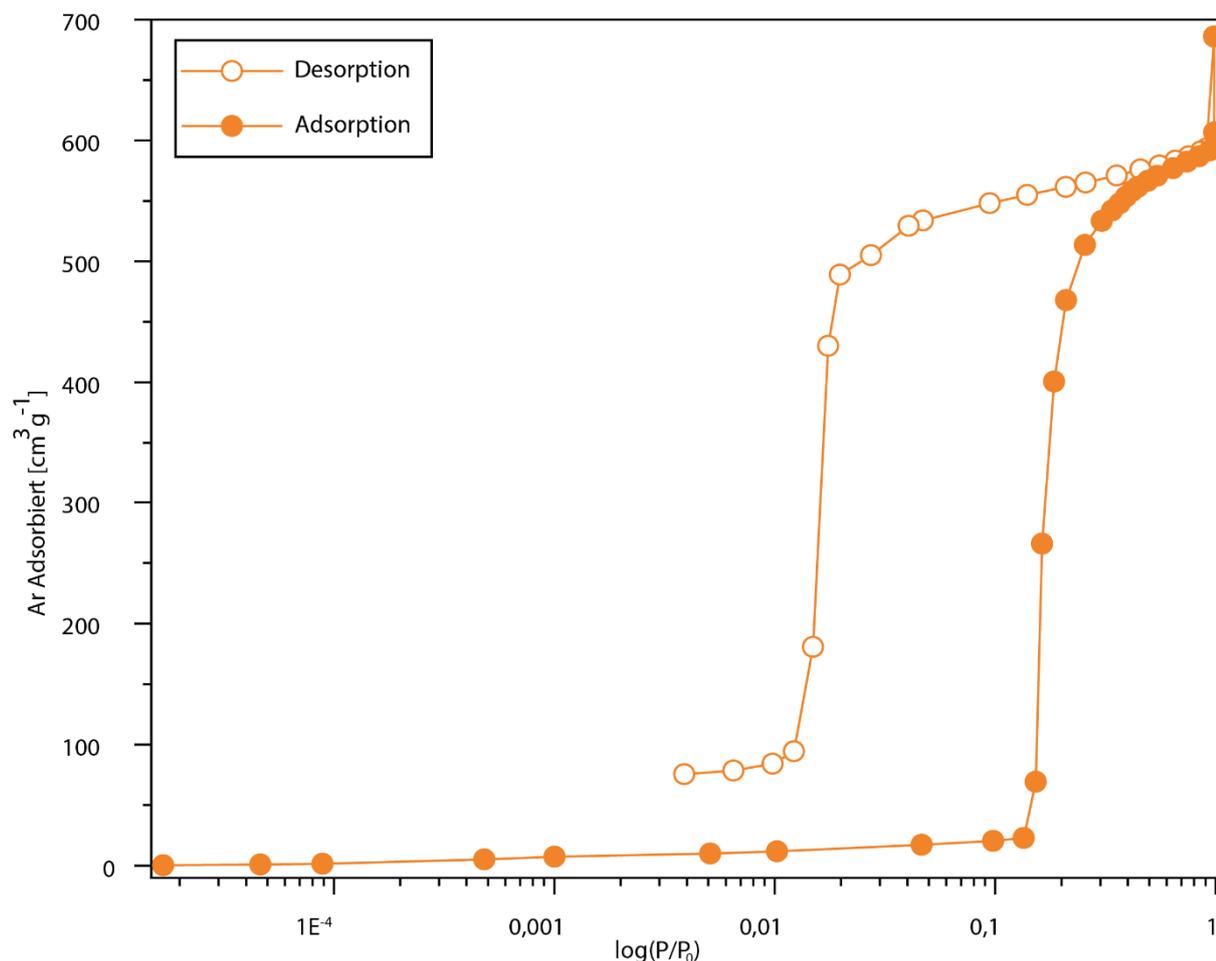


Abbildung 5.41: Argonsorptionsisothermen von einkristallinen Zn(bpbo)_II bei 77 K bis zu einem Druck von $p/p_0=1$. Adsorptionsisotherme ist mit orangefüllten, Desorptionsisotherme mit orangefarbene leeren Kreisen dargestellt.

Die Adsorption ab erst einen gewissen Schwellendruck ist durch die Atmungseigenschaften des Netzwerks erklärbar. Bei einem Druck von $p/p_0 < 0,1$ liegt die Struktur geschlossen vor, es kann also kein Argon adsorbiert werden, bei Drücken, die diesen Wert überschreiten, kommt es zum Öffnen der Poren und zur erhöhten Adsorption. Ein solches Verhalten wurde auch für die entsprechenden Co(bdp)-Strukturen in der Literatur beobachtet.^{102,127,129} Interessanterweise zeigte das analoge atmende Ni(bdp) dieses Verhalten nicht.¹²⁵ Auch konnte für Co(bdp) ein schrittweises Öffnen des Netzwerks beobachtet werden,^{102,127} was für Zn(bpbo)_II nicht der Fall war. Der kritische Druck, bei welchem sich das Netzwerk öffnet und es zur Adsorption des Adsorbats

kommt, hängt dabei stark von den funktionellen Gruppen des Linkers ab. So wurde beispielsweise eine isoretikuläre Reihe basierend auf Co(bdp) mit unterschiedlich funktionalisierten Linkern hinsichtlich des Porenöffnungsverhaltens untersucht.¹²⁹ Röntgenbeugungsstudien zeigten dabei, dass z. B. Fluorierung des Arylrings die π - π -Wechselwirkungen zwischen Ringkanten und -flächen stört, die die kollabierte Phase bei niedrigem Gasdruck stabilisieren, während z. B. Deuterierung diese Wechselwirkungen aufrechterhält und Methylierung diese verstärkt. Will man den Expansionsdruck für Zn(bpbo)_II in die Ergebnisse dieser Reihe einordnen, so fällt auf, dass lediglich Co(*p*-Me₂-bdp) einen höheren Expansionsdruck aufweist. Während für Co(*p*-Me₂-bdp) die erhöhte Stabilität der geschlossenen Phase durch Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen und den benachbarten π -Systemen der angrenzenden Linker erklärt wird, kann die Stabilisierung für Zn(bpbo)_II durch den Energiegewinn der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen begründet werden. Ähnlich wie für die fluorierte Struktur Co(*p*-F₂-bdp), in welcher die Einführung von elektronegativen Fluoratomen in den zentralen Ligandenring die elektronische Disparität zwischen Ringkante und -fläche verringert, wodurch die Attraktivität der Kanten-Flächen-Wechselwirkung sinkt,¹²⁹ werden die Linker in Zn(bpbo)_II stattdessen ebenfalls in π -Stapelkonfiguration angeordnet. Allerdings kommt es aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu einer erheblich größeren Stabilisierung der geschlossenen Phase: während Co(*p*-F₂-bdp) sich bei Drücken um ca. 0,001 mbar öffnet, kommt es für Zn(bpbo)_II mit Drücken von ca. 0,1 mbar also erst bei ca. dem 100-fachen Druck zur Porenöffnung (siehe Abbildung A.67 für die Stickstoffsorptionsisotherme bei 77 K). Anhand dieser Ergebnisse kann auch verstanden werden, warum Zn(bpbo)_II, anders als die Referenzstruktur Zn(bdp), Atmungseffekte zeigt: Durch die Inkorporation der stark dipolaren Gruppen ist der Energiegewinn, der durch das Schließen der Struktur erhalten wird, groß genug, um die energetisch ungünstigen Verzerrungen des ZnN₄-Tetraeders und des Linkers zu kompensieren. Die deutlich sichtbare Hysterese deutet darauf hin, dass wenn das Netzwerk erst einmal geöffnet ist, es erst bei erheblich niedrigeren Drücken zum Schließen kommt, was in der Regel durch die Kondensation des Adsorbats in den Mikroporen begründet wird.

Weder die mit Argon durchgeführten Messungen noch die Stickstoffmessung lieferten Isothermen, welche die Ermittlung der BET-Oberfläche erlaubten, da die entsprechenden Gütekriterien nie erfüllt wurden. Allerdings liegt das adsorbierte Volumen an Argon (ca. 600 cm³ g⁻¹) in der gleichen Größenordnung wie in der Literatur für Zn(bdp) beobachtet,^{125,175} auch konnte die

Porenöffnungsverteilung mittels DFT/Monte-Carlo Differential auf einen Wert von ca. 12,8 Å bestimmt werden, was sich sehr gut mit dem Literaturwert von 12,5 Å für die isoretikuläre Struktur Zn(bdp) deckt.¹⁷⁵

Grundsätzlich deutet das ähnliche Verhalten hinsichtlich der Gasadsorptionsexperimente von Zn(bpbo)_II zu Co(bdp) darauf hin, dass sich die Struktur möglicherweise für analoge Anwendungsmöglichkeiten eignet. So konnte beispielsweise die Eignung der Struktur für Hochdruck-CH₄-Speicherung gezeigt werden, mit größeren Speicherkapazitäten als bei klassischen Adsorbentien unter gleichzeitiger Reduktion der bei der Adsorption freigesetzten Wärmemenge und der Auswirkungen der Abkühlung während der Desorption.¹²⁶ Weiter wurde gezeigt, dass Co(bdp) eine hohe CO₂-Adsorptionskapazität bei hohen Drücken aufweist und dass CH₄ bei 50:50-Gemischen der beiden Gase nahezu vollständig ausgeschlossen wird, was in einer hervorragenden CO₂/CH₄-Selektivität unter diesen Bedingungen resultiert.¹²⁸ Analoge Hochdruckisothermen konnten jedoch aufgrund mangelnder Möglichkeiten nicht aufgenommen werden.

5.3.1.1.6 CO₂-Adsorption

Druckabhängige PXRD-Messungen bis zu einem Druck von 10 bar konnten hingegen experimentell durchgeführt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen für Co(bdp) zeigten, dass für Drücke zwischen ca. 2 und 15 bar CO₂ selektiv über andere Gase adsorbiert wird. Dabei kommt es zu einer leichten Öffnung der Struktur, was die Bindung von jeweils einem CO₂-Molekül pro Formeleinheit erlaubt. Da der vereinzelte Einbau von Fremdmolekülen mit abweichender Form die umgebenden Einheitszellen im Kristall destabilisieren würde, kann Co(bdp) als ein flexibles CO₂-templiertes Molekularsieb angesehen werden.¹²⁸

Ob Zn(bpbo)_II ein ähnliches Verhalten zeigt, wurde in einer Testreihe untersucht. Die Ergebnisse der PXRD-Messungen sind in Abbildung 5.42 zu sehen. Ausgegangen wurde von einer einkristallinen Probe von Zn(bpbo)_II, das entsprechende Pulverdiffraktogramm ist in blau dargestellt. Nach gründlicher Aktivierung (das Schließen der Struktur kann anhand des lila Pulverdiffraktogramms nachverfolgt werden) wurde die Probe unter eine CO₂-Atmosphäre gesetzt. Dabei kann zum einen eine Zunahme der Intensität des Reflexes bei ca. 7,2° 2 Θ , zum anderen eine Verschiebung des intensiven Reflexes bei ca. 12° 2 Θ zu kleineren Winkeln beobachtet werden (rosa Pulverdiffraktogramm). Nach Erhöhung des Drucks auf 10 bar kommt es zu einer noch stärkeren Verschiebung dieses Reflexes, sowie Unterschiede in den weiteren Reflexen (rotes

Pulverdiffraktogramm). Auch eine starke Abnahme der Intensität kann beobachtet werden, was durch die Abschwächung der Röntgenintensität resultierend aus der dichten CO_2 -Atmosphäre und der damit verbundenen Abnahme der Intensitäten, welche den Detektor erreichen, verbunden ist. Die strukturelle Veränderung deutet daraufhin, dass $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}}$ ähnliche Öffnungsmechanismen wie $\text{Co}(\text{bdp})$ aufgrund der Netzwerk- CO_2 -Wechselwirkungen zeigt und es sich entsprechend für analoge Gasadsorptionen bzw. -separationsanwendungen eignen könnte.

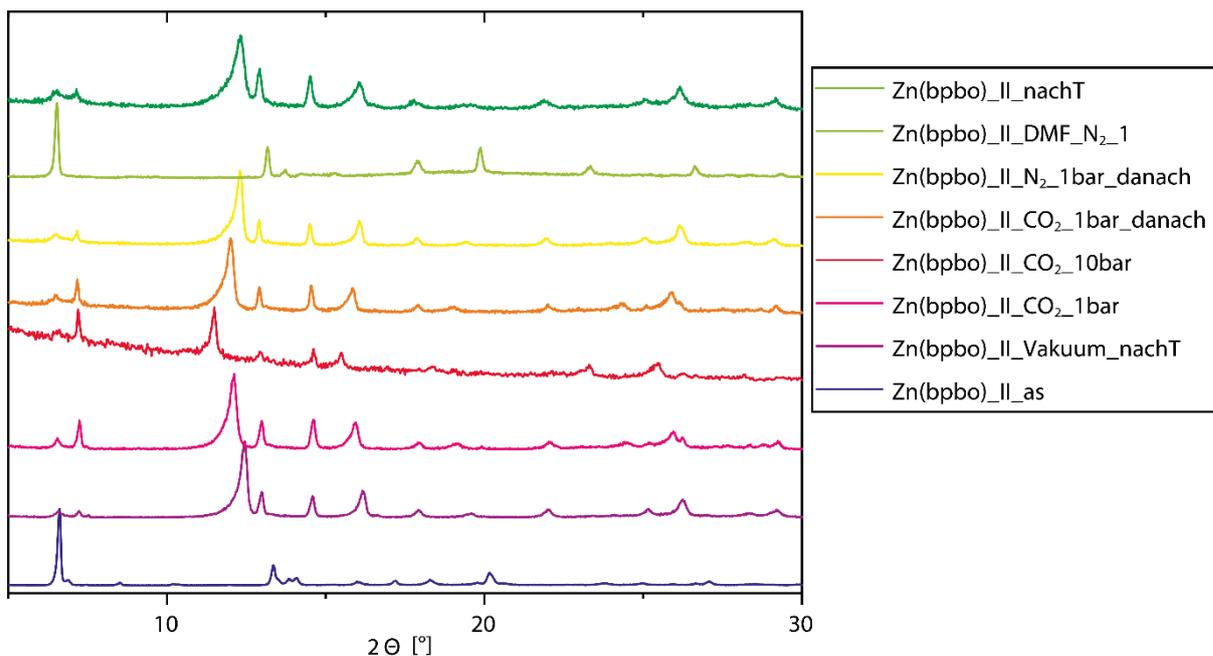


Abbildung 5.42: Druckabhängige PXRD-Messungen von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}}$: Die geöffnete DMF-haltige Struktur (dunkelblau) wurde gründlich aktiviert (lila) und dann unter CO_2 -Atmosphäre gesetzt (rosa), wobei der Druck auf 10 bar erhöht wurde (rot). Anschließend wurde der Druck wieder auf 1 bar erniedrigt (orange) und die Struktur unter N_2 -Atmosphäre gesetzt (gelb), bevor die Probe mit DMF benetzt (hellgrün) und erneut aktiviert wurde (grün).

Um die Reversibilität des Vorgangs zu zeigen, wurde die CO_2 -Atmosphäre anschließend durch Stickstoffatmosphäre ersetzt, wobei der Reflex bei ca. $7,2^\circ 2\theta$ wieder an Intensität abnahm und der intensivste Reflex wiederum zu höheren Winkeln verschoben wurde (gelbes Pulverdiffraktogramm). Anschließend wurde die Probe mit DMF benetzt, wobei es wieder zur Öffnung der Struktur kam (hellgrünes Pulverdiffraktogramm) und aktiviert, wobei sich die Struktur wieder schloss (grünes Pulverdiffraktogramm).

5.3.1.1.7 Stabilisierung der offenen Struktur von Zn(bpbo)_II durch Lösungsmittelaustausch

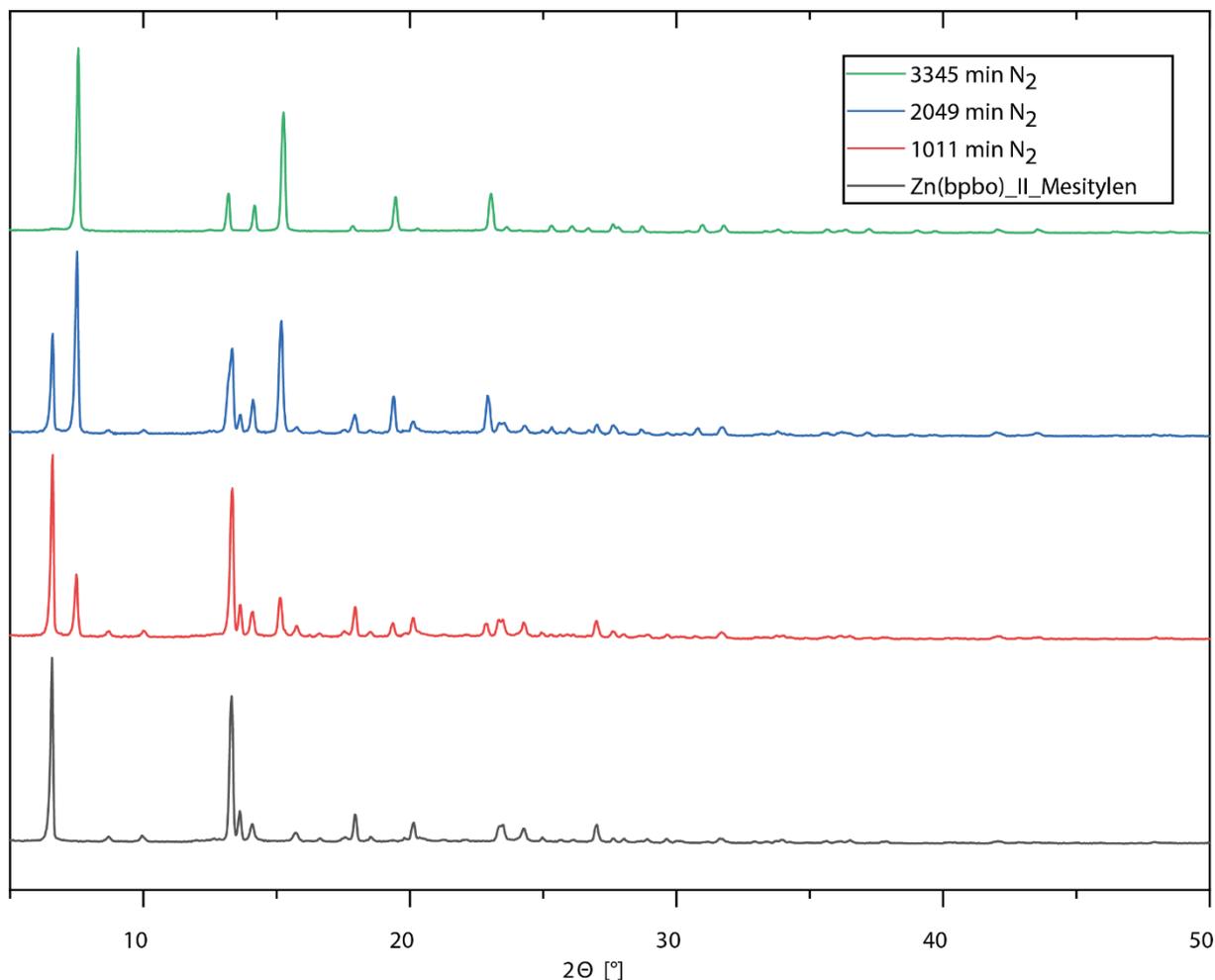


Abbildung 5.43: Zeit aufgelöste PXRD-Messungen von Zn(bpbo)_II_Mesitylen im Stickstoffstrom.

Um das Netzwerk trotz der flexiblen Natur für unterschiedliche Untersuchungen im elektrischen Feld zu verwenden wurde versucht, das polare Lösungsmittel DMF durch ein unpolares Lösungsmittel zu ersetzen. Der Hintergrund war der, dass die polaren DMF-Moleküle mit dem elektrischen Feld interagieren und sämtliche Messungen beeinflussen würden. Die Entfernung des Lösungsmittels ohne Schließung der Struktur war nicht möglich, also war die Idee das polare Lösungsmittel durch ein unpolares Lösungsmittel zu ersetzen. Somit würde die Struktur offen und idealerweise stabilisiert vorliegen und das Lösungsmittel würde die Messungen, abgesehen von etwaigen sterischen oder schwachen Wechselwirkungen mit dem Netzwerk, nicht groß beeinflussen. Mesitylen kristallisierte sich sehr schnell als geeigneter Kandidat heraus. Das Netzwerk selbst liegt dabei mit einem Öffnungswinkel von 60° vor (vergleiche Kapitel 5.3.1.1.2) und die rotierende Gruppe zeigt weiterhin einen hohen Grad an Flexibilität, wie anhand der Auslenkungsparameter

der entsprechenden Atome festgestellt werden konnte. Um die Stabilität des Netzwerks hinsichtlich des Schließens zu testen, wurden zeitaufgelöste PXRD-Messungen im Stickstoffstrom durchgeführt (Abbildung 5.43).

Dabei konnte festgestellt werden, dass innerhalb von ca. 3345 Minuten (ca. 55 Stunden) die Intensitäten von den Ausgangsreflexen nach und nach abnahmen und die Intensitäten neu gebildeter Reflexe mehr und mehr zunahmten. Die dabei ausgebildete Phase zeigte auch nach einer Woche im Stickstoffstrom keine Veränderung.

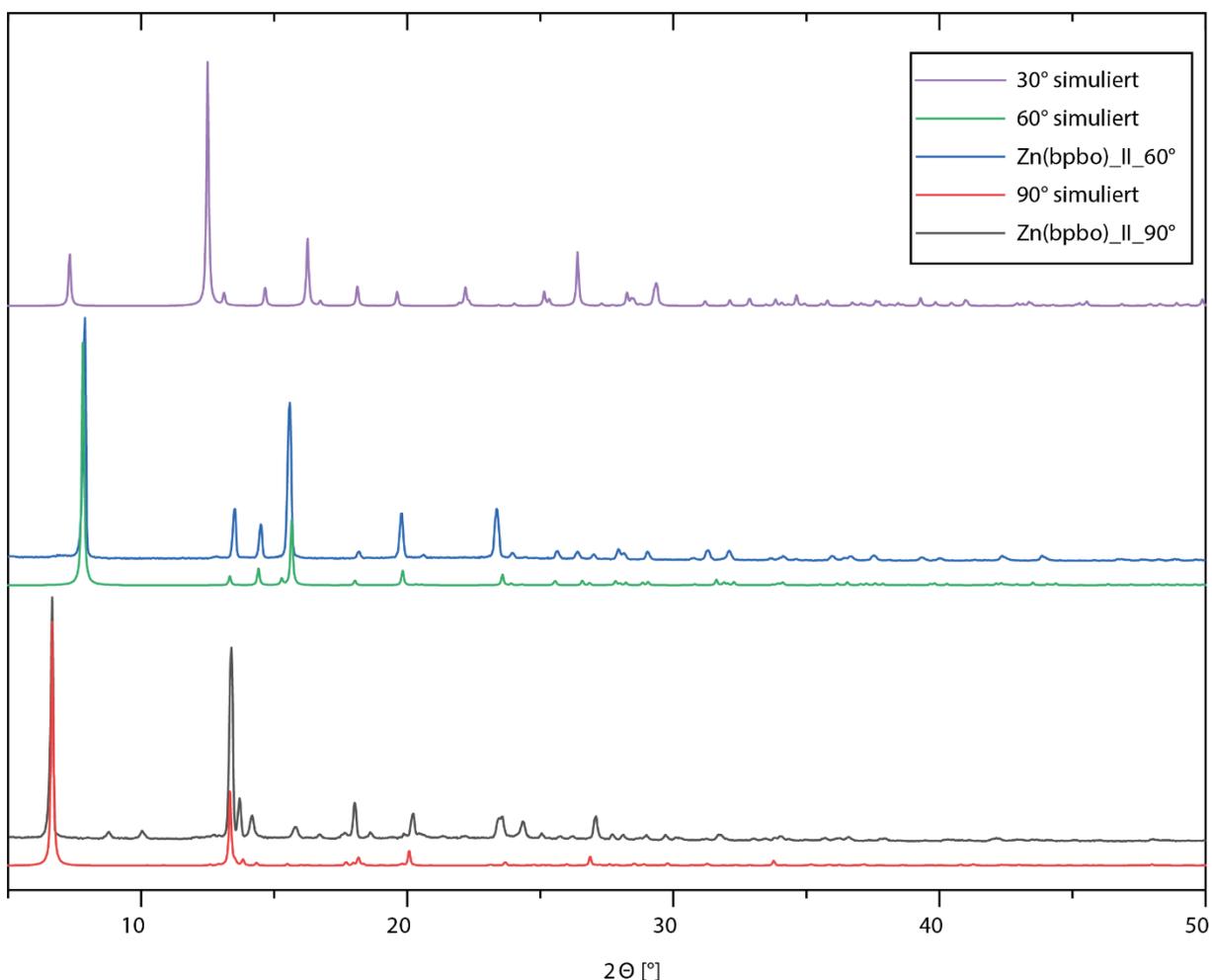


Abbildung 5.44: Identifikation der unterschiedlichen Phasen der zeitaufgelösten PXRD-Messungen von Zn(bpbo)_{II}Mesitylen.

Abbildung 5.44 zeigt das Ausgangs- und das Enddiffraktogramm der zeitaufgelösten PXRD-Messungen von Zn(bpbo)_{II}Mesitylen. Dabei sieht man, dass nach dem Lösungsmittelaustausch die Struktur in der 90° geöffneten Phase vorliegt. Nach und nach verdampfen Teile des Lösungsmittels und nur der stabilisierende Anteil bleibt zurück: Die Struktur schließt sich partiell und liegt nun mit einem Öffnungswinkel von 60° vor. Die 30° geöffnete bzw. geschlossene Struktur

wird zu keinem Zeitpunkt beobachtet, auch nicht nach einer Woche im Stickstoffstrom. Die Struktur liegt also in einem stabilisierten Übergangszustand vor, welcher unter den untersuchten Bedingungen (25 °C im Stickstoffstrom) als stabil anzusehen ist.

Um die Struktur in den geschlossenen Zustand zu überführen, wurden Proben gezielt hochgeheizt, was zur Freisetzung des Lösungsmittels führte. Um diesen Vorgang optisch nachvollziehen zu können, wurden diese Experimente mittels eines heizbaren Lichtmikroskops durchgeführt.

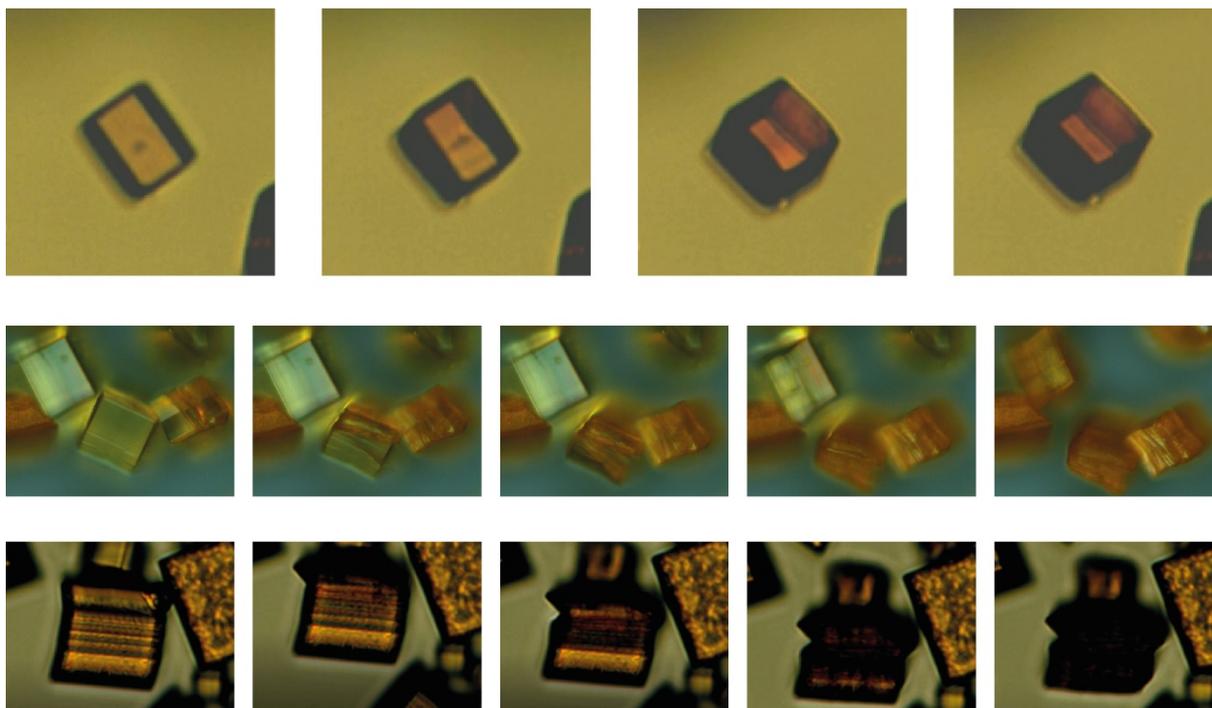


Abbildung 5.45: Temperaturabhängige Lichtmikroskopuntersuchung von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}_60^\circ}$. Oben: Durchlicht, Mitte: Auflicht, unten: Durchlicht. Aufnahmen bei 100 °C.

Einige der Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.45 zu sehen. Sämtliche Aufnahmen wurden bei einer Temperatur von 100 °C aufgenommen, wobei die Aufnahme immer dann gestartet wurde, wenn erste Veränderungen an den Kristallen (durchschnittliche Größe der Kristalle ca. 30 μm) von Interesse festzustellen waren. Diese strukturellen Veränderungen des Kristalls deuteten das Verdampfen des Lösungsmittels sowie das Schließen der Struktur an. Die meisten Kristalle erfuhren beim Schließen ein Zusammenziehen, wobei die Kristallinität verloren ging. Dies ist in Abbildung 5.45 in der Mitte (Auflicht) und unten (Durchlicht) dargestellt. Der Verlust der Transparenz, sowie eine starke Aufrauhung der Oberfläche kann dabei beobachtet werden. Einzelne Kristalle hingegen behielten ihre Kristallinität bei und die Veränderungen der Strukturparameter konnten optisch nachvollzogen werden. Auch ein Farbumschlag von gelb nach

orange, welcher bei sämtlichen Schließvorgängen beobachtet wurde, konnte festgestellt werden. Ein solches Verhalten kann in Abbildung 5.45 oben in Form von mikroskopischen Durchlichtaufnahmen beobachtet werden.

Dass Mesitylen grundsätzlich wie für Zn(bpbo)_II_60° angenommen in der Struktur vorliegt, konnte mittels IR-Messungen bestätigt werden (Abbildung 5.46): Sämtliche Schwingungen, welche zwar für die Messung von Zn(bpbo)_II_60° (rotes Spektrum) aber nicht für Zn(bpbo)_II_30° (blaues Spektrum) beobachtet werden können, lassen sich den Schwingungen von Mesitylen zuordnen (dargestellt durch das schwarz gestrichelte Spektrum).

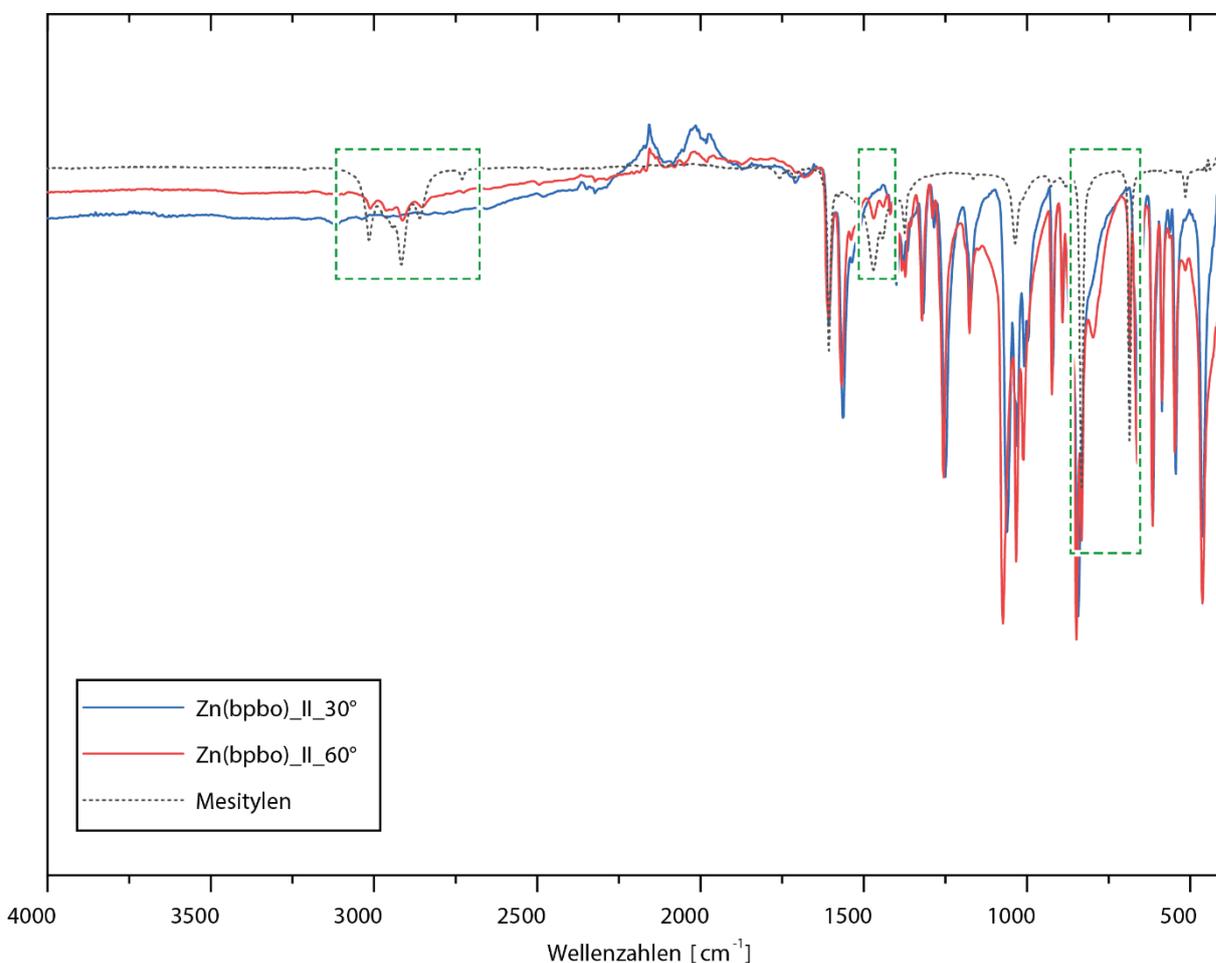


Abbildung 5.46: IR-Messung von Zn(bpbo)_II_30° (blau) und Zn(bpbo)_II_60° (rot). Sämtliche Banden, welche in Zn(bpbo)_II_60° vorhanden sind und in Zn(bpbo)_II_30° fehlen können den Schwingungen von Mesitylen zugeordnet werden (schwarz, gestrichelt).

Ausgehend von dieser Struktur wurde versucht erste Untersuchungen im elektrischen Feld durchzuführen. Nähere Ergebnisse dazu werden im Kapitel 5.3.1.3 vorgestellt.

5.3.1.1.8 Diskussion der Ergebnisse von Zn(bpbo)_II

Was in Folge der unterschiedlichen Ergebnisse der Untersuchungen an Zn(bpbo)_II festgehalten werden kann ist, dass die Zielstruktur erfolgreich synthetisiert werden konnte. Allerdings zeigte diese Substanz, anders als erwartet, Atmungseffekte, zurückzuführen auf stabilisierende π - π - und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, womit sie sich für die ursprüngliche Zielsetzung der Untersuchung der Linkerrotation im Netzwerk in aktivierter Form nicht mehr eignete. Dennoch wurden Untersuchungen im elektrischen Feld an einer mittels Mesitylen stabilisierten Übergangsstruktur mit einem Öffnungswinkel von 60° durchgeführt (siehe Kapitel 5.3.1.3). Die mikrokristallinen Produkte zeigten zwar in der Regel keine oder kaum Flexibilität, dies ist jedoch wohl eher auf Defekte oder ähnliches, als auf die Natur der Struktur zurückzuführen, wie die Ergebnisse der einkristallinen Proben zeigten. Weiter könnte sich die erhalten Struktur für unterschiedliche Anwendungen wie z. B. Gasspeicherung oder -separation eignen, wie für die isoretikuläre Struktur Co(bdp) gezeigt wurde.^{126,128}

Um der eigentlichen Zielsetzung nachzugehen, könnten unterschiedliche Modifikationen am Linker vorgenommen werden, um die Neigung des Netzwerks Atmungseffekte zu zeigen zu inhibieren. Beispielsweise könnten die Protonen an den Pyrazolgruppen durch Methylgruppen ersetzt werden, wodurch das Schließen des Netzwerks aufgrund von sterischer Hinderung verhindert werden sollte.^{177,178} Dies würde jedoch zu höheren Rotationsbarrieren führen, was dabei berücksichtigt werden müsste. Alternativ kann auch noch eine weitere Ethinylgruppe jeweils zwischen Rotor und Stator eingebaut werden, um die entsprechenden Wechselwirkungen zu minimieren und die Rotationsbarrieren zu senken. Aufgrund der Länge des Linkers muss hier allerdings auch bedacht werden, dass es zur Interpenetration des Netzwerks kommen könnte.

5.3.1.2 Synthese und Charakterisierung von Zn(bpbo)_X

Zn(bpbo)_X wurde zufälligerweise als Produkt erhalten, als die Synthese von Zn(bpbo)_II versucht wurde. Dabei wurde ein Überschuss an $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ mit H_2bpbo gelöst in einem Lösungsmittelgemisch von Wasser, Acetonitril und DMF (45:5:50 Vol.-%) in einem 20 mL *Schott Duran® Borosilikat Glas* inklusive Schraubdeckel in einem Heizblock mit einer Heizrate von $0,1 \text{ K min}^{-1}$ auf 120 °C erhitzt, bei dieser Temperatur für 12 Stunden gehalten und anschließend wieder mit einer Abkühlrate von $0,1 \text{ K min}^{-1}$ heruntergekühlt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und anschließend gewaschen. Einkristalle wurden unter den gleichen Bedingungen wie für die Zn(bpbo)_II-Synthese erhalten, wobei die Entstehung des X-Isomers durch Verwendung von stark zerkratzten Glasröhrchen begünstigt werden konnte (Abbildung 5.47).

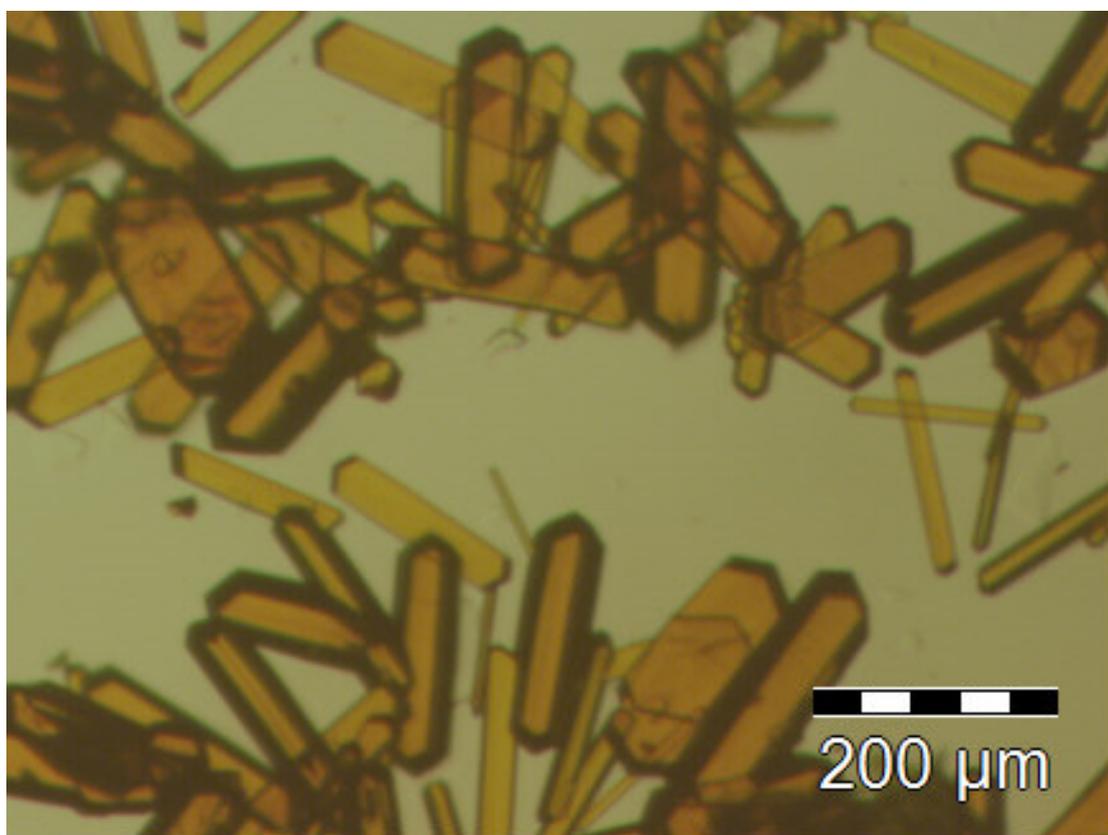


Abbildung 5.47: Lichtmikroskopische Aufnahme von Zn(bpbo)_X Einkristallen, erkennbar in Form von orangen, kontrastreichen Kristallen (bei den gelben Kristallen handelt es sich um Kristalle von Zn(bpbo)_II).

Zur Identifikation des Produktes wurde ein geeigneter Einkristall ausgewählt und mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.14 zu sehen.

Tabelle 5.14: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Zn(bpbo)_X. Die Daten wurden mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda=0,71703 \text{ \AA}$) aufgenommen.

Zn(bpbo)_X	
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁ N ₆ OZn
M_r (g mol ⁻¹)	313,58
T (K)	150(2)
Kristalldimensionen (mm)	0,2 x 0,05 x 0,05
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	I 41 (Nr. 80)
a (Å)	16,4738(6)
b (Å)	16,4738(6)
c (Å)	12,5999(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V , (Å ³)	3419,4(2)
Z	8
D_c (g cm ⁻³)	1,218
μ (mm ⁻¹)	1,439
F(000)	1248
Θ -Bereich (°)	2,47 – 39,56
Gesammelte Reflexe	10307
Individuelle Reflexe	9327
Parameter/Einschränkungen	209/1
$R(\text{int})$	0,0571
Goof	1,209
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0,0457
wR_2 (all data) ^b	0,1564
Größter Diff, Peak; Loch (e Å ⁻³)	1,468; -0,436

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_c^2)^2]^{1/2}$.

Zn(bpbo)_X kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I 41* (Nr. 80) mit einer *4,4T29*-Topologie¹³⁷. Analog zu den Zn(bpbo)_II-Strukturen werden unendlich lange Ketten von ZnN₄-Tetraedern ausgebildet, wobei jedes Zn²⁺-Kation von vier verschiedenen Stickstoffen von vier Linkermolekülen koordiniert wird. Die Tetraeder werden wiederum jeweils von zwei Linkermolekülen überbrückt. Im Kontrast zu den Zn(bpbo)_II-Strukturen ist das Verknüpfungsmotiv der ZnN₄-Stränge untereinander allerdings komplexer. Abbildung 5.48 zeigt die tetraedrische Koordination der Zinkzentren und wie die ZnN₄-Stränge dreidimensional verknüpft sind.

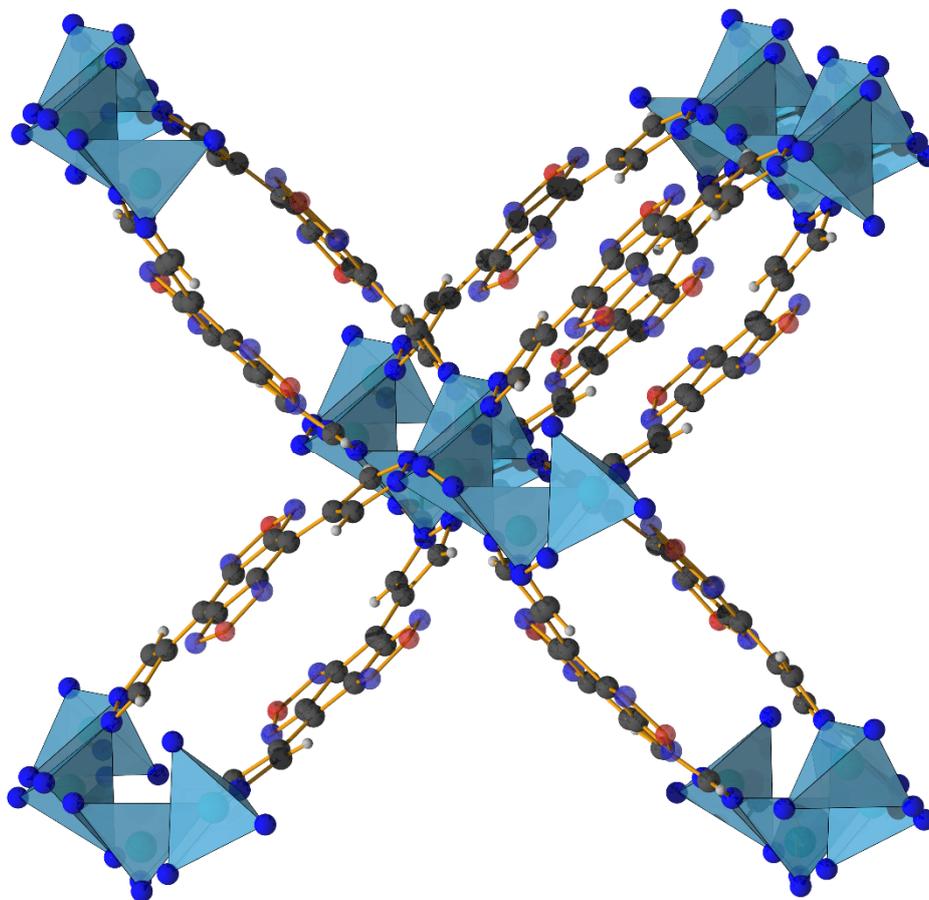


Abbildung 5.48: Tetraedrische Koordinierung der Zn²⁺-Kationen durch vier Stickstoffatome von vier Linkermolekülen in Zn(bpbo)_X. Die ZnN₄-Tetraeder bilden unendlich lange Ketten entlang der c-Richtung, wobei diese helikal angeordnet sind. Stickstoff (blau), Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (grau), Zink (türkis). Die Besetzung der verschiedenen Positionen wird durch Transparenz angedeutet.

Dieses Verknüpfungsmotiv ist detaillierter in Abbildung 5.49 dargestellt, dabei wird für ein besseres Verständnis der Bezug zu Zn(bpbo)_II hergestellt. Die Kodierung der Verknüpfungsstellen kann dabei folgendermaßen verstanden werden: Die Zahl steht für die Position innerhalb des ZnN₄-Stranges entlang der c-Richtung, der Buchstabe unterscheidet die Stränge untereinander, und der Apostroph unterscheidet die beiden möglichen Verknüfungspositionen.

In Zn(bpbo)_II (Abbildung 5.49 oben) findet die Verknüpfung in dem gewählten Ausschnitt des Netzwerks zwischen 1a' und 1b, sowie zwischen 3a' und 3b statt, d. h. die beiden dargestellten Stränge werden jeweils in der gleichen Position innerhalb der Stränge verknüpft. In Zn(bpbo)_X (Abbildung 5.49 unten) sieht das Ganze anders aus, hier findet die Verknüpfung zwischen 1a' und 3b, sowie zwischen 3a' und 1b statt, d. h. die beiden dargestellten Stränge werden jeweils von unterschiedlichen Positionen innerhalb der Stränge verknüpft.

Betrachtet man die Positionierung der Linker zueinander, so sieht man, dass hier, analog zu der geschlossenen Struktur von Zn(bpbo)_II, die treibende Kraft der Energiegewinn der π - π - und Dipol-Dipolwechselwirkungen ist. An dieser Stelle soll noch einmal explizit darauf hingewiesen werden, dass es sich um unterschiedliche Isomere handelt, d. h. auch wenn die Zusammensetzung die Gleiche ist, unterscheidet sich die Topologie und eine Überführung von der einen zur anderen Struktur ist ohne das Aufbrechen von Bindungen nicht möglich. Abbildung 5.50 zeigt die strukturellen Eigenheiten im Detail. Hier sieht man, dass die ZnN_4 -Tetraeder innerhalb der ZnN_4 -Stränge eine helikale Anordnung annehmen (Abbildung 5.50a), wobei durch die Verknüpfung der Tetraeder untereinander durch die überbrückenden Linker unendlich lange 4_1 -Helika ausgebildet werden. Das helikale Motiv wird durch die Linker-Linker-Wechselwirkungen ausgebildet (Abbildung 5.50b), wobei die aromatischen Ringe so angeordnet sind, dass interplanare π - π -Wechselwirkungen mit nahezu perfekter Ausrichtung auftreten können. Die interplanaren Abstände von 3,540 Å (Abbildung 5.50c) stimmen gut mit den üblichen Abständen für π - π -Wechselwirkungen von 3,3-3,8 Å überein.¹⁷⁶ Auch hier kann von einer gegengesetzten Anordnung der Dipole ausgegangen werden, womit die Dipolmomente gegenseitig größtenteils kompensiert werden würden (wobei dies aufgrund der Fehlordnung als Konsequenz der statistischen Verteilung nicht mittels Einkristallmessungen eindeutig bestätigt werden kann).¹⁷⁶ Damit es zu der Ausbildung der Linker-Linker-Wechselwirkungen kommen kann, muss der Linker von der idealen Position in der Ebene ausgelenkt werden. Die Linker nehmen dabei eine bogenförmige Ausrichtung an, wobei zwischen den beiden Pyrazolatgruppen ein Winkel von ca. 19° auftritt (Abbildung 5.50d). Dass diese Verbiegung zur Ausbildung dieses Strukturtyps notwendig ist, kann in Abbildung 5.51 beobachtet werden. Auch hier liegt vermutlich wieder ein sensibles Gleichgewicht zwischen Energieverlusten aufgrund von Verzerrungen innerhalb der ZnN_4 -Tetraeder und der Linker und Energiegewinnen in Folge von Linker-Linker-Wechselwirkungen vor.

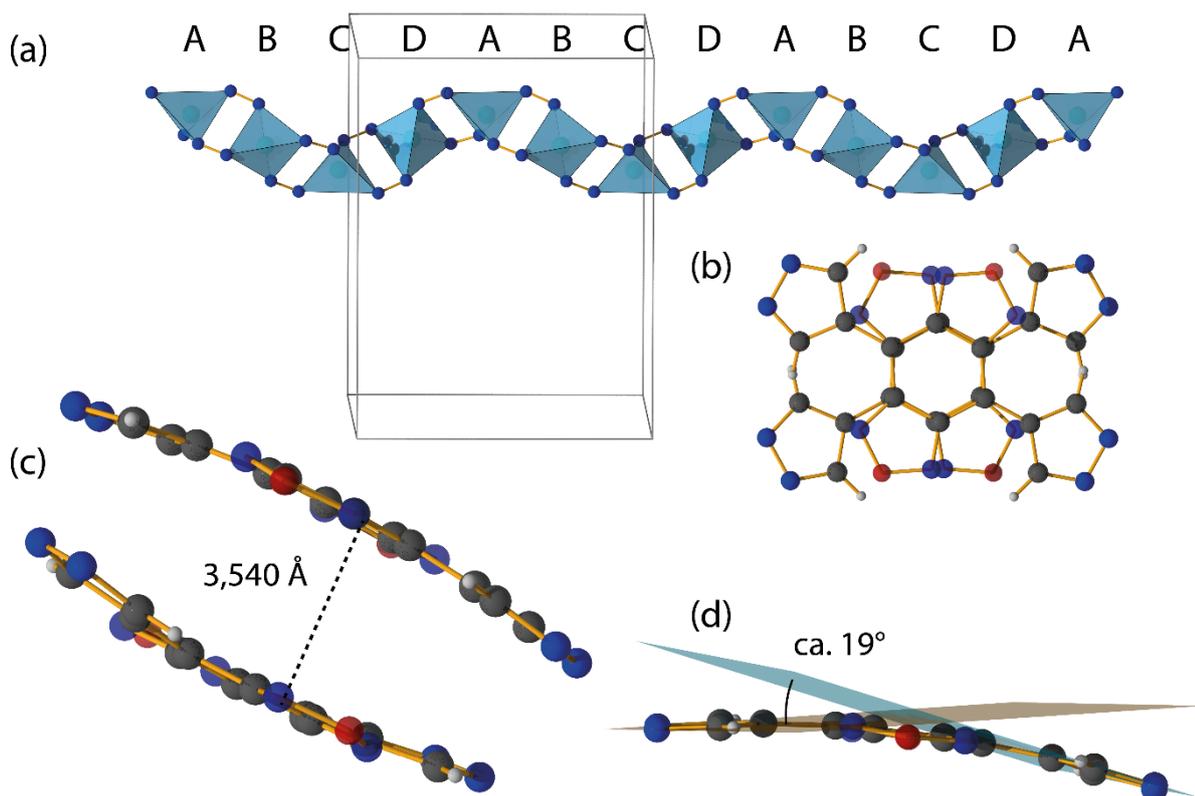


Abbildung 5.50: (a) Helikale Anordnung der ZnN_4 -Tetraeder innerhalb eines ZnN_4 -Stranges in einer 4_1 -Helix. Die Einheitszelle ist in grau angedeutet. (b) π - π -Stapelung der Linker innerhalb des Netzwerks. (c) Abstand zwischen zwei der wechselwirkenden Linker. (d) Verzerrung des Linkers um die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zu ermöglichen.

Betrachtet man die tetraedrische Koordinationsumgebung der Zinkzentren, so liegt eine mittlere Zink-Stickstoff-Bindungslänge von $1,987 \pm 0,014 \text{ \AA}$, was zwischen den entsprechenden Bindungslängen liegt, welche in den Strukturen $Zn(bpbo)_{II_60^\circ}$ und $_{30^\circ}$ beobachtet wurden. Die Winkel im ZnN_4 -Tetraeder zeigen im Mittel mit einem Wert von $109,55 \pm 6,68^\circ$ eine starke Abweichung vom idealen Tetraederwinkel, wobei die Abweichung ungefähr in der Größenordnung der $Zn(bpbo)_{II_60^\circ}$ Struktur liegt.

Der Grund, warum mit $Zn(bpbo)_{II}$ und $Zn(bpbo)_X$ zwei verschiedene Strukturtypen der gleichen Zusammensetzung ausgebildet werden können, liegt vermutlich in empfindlichen Reaktionsgleichgewichten begründet. Bevor es zur Ausbildung des Netzwerks, also zum Kristallwachstum kommt, werden erst Keime in Form von kleineren Clustern gebildet. Abhängig von den lokalen Bedingungen ist es energetisch günstiger, dass es zu einer stärkeren Verzerrung innerhalb des ZnN_4 -Tetraeders und den Linkern unter Ausbildung von energetisch günstigen Linker-Linker-Wechselwirkungen kommt, was in der Ausbildung des $Zn(bpbo)_X$ Netzwerkes resultieren würde, oder es nicht zu diesem Energiegewinn kommt, wobei die Verzerrungen innerhalb des

ZnN₄-Tetraeders und der Linker auch deutlich weniger ausgeprägt sind und das Zn(bpbo)_II Netzwerk ausgebildet wird. Für die mikrokristallinen Produkte kann dies gezielt gesteuert werden, beide Isomere können phasenrein erhalten werden. Große Einkristalle konnten hingegen immer nur als Mischprodukt erhalten werden, was das empfindliche Gleichgewicht zwischen den beiden Zuständen aufzeigt.

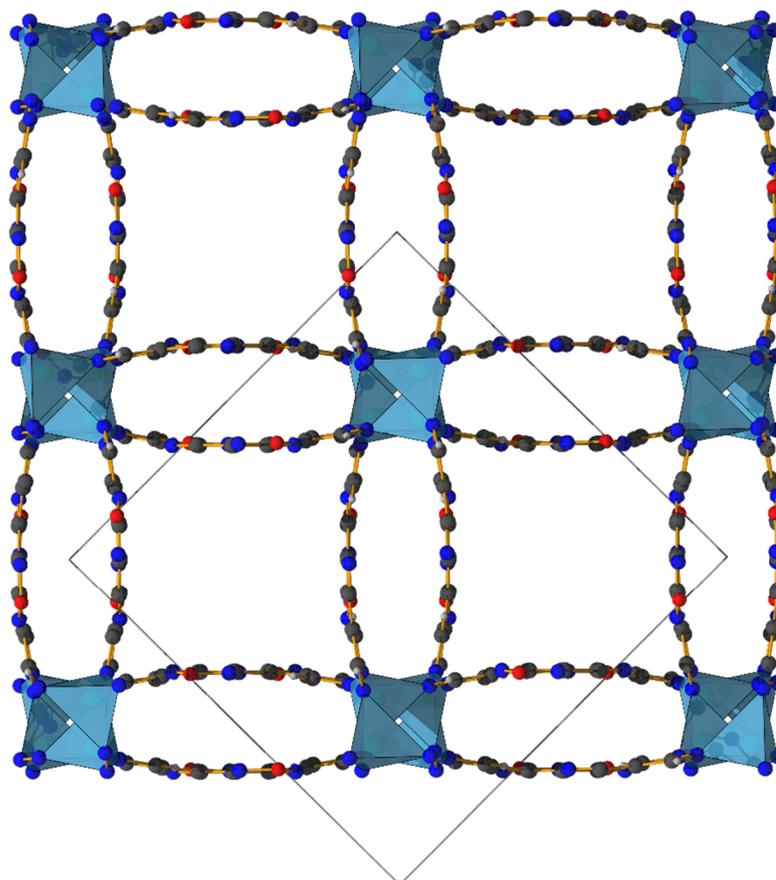


Abbildung 5.51: Sicht des Zn(bpbo)_X Netzwerkes entlang der c-Achse. Stickstoff (blau), Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (grau), Zink (türkis). Die Einheitszelle ist in grau angedeutet.

5.3.1.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Um die Phasenreinheit der unterschiedlichen Produkte zu garantieren, wurde das theoretische Pulverdiffraktogramm simuliert und mit den experimentellen Daten zweier Produkte verglichen (Abbildung 5.52). Das rote Pulverdiffraktogramm stammt von einer mikrokristallinen Probe mit den anfänglich in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionsbedingungen (Zinknitrat in Wasser, Acetonitril und DMF), das blaue Pulverdiffraktogramm stammt von einer mikrokristallinen Probe, welche aus der Reaktion von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ mit H_2bpbo in *N*-Methylformamid (NMF) unter der Verwendung des gleichen Temperaturprogramms gewonnen wurde. Vergleicht man die

beiden experimentellen Pulverdiffraktogramme, so kann eine hohe Übereinstimmung festgestellt werden, wobei die Reflexe bei ca. $8,9$, $14,0$ und $20,7^\circ$ 2Θ im roten Pulverdiffraktogramm aufgespalten vorliegen.

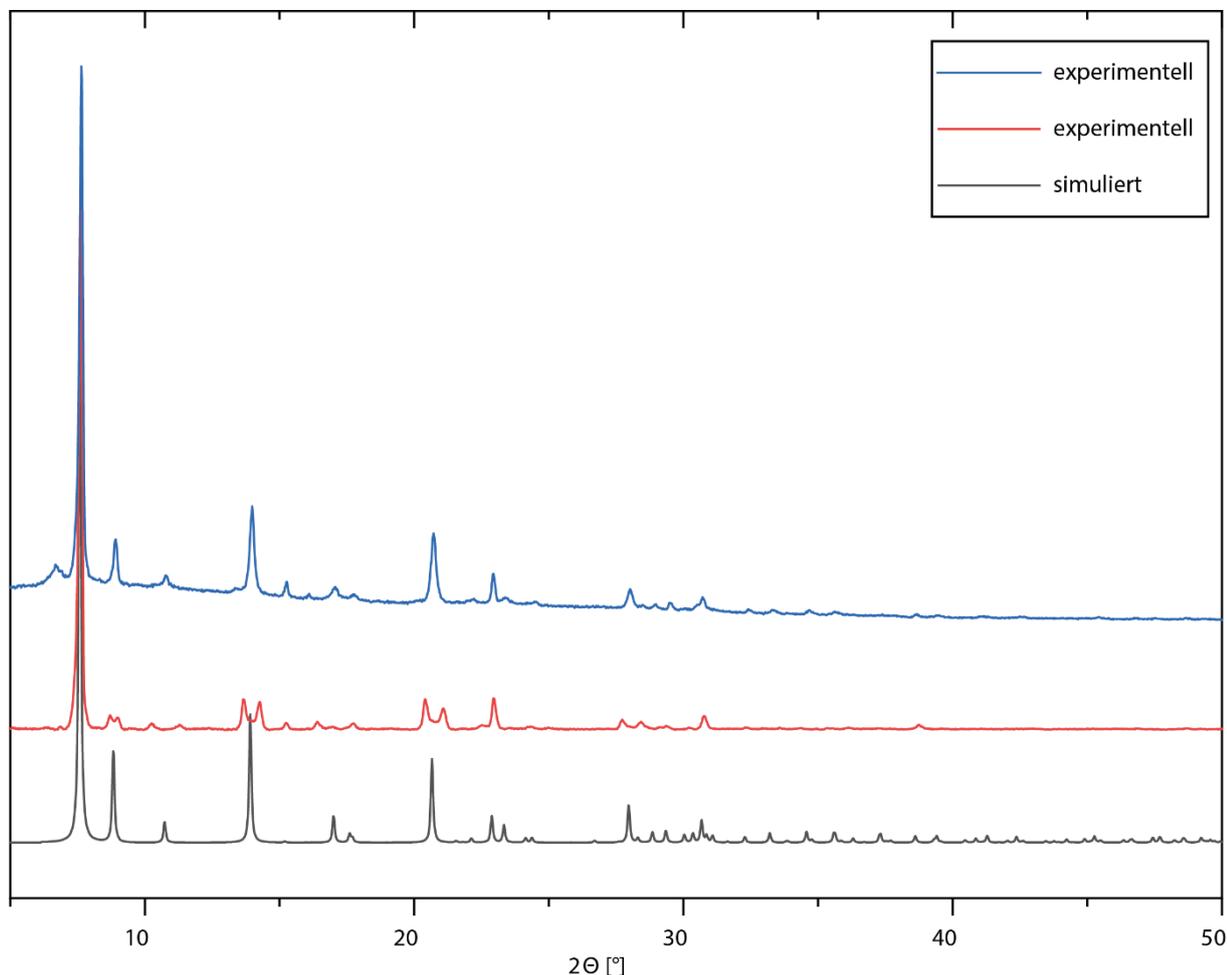


Abbildung 5.52: Vergleich zweier experimentell erhaltener Pulverdiffraktogramme mit den berechneten Daten (schwarz). Reaktion in NMF (rot), Reaktion in Wasser, Acetonitril und DMF (blau).

Dies kann vermutlich durch lösungsmittelbedingte Abnahmen in der Symmetrie begründet werden, wie anschließende thermische Untersuchungen weiter bestätigten.

5.3.1.2.2 Thermische Untersuchungen

Abbildung 5.53 zeigt die temperaturabhängigen PXRD-Messungen für $\text{Zn}(\text{bpbo})_X$. Wie am Ausgangspulverdiffraktogramm zu erkennen ist, handelt es sich dabei um das Produkt, welches durch Reaktion in Wasser, Acetonitril und DMF erhalten wurde. Mit Erhöhung der Temperatur sieht man, dass die Reflexe bei ca. $8,9^\circ$, $14,0^\circ$ und $20,7^\circ$ 2Θ sich zunehmend annähern, und bei 150°C zu einem Reflex verschmelzen. Dies kann vermutlich dadurch erklärt werden, dass das Lösungsmittel, welches die Symmetrie der Struktur herabgesetzt hatte, zunehmend verdampft

und die Struktur zur höheren Symmetrie übergeht. Aus der Messung ist weiter ersichtlich, dass Zn(bpbo)_X bis zu einer Temperatur von 400 °C stabil ist bevor sämtliche Kristallinität ab einer Temperatur von 450 °C verloren geht.

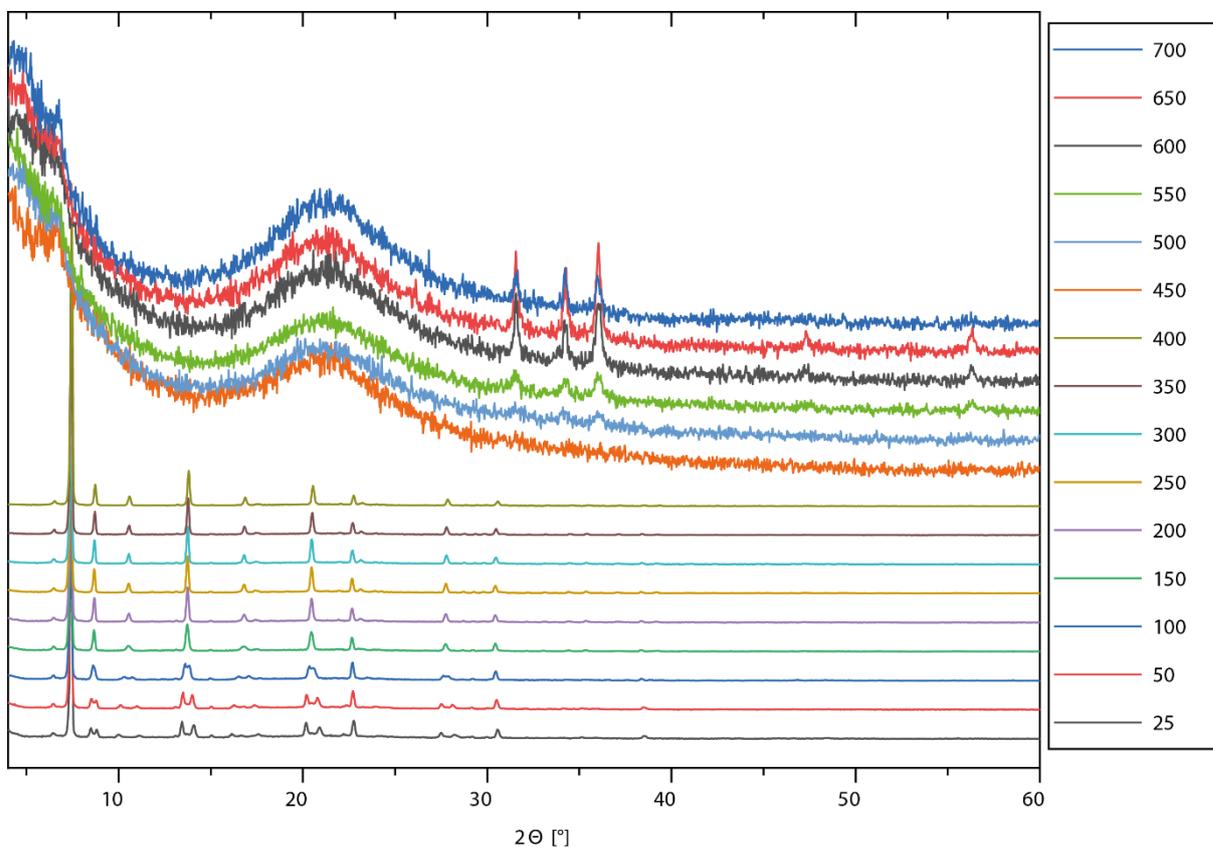


Abbildung 5.53: Temperaturabhängige PXRD-Messungen für Zn(bpbo)_X. Die Werte in der Legende zeigen die Temperatur in °C an.

Dieses Ergebnis deckt sich recht gut mit den Ergebnissen der TGA, wobei auch hier das Produkt der Synthese in Wasser, Acetonitril und DMF untersucht wurde. Hier kann eine erste Stufe zwischen Raumtemperatur und 150 °C beobachtet werden, welche einem Massenverlust von ca. 3,3 % entspricht. Dieser kann Lösungsmittel zugeordnet werden, welches vermutlich auch die in den röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen beobachtete Symmetrierniedrigung verursacht hatte. Eine weitere Stufe kann im Temperaturbereich zwischen 450 und 500 °C beobachtet werden, wobei es hier, wie oben angesprochen, zur Zersetzung des Netzwerks kommt. Danach liegen lediglich ZnO, wie anhand der entstehenden Reflexe bei Temperaturen über 500 °C in Abbildung 5.53 für Winkel größer 30° 2θ zu sehen ist, bzw. etwaige weitere amorphe nicht-flüchtige Komponenten vor. Der Gesamtmassenverlust von ca. 40 % deckt sich gut mit den

Ergebnissen der TGA von Zn(bpbo)_II (Abbildung 5.37), welches im Laufe der Zersetzung die gleichen nicht-flüchtigen Rückstände generieren sollte.

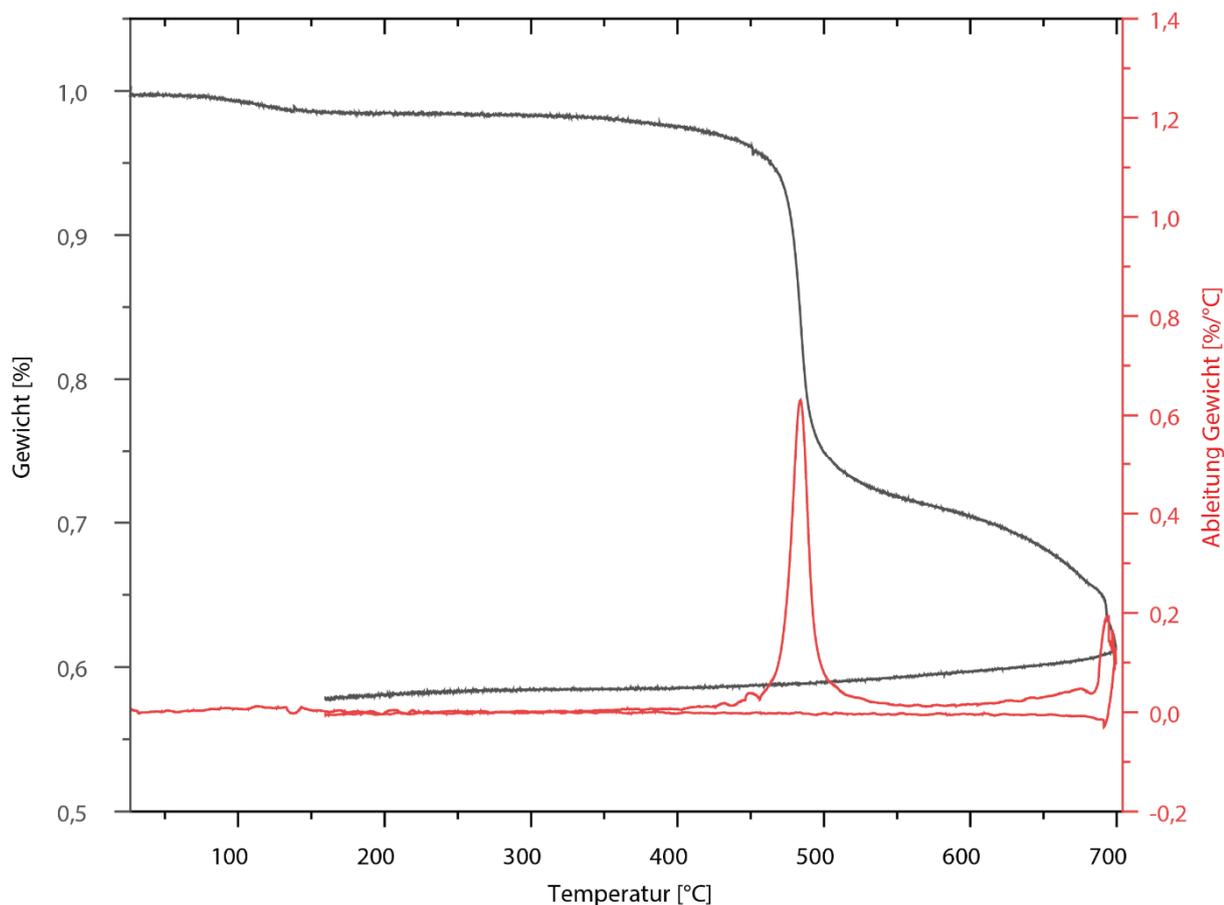


Abbildung 5.54: Thermogravimetrische Analyse von Zn(bpbo)_X zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ im Stickstoffstrom.

5.3.1.2.3 Gasadsorptionsexperimente

Als nächstes wurden die Sorptionseigenschaften von Zn(bpbo)_X untersucht, das Ergebnis ist in Abbildung 5.55 dargestellt. Dabei konnte festgestellt werden, dass das Netzwerk permanent porös ist und keine Atmungseigenschaften wie Zn(bpbo)_II zeigt. Dies wurde auch aufgrund der andersartigen Vernetzungen erwartet, die Topologie von Zn(bpbo)_X erlaubt keine Flexibilität analog zu Zn(bpbo)_II. Die Sorptionsisotherme entspricht einer Typ I Isotherme, wie für mikroporöse Strukturen erwartet werden kann. Es konnte eine BET-Oberfläche von ca. 763 m² g⁻¹ mit einem Korrelationsfaktor von $r=1,000000$ und $C=7.824E^3$ für $p/p_0=0,002-0,008$ bestimmt werden. Dies deckt sich gut mit den Erwartungen, die berechnete Oberfläche bewegt sich zwischen 495 m² g⁻¹ (Poreblazer¹⁷⁹) und 1135 m² g⁻¹ (iRASPAA¹¹¹), sowie mit dem Literaturwert für die isotretikuläre Struktur JNU-204¹⁸⁰ (805 m² g⁻¹).

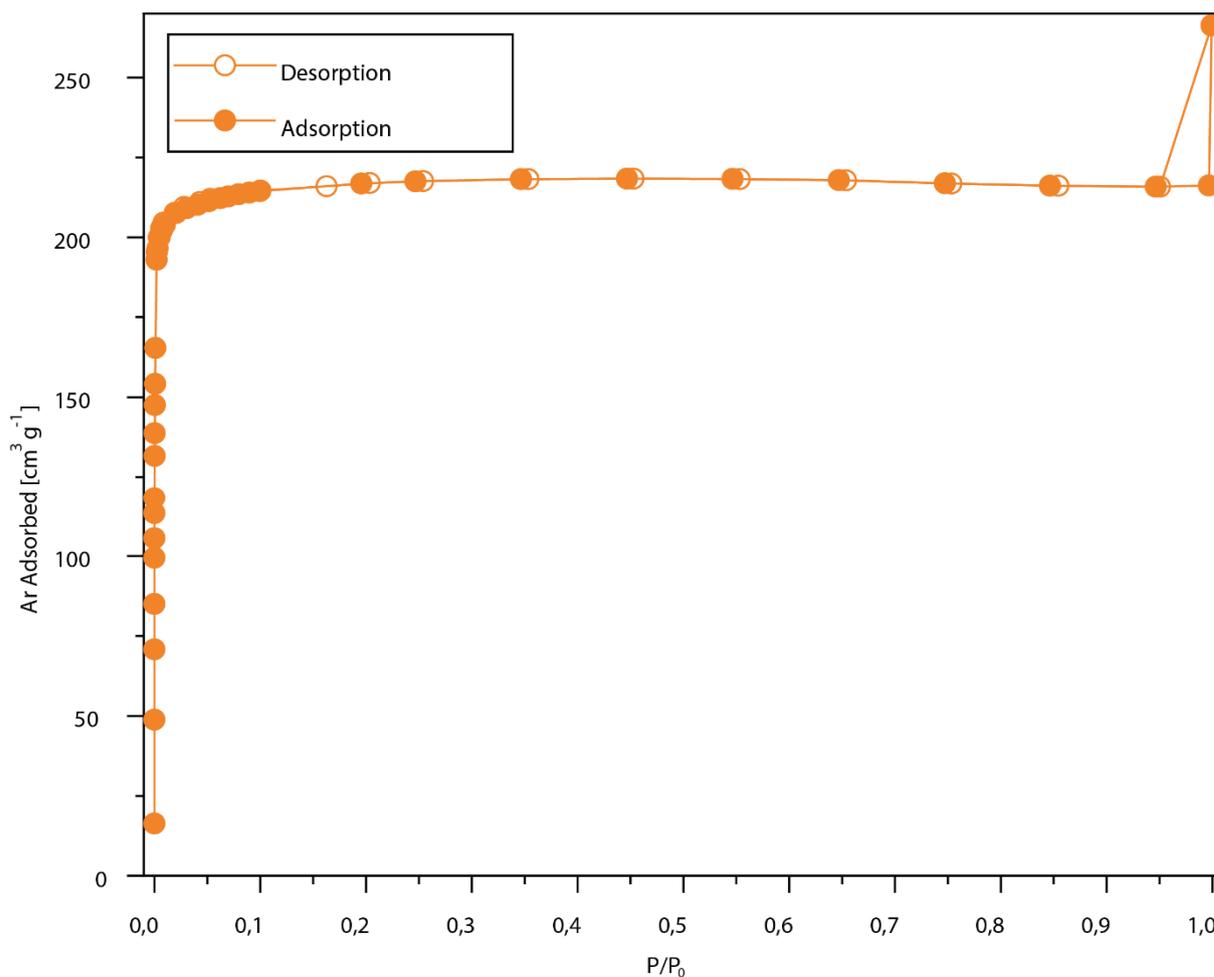


Abbildung 5.55: Argonsorptionsisotherme von Zn(bpbo)_X bei 77 K bis zu einem Druck von $p/p_0=1$. Adsorptionsisotherme ist mit orangen gefüllten, Desorptionsisotherme mit orangen leeren Kreisen dargestellt.

5.3.1.2.4 Mögliche Anwendungsgebiete

Zn(bpbo)_X ist eine permanent poröse Struktur, dennoch eignet sie sich aufgrund der räumlichen Nähe der Linker und der damit verbundenen sterischen Hinderung der Rotation nicht für Anwendungen im elektrischen Feld, welche auf gezielte Ausrichtung der Linker basieren. Das bedeutet jedoch nicht, dass die Struktur uninteressant ist, im Gegenteil. Parallel zu der Entwicklung von Zn(bpbo)_X hat eine andere Arbeitsgruppe an einem ähnlichen isoretikulären Netzwerk gearbeitet, mit dem Unterschied, dass 4,7-Bis(1*H*-pyrazol-4-yl)-2,1,3-benzothiadiazol anstelle von 4,7-Bis(1*H*-pyrazol-4-yl)-2,1,3-benzoxadiazol in das Netzwerk eingebaut wurde (vergleiche Abbildung 2.16 in Kapitel 2.3). Unter Ausnutzung des konjugierten Donor-Akzeptor-Donor- π -Systems aus dem elektronenliefernden Pyrazol und dem elektronenakzeptierenden Benzothiadiazol im organischen Linker konnten die erhaltenen MOFs als heterogene Photokatalysatoren eingesetzt

werden. Mit diesem Ansatz, und unter Ausnutzung der schnellen Ladungstrennung des organischen Linkers, ließen sich verschiedene aerobe Oxidationsreaktionen erzielen.¹⁸⁰

5.3.1.3 Zn(bpbo)_II und Zn(bpbo)_X im elektrischen Feld

Nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung der beiden Zn(bpbo)-Isomere, wurde das Verhalten der Verbindungen im elektrischen Feld durch erste Testexperimente untersucht. Für Zn(bpbo)_II wurde aufgrund mangelnder sterischer Hinderung zwischen den einzelnen Rotorgruppen erwartet, dass diese gezielt in einem elektrischen Feld ausgerichtet werden können. Da dafür eine Voraussetzung ist, dass die Struktur (teilweise) geöffnet vorliegt, wurden diese Untersuchungen für die Mesitylen-haltige Struktur durchgeführt. Diese hat den Vorteil gegenüber der DMF-haltigen 90° geöffneten Struktur, dass das polare Lösungsmittel DMF durch das unpolare Lösungsmittel Mesitylen ersetzt wurde, welches im elektrischen Feld nur vernachlässigbare Wechselwirkungen eingehen sollte.

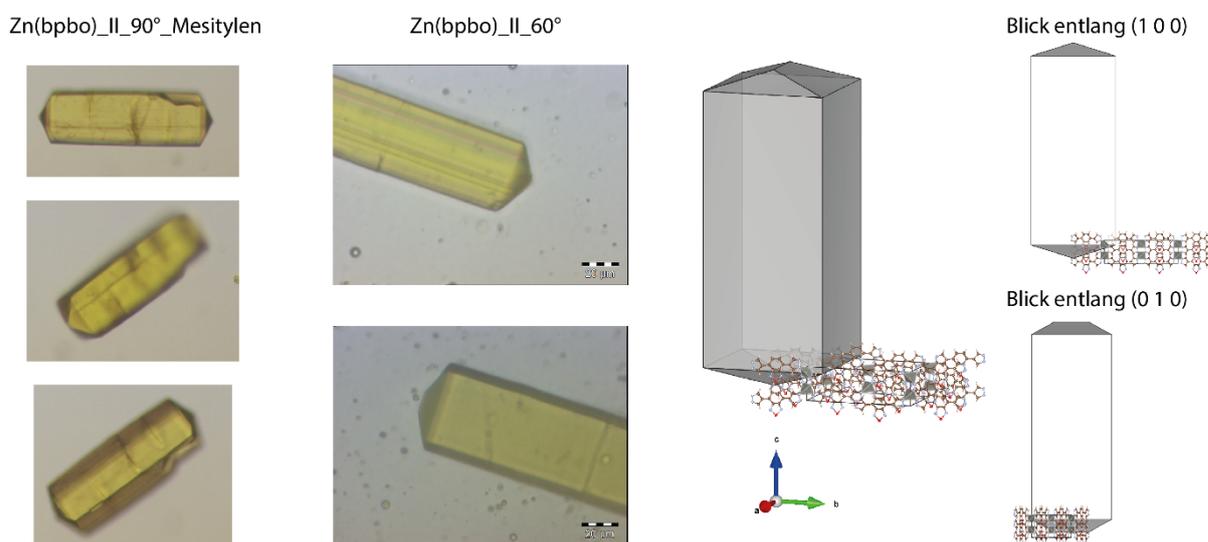


Abbildung 5.56: Identifikationen der Kristallflächen der Einkristalle von Zn(bpbo)_II_60°. Links: Lichtmikroskopische Aufnahmen der betrachteten Einkristalle. Rechts: Kristallflächenmodell, welches mittels der Software *VESTA* über die kristallographischen Daten der Struktur erhalten werden konnte.

Die Rotoren in Zn(bpbo)_II können sich alle entlang der kristallographischen c-Achse in der Struktur ausrichten. Entsprechend war die Identifikation der Kristallflächen der Einkristalle der erste Schritt, um die Kristalle gezielt zwischen den Kontakten im elektrischen Feld zu positionieren. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Als erstes wurden Einkristalle gezielt im Lichtmikroskop ausgerichtet und Aufnahmen von den unterschiedlichen Kristallflächen gemacht (Abbildung 5.56 links). Dabei wurden Einkristalle sowohl von Zn(bpbo)_II_90°_Mesitylen und Zn(bpbo)_II_60° betrachtet. Als nächstes wurden die kristallographischen Daten von Zn(bpbo)_II_60° in die Software *VESTA* (Ver. 3.5.7 64-bit Edition) eingelesen, da hier die

eindeutige Zuordnung der Kristallflächen möglich war. Diese erlaubt es, gezielt Kristallflächen unter Gewichtung darzustellen, womit möglich ist, die Morphologie der erhaltenen Kristalle nachzustellen (Abbildung 5.56 rechts). Um die beobachtete Form der Kristalle zu erhalten, wurden die Kristallflächen mit den Millerschen Indizes $\{\pm 100\}$, $\{0\pm 10\}$, $\{00\pm 1\}$, $\{\pm 10\pm 1\}$ und $\{0\pm 1\pm 1\}$ benötigt. Durch die Erstellung des Kristallflächenmodells unter der gezielten Gewichtung der unterschiedlichen Kristallflächen konnte erkannt werden, dass die Kristalle mit einer Vorzugsrichtung entlang der c-Achse wachsen. Die $\{\pm 100\}$ - und $\{0\pm 10\}$ -Flächen konnte eindeutig aufgrund der unterschiedlichen Spitzen zugeordnet werden: Der Blick entlang $(1\ 0\ 0)$ zeigt die $\{\pm 100\}$ -Flächen, der Blick entlang $(0\ 1\ 0)$ zeigt die $\{0\pm 10\}$ -Flächen. Ausgehend von diesen Ergebnissen, konnten also sowohl die Kristalle von Zn(bpbo)_II_90°_Mesitylen als auch von Zn(bpbo)_II_60° für die Untersuchungen im elektrischen Feld genutzt werden.

Aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den dipolaren Gruppen kann es zu einer globalen Ausordnung der Dipole in den geöffneten Strukturen von Zn(bpbo) kommen. Dabei können verschiedene Szenarien unterschieden werden: alle Dipole ordnen sich in eine Richtung aus (ferroelektrischer Zustand), alle Dipole entlang einer „Kette“ richten sich in die gleiche Richtung aus, im Mittel kompensieren sich allerdings alle Dipole (antiferroelektrischer Zustand), oder die Dipole zeigen sich gegenseitig unbeeinflusst und liegen statistisch verteilt im Netzwerk vor (Abbildung 5.57).

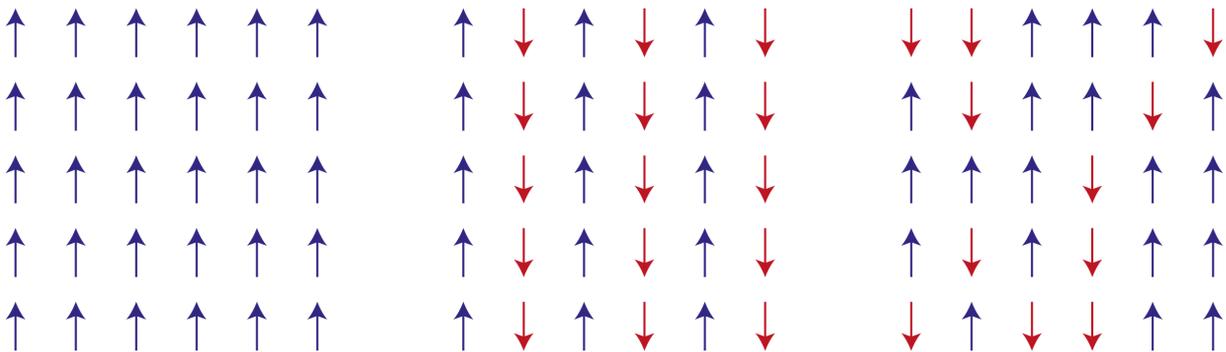


Abbildung 5.57: Ausrichtung der Dipole innerhalb des Netzwerks: Ferroelektrisch (links), antiferroelektrisch (Mitte), statistisch verteilt (rechts).

Einkristallmessungen aller Strukturen von Zn(bpbo)_II ergaben immer eine statistische Verteilung der Dipole. Wechselwirkungen zwischen einzelnen Kristallen konnten experimentell nicht festgestellt werden. Eine ferroelektrische Anordnung würde also nur dann Sinn machen, wenn diese in Domänen ausgebildet werden, welche das Gesamtdipolmoment zu 0 addieren.

Naheliegender wäre allerdings eine antiferroelektrische Anordnung oder statische Verteilung der Dipole. Nichtsdestotrotz sollten sich die Dipole, vorausgesetzt das elektrische Feld ist groß genug, um die vorliegenden energetischen Barrieren zu überwinden, in einem elektrischen Feld im ferroelektrischen Zustand ausordnen lassen. Dies wurde mittels einfacher Polungsexperimente im elektrischen Feld versucht. Die unterschiedlichen Versuchsaufbauten sind in Abbildung 5.58 dargestellt.

Zwei experimentelle Aufbauten können dabei unterschieden werden: Im ersten (Abbildung 5.58a-c) wurden Kristalle zwischen zwei 100 μm entfernte aufgedampfte ca. 50 nm hohe Titan-elektroden eingebracht, im zweiten wurden zwei Spitzen aus medizinischen Stahl mit 300 μm Abstand so angebracht, dass diese jeweils mit der Spitze auf der Kontaktoberfläche auflagen (Abbildung 5.58d). Beide Aufbauten erlaubten das Anlegen von Spannungen von maximal ca. 800 V, bevor es zu Kriechströmen und ab ca. 1 kV zu Durchschlägen kam. Um ein besseres Verständnis für die entstehenden elektrischen Felder zwischen den Elektroden zu bekommen, wurden diese mittels der Software *COMSOL Multiphysics (Ver. 5.3a)* simuliert. In einer Höhe von 25 μm über der Oberfläche entstehen für eine angelegte Spannung von 500 V elektrische Felder in einer Größenordnung von ca. 27 kV cm^{-1} , in einer Höhe von 50 μm ca. 22 kV cm^{-1} . Für eine angelegte Spannung von 700 V steigert sich das elektrische Feld auf ca. 38 kV cm^{-1} für eine Höhe von 25 μm , bzw. ca. 31 kV cm^{-1} für eine Höhe von 50 μm . Die untersuchten Kristalle liegen mit einer Höhe von ca. 30-40 μm zwischen den für die Simulation vorgegebenen Abstand. Die ermittelten elektrischen Feldstärken wurden mit Luft als Medium bestimmt, etwaige Einflüsse durch Eigenschaften des Kristalls wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Abbildung 5.58a zeigt den ersten Testaufbau. Hierfür wurde ein ca. 100 μm großer Kristall zwischen die Elektroden platziert. Dieser wurde dabei so orientiert, dass die c-Achse mit einem Winkel von ca. 10-20° von der Parallelen der Kontakte ausgelenkt ist, um eine etwaige Rotation des Kristalls zu erleichtern. Diese wurde erwartet, da die Dipole sich entlang der Richtung der maximalen Polarisierung ausrichten sollten (c-Achse). Abbildung 5.59 oben zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen. Als Ausgangssituation wurde ein Einkristall von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}} 60^\circ$ mit Abmessungen von ca. 130x35x30 μm mit einem Winkel von ca. 15° Auslenkung zwischen den Elektroden platziert. Schrittweise wurde die angelegte Spannung und damit die resultierende

Feldstärke erhöht. Bei Spannungen von ca. 300 V konnte eine erste Rotation des Kristalls beobachtet werden, welche sich bis hin zu einer Spannung von ca. 700 V weiter verstärkt hat.

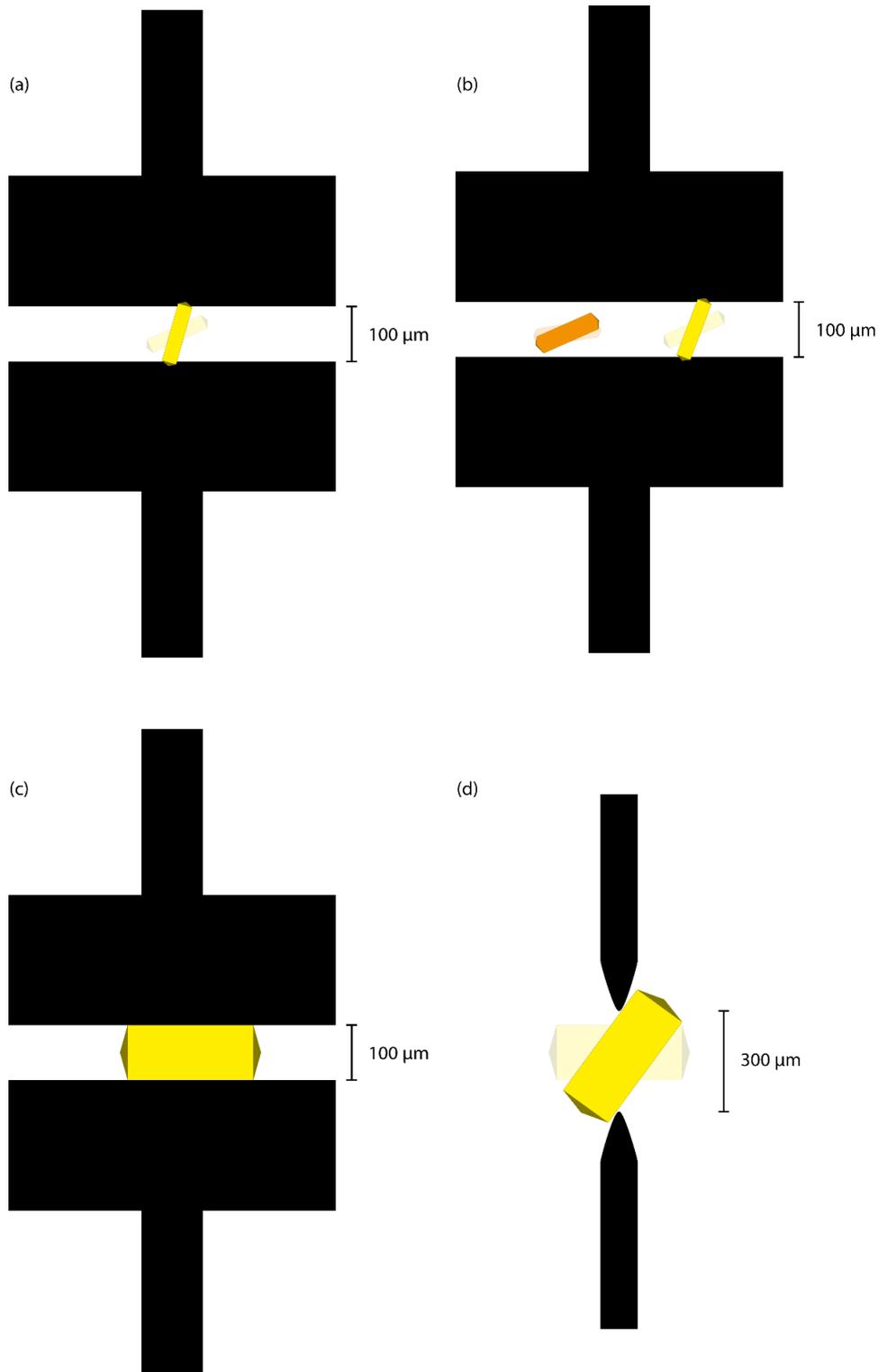


Abbildung 5.58: Unterschiedliche Versuchsaufbauten für Polungsexperimente im elektrischen Feld. (a) Zn(bpbo)_II zwischen zwei flachen Elektroden. (b) Zn(bpbo)_II und Zn(bpbo)_X zwischen zwei flachen Elektroden. (c) Zn(bpbo)_II zwischen zwei flachen Elektroden, wobei eine Ausrichtung entlang der kristallographischen c-Richtung nicht möglich ist. (d) Zn(bpbo)_II zwischen zwei spitzen Elektroden.

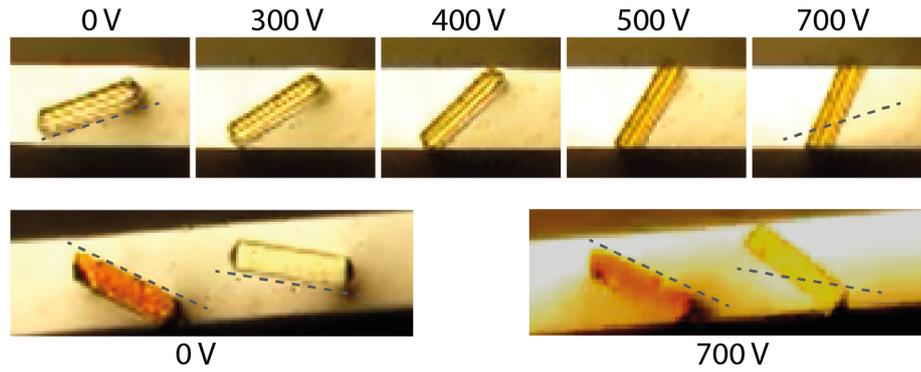


Abbildung 5.59: Untersuchungen von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}}60^\circ$ im elektrischen Feld (oben). Vergleich zwischen $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}}$ und $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{X}}$ im elektrischen Feld (unten).

Diese Rotation kann zum einen durch das Ausrichten der dipolaren Einheiten im Kristall verursacht werden, wobei für die parallele Anordnung von c -Achse und Feldlinien ein Maximum im Gesamtdipolmoment erreicht werden würde, oder zum anderen durch Polarisierungseffekte des Kristalls selbst, unabhängig von den dipolaren Einheiten. Um letzteres auszuschließen, wurden in einem zweiten Experiment (Abbildungen 5.58b und 5.59 unten) zusätzlich ein Kristall von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{X}}$ zwischen die Elektroden platziert. Beim Anlegen von Spannungen bis zu 700 V konnte dabei nur eine minimale Rotation von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{X}}$ beobachtet werden, vermutlich aufgrund etwaiger Polarisierungseffekte, dagegen eine beträchtliche Auslenkung von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}}60^\circ$. Auch wenn dies kein eindeutiger Nachweis ist, erlaubt es zumindest die Mutmaßung, dass es sich in der Tat nicht nur um Polarisierungseffekte handelt, sondern dass auch die dipolaren Rotoren eine Rolle spielen.

In einem weiteren Schritt wurde ein großer Einkristall von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}}60^\circ$ mit Abmessungen von ca. $350 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$ zwischen den Elektroden platziert. Die Idee war hier eine etwaige Rotation des Kristalls selbst auszuschließen, um die Effekte des elektrischen Feldes auf die Polarisierung des Lichts aufgrund der Ausrichtung der Linker zu untersuchen. Dabei wurden die Polarisationsfilter im Mikroskop so angeordnet, dass es zu maximaler Auslöschung im Ruhezustand kommt. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes und das Ausrichten der dipolaren Einheiten der Linker entlang der Feldlinien (in diesem Fall senkrecht zur c -Achse) sollte eine Änderung in der Polarisierung des Lichtes beobachtet werden, was jedoch nicht der Fall war. Hier kann spekuliert werden, dass dies vielleicht mit der Auflösung von Unterschieden in Polarisierung des Messsystems zusammenhängt: Womöglich ist das Messsystem nicht empfindlich genug um diese Unterschiede aufzulösen. Auch konnte der Kristall nie vollständig ausgelöscht werden, was

vermutlich durch störendes Streulicht begründet werden kann. Eine Überarbeitung des Aufbaus und der Bedingungen könnte hier etwa Abhilfe schaffen.

Als letztes wurde noch ein weiterer Aufbau realisiert, in welchem die Flächenelektroden durch Spitzen ersetzt wurden (Abbildung 5.58d). Die Idee war, aufgrund der Spitzengeometrie ein inhomogenes elektrisches Feld zu schaffen, das lokal an den Spitzen besonders groß wird. Dabei wurde wiederum ein Kristall von Zn(bpbo)_II_60° mit Abmessungen von ca. 350x100x100 µm zwischen den Elektrodenspitzen platziert und die Polarisationsfilter des Mikroskops so positioniert, dass es zur maximalen Auslöschung kommt. Auch hier konnte keine Änderung in der Polarisation des Lichtes beobachtet werden, allerdings kam es zu einer Rotation des Kristalles analog zu den anfangs durchgeführten Experimenten.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass sich die erhaltene (teil)offene Struktur von Zn(bpbo)_II durchaus für Untersuchungen im elektrischen Feld eignen könnte. Allerdings müssen Aufbau und Bedingungen optimiert werden, um etwaige Änderungen beobachten zu können. Dies ist Bestandteil aktueller Forschung einer kooperierenden Arbeitsgruppe.

5.3.2 Metallorganische Gerüstverbindungen des Strukturtyps $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(L)_6]$

Parallel zur Synthese von $Zn(bpbo)$ wurde daran gearbeitet, das Netzwerk $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bpbo)_6]$ ^{103,104} (wobei X für ein einfach positives Kation steht) durch die Inkorporation von H_2bpbo als organischer Linker zu synthetisieren. Dieses zeichnet sich, im Gegensatz zu $Zn(bpbo)$, durch hohe Starrheit und hervorragende Stabilität aus. Dies ist durch den strukturellen Aufbau begründet: Die SBU wird durch Ni_8 -Kuben gebildet, welche durch Hydroxide (oder in manchen Fällen teilweise auch Wasser) und dem deprotonierten Linker überbrückt werden. Weiter wurde auch die literaturbekannte Struktur $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bdp)_6]$ ^{120,181} synthetisiert, um eine Referenzstruktur ohne die dipolare Einheit, aber mit gleichem Aufbau zu erhalten. Die strukturellen Details, sowie Synthese, Charakterisierung und sämtliche weitere Erkenntnisse dieser Strukturen werden im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

5.3.2.1 Synthese und Charakterisierung von $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bdp)_6]$

Die SBU bildet den zentralen Baustein von MOFs und diktiert Eigenschaften wie Starrheit und Stabilität. Häufig können SBUs auch isoliert als Komplexe gefunden werden. So wurde beispielsweise eine würfelförmige SBU mit Ni^{II} -Kationen an den Würfecken, Hydroxiden an den Würfelflächen und 12 Anknüpfungspunkten in Form der durch Pyrazolate (pz) besetzten Würfelkanten als anionische SBU $[Ni_8(OH)_6(pz)_{12}]^{2-}$ in verschiedenen Komplexen beschrieben (Abbildung 5.60).^{104,182,183} Diese SBU wurde in Pyrazolat-basierte MOFs durch die Verwendung von mehrzähligen Liganden gezielt integriert, da sie in Folge starker Ni-N-Koordinationsbindungen eine extrem hohe Stabilität aufweisen und aufgrund ihrer kubischen Natur interessante, hochporöse Strukturen ermöglichen, die zahlreiche potenzielle Anwendungen bieten.^{120,181,184-190} Die Synthese eines solchen Netzwerks wurde erstmals von Masciocchi *et al.*¹⁰³ erreicht, die die Art der flächenverbrückenden Liganden (Wasser oder Hydroxid) und damit die Ladung des Netzwerks (neutral oder anionisch) eingehend mittels unterschiedlicher Analysemethoden untersuchten, da die Ladung für die Eigenschaften des Netzwerks von entscheidender Bedeutung ist. Die Autoren sind zu dem Schluss gekommen, dass die SBU neutral in das untersuchte MOF mit 4 OH^- und 2 H_2O -Liganden auf den Würfelseiten integriert ist. Alle nachfolgenden Veröffentlichungen wurden unter der Annahme publiziert, dass die erhaltenen SBUs neutral in Netzwerke integriert sind, obwohl dies im Widerspruch zur Natur der bekanntgemachten Pyrazolatkomplexe steht.^{103,120,181,184-194}

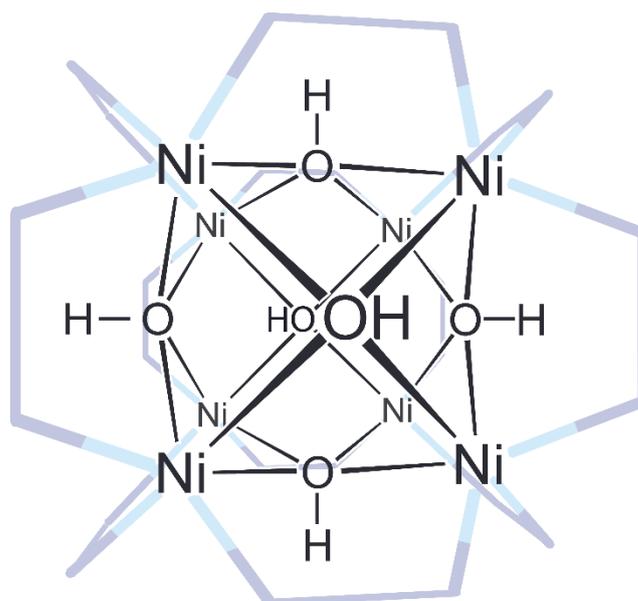


Abbildung 5.60: Visualisierung der anionischen SBU mit 6 OH⁻, die die Flächen des Ni₈-Würfels überbrücken. Die kantenverbrückenden Linker sind durch die violetten Linien gekennzeichnet.

Es ist jedoch von grundlegender Bedeutung, den Ladungszustand der SBU und damit des Netzwerkes zu kennen, da dieser die Stabilität und Anwendung stark beeinflusst. Unter Verwendung der literaturbekannten Struktur „[Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(bdp)₆“^{120,181} (hier in Anführungsstriche gesetzt, da die Bezeichnung, wie nachfolgend gezeigt wird, nicht eindeutig ist) wurde diese Thematik noch einmal im Detail adressiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in einem Aufsatz in der Zeitschrift *Chemical Communications* publiziert¹⁹⁵ und sollen nachfolgend ausführlich vorgestellt werden.

Die Fragestellung der Ladung des Netzwerkes, welche ausgesprochen schwer zu beantworten ist, wurde unter der Verwendung von unterschiedlichen Analysemethoden angegangen. Viele gaben dabei eindeutige Hinweise darauf, dass das Netzwerk, anders als bisher angenommen, anionisch vorliegt. Allerdings ist die Überführung in den neutralen Zustand unter den richtigen Bedingungen möglich. Allein dies zeigt bereits, dass es sich hierbei um ein Gleichgewicht handeln muss, und eindeutige Beschreibungen der Strukturen nicht immer möglich sind. Grundsätzlich können zwei Extrema unterschieden werden, der neutrale Zustand X_{2-x}[Ni₈(OH)_{6-x}(H₂O)_x(bdp)₆] (x=2), sowie der anionische Zustand X_{2-x}[Ni₈(OH)_{6-x}(H₂O)_x(bdp)₆] (x=0). Für den anionischen Zustand müssen Kationen in der Struktur vorliegen, welche die negative Ladung des Netzwerkes ausgleichen. Dabei kann es sich um netzwerkfremde Metallkationen handeln, oder andere Kationen, welche beispielsweise *in situ* entstehen. Erstere konnten nicht beobachtet werden, letztere sind

durch Röntgenbeugung oft aufgrund starker Fehlordnung nicht auflösbar. Analysemethoden wie IR-Spektroskopie können häufig Hinweise geben, quantitative Aussagen sind aber sehr schwer. Es wurden jedoch experimentelle Anhaltspunkte gefunden, dass Dimethylammonium (DMA^+), welches *in situ* durch die Zersetzung von Dimethylacetamid zu Dimethylamin und anschließender Deprotonierung des Liganden entsteht, in der Struktur zum Ladungsausgleich vorliegt. Durch Kationenaustausch wurde versucht DMA^+ durch schwere Cäsiumkationen zu ersetzen, welche wiederum in Röntgenbeugung einfacher aufgelöst werden können. Über diesen Weg konnte beispielsweise x für Cäsium als Kation eindeutig auf 1,76 bestimmt werden. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Entweder ist das Netzwerk zunächst neutral und wird durch Reaktion mit Cäsium in die anionische Form $\text{Cs}_{1,76}[\text{Ni}_8(\text{OH})_{5,76}(\text{H}_2\text{O})_{0,24}(\text{bdp})_6]$ umgewandelt;¹⁸⁶ oder das Netzwerk ist von Anfang an anionisch, wobei die Kationen ungeordnet vorliegen und daher in Einkristallstrukturanalysen nicht aufgelöst werden, und es findet nur ein Kationenaustausch unter Entstehung von $\text{Cs}_{1,76}(\text{DMA}^+)_{0,24}[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ statt. Die nachfolgende Diskussion wird zeigen, dass die anionische Natur der frisch synthetisierten Proben eindeutig nachgewiesen werden konnte.

5.3.2.1.1 Synthese von $\text{X}_{2-x}[\text{Ni}_8(\text{OH})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{bdp})_6]$

Insgesamt können drei verschiedene Synthesewege um $\text{X}_{2-x}[\text{Ni}_8(\text{OH})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{bdp})_6]$ ($\text{X}=\text{Kation}^+$) darzustellen unterschieden werden. Zwei dieser führen zu mikrokristallinen Produkten, einer zu Einkristallen.

Einkristalle von $\text{X}_{2-x}[\text{Ni}_8(\text{OH})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{bdp})_6]$ (**21a**) wurden in Anlehnung an literaturbekannte Syntheseverfahren synthetisiert.¹²⁰ Dazu wurde ein Äquivalent H_2bdp in einer Autoklave mit zwei Äquivalenten $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ in einer Mischung aus Dimethylacetamid und Wasser mehrere Tage lang bei 160 °C solvothermisch umgesetzt. Bulkproben von $\text{X}_{2-x}[\text{Ni}_8(\text{OH})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{bdp})_6]$ wurden durch solvothermische Reaktion von einem Äquivalent H_2bdp mit 1,33 Äquivalenten $\text{Ni}(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**21b**) oder $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (**21c**) in einer Mischung aus Dimethylacetamid und Wasser in einem Autoklaven über Nacht bei 135 bzw. 160 °C gewonnen. Die anschließende Suspendierung von **21a**, **b** und **c** in CsOH- bzw. CsCl-Lösungen bei Raumtemperatur unter wiederholtem Austausch der Metallsalzlösung ergab die Verbindung $\text{Cs}_{2-x}[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_x(\text{bdp})_6]$ (**22a**, **b** und **c**).

5.3.2.1.2 Charakterisierung von $X_{2-x}[\text{Ni}_8(\text{OH})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{bdp})_6]$ und $\text{Cs}_{2-x}[\text{Ni}_8(\text{OH})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{bdp})_6]$

Einkristalle von **21a**, **21a** nach Aktivierung bei 200 °C unter Vakuum und **22a** (zwei Kristalle) wurden mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht, wobei die Kristalldaten und Strukturparameter der entsprechenden Strukturen in Tabelle 5.17 aufgeführt sind. Die Einkristallmessungen von **22a** zeigen eindeutig, dass Cäsium stark fehlgeordnet im Netzwerk vorliegt. Die Positionen, welche dieses dabei einnimmt, können in Abbildung 5.61 gesehen werden. Abbildung 5.61a zeigt dabei die Einheitszelle von **22a** entlang der a-Achse, Abbildung 5.61b die SBU, wie sie in der Struktur vorliegt, wobei diese von fehlgeordneten Cs^+ -Kationen umgeben ist. Insgesamt kann Cäsium 96 verschiedene Positionen in der Einheitszelle einnehmen, wobei eine jede Position einen Besetzungsfaktor von 0,073(2) aufweist. Damit errechnet sich insgesamt ein Verhältnis von Ni:Cs von 8:1,76

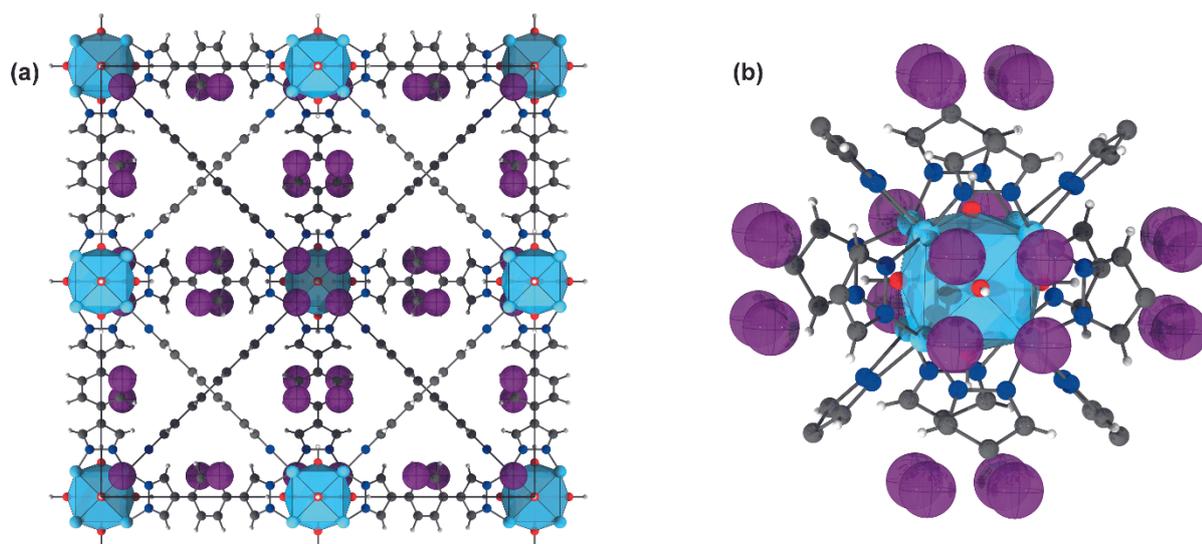


Abbildung 5.61: (a) Visualisierung der Einheitszelle von **22a** entlang der a-Achse. (b) Visualisierung der SBU von **22a** mit umgebenden ungeordneten Cs^+ -Kationen mit einem Besetzungsfaktor von 0,073(2). Ni, hellblau; O, rot; C, schwarz; H, weiß; N, dunkelblau; Cs, violett.

EDX-Analysen wurden mit Proben durchgeführt, die durch Suspension in Metallsalzlösungen von CsCl bzw. CsOH mit Cäsium ausgetauscht wurden. Der erstgenannte Austausch wurde vorgenommen, weil Chlorid neben Cäsium in der Probe nachgewiesen werden konnte, wenn das Netzwerk neutral vorliegt. Außerdem sollte Chlorid aufgrund der extrem niedrigen Basizität auch keine Deprotonierung der Wasserliganden in einem potenziell neutralen Netzwerk verursachen. Ein ausschließlicher Cäsiumnachweis sollte im neutralen Fall nicht möglich sein. In allen Proben, in denen der Austausch mit CsCl durchgeführt wurde, konnte bei EDX-Messungen jedoch nur

Cäsium, aber kein Chlorid nachgewiesen werden, was eindeutig für den anionischen Fall des Netzwerks spricht. Danach wurde der Austausch grundsätzlich mit CsOH durchgeführt, da mit diesem Ansatz bessere Ergebnisse erzielt werden konnten. Die erfolgreiche Einbindung der Kationen in das Netzwerk mit dem erwarteten Verhältnis von Nickel zu Cäsium von 8:2 für den anionischen Fall $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ konnte nachgewiesen werden, wobei die ermittelten Werte in Tabellen 5.15 und 5.16 aufgeführt sind (siehe auch Abbildungen A.68 - A.72 im Anhang).

Tabelle 5.15: Überblick über die prozentualen Atomverhältnisse der verschiedenen EDX-Messungen für **22a**.

	Spektrum 10	Spektrum 11	Spektrum 12	Spektrum 13
Ni	79,45	78,87	80,10	79,13
Cs	20,55	21,13	19,90	20,87
Gesamt	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabelle 5.16: Statistik der verschiedenen EDX-Messungen für **22a**.

Statistik	Ni	Cs
Max	80,10	21,13
Min	78,87	19,90
Standardabweichung	0,53	0,53

Um Phasenreinheit und Kristallinität der Proben sicherzustellen, wurden kontinuierlich PXRD-Messungen durchgeführt und die experimentellen Ergebnisse mit den simulierten Daten verglichen. Abbildung 5.62 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Messungen. Dabei erkennt man, dass für alle Messungen immer eine sehr gute Übereinstimmung mit dem simulierten Daten vorliegt, unabhängig davon, ob die Probe frisch synthetisiert, aktiviert oder mit Cäsium ausgetauscht vorliegt.

Tabelle 5.17: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**21a**), $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH})_2(\text{bdp})_6]$ (**21a aktiviert**) und $\text{Cs}_{1,76}[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**22a**), bzw. $\text{Cs}_{1,27}[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**22a 2**). Die Daten wurden mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda=0,71703 \text{ \AA}$) aufgenommen.

	21a	21a aktiviert	22a	22a 2
Empirische Formel	$\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{N}_{24}\text{Ni}_8\text{O}_6$	$\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{N}_{24}\text{Ni}_8\text{O}_6$	$\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{Cs}_{1,76}\text{N}_{24}\text{Ni}_8\text{O}_6$	$\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{Cs}_{1,27}\text{N}_{24}\text{Ni}_8\text{O}_6$
M_r (g mol $^{-1}$)	1821,07	1821,07	2054,50	1990,00
T (K)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Kristalldimensionen (mm)	0,08 x 0,08 x 0,075	0,08 x 0,08 x 0,075	0,1 x 0,1 x 0,095	0,08 x 0,08 x 0,075
Kristallsystem	Kubisch	Kubisch	Kubisch	Kubisch
Raumgruppe	F m $\bar{3}$ m (Nr. 225)	F m $\bar{3}$ m (Nr. 225)	F m $\bar{3}$ m (Nr. 225)	F m $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a (\AA)	25,4003(3)	25,3036(11)	25,3948(5)	25,4123(5)
V , (\AA^3)	16387,6(6)	16201(6)	16377,0(10)	16410,9(10)
Z	4	4	4	4
D_c (g cm $^{-3}$)	0,738	0,747	0,833	0,805
μ (mm $^{-1}$)	0,930	0,940	1,315	1,207
F(000)	3704	3704	4090	3984
Θ -Bereich ($^\circ$)	2,268 – 29,971	2,277 – 27,486	2,268 – 27,489	2,267 – 29,956
Gesammelte Reflexe	13546	125932	16345	25161
Individuelle Reflexe	1249	993	999	1249
Parameter/Einschränkungen	44/2	42/2	53/3	52/8
$R(\text{int})$	0,0271	0,0483	0,0673	0,0337
GooF	1,060	1,122	1,072	1,105
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0,0215	0,0214	0,0457	0,0388
wR_2 (all data) b	0,0616	0,0629	0,1428	0,1306
Größter Diff. Peak; Loch (e \AA^{-3})	0,338; -0,199	0,493; -0,232	0,791; -0,795	1,603; -0,815

$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. $^b wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

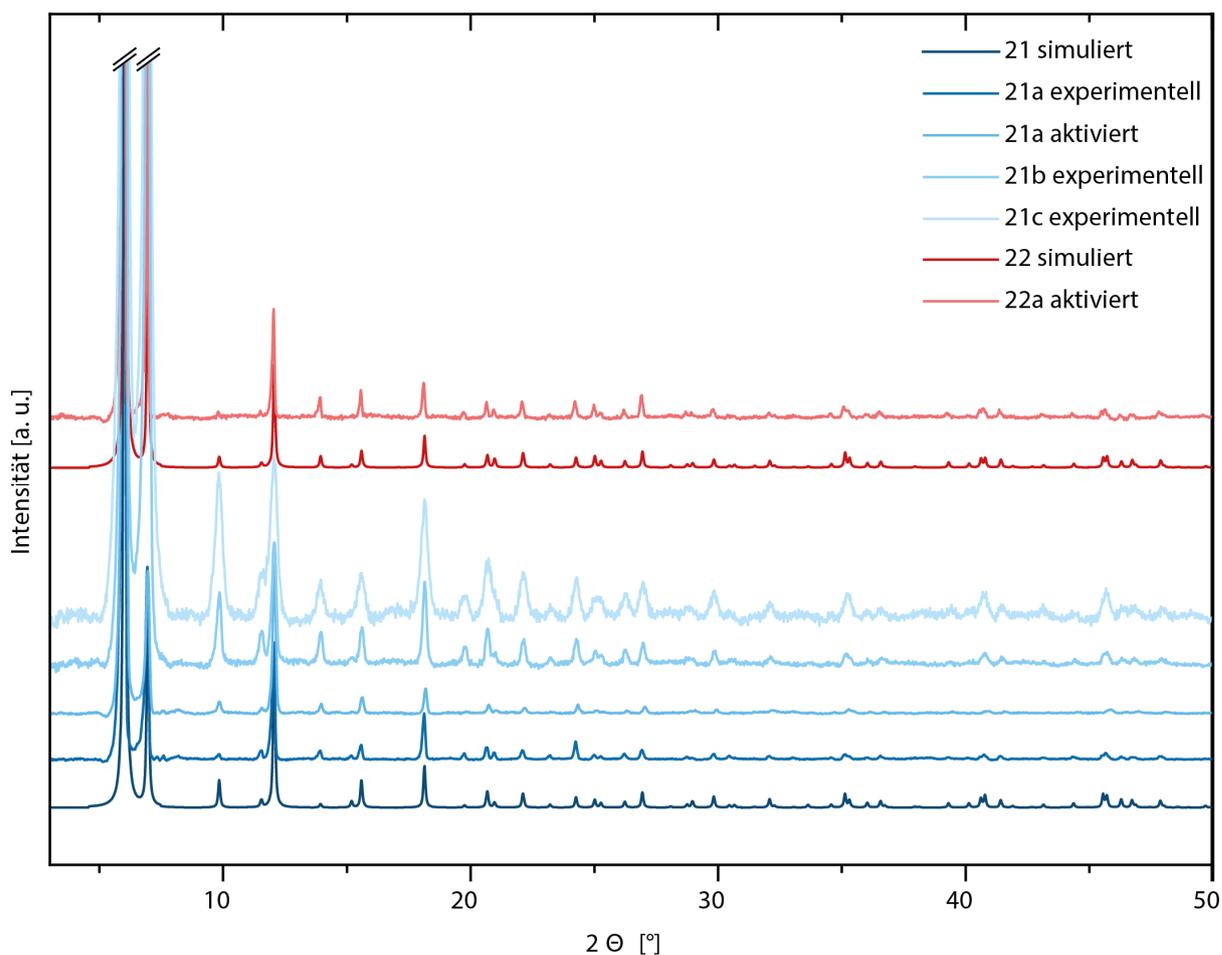


Abbildung 5.62: PXR-D-Messungen für die cäsiumfreien Strukturen **21**, sowie cäsiumhaltigen Strukturen **22** im Vergleich zu den jeweiligen simulierten Daten.

Um ein besseres Verständnis der SBU-Ladung zu erlangen, wurden in einem nächsten Schritt temperaturabhängige Messungen mittels diffuser Reflexions-IR-FT-Spektroskopie (DRIFTS) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zunächst theoretische Berechnungen an SBU-Cluster-Modellen ausgeführt, um die erwarteten IR-aktiven O-H-Schwingungen besser beurteilen zu können. Abbildung 5.63 zeigt eine Übersicht über die erwarteten IR-aktiven Schwingungen für die beiden anionischen Cluster $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$ und $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$ sowie den neutralen Cluster $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pz})_{12}]$, die mit Hilfe von theoretischen Berechnungen an SBU-Clustermodellen erhalten wurden. Eine Visualisierung der entsprechenden Schwingungen kann Abbildungen A.73 - A.80 im Anhang entnommen werden. Hierbei ist zu beachten, dass diese Rechnungen zur Zuordnung der beobachteten Schwingungen durchgeführt wurden, nicht aber um Aussagen über die zu erwartenden Wellenzahlen zu erhalten. Die symmetrischen und asymmetrischen Streckerschwingungen der Wasserliganden werden in den theoretischen Berechnungen als

einzelnen aufgelöste Schwingungen dargestellt. In den Experimenten lässt sich für sie nur eine verbreiterte Bande nachweisen, die durch Überlagerung aufgrund ähnlicher Energien entsteht.

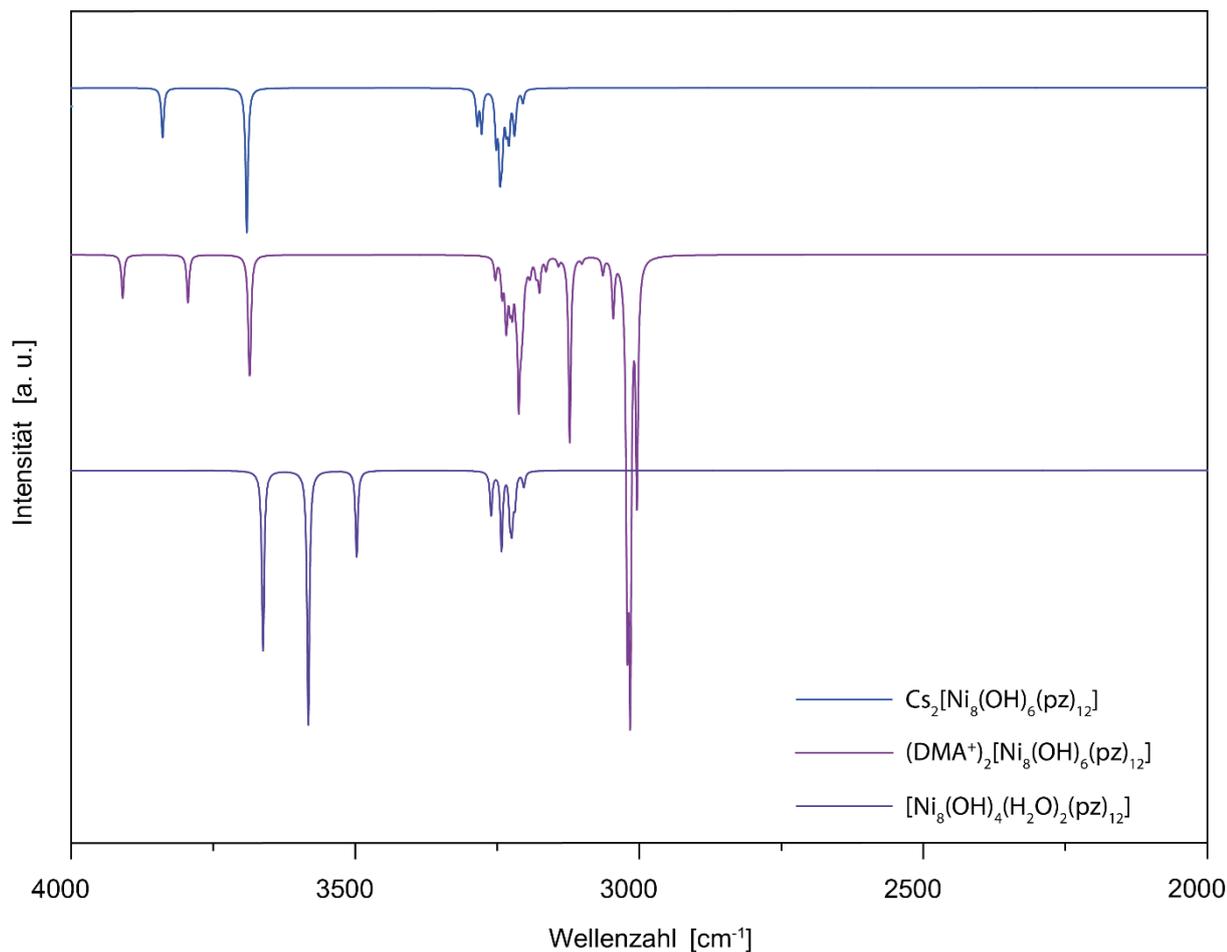


Abbildung 5.63: Theoretische Berechnung der erwarteten IR-Schwingungen unter Verwendung von SBU-Cluster-Modellen.

Das Hauptaugenmerk liegt in der nachfolgenden Betrachtung auf 5 Schwingungen, die in Abbildung 5.64 hervorgehoben wurden, welche die Ergebnisse der DRIFTS-Messungen an den Bulk-Proben von $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**22b**), $(\text{DMA}^+)_x[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{2-x}(\text{bdp})_6]$ (**21b**) und $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**21c**) zeigt: Schwingungen 2 (3589 cm^{-1} , vgl. Abbildungen A.74, A.77 und A.78) und 5 (3395 cm^{-1} , vgl. Abbildungen A.79 und A.80), die den O-H-Streckschwingungen von Hydroxid bzw. Wasser zugeordnet werden können, sowie Schwingungen 1 (3664 cm^{-1} , vgl. Abbildung A.75), 3 (3534 cm^{-1} , vgl. Abbildung A.73) und 4 (3520 cm^{-1} , vgl. Abbildung A.76), die den O-H-Streckschwingungen von Hydroxid in Wechselwirkung mit den die SBU umgebenden Kationen (1 und 4 für Dimethylammonium, 3 für Cäsium) zugeordnet werden können. Für den anionischen Fall $[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]^{2-}$ würde man Schwingung 2 erwarten, sowie, je nach Kation,

entweder Schwingungen 1 und 4 oder Schwingung 3; für den neutralen Fall $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdp})_6]$ Schwingungen 2 und 5.

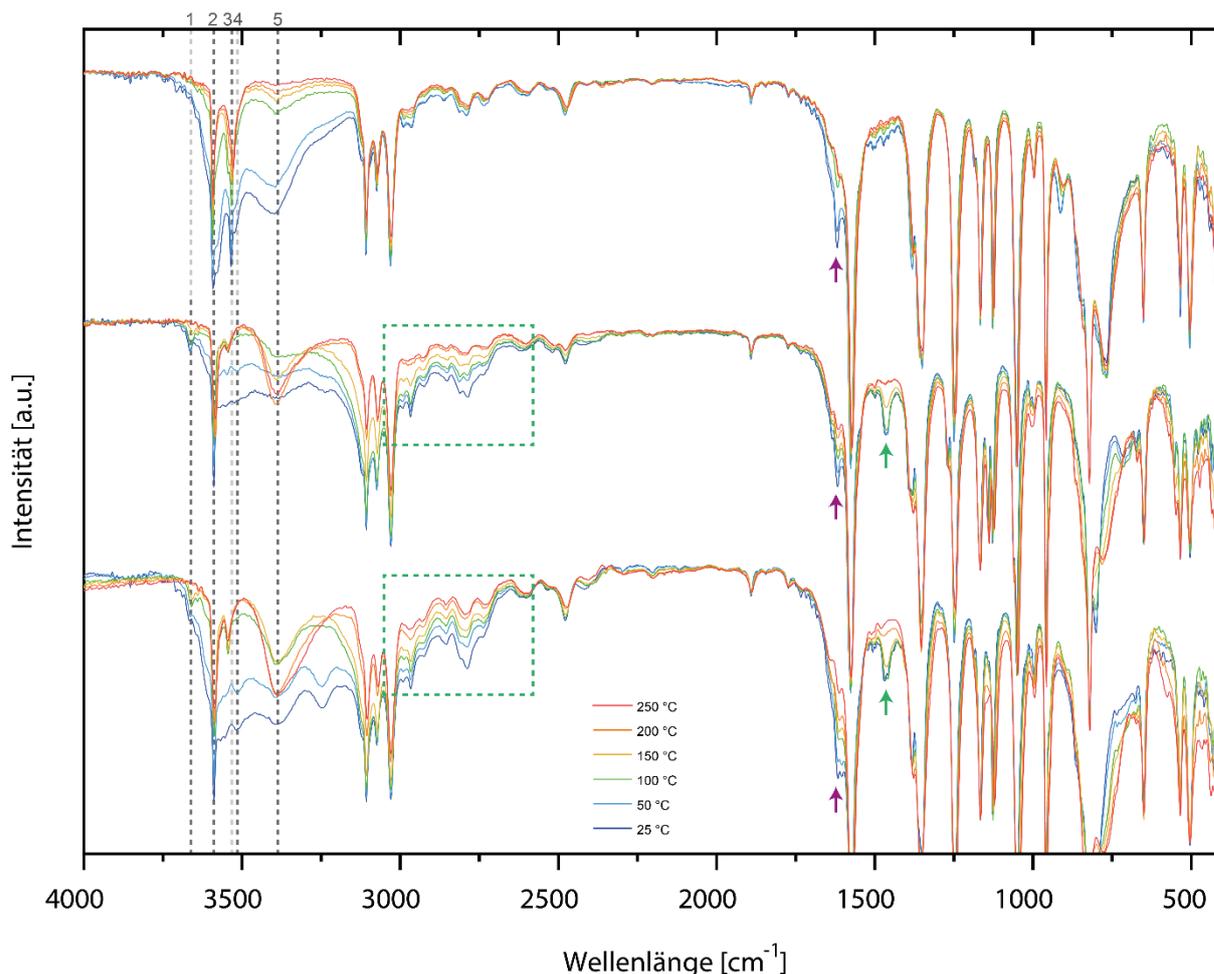


Abbildung 5.64: Temperaturabhängige DRIFTS-Messungen für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**22b**, oben), $(\text{DMA}^+)_x[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{2-x}(\text{bdp})_6]$ (**21b**, Mitte) und $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**21c**, unten). Die grau gestrichelten Linien deuten die Schwingungen von Interesse an, die grünen gestrichelten Boxen sowie die grünen Pfeile zeigen die Schwingungsbereiche an, welche Dimethylammonium, die lila Pfeile die Schwingungsbereiche, welche Dimethylacetamid zugeschrieben werden können.

Abbildung 5.64 oben zeigt die Ergebnisse der DRIFTS-Messungen für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**22b**). Hier sind Schwingungen 2, 3 und 5 bei niedrigen Temperaturen zu sehen, wobei Schwingung 5 mit steigender Temperatur abnimmt, bis sie verschwindet. Wie erwartet kann das cäsiumhaltige Netzwerk von Anfang an als anionisch beschrieben werden und nur adsorbiertes Wasser wird allmählich freigesetzt (repräsentiert durch Schwingung 5). Abbildung 5.64 Mitte zeigt die Ergebnisse der DRIFTS-Messungen für $(\text{DMA}^+)_x[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{2-x}(\text{bdp})_6]$ (**21b**). Für Schwingung 2 ist eine starke Auslenkung zu erkennen, Schwingung 5 ist schwach ausgeprägt und wird mit steigender Temperatur proportional intensiver. Außerdem sind Schwingungen 1 und 4 nur schwach

ausgeprägt und verschwinden bei Temperaturen von etwa 100-150 °C. Ein ähnliches Bild ergibt sich für $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**21c**) in Abbildung 5.64 unten, obwohl sich hier Schwingung 5 erst bei Temperaturen über 100 °C bildet und Schwingung 1 stärker ausgeprägt ist. Da bei **21b** im Gegensatz zu **21c** Schwingung 5 von Anfang an deutlich zu erkennen ist, ist davon auszugehen, dass **21b** bei niedrigen Temperaturen teilweise anionisch in Form von $(\text{DMA}^+)_x[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{2-x}(\text{bdp})_6]$ ($x < 2$) vorliegt, während **21c** vollständig anionisch in Form von $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ vorliegt. Die Ladung wird durch DMA^+ ausgeglichen, das während der Synthese gebildet wird (durch Zersetzung von Dimethylacetamid zu Dimethylamin und anschließender Deprotonierung des Liganden) - dies erklärt auch die zusätzlichen Schwingungen 1 und 4, die aus der Wechselwirkung zwischen OH-Gruppe und Kation resultieren. Bei Temperaturen von etwa 150 °C und höher ist eine zunehmende Abnahme von 1 und 4 und eine Zunahme von 5 zu beobachten, was durch einen Protonentransfer von Dimethylammonium auf die SBU erklärt werden kann, wodurch diese neutralisiert und Dimethylamin freigesetzt wird. Dies wirft die Frage auf, wie die ungleiche Beschaffenheit der SBU für **21b** und **21c** zu erklären ist. Es ist anzunehmen, dass dies durch die unterschiedliche Basizität des Anions des Metallsalzes erklärt werden kann: Im Fall von **21b** ist von Anfang an eine mäßig starke Base in Form von Acetat vorhanden, die eine teilweise Deprotonierung des Linkers unter Ausbildung von neutraler Essigsäure ermöglicht, während **21c** allein auf der *in situ*-Bildung von Dimethylamin als Base beruht, die den Linker unter Entstehung von kationischem Dimethylammonium deprotoniert.

Betrachtet man den restlichen Bereich der Spektren in Abbildung 5.64, so kann im Ausschnitt zwischen etwa 2600 und 3000 cm^{-1} für die Proben **21b** (Mitte) und **21c** (unten) ein Untergrund beobachtet werden (angedeutet durch die grünen, gestrichelten Boxen), der mit steigender Temperatur abnimmt. Darüber hinaus ist die Abnahme zweier Banden zu beobachten: Zum einen eine allmähliche Abnahme der Vibration bei etwa 1617 cm^{-1} (lila Pfeile) und zum anderen bei 1463 cm^{-1} (grüne Pfeile) bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C. Das erste Ereignis der Bandenabnahme kann auf die allmähliche Freisetzung von Dimethylacetamid zurückgeführt werden, während das zweite und die Abnahme des Untergrunds zwischen 2600 und 3000 cm^{-1} auf die Freisetzung von Dimethylamin nach erfolgreicher Protonenübertragung auf die SBU unter Neutralisierung der SBU zurückgeführt werden kann (vgl. Abbildung 5.65 für die IR-Daten von Dimethylacetamid und Dimethylaminhydrochlorid¹⁹⁶ im Vergleich zu $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$

(**21b**). Dementsprechend kann in der DRIFTS-Messung von **22a** in Abbildung 5.64 oben nur die erste Bandenabnahme beobachtet werden, nachdem Cs^+ das Kation gebildet hat. Darüber hinaus kann eine weitere Schwingung bei etwa 3546 cm^{-1} für die beiden cäsiumfreien Strukturen (Abbildung 5.64 Mitte und unten) beobachtet werden, die bei ähnlichen Energien liegt wie die zusätzliche OH-Streckschwingung, die durch Cäsium verursacht wird (3530 cm^{-1}). Dies wird auf die Wechselwirkung der OH-Gruppen mit anderen elementaren Verunreinigungskationen zurückgeführt, die aus synthetischen Gründen nicht ausgeschlossen werden können (Verunreinigungen durch Metallsalz, Rückständen an Gefäßwänden usw.). Dieselbe Schwingung findet sich schwach ausgeprägt auch in den IR-Studien von Masciocchi *et al.*¹⁰³

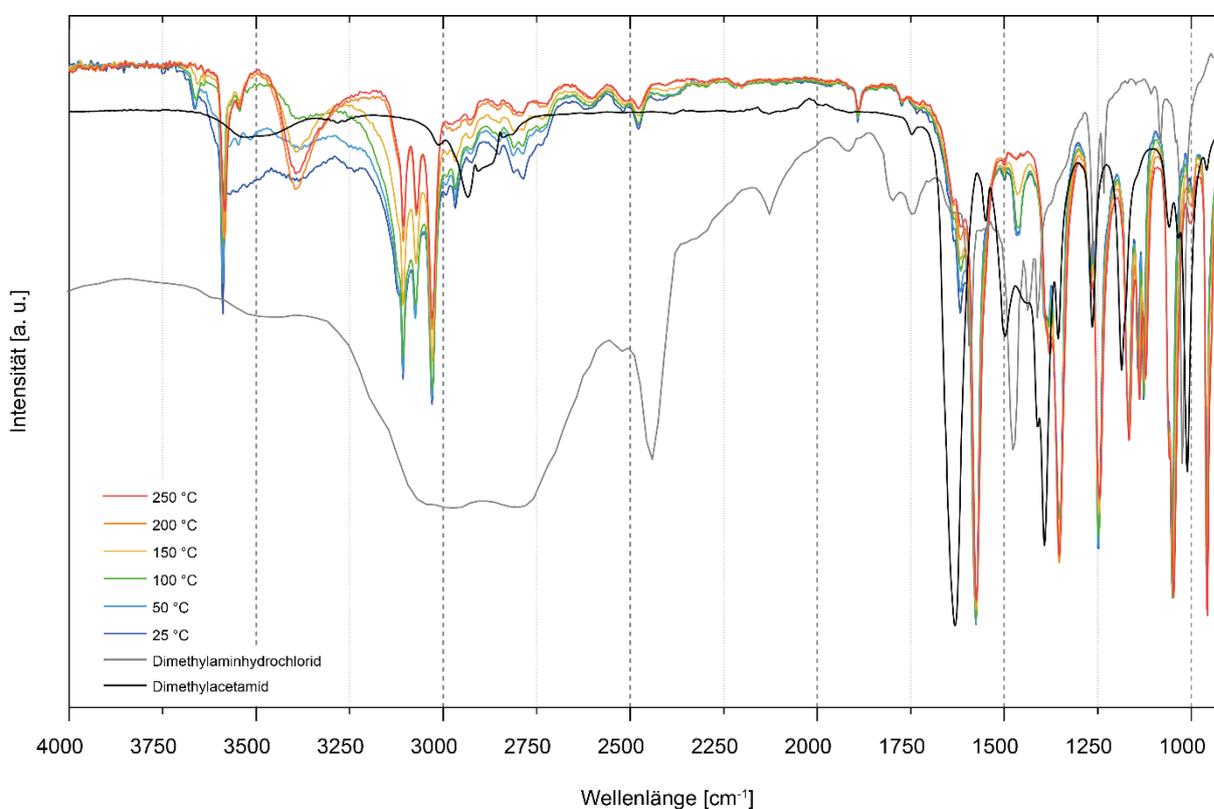


Abbildung 5.65: DRIFTS-Messung für $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**21b**) und Vergleich mit IR-Spektren von Dimethylaminhydrochlorid¹⁹⁶ und Dimethylacetamid.

Für die Einkristallproben **21a** und **22a** wurde eine analoge DRIFTS-Untersuchung wie für die Bulk-Proben durchgeführt, wobei hier synthesebedingte Verunreinigungen von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ beobachtet werden konnten. Hier kann eine weitere OH-Streckschwingungsbande bei 3644 cm^{-1} $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sowie eine Bande bei etwa 1705 cm^{-1} adsorbiertem Wasser zugeordnet werden, wobei letztere oberhalb von 100 °C verschwindet (Abbildung 5.66).

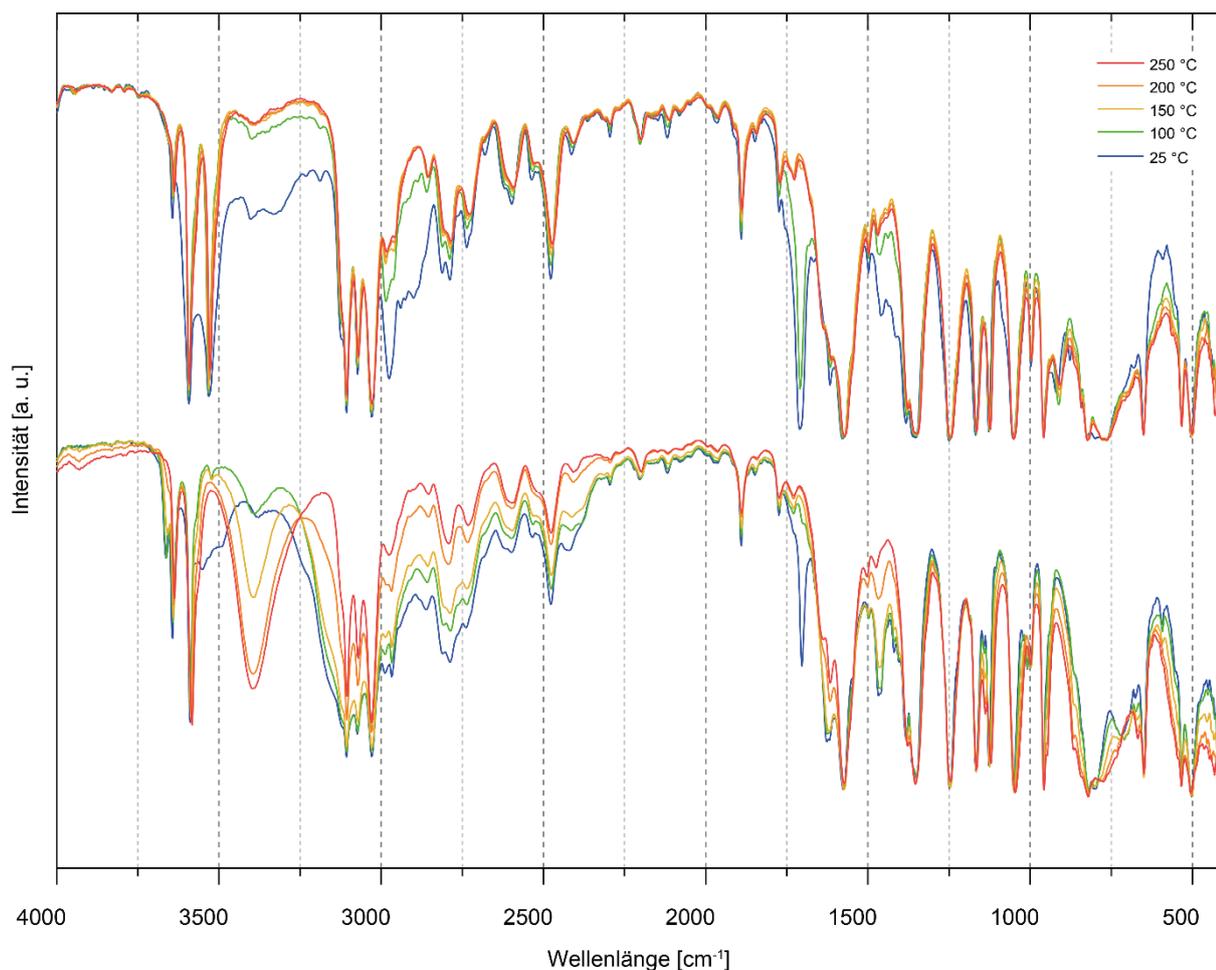


Abbildung 5.66: DRIFTS-Messung für Einkristallproben von $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6] \cdot (\text{Ni}(\text{OH})_2)_x$ (**21a**, unten) und $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6] \cdot (\text{Ni}(\text{OH})_2)_x$ (**22a**, oben).

Um die Annahme zu überprüfen, dass die Dimethylaminfreisetzung nach dem Protonentransfer erfolgt, und um die Möglichkeit auszuschließen, dass es sich um ein reversibles System handelt, bei dem nach dem Abkühlen erneut DMA^+ durch Protonenübertrag entstehen würde, wurden temperaturabhängige Massenspektrometriemessungen durchgeführt, die die erwartete Freisetzung bestätigten. Messungen wurden für **21c** (a) und **21c** (b) nach Aktivierung bei 200 °C durchgeführt (Abbildung 5.67). Es wurden alle Elementarmassen nachgewiesen, welche für Dimethylamin, Dimethylacetamid und deren Zersetzungsprodukte zu erwarten sind. Eine detaillierte Auswertung wurde durch die starke Vermischung der Massensignale und ihrer Fragmente behindert. Es konnten jedoch alle für Dimethylamin erwarteten Signale nachgewiesen werden. Auch die Annahme, dass nach einer einmaligen Freisetzung (a) keine weitere Freisetzung nach Aktivierung (b) erfolgt, konnte beobachtet werden.

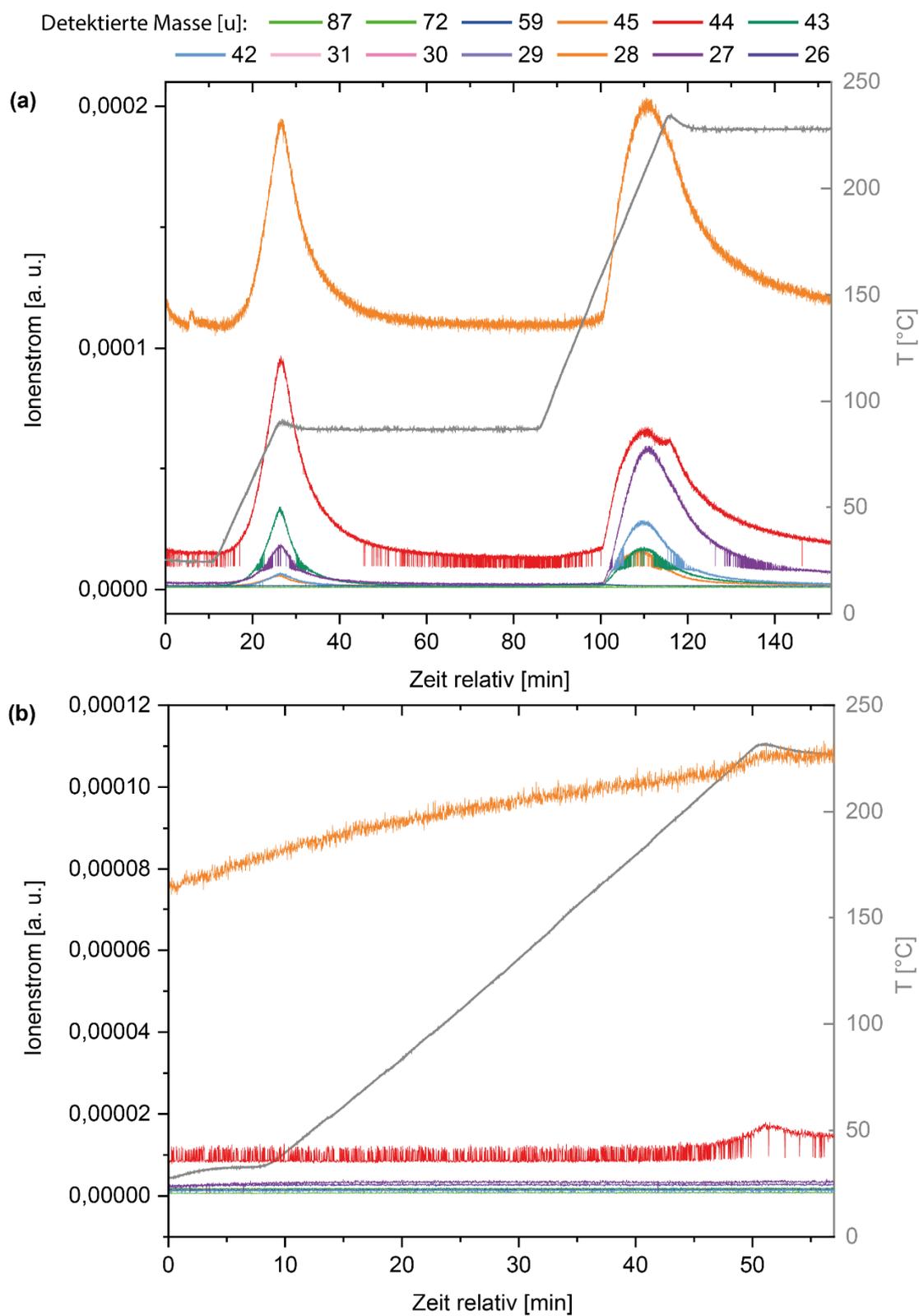


Abbildung 5.67: Temperaturabhängige massenspektroskopische Messung für (a) $(\text{DMA}^+)_x[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{2-x}(\text{bdp})_6]$ (**21c**) und (b) **21c** nach Aktivierung bei 200 °C.

Als nächstes wurde das Sorptionsverhalten der Strukturen betrachtet, wobei hier jeweils aktivierte Proben in Betracht gezogen wurden. Die cäsiumfreie Struktur sollte hier also komplett aktiviert vorliegen, die cäsiumhaltige sollte etwas weniger zugängliche Oberfläche aufgrund der Cäsiumkationen in den Poren aufweisen.

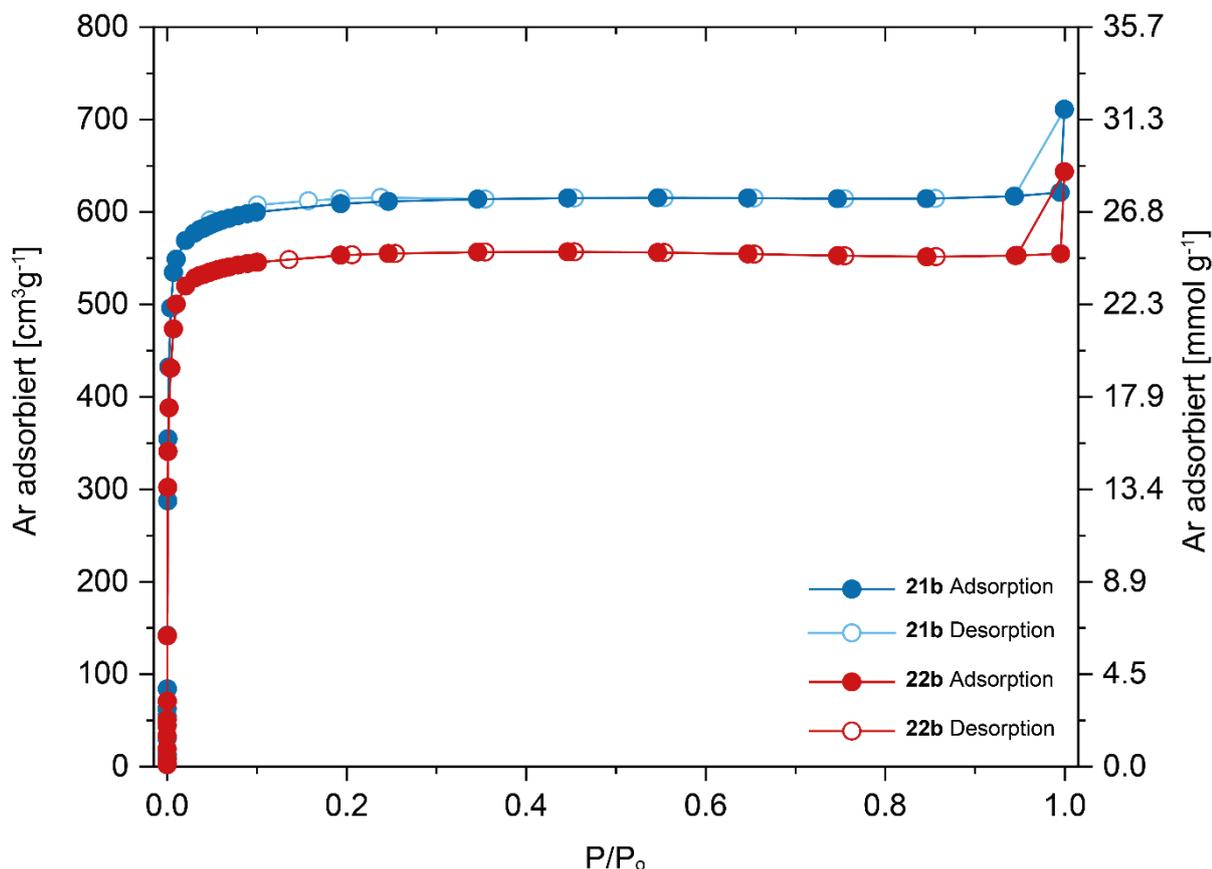


Abbildung 5.68: Ar-Adsorptionsmessungen bei 77 K für $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdp})_6]$ (**21b**, aktiviert) und $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**22b**).

In der Tat konnten die Erwartungen auch experimentell für Ar-Adsorptionsmessungen bei 77 K beobachtet werden (Abbildung 5.68). Für die cäsiumfreie Probe $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdp})_6]$ ergibt sich eine Oberfläche von ca. $2148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r=0,999986$ und $C=1,568\text{E}^3$ für 5 ausgewählte Datenpunkte in einem Druckbereich von $0,002-0,02 P/P_0$, und für die cäsiumhaltige Probe $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ konnte eine Oberfläche von ca. $1949 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $r=0,999960$ und $C=1,549\text{E}^3$ für 5 ausgewählte Datenpunkte in einem Druckbereich von $0,007-0,03 P/P_0$ ermittelt werden. Im Vergleich dazu ergaben theoretische Berechnungen eine BET-Oberfläche von $2185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Poreblazer¹⁷⁹) bzw. $2291 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (iRASPAA¹¹¹) für $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdp})_6]$ und $1916 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Poreblazer¹⁷⁹) bzw. $1946 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (iRASPAA¹¹¹) für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$.

Setzt man die Molmassen der cäsiumfreien Struktur und der cäsiumhaltigen Struktur mit maximalem Cäsiumgehalt in Relation zueinander, so ergibt sich das folgende Verhältnis:

$$\frac{M [\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdp})_6]}{M \text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]} = \frac{1822.92 \text{ g mol}^{-1}}{2086.71 \text{ g mol}^{-1}} = 0.874$$

Wenn man dasselbe mit den erhaltenen Oberflächen der Argon-Sorptionsmessungen macht, erhält man den folgenden Wert:

$$\frac{S \text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]}{S [\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdp})_6]} = \frac{1949 \text{ cm}^3 \text{ g}}{2148 \text{ cm}^3 \text{ g}} = 0.907$$

Setzt man die beiden Werte in Relation, erhält man folgenden Wert:

$$\frac{0.874}{0.907} = 0.964$$

Berücksichtigt man nur den Massenunterschied und den erwarteten Unterschied in der Oberfläche, ergibt sich mit 96,4 % eine sehr gute Übereinstimmung.

Abschließend wurden die Einkristalldaten verschiedener anionischer Kristalle mit einer aktivierten Probe verglichen, von der erwartet wurde, dass diese neutral vorliegt. Auch wenn die Protonen der Wassermoleküle aufgrund der statistischen Verteilung nicht aufgelöst werden konnten, zeigte der Vergleich der Parameter erhebliche Abweichungen. Während die Zellparameter für **21a** und **22a** ähnlich sind ($a=25,4003(3)$, $\alpha=90$ für **21a** und $a=25,3948(5)$, $\alpha=90$ für **22a**), zeigt **21a** eine leichte Kompression der Zelle nach der Aktivierung bei 200 °C unter Vakuum ($a=25,3036(11)$, $\alpha=90$). Dies lässt sich durch eine Verringerung der Abmessungen des Ni₈-Würfels aufgrund des neutralen Zustands im Vergleich zur anionischen SBU erklären, da die elektrostatische Abstoßung innerhalb der SBU abnimmt. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen der untersuchten X_{2-x}[Ni₈(OH)_{6-x}(H₂O)_x(bdp)₆] findet sich in Tabelle 5.18.

Tabelle 5.18: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen der Einkristallmessungen. Bei **22a 2** handelt es sich um einen Kristall aus einer anderen Charge, der unter den gleichen Bedingungen wie **22a** gewonnen wurde.

	Summenformel	Ni-Ni [Å]	Ni-O [Å]	T [K]
21a	(DMA ⁺) ₂ [Ni ₈ (OH) ₆ (bdp) ₆]	2.983	2.171	150(2)
22a	Cs _{1.76} [Ni ₈ (OH) ₆ (bdp) ₆]	2.984	2.173	150(2)
22a 2	Cs _{1.27} [Ni ₈ (OH) ₆ (bdp) ₆]	2.980	2.171	150(2)
21a aktiviert	[Ni ₈ (OH) ₄ (H ₂ O) ₂ (bdp) ₆]	2.951	2.153	150(2)

Insgesamt erlauben die Ergebnisse des hier untersuchten Netzwerks die Schlussfolgerung, dass $X_{2-x}[\text{Ni}_8(\text{OH})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{bdp})_6]$ in der frisch synthetisierten Form eindeutig anionisch vorliegt. Es konnte auch festgestellt werden, dass das Gleichgewicht unter den richtigen Bedingungen vom anionischen in den neutralen Zustand verschoben werden kann. Mit einfachen Mitteln wie Erhitzen und einem begleitenden Protonentransfer kann das Netzwerk neutralisiert werden. Dies lässt natürlich nicht den Schluss zu, dass alle MOFs auf Ni₈-Basis anionisch sind; ähnliche Untersuchungen müssen für jedes MOF durchgeführt werden. Gleichzeitig öffnen diese Erkenntnisse jedoch die Tür für weitere spannende Untersuchungen: Der anionische Zustand ermöglicht den Einbau von Kationen an definierten Stellen in diese hochporösen und hochstabilen Netzwerke, die sich für eine Vielzahl von katalytischen Anwendungen eignen.

5.3.2.2 Synthese und Charakterisierung von $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bpbo)_6]$

$X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bpbo)_6]$ ^{103,104} (wobei X für ein einfach positives Kation steht) wurde als weitere Zielstruktur synthetisiert. Analog zu Zn(bpbo) enthält diese H₂bpbo als organischen Linker, der sich durch eine rotierbare dipolare Gruppe auszeichnet. Die Ausrichtung der Linker innerhalb des Netzwerks ist weniger ideal als wie in Zn(bpbo), jedoch zeichnen sich diese Art von Netzwerken durch hohe Stabilität und Starrheit aus, was etwaige Anwendungen im elektrischen Feld begünstigen sollten. Ausgehend von den Synthesebedingungen von $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bdp)_6]$ konnten relativ schnell erfolgreiche Ansätze durchgeführt werden.

5.3.2.2.1 Synthese von $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bpbo)_6]$

Insgesamt können drei verschiedene Synthesewege um $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bdp)_6]$ (X=Kation⁺) darzustellen unterschieden werden, einer für die Synthese von mikrokristallinen Produkten, zwei für die Synthese von Einkristallen.

Definierte Einkristalle mit Abmessungen von teilweise über 100 µm konnten durch Reaktion von $Ni(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$, gelöst in Wasser, und H₂bpbo, gelöst in DMAc, in einer Autoklave mit Tefloneinlage für mehrere Tage bei 160 °C in einem Ofen erhalten werden. PXRD- und IR-Messungen wiesen jedoch auf synthesebedingte Verunreinigungen mit Ni(OH)₂ hin.

Durch Erniedrigung des Wasser-DMAc-Verhältnisses konnte ein phasenreines Produkt erhalten werden, was jedoch zu einer starken Verwachsung der Kristalle führte. Auch hier konnten jedoch vereinzelt Einkristalle festgestellt werden.

Ein phasenreines mikrokristallines Produkt wurde durch Reaktion von $Ni(AcO)_2 \cdot (H_2O)_4$, gelöst in Wasser, und H₂bpbo, gelöst in DMAc, in einer Autoklave mit Tefloneinlage über Nacht bei 135 °C in einem Ofen erhalten.

5.3.2.2.2 Charakterisierung von $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bpbo)_6]$ und $Cs_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bpbo)_6]$

$X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bpbo)_6]$ kristallisiert wie $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bdp)_6]$ in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225). Der grundsätzliche Aufbau des Netzwerks ist identisch zu $X_{2-x}[Ni_8(OH)_{6-x}(H_2O)_x(bdp)_6]$, abgesehen von der Benzoxadiazolgruppe an den Phenylringen. Analog zu den vorigen Untersuchungen wurde auch hier versucht, die Kationen durch Cäsium zu ersetzen.

Tabelle 5.19: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**19a**) und $\text{Cs}_{1,76}[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**20a**). Die Daten wurden mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda=0,71703 \text{ \AA}$) aufgenommen.

	19a	20a
Empirische Formel	$\text{C}_{36}\text{H}_{12}\text{Ni}_8\text{Ni}_4\text{O}_6$	$\text{C}_{36}\text{H}_{12}\text{Cs}_{0,88}\text{Ni}_8\text{Ni}_4\text{O}_6$
M_r (g mol $^{-1}$)	1030,50	1146,94
T (K)	200(2)	150(2)
Kristalldimensionen (mm)	0,10 x 0,10 x 0,095	0,08 x 0,08 x 0,075
Kristallsystem	Kubisch	Kubisch
Raumgruppe	F m $\bar{3}$ m (Nr. 225)	F m $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a (\AA)	25,5169(3)	25,5238(4)
V_r (\AA^3)	16614,4(6)	16627,8(8)
Z	8	8
D_c (g cm $^{-3}$)	0,824	0,916
μ (mm $^{-1}$)	0,927	1,305
F(000)	4136	4521
Θ -Bereich ($^\circ$)	2,257 – 29,987	2,257 – 34,986
Gesammelte Reflexe	1263	1856
Individuelle Reflexe	1188	1670
Parameter/Einschränkungen	57/12	55/0
$R(\text{int})$	0,0426	0,0335
Goof	1,137	1,120
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0,0352	0,0416
wR_2 (all data) ^b	0,1210	0,1210
Größter Diff. Peak; Loch (e \AA^{-3})	0,802; -0,864	1,214; -0,546

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

Dafür wurde eine frisch synthetisierte Probe von $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**19a**) in eine Cs^+ -haltige Lösung unter regelmäßigen Austausch der Metallsalzlösungen suspendiert, wodurch $\text{Cs}_{1.76}[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**20a**) erhalten werden konnte (Abbildung 5.69a). Die Cäsiumkationen in **20a** können zwei verschiedene Positionen einnehmen. Neben der fehlgeordneten Anordnung um die SBU (Abbildung 5.69b), analog zu den Ergebnissen von **22a**, können die Cäsiumkationen auch in oktaedrischer Umgebung zwischen den Benzoxadiazolgruppen der organischen Linker vorliegen (Abbildung 5.69c).

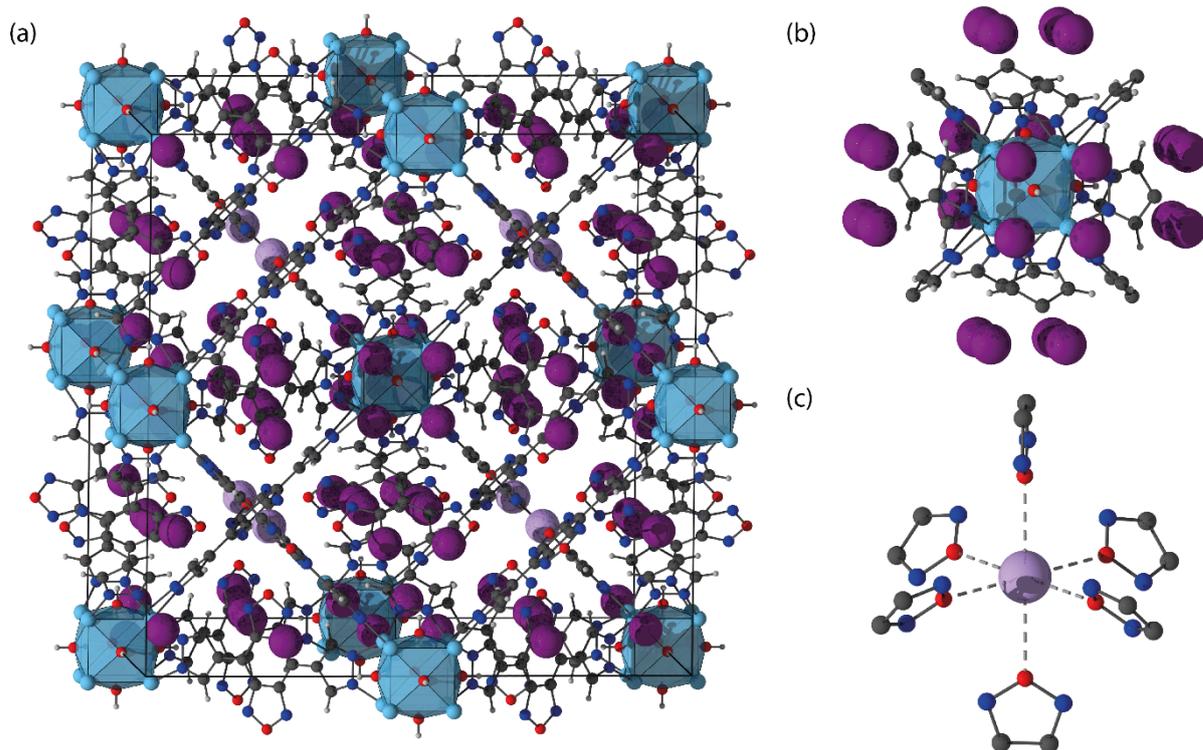


Abbildung 5.69: Visualisierung von $\text{Cs}_{1.76}[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**20a**). (a) Übersicht der Einheitszelle, (b) Cäsiumposition 1, (c) Cäsiumposition 2.

Die erfolgreiche Inkorporation von Cs^+ in das Netzwerk wurde wiederum durch EDX-Messungen überprüft, wobei die ermittelten Werte in Tabellen 5.20 und 5.21 aufgeführt sind (siehe auch Abbildungen A.81 – A.84 im Anhang), welche sich sehr gut mit den Ergebnissen der Einkristallanalyse decken. Des Weiteren wurden die erhaltenen Proben mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, wobei die Ergebnisse in Abbildung 5.70 dargestellt sind: Das erwartete Diffraktogramm (simuliert an Hand der Einkristallmessungen), sowie die Diffraktogramme von $\text{Ni}(\text{OH})_2$,¹⁹⁷ von der Einkristallsynthese (**19a**) und der Bulksynthese (**19c**). Dabei sieht man, dass sich die Diffraktogramme beider Synthesen sehr gut mit den erwarteten Reflexlagen und -intensitäten decken,

jedoch in der Einkristallsynthese noch drei weitere sehr breite Reflexe zu sehen sind. Diese konnten durch den Vergleich mit den simulierten Daten eindeutig $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zugeordnet werden.

Tabelle 5.20: Überblick über die prozentualen Atomverhältnisse der verschiedenen EDX-Messungen für **20a**.

	Spektrum 29	Spektrum 30	Spektrum 31
Ni	81,13	84,17	80,18
Cs	18,87	15,83	19,82
Gesamt	100,00	100,00	100,00

Tabelle 5.21: Statistik der verschiedenen EDX-Messungen für **20a**.

Statistik	Ni	Cs
Max	84,17	19,82
Min	80,18	15,83
Standardabweichung	2,08	2,08

Weiter wurden sowohl **19a** als auch **20a** mittels DRIFTS-Messungen untersucht, analog zu den Referenzstrukturen **21** und **22**. Beide Proben waren vor dem Start der Messung nicht aktiviert und wurden dann nach und nach erhitzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.71 zusammengefasst. Dabei konnten unterschiedliche Beobachtungen gemacht werden: Zum einen konnten auch für die hier untersuchten Proben Verunreinigungen durch $\text{Ni}(\text{OH})_2$ festgestellt werden, wobei die entsprechenden Banden in der Abbildung mit einem „X“ markiert wurden. Zum anderen konnten drei weitere Banden identifiziert werden, wobei die Nummerierung analog zur Diskussion in Kapitel 5.3.2.1.2 für die Referenzstruktur durchgeführt wurde: Schwingungen 2 (3589 cm^{-1}) und 5 (3395 cm^{-1}), die den O-H-Streckschwingungen von Hydroxid bzw. Wasser zugeordnet werden können, sowie Schwingung 3 (3534 cm^{-1}), die der O-H-Streckschwingung von Hydroxid in Wechselwirkung mit den die SBU umgebenden Cäsiumkationen zugewiesen werden kann. Schwingungen 1 und 4, welche durch die O-H-Streckschwingungen von Hydroxid in Wechselwirkung mit Dimethylammonium hervorgerufen werden, konnten aufgrund von

Überlagerungen nicht beobachtet werden. Für den anionischen Fall $[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]^{2-}$ würde man Schwingung 2 erwarten, sowie, je nach Kation, entweder Schwingungen 1 und 4 oder Schwingung 3; für den neutralen Fall $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpbo})_6]$ Schwingungen 2 und 5.

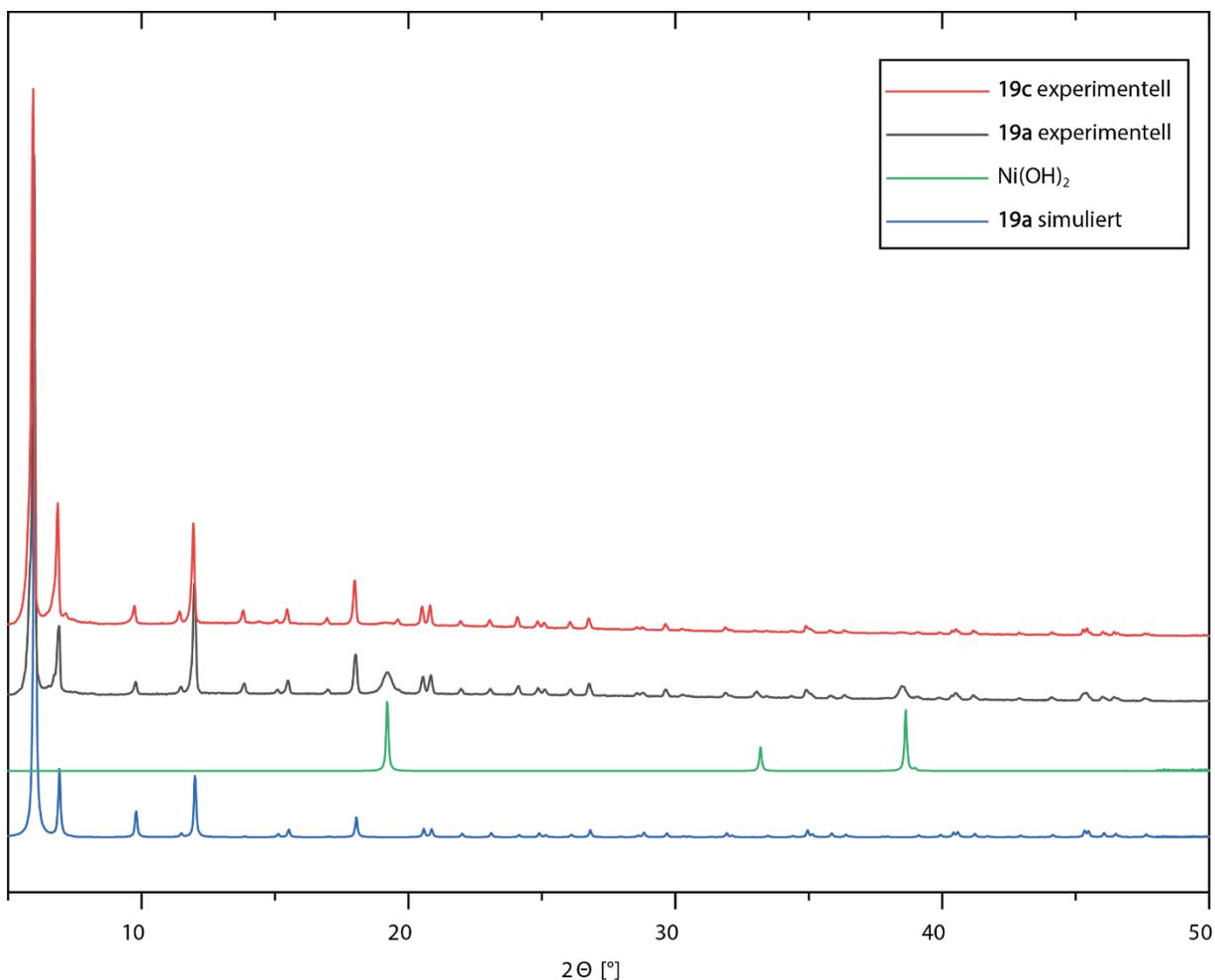


Abbildung 5.70: Vergleich der PXR-Daten der simulierten Daten von **19a** (blau) und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (grün)¹⁹⁷ mit den experimentellen Daten der Einkristallsynthese von **19a** (schwarz) und der Bulksynthese von **19c** (rot).

Abbildung 5.71 oben zeigt die Ergebnisse der DRIFTS-Messungen für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**20a**). Hier sind Schwingungen 2, 3 und 5 (neben Schwingung X) bei niedrigen Temperaturen zu sehen, wobei Schwingung 5 mit steigender Temperatur abnimmt, bis sie verschwindet. Wie erwartet kann das cäsiumhaltige Netzwerk analog zu $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ von Anfang an als anionisch beschrieben werden und nur adsorbiertes Wasser wird allmählich freigesetzt (repräsentiert durch Schwingung 5). Abbildung 5.71 unten zeigt die Ergebnisse der DRIFTS-Messungen für $(\text{DMA}^+)_x[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{2-x}(\text{bpbo})_6]$ (**19a**). Für Schwingung 2 ist eine starke Auslenkung zu erkennen, Schwingung 5 ist schwach ausgeprägt und wird mit steigender Temperatur proportional intensiver.

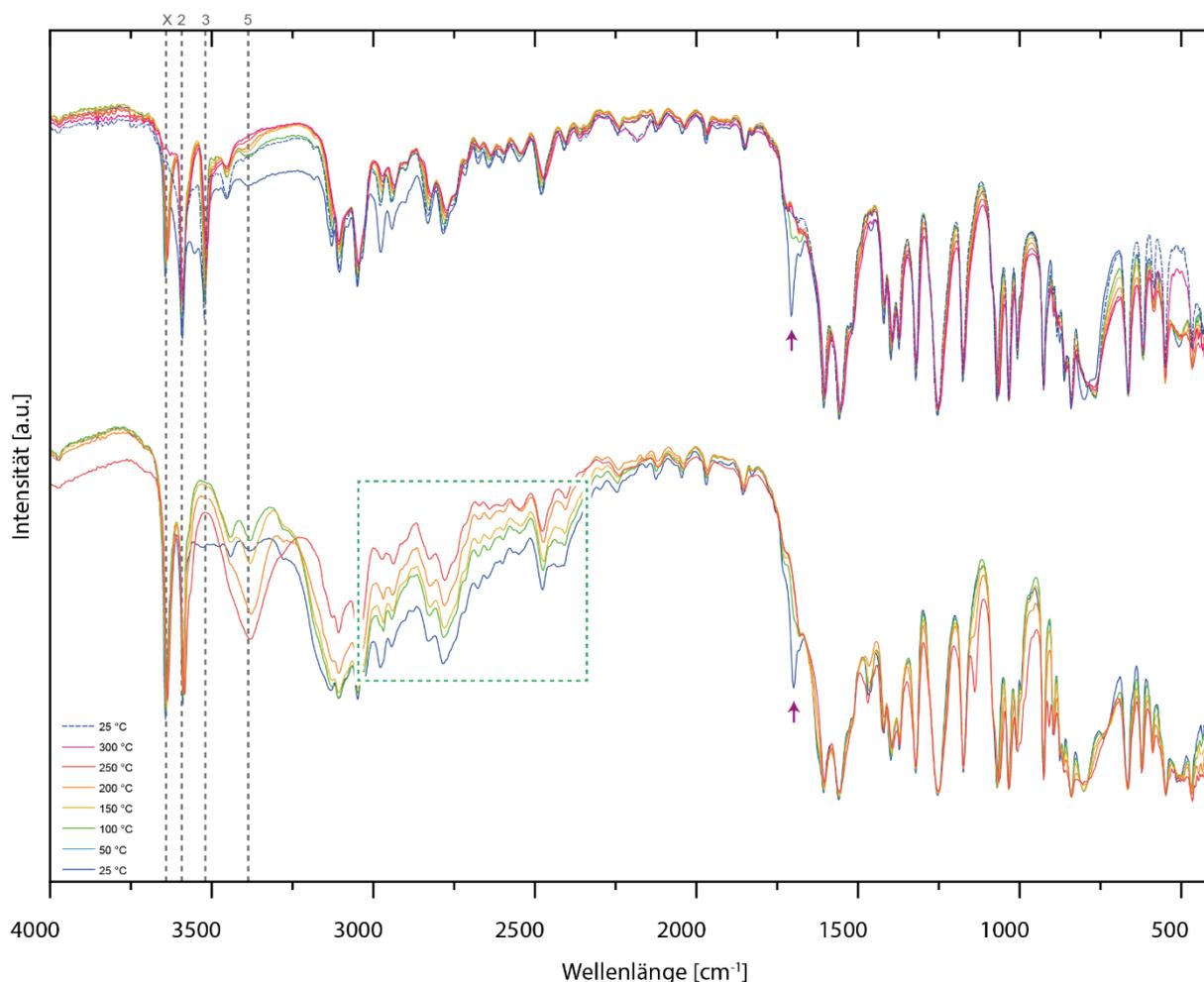


Abbildung 5.71: Temperaturabhängige DRIFTS-Messungen für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**20a**, oben) und $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**19a**, unten). Die grau gestrichelten Linien deuten die Schwingungen von Interesse an, die grünen gestrichelten Boxen zeigen die Schwingungsbereiche an, welche Dimethylammonium, die lila Pfeile die Schwingungsbereiche, welche Dimethylacetamid zugeschrieben werden können.

Der Ladungsausgleich in **19a** wird durch *in situ* gebildetes DMA^+ gegeben. Durch Protonentransfer von Dimethylammonium auf die SBU wird das Netzwerk während des Heizvorgangs neutralisiert, was die Zunahme der Bande 5 aufgrund der Protonierung zweier Hydroxidgruppen erklärt. Betrachtet man den Bereich der Spektren zwischen etwa 2600 und 3000 cm^{-1} , so kann eine stetige Abnahme des Untergrunds beobachtet werden (angedeutet durch die grüne, gestrichelte Box), was auf die Freisetzung von Dimethylamin nach erfolgreicher Protonenübertragung auf die SBU unter Neutralisierung der SBU zurückgeführt werden kann, wodurch die entsprechenden Schwingungen verloren gehen. Darüber hinaus ist die Abnahme der Banden bei ca. 1617 cm^{-1} (markiert durch die lila Pfeile) zu beobachten, was auf die allmähliche Freisetzung von Dimethylacetamid zurückgeführt werden kann (vgl. Abbildung 5.65 für die IR-Daten von Dimethylacetamid und Dimethylaminhydrochlorid¹⁹⁶ im Vergleich zu $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (**21b**)). Insgesamt kann

also festgestellt werden, dass sich die Strukturen in den DRIFTS-Messungen analog zu den Referenzstrukturen **21** und **22** verhalten, was aufgrund der sehr hohen Ähnlichkeit der Netzwerke nicht weiter überraschend ist.

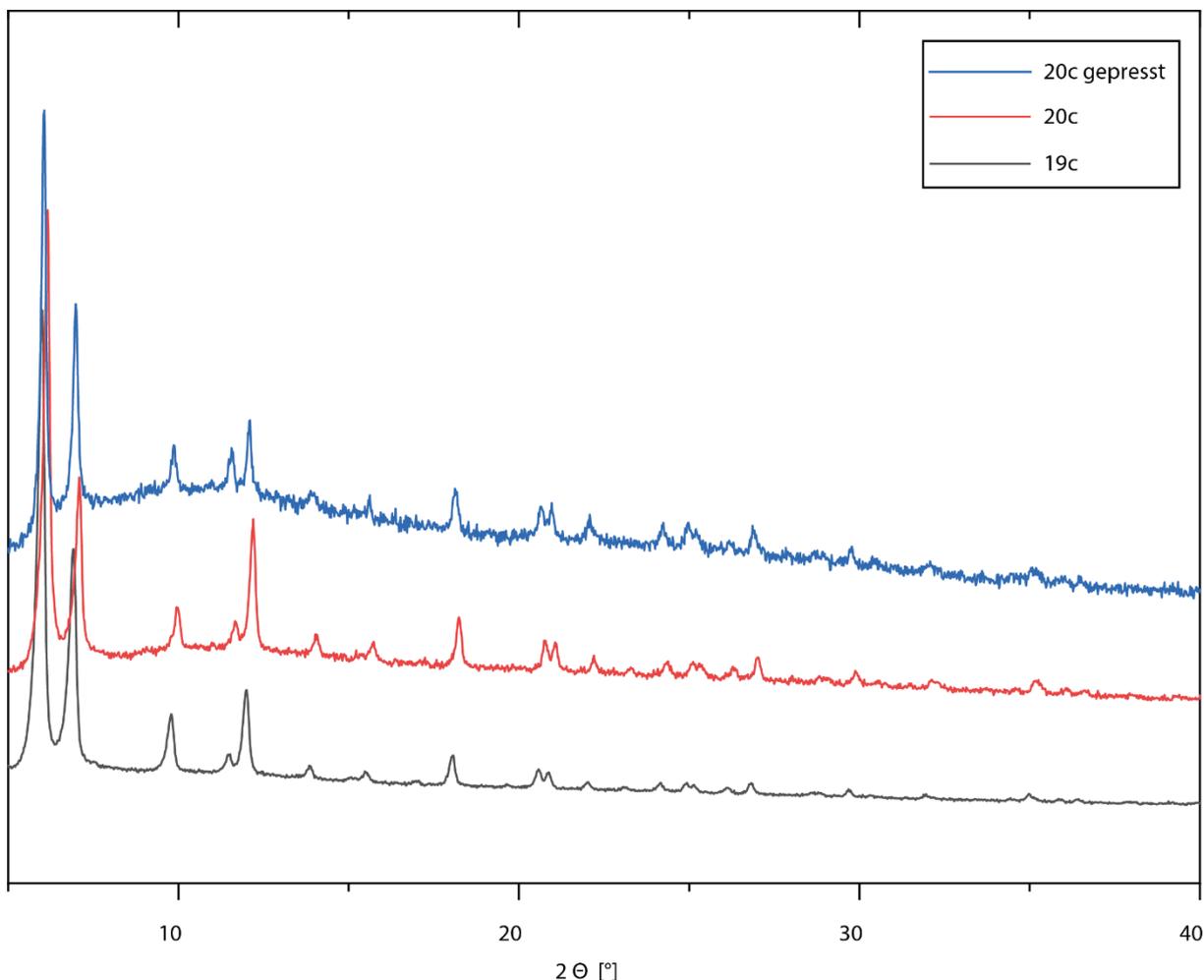


Abbildung 5.72: PXRD-Messungen von $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**19c**), $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (**20c**), sowie **20c** in Form eines Presslings.

Abbildung 5.72 zeigt weitere PXRD-Messungen der phasenreinen Struktur **19c** (schwarzes Diffraktogramm). Diese wurde genutzt, um die cäsiumhaltige Struktur **20c** zu erhalten (rotes Diffraktogramm), welche wiederum nach Aktivierung mittels einer Presse mit Presswerkzeug zu einem Pressling mit 0,5 mm Durchmesser gepresst wurde (blaues Diffraktogramm), wobei ein Druck von 0,5 T für 5 min erzeugt wurde. Dies wurde durchgeführt, da Presslinge für dielektrische Untersuchungen in Kooperation mit einer anderen Arbeitsgruppe benötigt wurden.

Als letztes wurde **19c** noch anhand von TGA untersucht, wobei die Ergebnisse in Abbildung 5.73 dargestellt sind. Dabei können zwei Bereiche des Massenverlustes unterschieden werden. Zum einen zwischen ca. 100 und 315 °C von ca. 15 %, welcher der Freisetzung von Lösungsmittel und

Dimethylamin zugeschrieben werden kann, sowie zum anderen zwischen ca. 315 und 700 °C von ca. 33 %, welchem die Freisetzung von Zersetzungsprodukten des Netzwerks und nachfolgend des Linkers zugeschrieben werden kann.

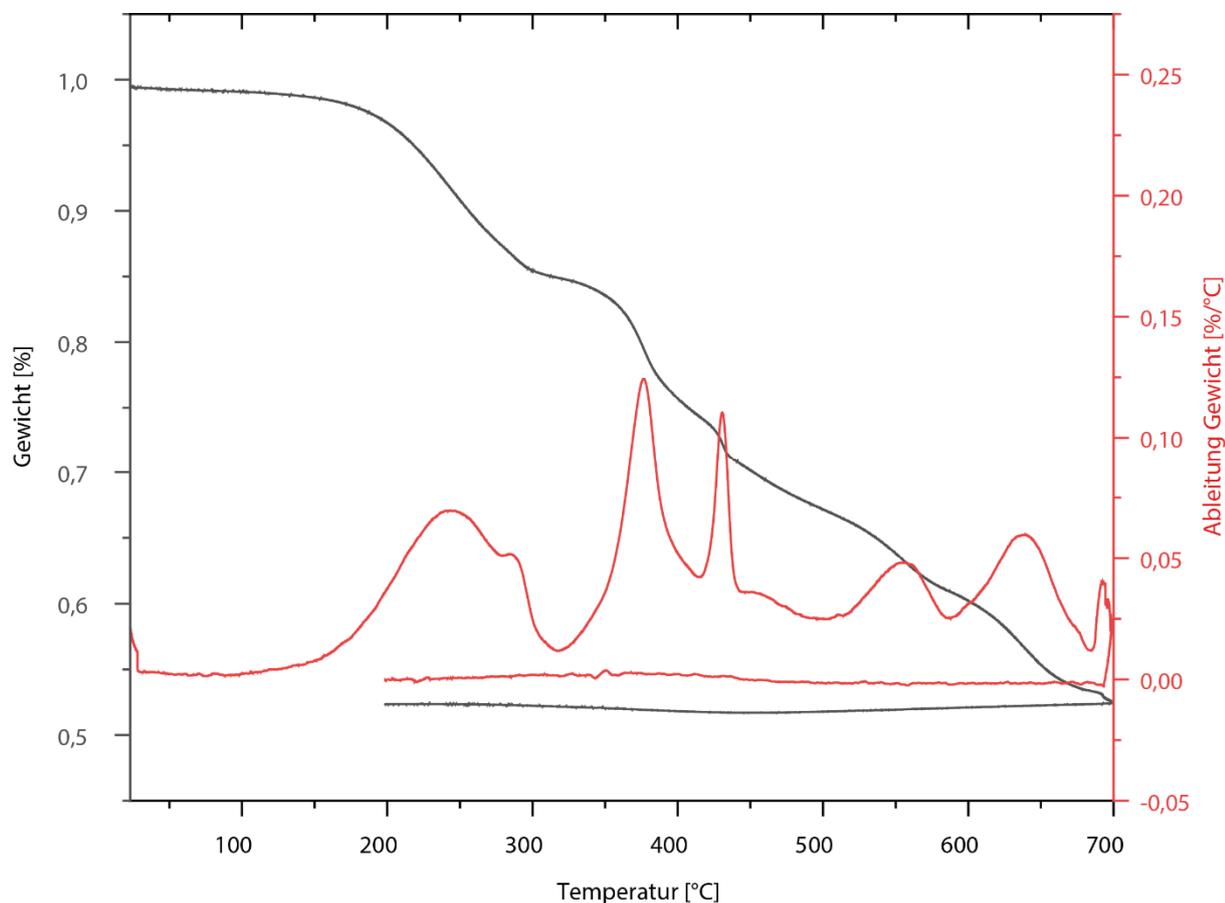


Abbildung 5.73: Thermogravimetrische Analyse von **19c** zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ im Stickstoffstrom.

Die Beobachtungen der TGA decken sich sehr gut mit den Beobachtungen der DRIFTS-Messungen: Für Temperaturen <150 °C konnten auch dort keine drastischen Veränderungen beobachtet werden, erst für höhere Temperaturen kam es zur Freisetzung von Lösungsmittel, bzw. Dimethylamin nach Protontransfer.

5.3.2.3 Weitere Untersuchungen mit Cs_{2-x}[Ni₈(OH)_{6-x}(H₂O)_x(bpbo)₆]

Ausgehend von der cäsiumhaltigen Struktur Cs₂[Ni₈(OH)₆(bpbo)₆] (**20c**) wurden weitere Untersuchungen in Kooperation durchgeführt, einerseits theoretischer Art, andererseits in Form von dielektrischer Spektroskopie, wobei hier die Ergebnisse zum jetzigen Zeitpunkt noch ausstehen. Das Ziel der dielektrischen Spektroskopie ist die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten, bzw. -geschwindigkeiten der Cäsiumionen im Gitter und die Aktivierungsenergie der dipolaren

Relaxationsprozesse. Das Ergebnis dieser Untersuchungen soll durch theoretische Berechnungen mittels Molekulardynamiksimulationen bestätigt werden, wobei zusätzlich auch noch die Energieminima der unterschiedlichen Cäsiumposition bestimmt werden sollen. Anhand dieser Ergebnisse kann beispielsweise gesehen werden, ob das System infolge ausreichender Ionenleitfähigkeit grundsätzlich für den Einsatz als Energiespeicher in z. B. Batterien geeignet wäre. Bedingt durch die poröse Natur des Netzwerks und der Verteilung der negativen Ladung auf die gesamte SBU sollten elektrostatische Wechselwirkungen stark abgeschwächt werden, was die Ionenleitfähigkeit heraufsetzen sollte. Weiter sollte der Aufbau des Netzwerks positiv dazu beitragen: Cäsiumkationen können sich u. a. in oktaedrischer Koordination zwischen den Linkermolekülen aufhalten, welche eine hohe Flexibilität aufweisen. Dadurch könnte der Transport innerhalb des Netzwerks durch Umklappen der rotierbaren Einheit des Linkers unterstützt werden (Abbildung 5.74).

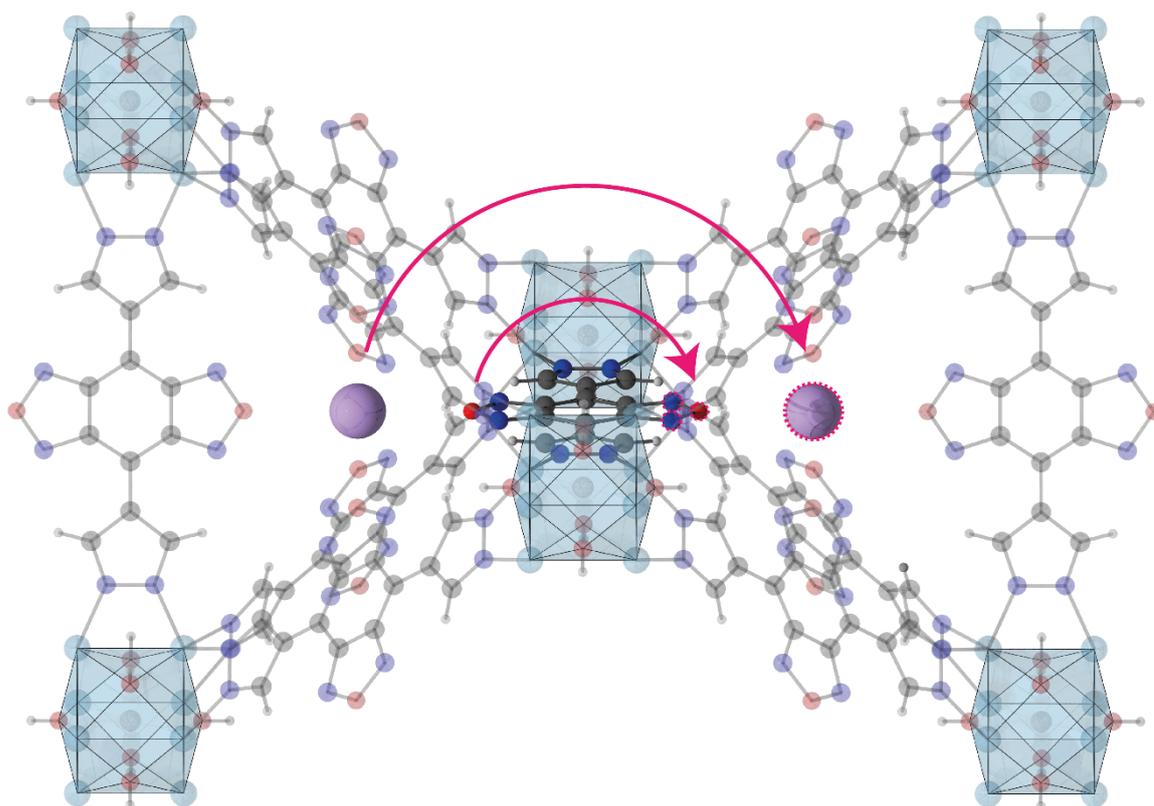


Abbildung 5.74: Schematische Darstellung eines möglichen Transportweges von Cäsiumkationen im Netzwerk $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ unterstützt durch die dipolaren Gruppen der organischen Linker.

Weiter kann der Cäsiumgehalt durch Anpassen der Reaktionsbedingungen gezielt eingestellt werden, womit ein Optimum der Leitfähigkeit für dieses System ermittelt werden könnte. Das MOFs

vielversprechende Kandidaten für den Ionentransport sind, konnte bereits mehrfach gezeigt werden, wobei hier in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht wurden.^{7,32,198,199} Die poröse Beschaffenheit von MOFs bietet vielfältige Möglichkeiten für den effizienten Aufbau von Ionenleitwegen innerhalb der Poren, die häufig aus adsorbierten Gastmolekülen bestehen (z. B. H₂O für H⁺-Leitung).²⁰⁰ Ein solches „leitendes Medium“ könnte in dem hier präsentierten Netzwerk überflüssig werden.

5.4 Weitere Koordinationspolymere

Das letzte Unterkapitel gibt einen Überblick über die weiteren erhaltenen Strukturen, basierend auf den verbleibenden synthetisierten organischen Linkern (Koordinationspolymere **14-16** und **23-27**, Abbildung 5.75). Strukturen **14-16** basieren auf dem Linker 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz , **L1**), Struktur **23** auf dem Linker Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H_2bbp , **L4**), Strukturen **24-25** auf dem Linker 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H_2dpbpz , **L5**) und Strukturen **26-27** auf dem Linker 1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (H_2bpb , **L6**).

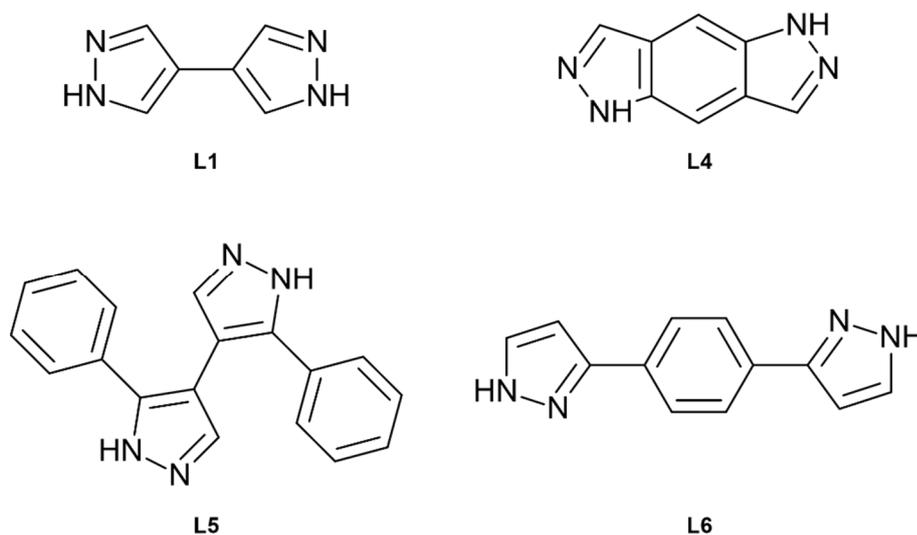


Abbildung 5.75: Übersicht der in diesem Kapitel verwendeten Linker.

5.4.1 Strukturen auf Basis von 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz)

$Ni_3Cl_2(H_2bpz)_4(CHOO)_4 \cdot (DMF)_2$ (**14**) konnte über zwei Wege erhalten werden: Entweder mittels einer solvothermalen Reaktion von $NiCl_2 \cdot (H_2O)_6$ und H_2bpz in DMF unter Zusatz von HCl für mehrere Tage bei 110 °C, oder durch solvothermale Reaktion von Hexakis(μ^2 -3-phenylpyrazolato)trinickel(II) mit H_2bpz in DMF unter Zusatz von HCl für mehrere Tage bei 100 °C, wobei letztere Synthese bessere Einkristalle lieferte, das Produkt jedoch nicht phasenrein vorlag. Durch thermische Aktivierung bei 275 °C konnte **14** in $Ni(bpz)^b$ (**15**), das tetragonale Analogon zu **13** überführt werden.

14 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2, Tabelle 5.23). Nickel liegt dabei in zwei unterschiedlichen oktaedrischen Koordinationsumgebungen vor: Einmal koordiniert durch vier Moleküle Ameisensäure sowie zwei Moleküle H_2bpz , sowie koordiniert durch ein Chloridanion,

drei Moleküle H_2bpz und zwei Moleküle Ameisensäure, wobei eines dieser zu beiden Koordinationsumgebungen gehört (Abbildung 5.76).

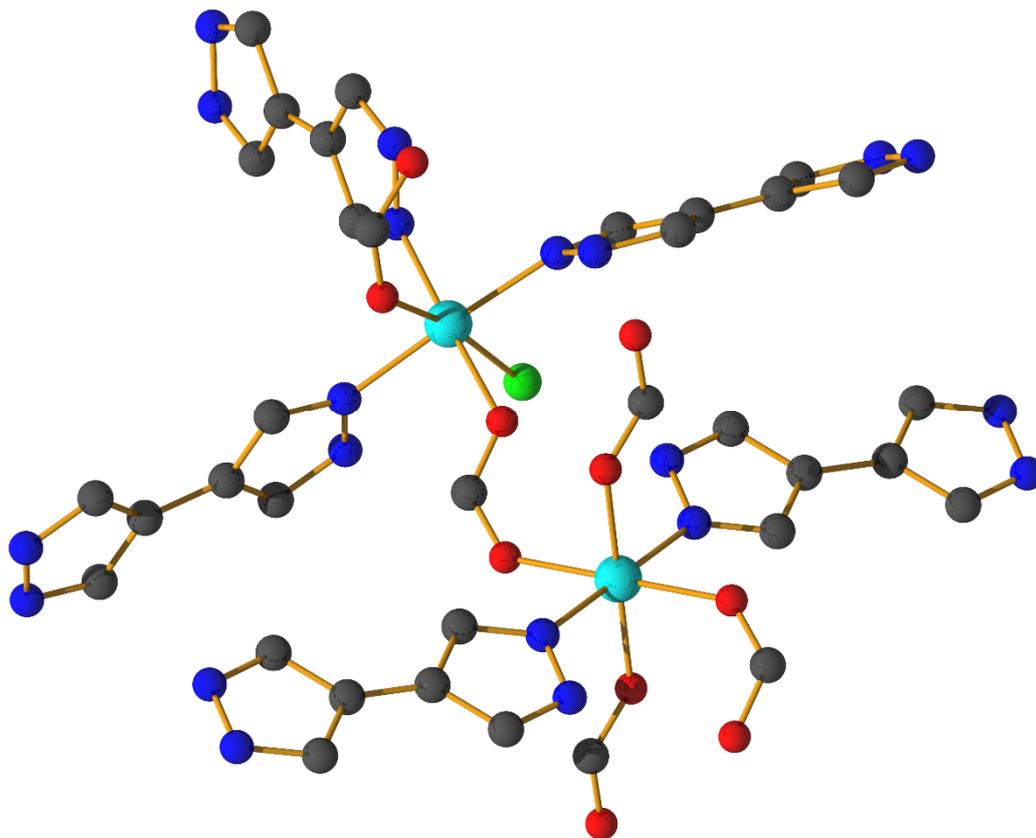


Abbildung 5.76: Oktaedrische Koordinationsumgebungen der Nickelkationen in **14**. Nickel, hellblau; Sauerstoff, rot; Kohlenstoff, schwarz; Stickstoff, dunkelblau.

Aufgrund dieser Koordination werden Ketten von jeweils drei Oktaedern ausgebildet, welche untereinander durch Ameisensäuremoleküle überbrückt werden und endständig von Chloridationen abgeschlossen werden. Diese Dreierketten wiederum werden untereinander durch Ameisensäuremoleküle zu Ketten verknüpft, welche parallel zur a -Richtung verlaufen und durch verknüpfende H_2bpz -Moleküle zu Schichten parallel zur a - c -Ebene aufgebaut werden. Die Schichten untereinander werden ebenfalls durch H_2bpz -Moleküle entlang der b -Richtung verbunden, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk entsteht (Abbildung 5.77).

Die so erhaltene Struktur wurde mittels verschiedener analytischer Methoden untersucht. Um sicherzustellen, dass das Produkt phasenrein vorliegt, wurden simulierte PXRD-Daten mit experimentellen verglichen und es konnte eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt werden (Abbildung 5.78).

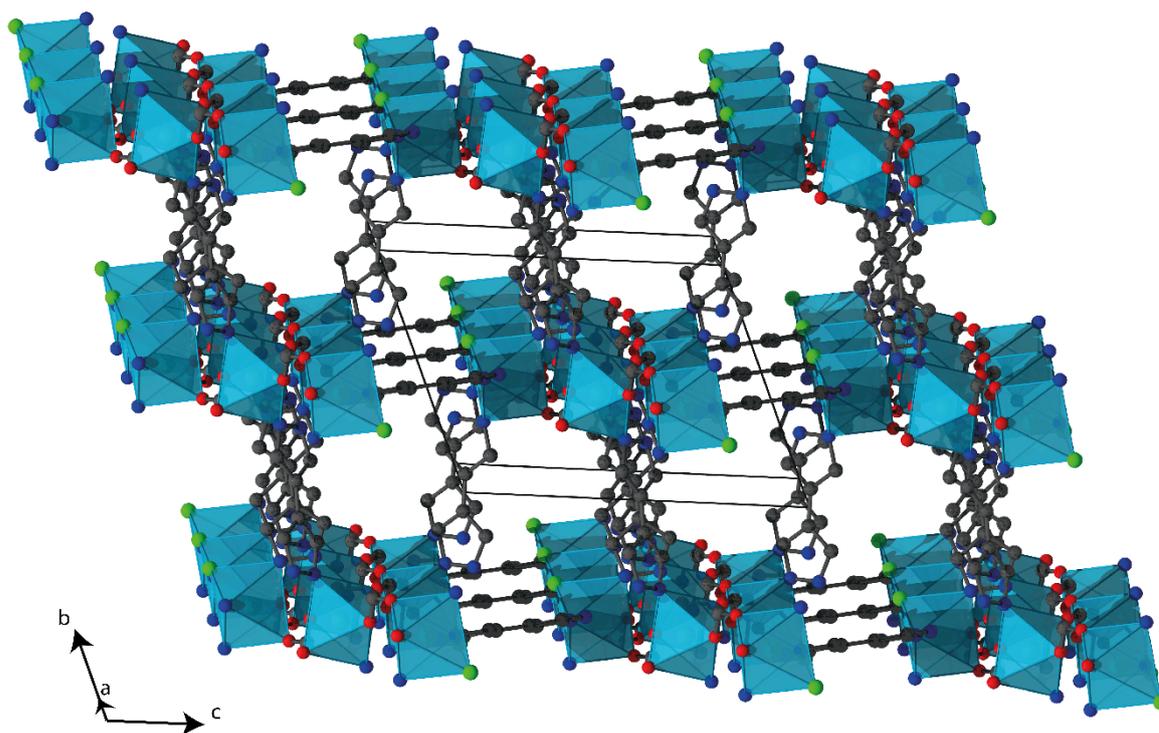


Abbildung 5.77: Dreidimensionale Verknüpfung von **14**. Ketten von drei Oktaedern, verknüpft entlang a-Richtung, aufgespannt zu Schichten parallel zur a-c-Ebene, welche untereinander entlang der b-Richtung verknüpft sind.

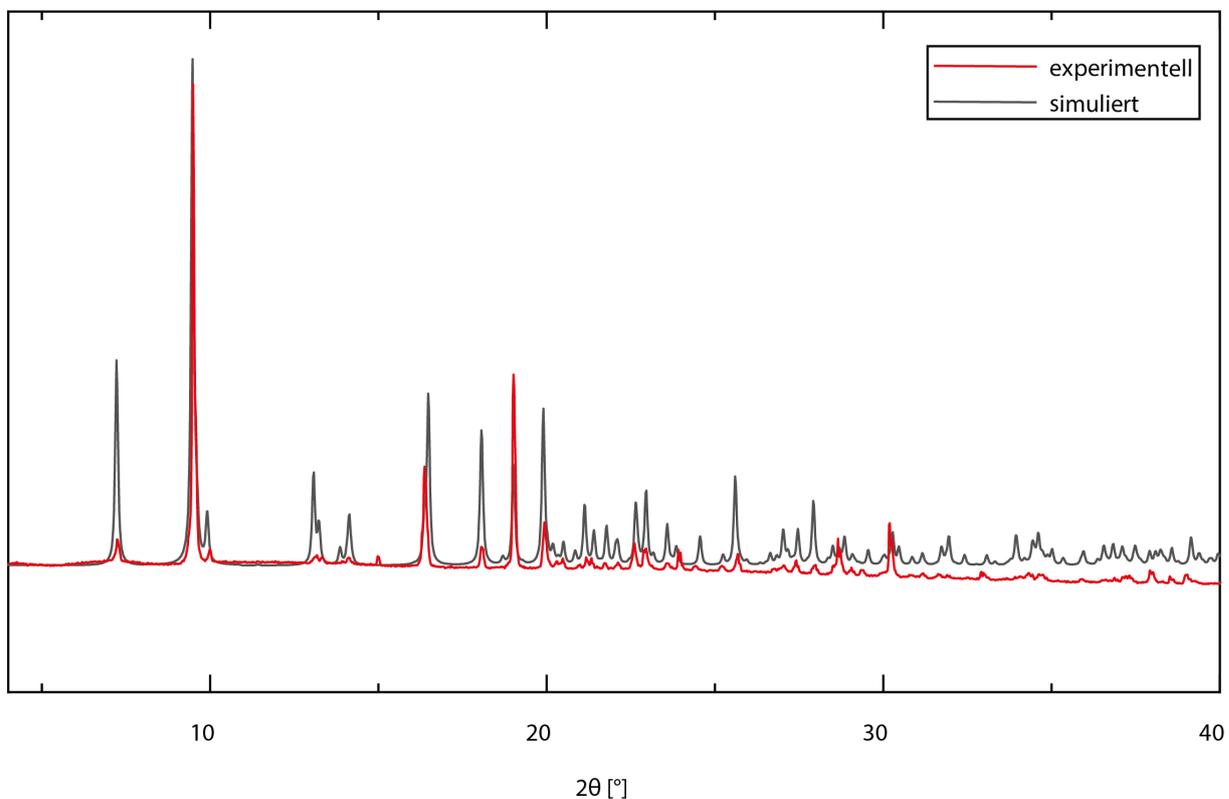


Abbildung 5.78: Vergleich der PXRD-Daten simuliert aus Einkristallstrukturdaten mit experimentellen Resultaten von $\text{Ni}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{bpz})_4(\text{CHOO})_4 \cdot (\text{DMF})_2$ (**14**).

In einem nächsten Schritt wurde das thermische Verhalten von **14** untersucht. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit mit $\text{Fe}(\text{OOCH})_2(\text{H}_2\text{bpz})$ (CFA-10-as¹³⁵) wurde vermutet, dass es zu einer analogen Einkristall-Einkristall-Umwandlung unter Zersetzung von Ameisensäure kommen könnte. In der Tat konnte ein solches Verhalten festgestellt werden.

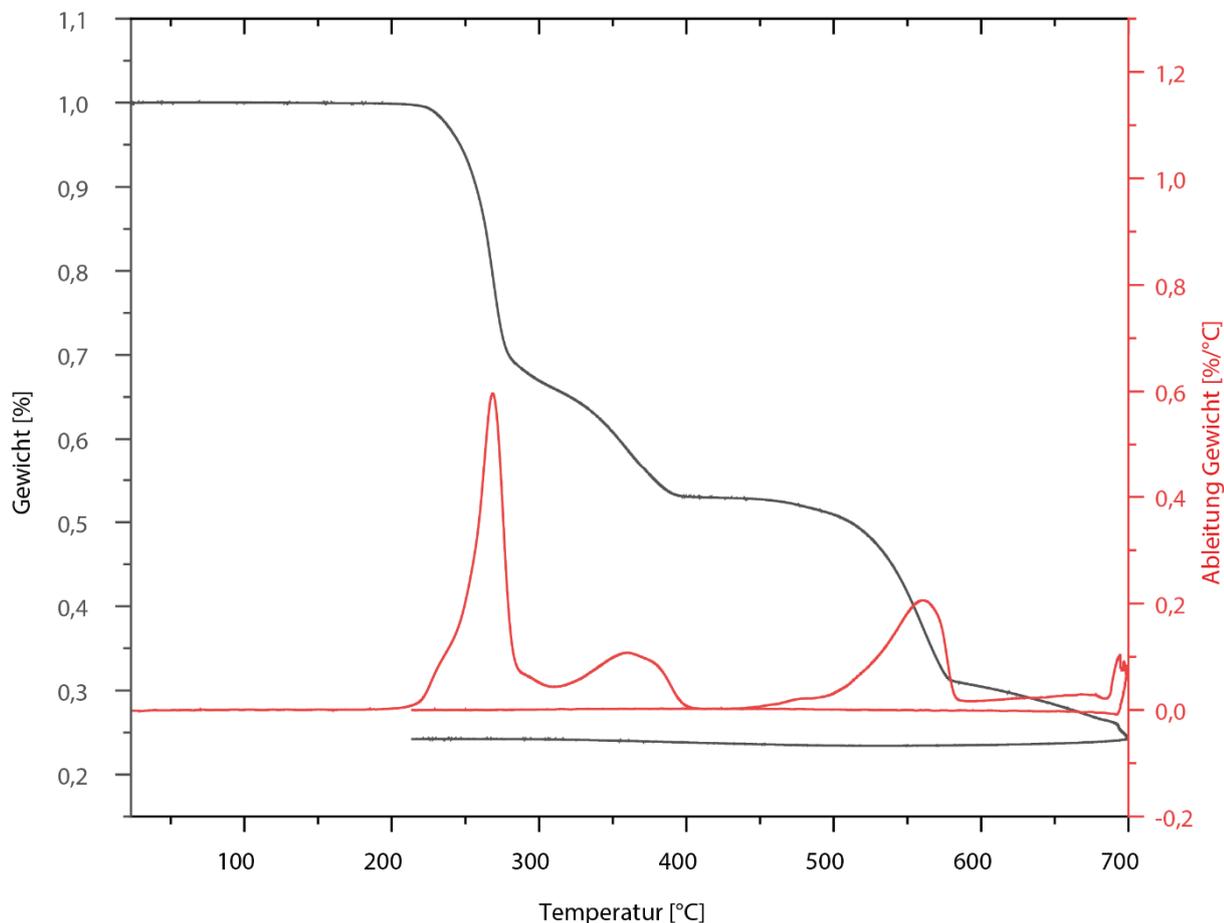


Abbildung 5.79: Thermogravimetrische Analyse von **14** zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ im Stickstoffstrom.

Abbildung 5.79 zeigt die Ergebnisse der TGA von **14**. Dabei können drei Stufen an Massenverlust beobachtet werden. Zunächst zeigt sich bei Temperaturen von ca. 220-280 °C ein erster von ca. 30 %, ein weiterer von ca. 16 % ergibt sich bei Temperaturen von ca. 280-400 °C und schließlich findet bei ca. 450-700 °C der dritte Massenverlust von ca. 30 % statt. Abbildung 5.80 zeigt die temperaturabhängigen PXRD-Messungen für **14**. Hierbei sieht man, dass die Ausgangsstruktur bis zu einer Temperatur von ca. 200 °C unverändert vorliegt. Anschließend kommt es zu einer schleichenden Phasenumwandlung, welche bei einer Temperatur von ca. 290 °C abgeschlossen ist. Die Probe wurde dann bei 300 °C für 2h gehalten, bevor sie wieder abgekühlt wurde, um eine Reversibilität der Phasenumwandlung auszuschließen. Anschließend wurde die Probe weiter bis

auf 700 °C erhitzt, wobei ab 600 °C die Kristallinität des Netzwerks verloren geht und die Entstehung von NiO beobachtet werden kann.

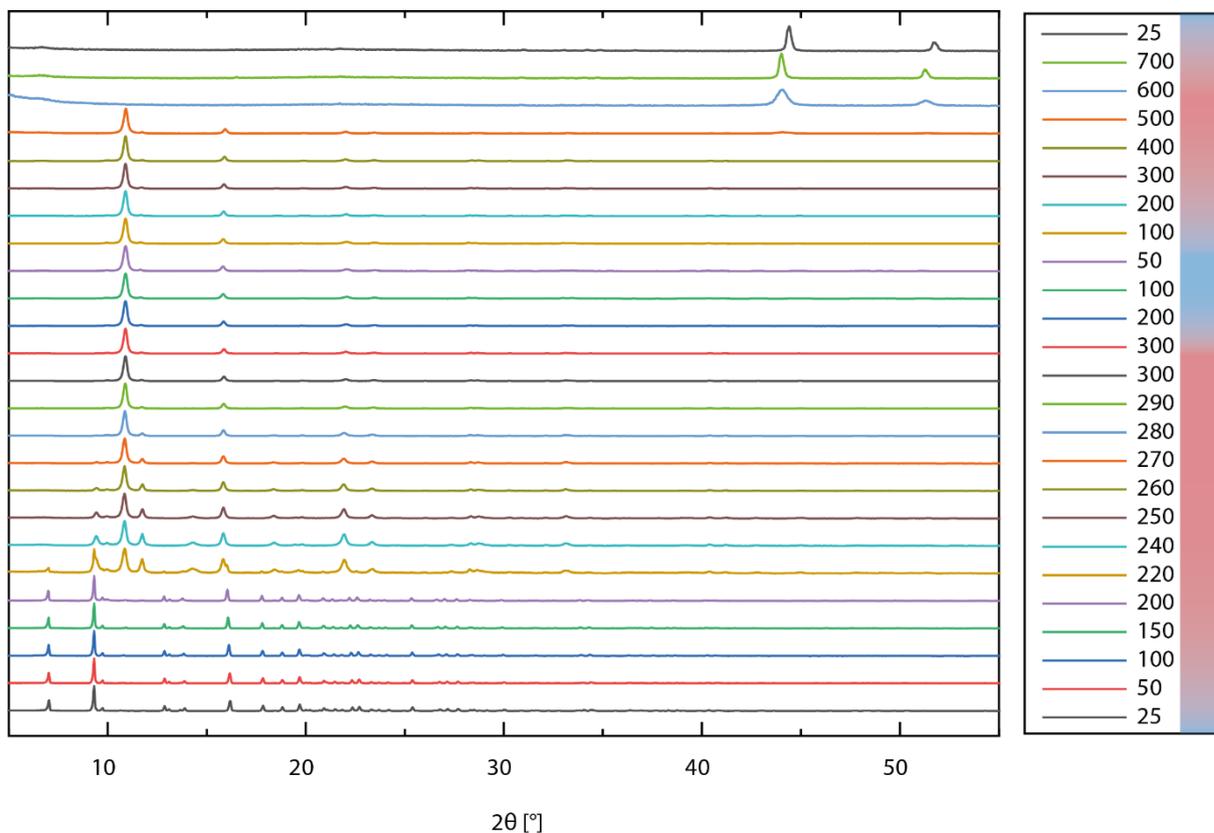
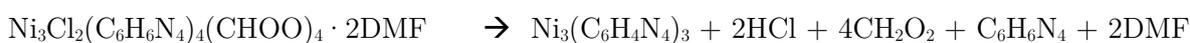


Abbildung 5.80: VT-PXRD-Messungen von **14**.

Vergleicht man das Pulverdiffraktogramm von **14** bei 300 °C mit den simulierten Daten von $\text{Ni}(\text{bpz})^{\text{a}}$ (**13**), so kann die entstandene Phase eindeutig als letztere identifiziert werden. Betrachtet man weiter die möglichen Zersetzungsprodukte von **14**, so mag unter Anbetracht der Ergebnisse der thermischen Untersuchungen folgende Reaktion vermutet werden:



Vergleicht man den Anteil der Massen der Zersetzungsprodukte mit der Gesamtmasse von **14** (Tabelle 5.22), so lässt sich eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Massen aufgrund der TGA feststellen: Schritt 1 und 2 addieren sich zu einem Massenverlust von ca. 46 %. Betrachtet man die flüchtigen Komponenten der Zersetzung, so kann vermutet werden, dass es zur Freisetzung von HCl, DMF, CH_2O_2 und H_2bpz bzw. dessen Zersetzungsprodukten kommt, was einem Massenanteil von 48,5 % entsprechen würde. Der letzte Massenverlust wurde laut TGA auf ca. 30 % bestimmt, was sich auch gut mit dem erwarteten Wert für die finale Zersetzung des entstandenen Netzwerks $\text{Ni}(\text{bpz})$ deckt, wobei sich dieser auf ca. 35 % beläuft.

Tabelle 5.22: Überblick über die potenziellen Zersetzungsprodukte von **14** und deren Massenanteilen.

Zersetzungsprodukte	Molare Masse [g mol ⁻¹]	Anteil [%]
2 HCl	72,92	6,6
2 C ₃ H ₇ NO	146,19	13,2
4 CH ₂ O ₂	184,10	16,6
1 C ₆ H ₆ N ₄	134,14	12,1
Ni ₃ (C ₆ H ₄ N ₄) ₃	572,45	51,5
Ni ₃ Cl ₂ (C ₆ H ₆ N ₄) ₄ (CHOO) ₄ · 2DMF	1109,80	100

Die Untersuchungen an den Einkristallen erlaubte eine weitere interessante Beobachtung: Während die orthorhombische Struktur Ni(bpz)^a (**13**) aus **12** durch thermische Aktivierung erhalten werden konnte, entstand unter selben Bedingungen das tetragonale Analogon Ni(bpz)^b (**15**) aus **14**. Dabei ist davon auszugehen, dass nur einzelne Kristalle in **15** umgewandelt wurden, da PXRD-Messungen weiterhin auf die Entstehung von **13** deuteten. Dennoch ist dies eine faszinierende Beobachtung, die Struktur liegt hier komplett geöffnet vor (Abbildung 5.81). Die strukturellen Eigenschaften für **13** wurden bereits in Kapitel 5.2.1 diskutiert, hier soll jedoch noch einmal hervorgehoben werden, dass die Linker jeweils planar in einer Ebene vorliegen, d. h. es liegt weder eine Verdrehung noch Verzerrung vor. Topologisch unterscheiden sich **13** und **15** nicht, beide besitzen genau die gleichen Verknüpfungsmotive. Allerdings liegt der Ni-Ni-Abstand für **13** bei 3,454 Å, und die Ni-N-Bindungslängen bei 1,909 Å, dagegen weist **15** Ni-Ni-Abstände von 3,441 Å und Ni-N-Bindungslängen von 1,845 Å auf, beide also leicht verkürzt. Auch die organischen Linker liegen mit jeweils einem Winkel von ca. 10,1° zwischen den Pyrazolatgruppen in **15** verzerrt vor (Abbildung 5.82). Eine solche Deformation geht mit einem drastischen Energieaufwand einher, welcher anderweitig kompensiert werden muss, ansonsten sollte die Struktur in das relaxierte orthorhombische Analogon übergehen. Wie diese Energie ausgeglichen wird, konnte nicht festgestellt werden. Es kann allerdings gemutmaßt werden, dass in den Poren Bestandteile adsorbiert sind, die beispielsweise aus der Zersetzung von **14** resultierten, welche die offene Porenumgebung stabilisieren und zu einem entsprechenden Energiegewinn führen.

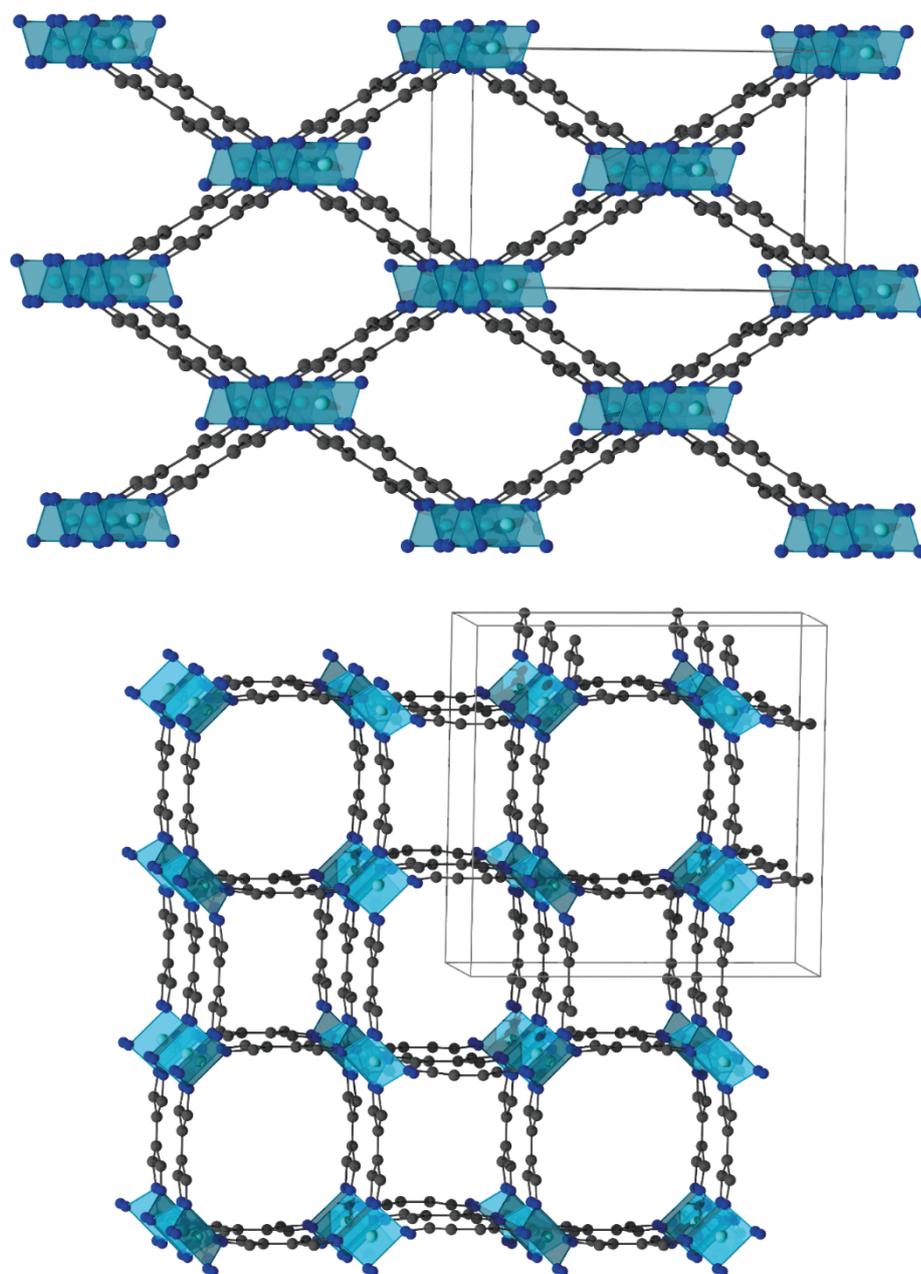


Abbildung 5.81: Vergleich von orthorhombischen $\text{Ni}(\text{bpz})^{\text{a}}$ (**13**, oben) und tetragonalen $\text{Ni}(\text{bpz})^{\text{b}}$ (**15**, unten).

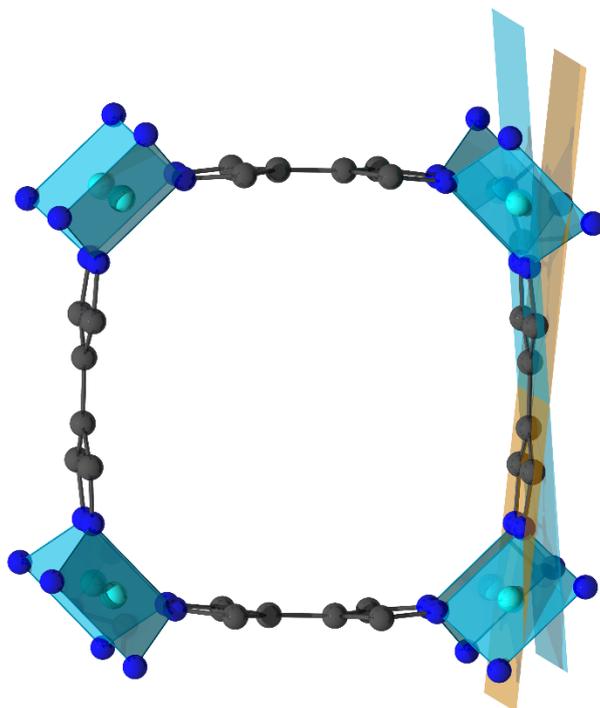


Abbildung 5.82: Ausschnitt aus der tetragonalen $\text{Ni}(\text{bpz})^{\text{b}}$ -Struktur: Ebenen wurden durch zwei der Pyrazolatgruppen gelegt, um den Winkel zwischen derer zu bestimmen.

Als letzte Struktur basierend auf dem Linker H_2bpz soll $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{BrO}_3)_2$ (**16**) vorgestellt werden. **16** wurde durch solvothermale Reaktion von $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ und H_2bpz in Ethanol bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Tage erhalten und kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166, Tabelle 5.23). Die Nickelkationen liegen in oktaedrischer Koordinationsumgebung vor, wobei jeweils vier Moleküle H_2bpz und zwei Bromatanionen als Liganden vorliegen. Dadurch entsteht ein Netzwerk, welches zwei Sorten von Kanälen entlang der c -Richtung ausweist: Ein kleinerer Kanal mit einem Durchmesser von ca. $4,9\text{ \AA}$, ausgekleidet durch H_2bpz , ein großer Kanal mit einem Durchmesser von ca. $8,4\text{ \AA}$, begrenzt durch Bromatanionen. Jeweils sechs Bromatanionen bilden dabei einen Ring, wobei zwischen den einzelnen Ringen ein Abstand von ca. $10,76\text{ \AA}$ vorliegt. Abbildung 5.83 zeigt die Struktur von **16**, wobei die Bromatanionen jeweils zweifach fehlgeordnet vorliegen. Aufgrund der porösen Natur wurde versucht die Struktur zu aktivieren und die Oberfläche mittels Adsorptionsmessungen zu bestimmen. Messungen nach Aktivierung, sowohl mit Argon als auch mit CO_2 als Adsorbat, deuteten jedoch darauf hin, dass das Netzwerk nicht porös vorliegt. Auch ein Austausch der Bromatanionen durch andere Anionen konnte nicht realisiert werden. Weiter wurde versucht, diverse Moleküle (u. a. Guanidinhydroiodid, CsCl , I_2 , Br_2) in das Netzwerk einzulagern, was jedoch auch erfolglos blieb. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass vermutlich die Poren nicht zugänglich sind, zur Stabilisierung nötige Lösungsmittelmoleküle

könnten beispielsweise die Poren blockieren. Die Aktivierungsversuche wurden aufgrund der explosiven Natur der Struktur erschwert. Bei Temperaturen von ca. 200 °C kommt es zu einer explosionsartigen Zerstörung des Netzwerks als Folge der Zersetzung von BrO_3^{2-} , ein Verhalten, welches ebenso für die chlorathaltige Struktur **5** festgestellt wurde (vgl. Kapitel 5.2.2).

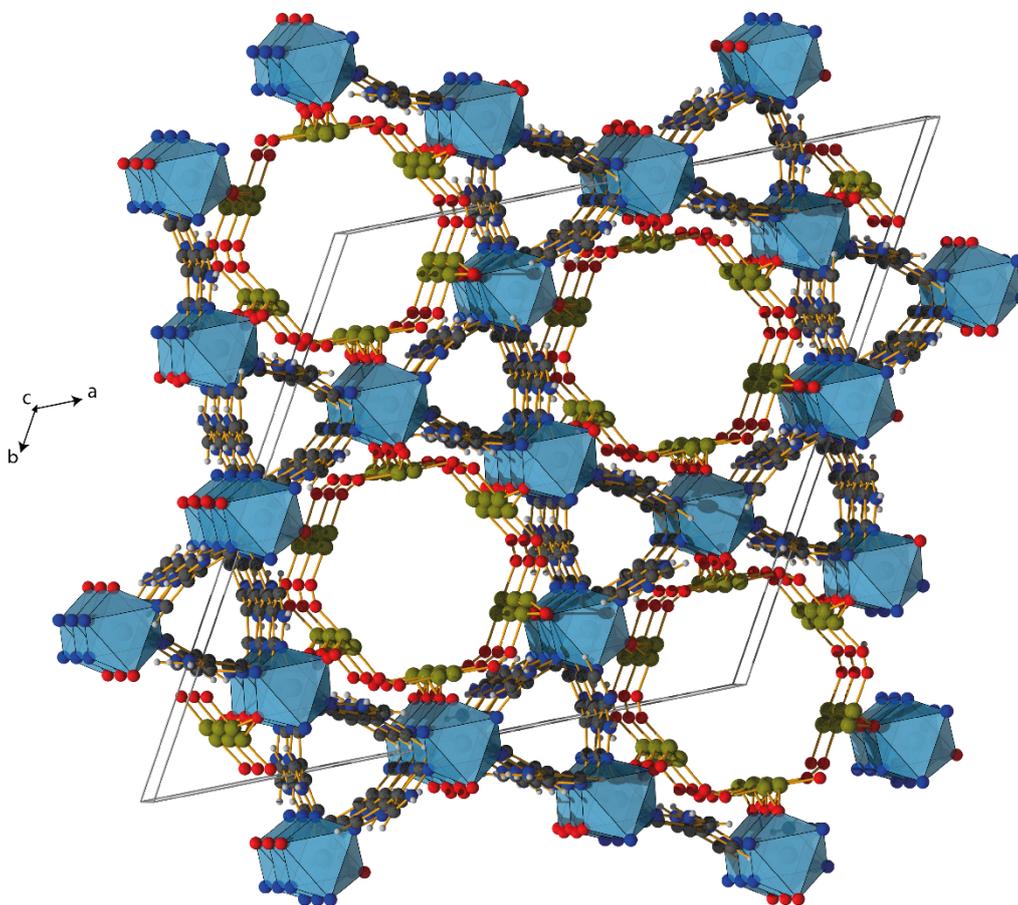


Abbildung 5.83: Visualisierung von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{BrO}_3)_2$ (**16**) entlang der c-Richtung.

Dies konnte auch in den thermischen Untersuchungen mittels TGA festgestellt werden, wobei das Ergebnis in Abbildung 5.84 zu sehen ist.

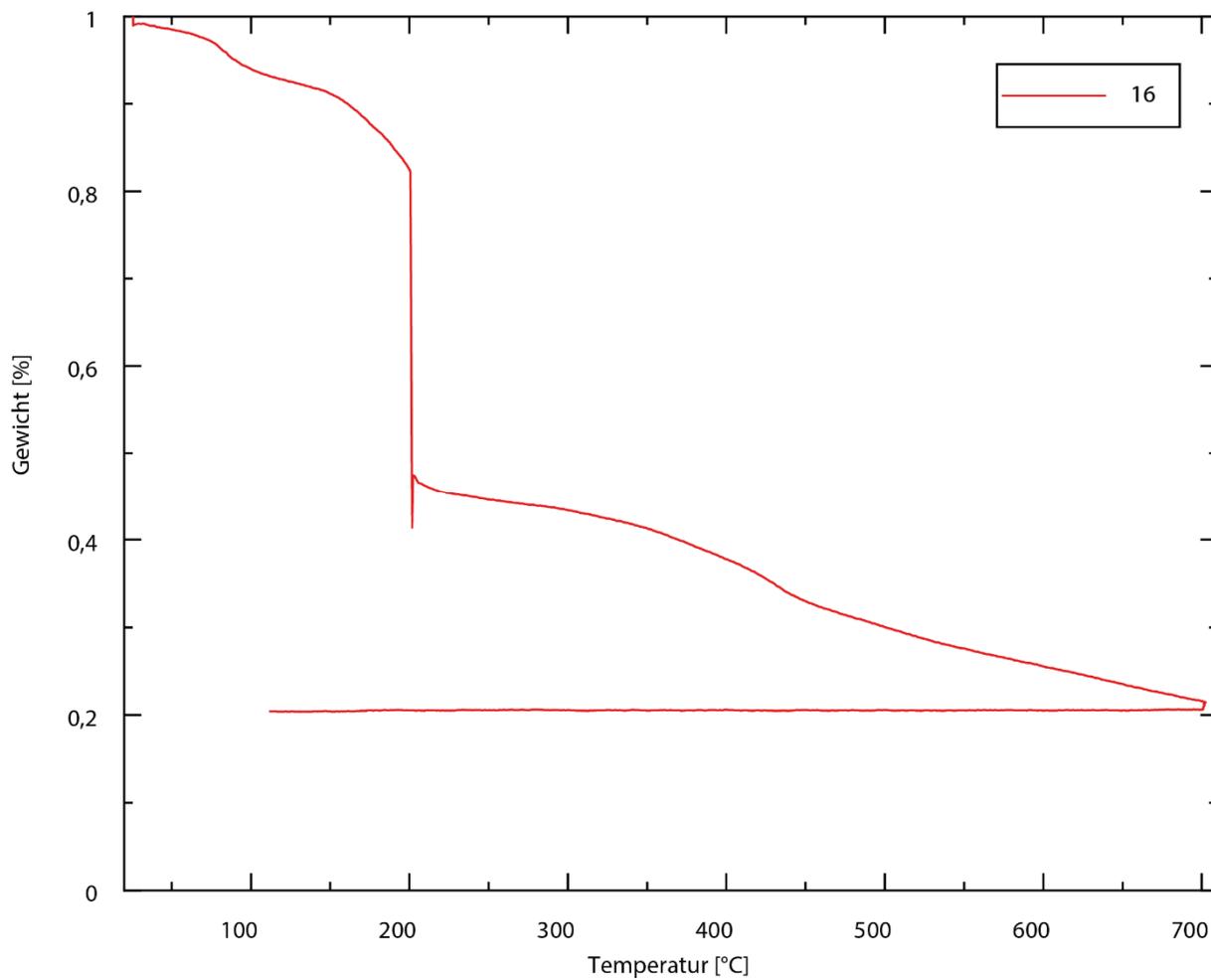


Abbildung 5.84: Thermogravimetrische Analyse von **16** zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ im Stickstoffstrom.

5.4.2 Strukturen auf Basis von Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H_2bbp)

Die solvothermale Reaktion von Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H_2bbp) mit $Ni(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$ in Ethanol bei 90 °C für mehrere Tage resultierte in Einkristallen von $Ni(H_2bbp)(H_2O)_2(NO_3)_2$ (**23**). **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ (Nr. 15). Dabei liegt Ni^{2+} in oktaedrischer Koordinationsumgebung vor, umgeben von jeweils zwei Molekülen H_2bbp , Wasser und Nitrat, wodurch unendlich lange Ni- H_2bbp -Ketten ausgebildet werden.

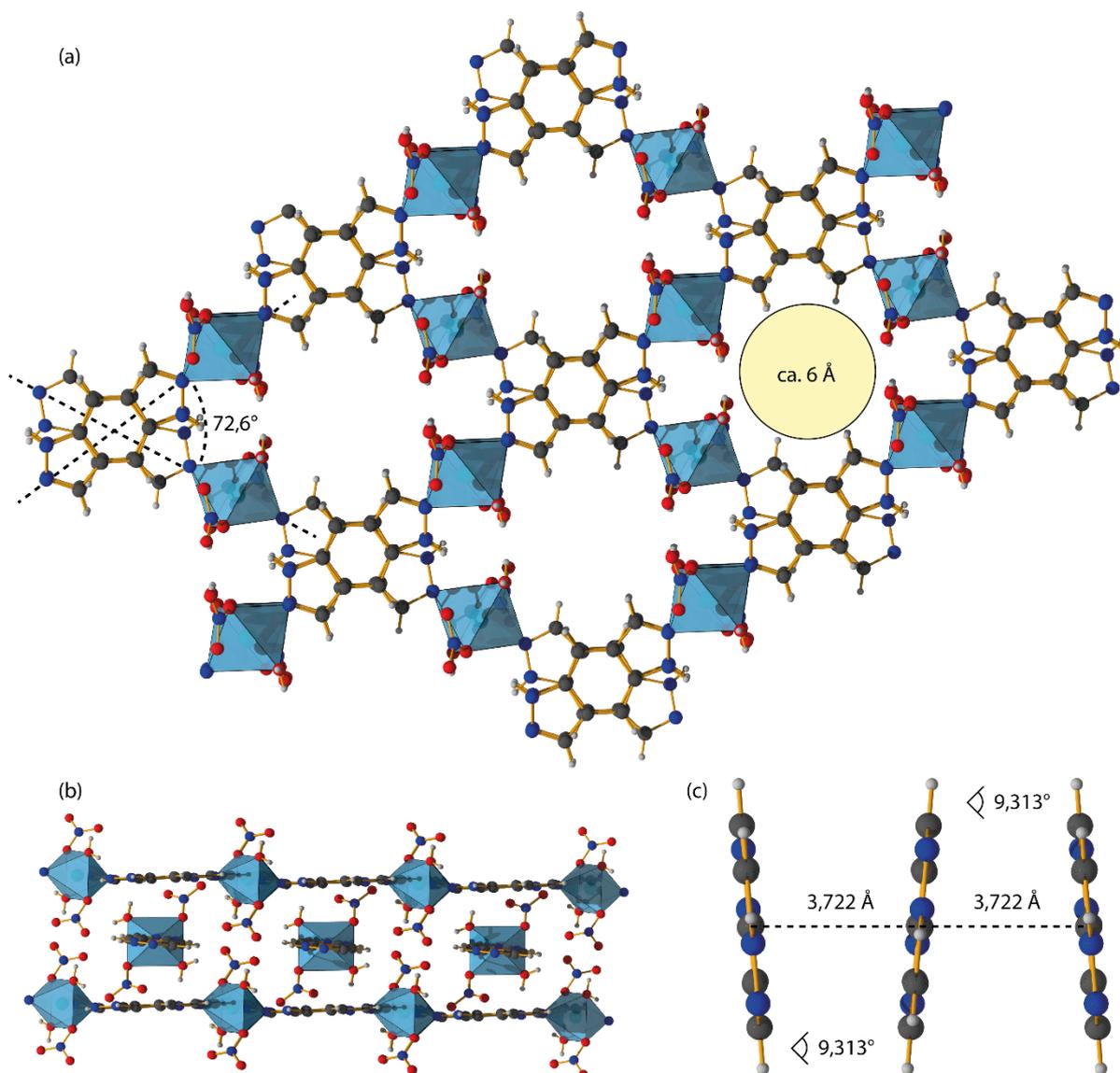


Abbildung 5.85: Visualisierung der Struktur von **23**. (a) Unendlich lange Ni- H_2bbp -Ketten so versetzt zueinander (b), dass das Netzwerk durch π - π -Wechselwirkungen stabilisiert werden kann (c).

Die Ketten sind dabei so angeordnet, dass die Benzoleinheit entlang der c -Richtung gestapelt vorliegt, stabilisiert durch π - π -Wechselwirkungen (Abbildung 5.85). Die einzelnen Ketten in einer Ebene sind dabei in Abständen von 10,74 Å angeordnet, in der nächsten Schicht liegen die Ketten

um $72,6^\circ$ versetzt zur vorigen vor. Durch dieses Strukturmotiv ergeben sich Kanäle entlang der c-Richtung mit einem Durchmesser von ca. 6 Å. Der Abstand zwischen den Benzoleinheiten der Linker beträgt 3,722 Å, was gut mit den üblichen Abständen für π - π -Wechselwirkungen von 3,3-3,8 Å übereinstimmt.¹⁷⁶ Die Linker selbst liegen in den Stapeln um $9,313^\circ$ zueinander verdreht vor.

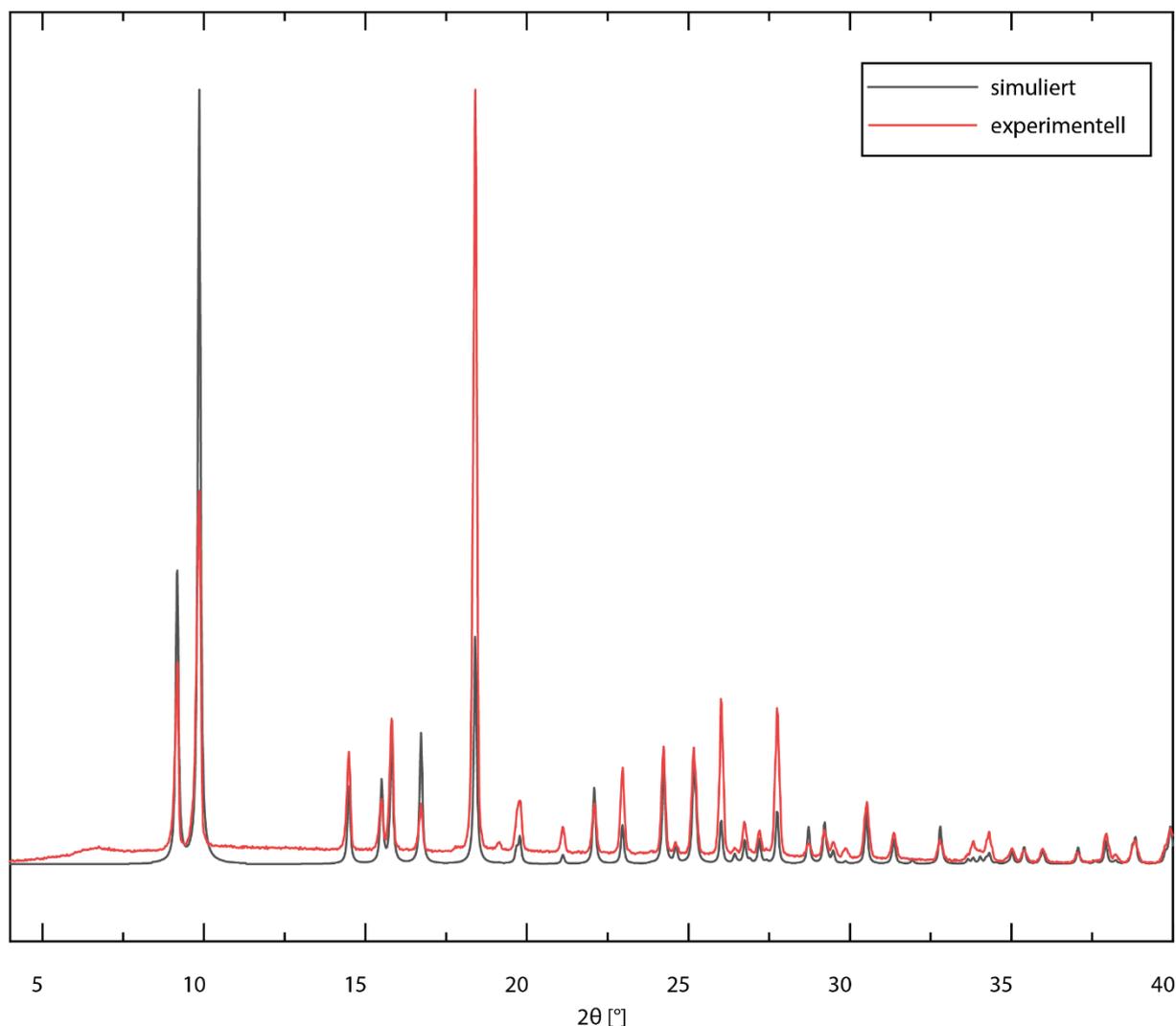


Abbildung 5.86: PXRD-Messung von **23** und Vergleich mit den simulierten Daten.

Abbildung 5.86 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm von **23** im Vergleich zu den simulierten Daten. Hier kann eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt werden. Abbildung 5.87 zeigt das Ergebnis der TGA. Dabei können zwei Massenverluste beobachtet werden, einer im Temperaturbereich von ca. 60-135 °C mit ca. 14 %, welcher vermutlich Lösungsmittel zugeschrieben werden kann, sowie ein weiterer im Temperaturbereich von ca. 135-320 °C von ca. 30 %, welcher vermutlich der Zersetzung des Netzwerks zugeschrieben werden kann.

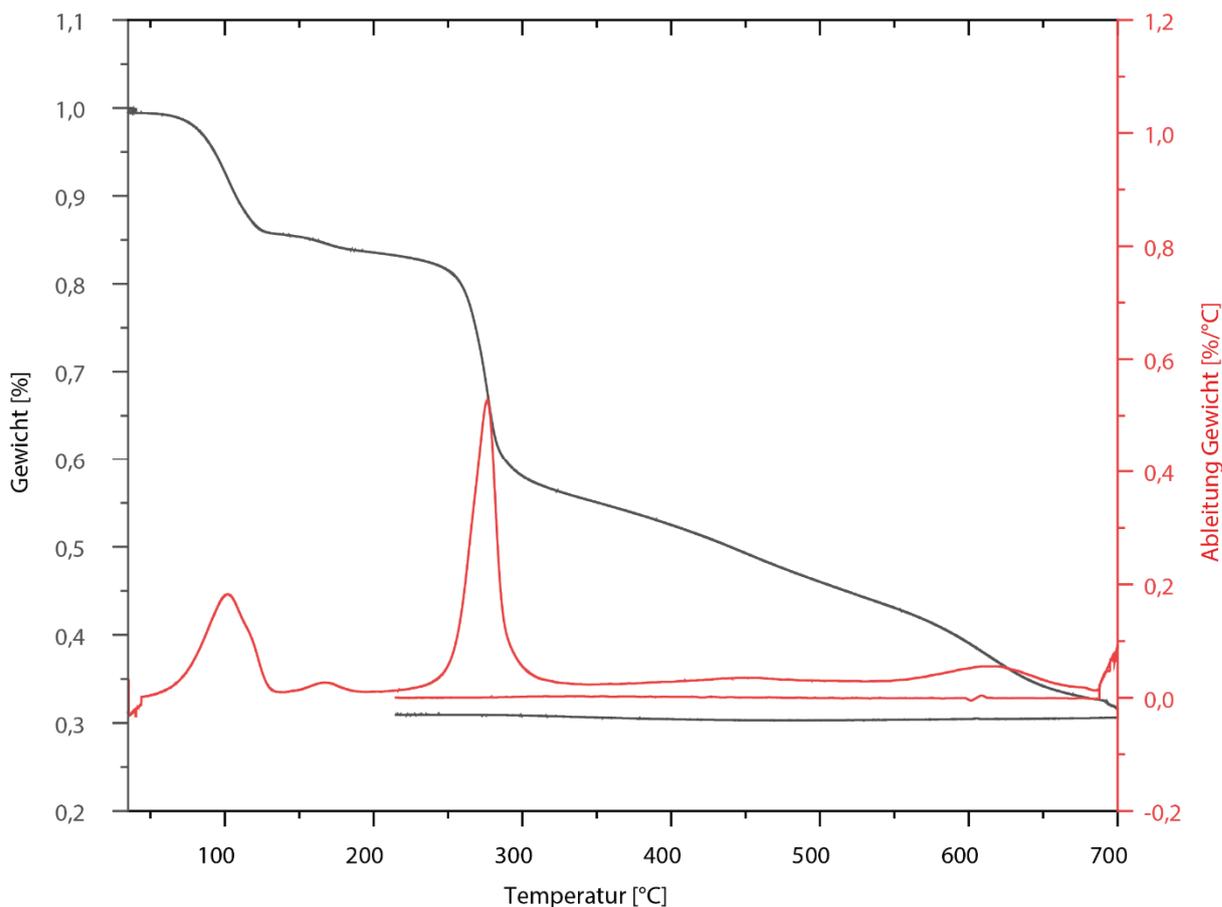


Abbildung 5.87: Thermogravimetrische Analyse von **23** zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ im Stickstoffstrom.

5.4.3 Strukturen auf Basis von 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H₂dpbpz)

Ni(H₂dpbpz)₂Cl₂ (**24**) wurde durch solvothermale Reaktion von NiCl₂ und 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H₂dpbpz) in wasserfreiem NMP unter Zusatz von Trimethylamin bei 130 °C für drei Tage, Co(H₂dpbpz)₂(CH₃SO₃)₂ (**25**) durch solvothermale Reaktion von Co(CH₃SO₃)₂ · (H₂O)₆ mit H₂dpbpz in DMF bei 130 °C für drei Tage erhalten. Beide Netzwerke kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P* 21/*n* (Nr. 14) und sind sich grundsätzlich strukturell sehr ähnlich. Das Kation liegt in beiden Gerüsten oktaedrisch koordiniert vor, jeweils von vier Molekülen H₂dpbpz in der äquatorialen Position und den zum Ladungsausgleich nötigen Anionen (Chlorid für **24** und Methansulfonat für **25**) in der axialen Position. Dadurch werden zweidimensionale Schichten in (1 1 1)-Richtung ausgebildet (Abbildung 5.88). Dabei ordnen sich die Phenylgruppen der Linker zwischen den Schichten in Paaren deckend zueinander an (vgl. Abbildung 5.88c). Der Abstand beträgt jedoch ca. 3,86 Å für **24** und sogar ca. 4,47 Å für **25**, es ist also davon auszugehen, dass es zu keinen bzw. maximal sehr schwachen π - π -Wechselwirkungen kommt¹⁷⁶ und die Anordnung aufgrund von Minimierung des freien Volumens angestrebt wird.

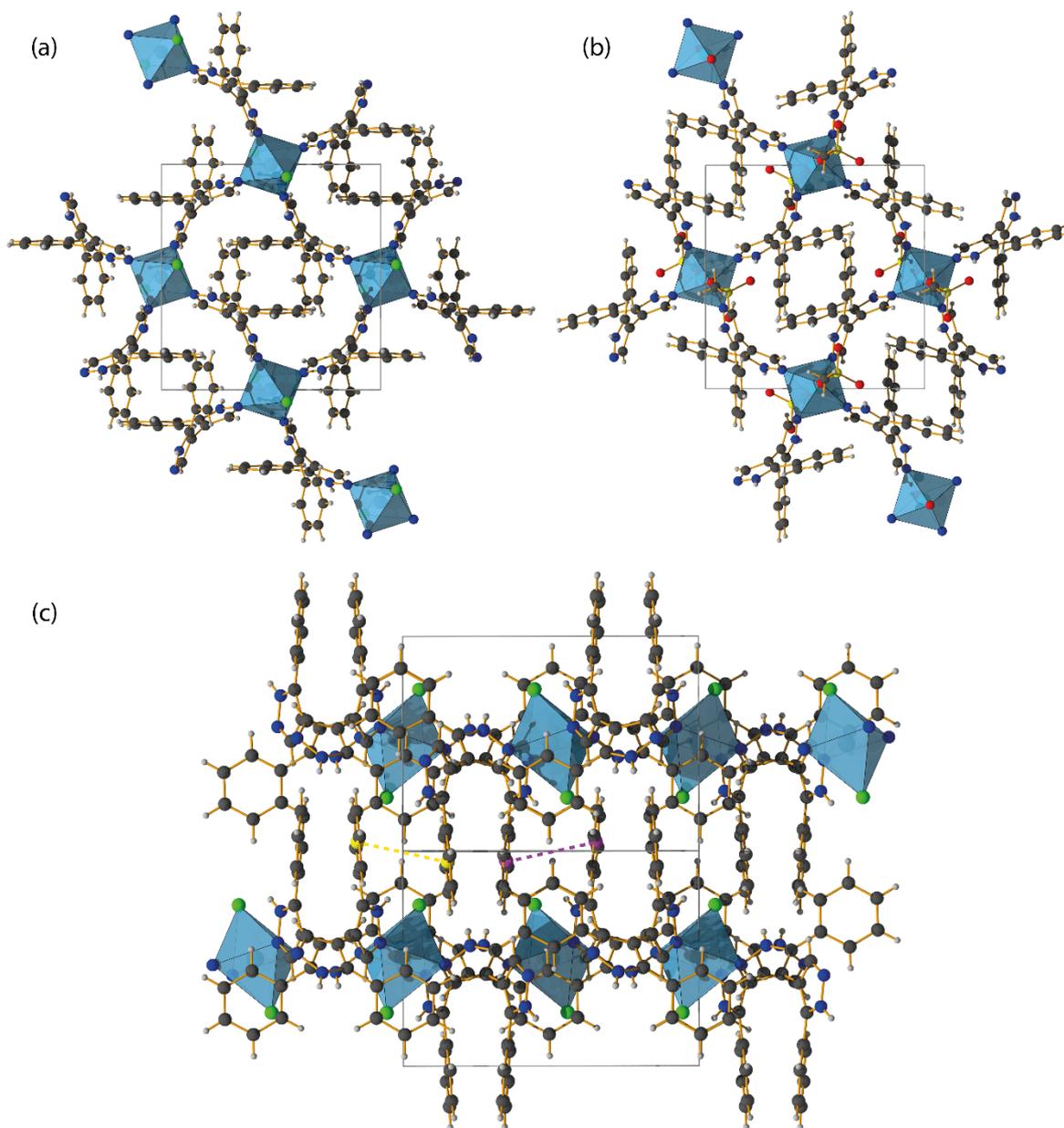


Abbildung 5.88: Visualisierung von **24** (a) und **25** (b) in a-Richtung. (c) zeigt die Anordnung der einzelnen Schichten für **25**. Zwei aromatische Paare sind jeweils durch farbliche Hervorhebung der Zentren der Ringe, sowie der Abstände angedeutet.

Abbildung 5.89 zeigt den Vergleich der simulierten Pulverdiffraktogrammen mit den Ergebnissen der experimentellen Messungen. Sowohl für **24** als auch für **25** kann hier eine sehr gute Übereinstimmung beobachtet werden.

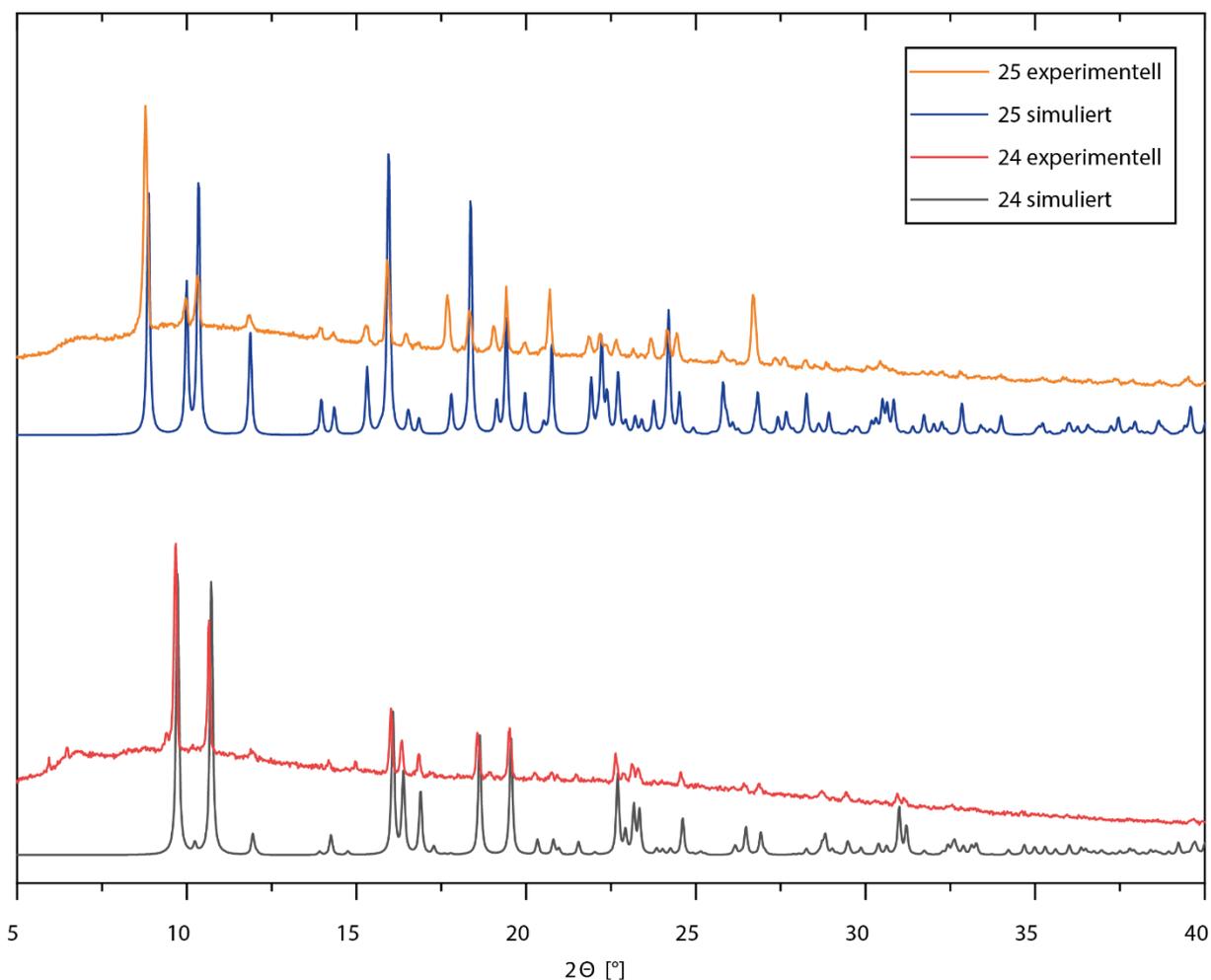


Abbildung 5.89: Vergleich der simulierten Pulverdaten mit den experimentellen PXRD-Ergebnissen für **24** und **25**.

5.4.4 Strukturen auf Basis von 1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (H_2bpb)

$Co(H_2bpb)_2(CH_3SO_3)_2 \cdot O_{0.53}$ (**26**) wurde durch solvothermale Reaktion von $Co(CH_3SO_3) \cdot (H_2O)_6$ und 1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (H_2bpb) in Ethanol bei 70 °C für drei Tage, $Ni(H_2bpb)_2(BrO_3)_2$ (**27**) wurde durch solvothermale Reaktion von $Ni(BrO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$ und H_2bpb in Ethanol bei 70 °C für zwei Tage erhalten. Beide Netzwerke kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ (Nr. 15) und sind strukturell sehr ähnlich. Das Kation liegt in oktaedrischer Koordinationsumgebung vor, wobei vier Stickstoffatome von vier Linkern die äquatorialen Positionen und die Sauerstoffatome der Anionen (Methansulfonat für **26** und Bromat für **27**) die axialen Positionen besetzen. Dies resultiert in einem dreidimensionalen Netzwerk, wobei jeweils zwei der Linker Schichten aufspannen und die anderen zwei die Schichten untereinander verknüpfen. Die beiden Strukturen sind in Abbildung 5.90 visualisiert, wobei die einzelnen Schichten sowie die Verknüpfung derer ersichtlich ist. Auf den ersten Blick wirkt es, also könnten zwischen den schicht-

verknüpfenden Linkermolekülen π - π -Wechselwirkungen vorliegen, dies täuscht jedoch nur aufgrund der Ausrichtung des Netzwerkes in der ausgewählten Darstellung.

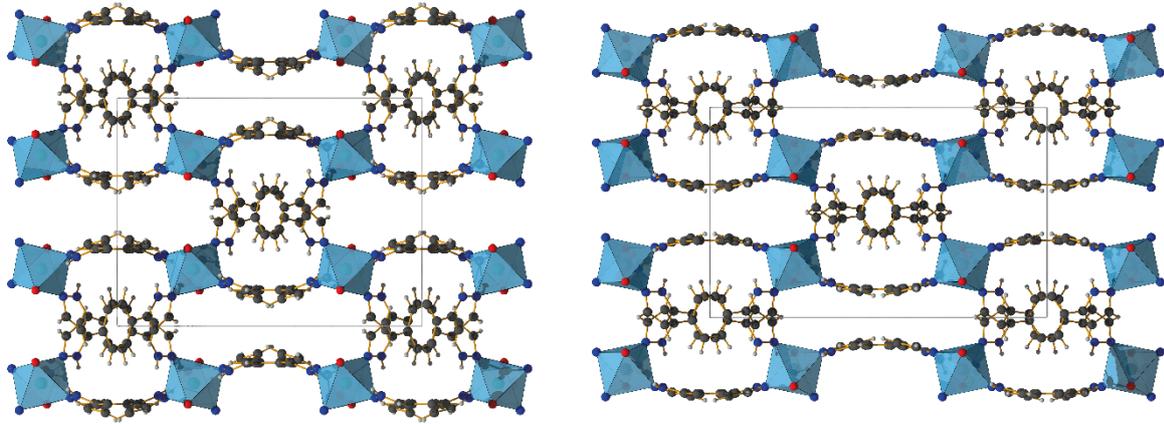


Abbildung 5.90: Visualisierung der Strukturen **26** (links) und **27** (rechts) entlang der *c*-Richtung. Die Anionen wurden der Übersicht halber nur in Form der koordinierenden Sauerstoffatome (rot) dargestellt.

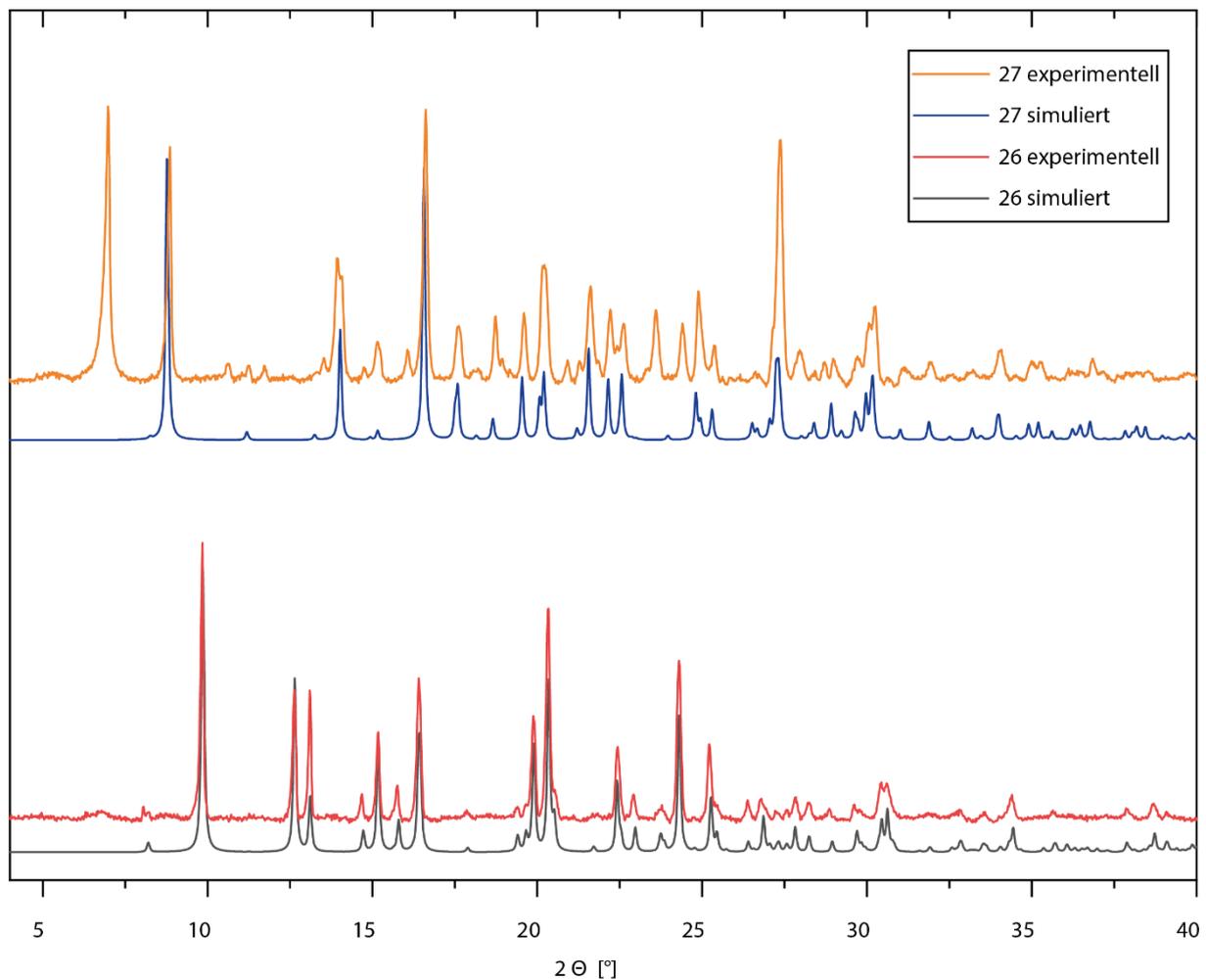


Abbildung 5.91: Vergleich der simulierten Pulverdaten mit den experimentellen PXRD-Ergebnissen für **26** und **27**.

Abbildung 5.91 zeigt den Vergleich der simulierten Pulverdaten für **26** und **27** mit den experimentellen Ergebnissen. Hierbei ist zu erkennen, dass **26** als sauberes und phasenreines Produkt erhalten wurde, dagegen liegt **27** als Mischphase vor. Die Fremdphase konnte jedoch nicht identifiziert werden und die phasenreine Darstellung wurde auch nicht weiterverfolgt, da das eigentliche Ziel der Synthesen mit H_2bpb der Erhalt von Strukturen auf Basis der $[\text{M}_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ SBU war und die Struktur selbst auch keine Porosität bzw. potenzielle Anwendungsmöglichkeiten aufzeigte.

Tabelle 5.23: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von $\text{Ni}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{bpz})_4(\text{CHOO})_4 \cdot (\text{DMF})_2$ (**14**), $\text{Ni}(\text{bpz})^{\text{b}}$ (**15**), $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{BrO}_3)_2$ (**16**) und $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bbp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ (**23**). Die Daten wurden mit Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda=0,71703 \text{ \AA}$) aufgenommen.

	14	15	16	23
Empirische Formel	$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_{18}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{Ni}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_6\text{NiO}_6$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_5\text{NiO}_8$
M_r (g mol ⁻¹)	1109,88	190,84	582,83	374,93
T (K)	150(2)	150(2)	298(2)	299(2)
Kristalldimensionen (mm)	0,14 x 0,08 x 0,08	0,10 x 0,06 x 0,06	0,15 x 0,03 x 0,02	0,25 x 0,05 x 0,05
Kristallsystem	Triklin	Tetragonal	Trigonal	Monoklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	$I 4/m m m$ (Nr. 139)	$R \bar{3} m$ (Nr. 166)	$C 2/c$ (Nr. 15)
a (Å)	9,0080(4)	17,489(4)	24,3157(4)	18,1930(6)
b (Å)	10,0101(5)	17,489(4)	24,3157(4)	11,4233(4)
c (Å)	13,2284(7)	6,882(2)	10,7637(3)	7,4432(2)
α (°)	110,917(2)	90	90	90
β (°)	97,110(2)	90	90	99,6330(10)
γ (°)	91,226(2)	90	120	90
V , (Å ³)	1102,87(10)	2104,8(10)	5511,4(2)	1525,07(8)
Z	1	8	9	4
D_c (g cm ⁻³)	1,671	1,204	1,580	1,633
μ (mm ⁻¹)	1,465	1,794	4,093	1,321
F(000)	570	768	2574	764
Θ -Bereich (°)	2,184 – 30,00	2,329 – 19,126	2,706 – 27,493	2,114 – 26,990
Gesammelte Reflexe	6443	282	1513	3203
Individuelle Reflexe	5443	190	1402	2732
Parameter/Einschränkungen	388/0	29/0	93/0	119/3
$R(\text{int})$	0,0444	0,1999	0,0403	?
GooF	1,033	1,231	1,120	1,150
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^{\text{a}}$	0,0242	0,0810	0,0415	0,0461
wR_2 (all data) ^b	0,0581	0,2032	0,1414	0,1387
Größter Diff. Peak; Loch (e Å ⁻³)	0,512; -0,337	0,702; -0,623	0,974; -0,797	1,431; -0,403

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^b $wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabelle 5.24: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Ni(H₂dppbz)₂Cl₂ (**24**), Co(H₂dppbz)₂(CH₃SO₃)₂ (**25**), Co(H₂bpb)₂(CH₃SO₃)₂ · O_{0.53} (**26**) und Ni(H₂bpb)₂(BrO₃)₂ (**27**). Die Daten wurden mit Mo-K_α-Strahlung (λ=0,71703 Å) aufgenommen.

	24	25	26	27
Empirische Formel	C ₃₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₈ Ni	C ₃₈ H ₃₄ CoN ₈ O ₆ S ₂	C ₂₆ H ₂₆ CoN ₈ O _{6,53} S ₂	C ₃₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₈ Ni
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	702,27	821,78	678,14	702,27
<i>T</i> (K)	299(2)	297(2)	303(2)	299(2)
Kristalldimensionen (mm)	0,08 x 0,02 x 0,02	0,2 x 0,05 x 0,05	0,05 x 0,05 x 0,05	0,05 x 0,02 x 0,02
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P 21/n (Nr. 14)	P 21/n (Nr. 14)	C 2/c (Nr. 15)	C 2/c (Nr. 15)
<i>a</i> (Å)	11,2496(4)	12,0547(11)	19,5770(5)	21,2302(6)
<i>b</i> (Å)	12,4221(4)	12,6732(10)	13,4922(3)	12,6221(4)
<i>c</i> (Å)	12,2571(4)	12,8649(13)	12,3868(3)	10,2907(3)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	101,6960(10)	106,457(4)	113,9800(10)	108,3560(10)
γ (°)	90	90	90	90
<i>V</i> , (Å ³)	1677,29(10)	1884,9(3)	2989,41(13)	2617,28(14)
<i>Z</i>	2	2	4	12
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1,391	1,448	1,507	1,865
μ (mm ⁻¹)	0,777	0,624	0,771	3,853
F(000)	724	850	1397	1464
ϕ-Bereich (°)	2,360 – 25,376	2,304 – 27,499	2,269 – 26,057	2,578 – 27,496
Gesammelte Reflexe	3063	4331	2972	3002
Individuelle Reflexe	2439	3550	2697	2491
Parameter/Einschränkungen	222/0	251/0	207/0	222/0
<i>R</i> (int)	0,0880	0,0612	0,0546	0,0533
GooF	1,021	1,075	1,136	0,928
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] ^a	0,0334	0,0466	0,0320	0,0443
<i>wR</i> ₂ (all data) ^b	0,0846	0,1042	0,0832	0,1346
Größter Diff. Peak; Loch (e Å ⁻³)	0,278; -0,205	0,277; -0,464	0,268; -0,305	1,323; -0,726

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Charakterisierung von metallorganischen Gerüstverbindungen, welche sich für potenzielle Anwendungen im elektrischen Feld eignen. Zum einen sollten solche Strukturen synthetisiert werden, die sich durch reziproke piezoelektrische Eigenschaften auszeichnen, d. h. das Netzwerk zeigt Kompression bzw. Expansion als Reaktion auf einen elektrischen Impuls, zum anderen wurde darauf abgezielt, Netzwerke mit flexiblen dipolaren Rotorgruppen auszustatten, welche gezielt durch das Anlegen von elektrischen Feldern angesteuert werden können.

Der Entwicklung der verschiedenen MOF-Strukturen ging die Synthese unterschiedlicher Linker voraus. Insgesamt sechs Linker fanden in den MOF-Synthesen Anwendung, wobei vier davon nach bekannten Literaturvorschriften selbstständig synthetisiert und charakterisiert wurden, ein weiterer war bereits im Chemikalienbestand des Arbeitskreises vorhanden. Die Synthese des sechsten Linkers, 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol ($H_2bdpebt$), wurde eigenständig entwickelt und durchgeführt.

Für die erste Zielsetzung der elektroaktiven MOF-Materialien wurde eine Zielstruktur erarbeitet, welche die zyklische trigonal-prismatische SBU $[M_3(\mu_2-pz)_6]$ ($M = Ni^{II}, Pd^{II}$ oder Pt^{II}) enthält und laut theoretischer Berechnungen einen reziproken piezoelektrischen Effekt aufweisen sollte. Für den Erhalt einer solchen Struktur wurde mit vier unterschiedlichen Linkern gearbeitet, welche laut Simulationen die Ausbildung eines solchen Netzwerkes begünstigen sollten, wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen auf dem Linker 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz) lag. Trotz hunderter unterschiedlicher Ansätze, wobei der Großteil dieser aus wirtschaftlichen Gründen und aufgrund geringerer Reduktionsneigung mit Nickelsalzen durchgeführt wurden, war es nicht möglich geeignete Synthesebedingungen für den Erhalt der Zielstruktur zu finden. Dennoch konnten zahlreiche unterschiedliche neue Koordinationspolymere erhalten werden, welche H_2bpz protoniert enthielten und sich für andere interessante Untersuchungen eigneten: In Abhängigkeit von Anion und dessen Koordinationsstärke konnten zahlreiche 1D, 2D und 3D Netzwerke erhalten werden. Die meisten dieser ließen sich durch thermische Aktivierung in das literaturbekannte Netzwerk

Ni(bpz) (bzw. Co(bpz) für Cobaltstrukturen) überführen, welches H₂bpz in deprotonierter Form enthält.

Für die Entwicklung von MOFs auf Basis von rotorhaltigen Linkern wurden zwei unterschiedliche Zielstrukturen erarbeitet, wobei 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H₂bpbo) als Linker eingesetzt wurde: Zum einen ein Netzwerk analog zu Zn(bpd), in welchem sämtliche Linker entlang einer kristallographischen Richtung ausgerichtet sind, was eine maximale Ausrichtung der dipolaren Rotorgruppen in einem elektrischen Feld erlauben sollte. Zum anderen wurde parallel dazu an einem weiteren starren Netzwerk gearbeitet, da in der Literatur für ähnliche Netzwerke, allerdings nicht für das Zinknetzwerk selbst, oft ein „Atmen“, d. h. das lösungsmittelabhängige Schließen der ursprünglichen porösen Struktur festgestellt wurde. Dieses basiert auf kubischen Ni₈-SBUs und zeichnet sich durch hohe Starrheit, Stabilität und Porosität aus, allerdings liegen die Linker etwas weniger ideal räumlich angeordnet vor.

Zn(bpbo) konnte erfolgreich synthetisiert werden, jedoch wurde relativ schnell festgestellt, dass sich dieses Netzwerk, anders als Zn(bdp), durch Atmungseffekte auszeichnet. Dies ist durch die energetisch günstige Kompensation der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Linkern im geschlossenen Zustand des Netzwerks begründet, wie während der Charakterisierung festgestellt werden konnte. Durch den Ersatz des in den Poren vorliegendem polaren Lösungsmittels DMF, welches starke Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern zeigen würde, durch unpolares Mesitylen konnte jedoch ein halboffener Zustand stabilisiert werden, welcher erste Untersuchungen im elektrischen Feld erlaubte. Neben dieser Struktur konnte ein weiteres Isomer von Zn(bpbo) gefunden werden, welches sich durch eine andere Topologie auszeichnet. In diesem sind die Rotoren allerdings sterisch gehindert und eine Ausrichtung im elektrischen Feld ist nicht möglich. Dennoch wurde bereits ein ähnliches Netzwerk erfolgreich als heterogener Photokatalysator in der Literatur eingesetzt, was das Potential dieses Netzwerks zeigt.

Als weitere rotorhaltige Struktur wurde X_{2-x}[Ni₈(OH)_{6-x}(H₂O)_x(bpbo)₆] (X=Kation⁺) und die Referenzstruktur X_{2-x}[Ni₈(OH)_{6-x}(H₂O)_x(bdp)₆] (X=Kation⁺) ohne Rotoren synthetisiert. Während der Charakterisierung dieser Netzwerke wurde festgestellt, dass, anders als in der Literatur beschrieben, es sich hierbei um ein anionisches Gerüst handelt. Im frisch synthetisierten Zustand sind sämtliche Würfelflächen der kubischen SBU durch Hydroxide überbrückt und das Netzwerk ist negativ geladen, wobei die Ladung durch *in situ* entstandene Kationen ausgeglichen wird.

Diese ließen sich gezielt durch Cäsiumkationen austauschen, wodurch die Lage der Kationen eindeutig mittels Einkristallmessungen bestimmt werden konnte. Jedoch war die Überführung der anionischen SBU durch thermische Aktivierung in den neutralen Zustand möglich, doch nur für die Netzwerke, welche Dimethylammonium als Kation enthielten, da dieses den Übertrag eines Protons auf die SBU unter der Bildung von Wasser aus Hydroxid erlaubt. Die cäsiumhaltigen Verbindungen zeigten ein solches Phänomen nicht.

Neben den hier behandelten Strukturen konnten zahlreiche weitere als Zufallsprodukte aus den Versuchen die verschiedenen Zielnetzwerke zu erhalten, synthetisiert werden, die jedoch für Anwendungen im elektrischen Feld nicht geeignet waren.

Ausblick

Die Untersuchungen dieser Arbeit haben auf die Synthese solcher Netzwerke abgezielt, die sich für potenzielle Anwendungen im elektrischen Feld eignen. Zwei der drei Zielstrukturen konnten erfolgreich erhalten werden und weitere Experimente im elektrischen Feld sollten und werden diesbezüglich durchgeführt werden.

Die erste Zielstruktur, welche auf der zyklischen trigonal-prismatischen SBU $[M_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ ($M = \text{Ni}^{\text{II}}$, Pd^{II} oder Pt^{II}) basiert, konnte bisher nicht erhalten werden. Die zahlreichen unterschiedlichen Reaktionsansätze geben allerdings einen Anhaltspunkt, in welche Richtung soweit gearbeitet wurde und in welche Richtung in Zukunft geforscht werden könnte. Sicherlich wäre es sinnvoll weitere Zeit und Energie in diese Thematik zu investieren, da das Ergebnis ein sehr lohnendes wäre; meines Wissens wurde bisher noch keine MOF-Struktur gefunden, die einen reziproken piezoelektrischen Effekt aufweist.

Für die zweite Zielstruktur, $\text{Zn}(\text{bpbo})$, arbeitet bereits eine Partnerarbeitsgruppe an einem optimierten Mikroskopaufbau, um die Struktur weiteren Experimenten auszusetzen. Hier ist das Ziel, durch ideale Arbeitsbedingungen auch minimale Änderungen z. B. in Polarisation ausgelöst durch Änderungen in der Rotorposition in Abhängigkeit von elektrischen Feldern zu beobachten. Unter Verwendung von großen Einkristallen im Einfluss von akustischen Stehwellen, die von einem elektrischen Feld begleitet sind, ist das Ziel lokale Änderungen in Ausrichtung der dipolaren Linker in Form von Änderungen der Polarisation zu beobachten.

In einem nächsten Schritt wäre es sinnvoll, die Struktur so zu modifizieren, dass sie möglichst starr vorliegt und es nicht zum Schließen unter Aktivierung kommt. So könnte man sich die Vorteile der Struktur, die ideale Ausrichtung der dipolaren Linker im Netzwerk und die hohe Porosität ohne die hier nachteilige extrem hohe Flexibilität zunutze machen. Grundsätzlich kann vermutlich davon ausgegangen werden, dass der Ersatz der Zinkkationen durch andere Metallkationen die Flexibilität der Struktur nicht herabsetzen wird. Für H_2bpd zeigten die analogen Cobalt-, Eisen- und Nickelstrukturen eine noch höhere Flexibilität als die Zinkstruktur selbst. Entsprechend ist wahrscheinlich die bessere Herangehensweise zu versuchen, die Struktur durch Variationen am organischen Linker zu stabilisieren. Hierfür wurde in dieser Arbeit bereits der Linker $H_2bdpebt$ entwickelt. Dieser zeichnet sich durch Methylgruppen an den Pyrazolgruppen aus, welche aufgrund sterischer Hinderung ein Atmen der Struktur verhindern sollten. Um weitere freie Drehbarkeit der Rotorgruppe zu garantieren, wurden zusätzlich zwischen der dipolaren Einheit und den Pyrazolgruppen Ethinylgruppen eingebaut. Somit sollte sich $Zn(bdpebt)$ für Untersuchungen im elektrischen Feld im aktivierten Zustand eignen, ohne dass es zu einem Schließen des Netzwerks kommt.

Unter Anwendung des Prinzips der isoretikulären Chemie wären auch weitere Linker erdenkbar, sollte sich $H_2bdpebt$ entgegen den Erwartungen nicht für die entsprechenden Anwendungen eignen. Grundsätzlich könnten die Methylgruppen durch andere, sperrigere Gruppen ersetzt werden. Auch die dipolare Gruppe könnte z. B. durch Oxadiazol oder eine komplett neue Gruppe substituiert werden. In dieser Hinsicht liegt also ein großer Spielraum vor, um eine Struktur mit den gewünschten Eigenschaften zu entwickeln. Wenn ein geeigneter Linker gefunden wird, ist es auch denkbar die Zinkkationen durch andere, z. B. die Anfangs angesprochenen Nickel-, Eisen- oder Cobaltkationen zu ersetzen, wobei dies natürlich auch parallel dazu gemacht werden könnte. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben auf jeden Fall wichtige grundlegende Erkenntnisse hinsichtlich dieses Strukturtyps liefern können.

Auch an der Synthese des orthorhombischen Netzwerks analog zu $Fe_2(bdp)_3$ ¹⁷³ sollte weiter gearbeitet werden. Bei diesem Netzwerk kann es aufgrund der Topologie nicht zum Atmen kommen und die Linker liegen auch hier ideal alle in eine Raumrichtung ausgerichtet vor. Zum einen können hier weitere Synthesen mit H_2bpbo versucht werden, zum anderen wäre aber auch die Entwicklung eines neuen Linkers denkbar. Grundsätzlich ist es auf jeden Fall als sinnvoll zu

erachten diesen Strukturtyp bei sämtlichen Reaktionen im Hinterkopf zu behalten und systematisch Synthesen zum Erhalt dieser Struktur mit etwaigen neuen Linkern durchzuführen.

Wenn ein solches starres Netzwerk mit dipolaren Rotoren erhalten wird, wäre ein weiteres Ziel die Struktur auf LiNbO₃-Substraten aufwachsen zu lassen, um mit sogenannten SAW-Wellen gezielt die Rotoren zur Rotation anzuregen, womit z. B. gezielter Gastransport bzw. Quantumsiebungseffekte angeregt werden könnten.

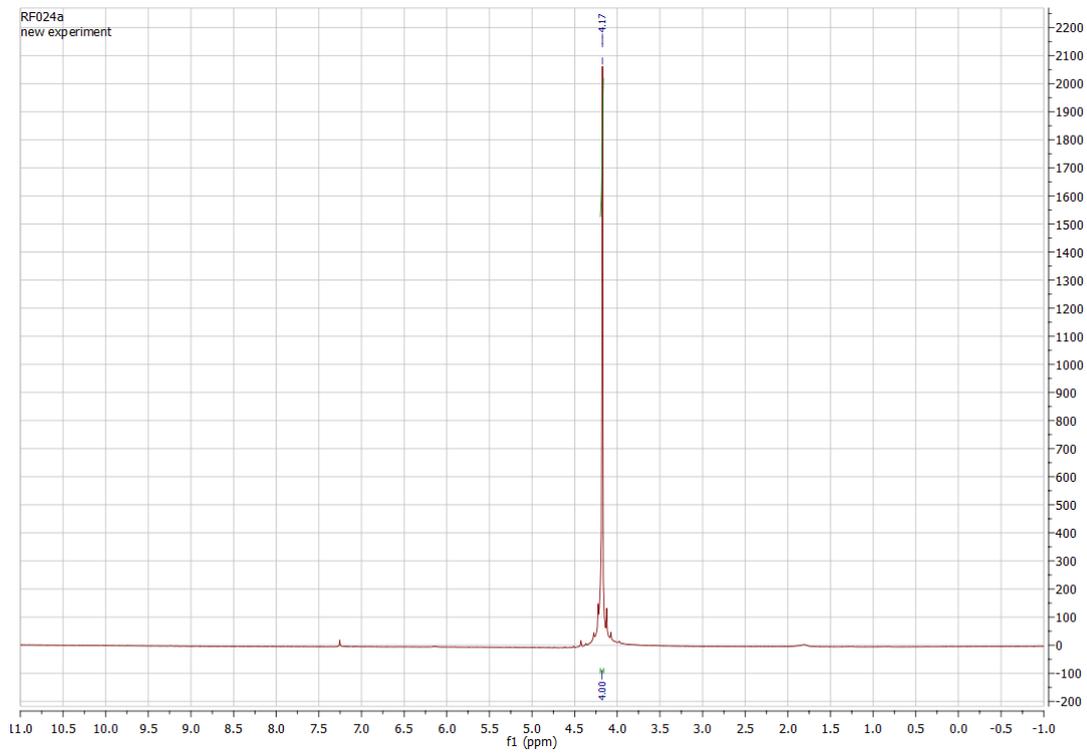
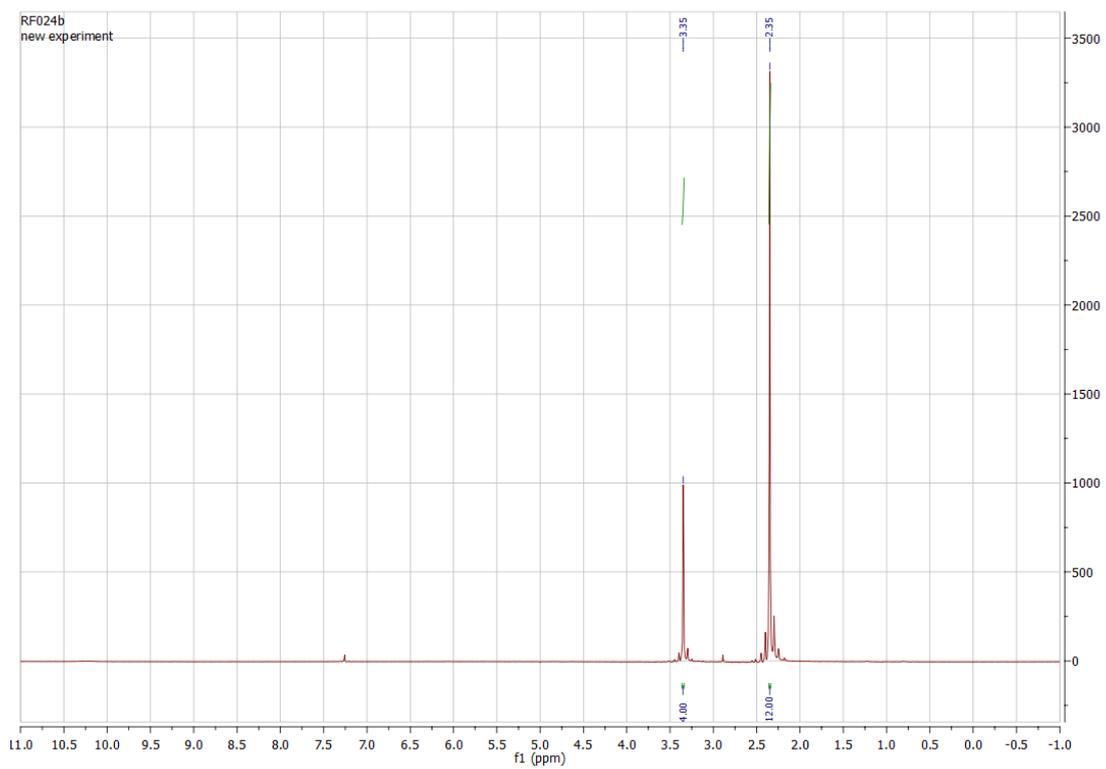
Bezüglich der dritten Zielstruktur, X_{2-x}[Ni₈(OH)_{6-x}(H₂O)_x(bpbo)₆], werden derweil in Kooperation noch einige Untersuchungen durchgeführt, sowohl theoretischer als auch praktischer Art. Hier können in naher Zukunft durch dielektrische Spektroskopiemessungen Aussagen in Hinsicht der Diffusionskoeffizienten bzw. -geschwindigkeiten der Cäsiumionen im Gitter und der Aktivierungsenergie der dipolaren Relaxationsprozesse erwartet werden. Diese sollen dann durch theoretische Berechnungen, u. a. durch Molekulardynamiksimulationen bestätigt werden.

Grundsätzlich handelt es sich bei X_{2-x}[Ni₈(OH)_{6-x}(H₂O)_x(bpbo)₆] um eine sehr vielsichtige Struktur mit zahlreichen potentiellen Anwendungsmöglichkeiten. Aufgrund der anionischen Natur des Netzwerks, welche in dieser Arbeit bewiesen werden konnte, ist es möglich verschiedene Kationen in die Struktur einzubinden. Dadurch sind unterschiedlichste Anwendungen denkbar. Der erfolgreiche Einbau von Cäsium konnte bereits gezeigt werden, aber auch der Implementation anderer einwertiger Kationen wie z. B. Ag⁺ wäre denkbar. Aufgrund der porösen Natur des Netzwerks und der lokalen Einbindung solcher Kationen, würde sich die Struktur für zahlreiche katalytische Anwendungen eignen. Aber auch als Ionentransporter könnten solche Netzwerke Anwendung finden, womit sie z. B. sich für die Implementation in Batterien eignen könnten. Auch in neutraler Form sind unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten denkbar. Zum einen wäre das Netzwerk für MOF@SAW-Untersuchungen nutzbar, aber auch unabhängig davon würde es sich zum anderen z. B. als Molekularsieb o. ä. eignen.

Auch wenn schon einige Erkenntnisse bezüglich der Struktur gemacht werden konnten, stehen die Untersuchungen bisher noch am Anfang. Elementare Kenngrößen wie Diffusionskoeffizienten, bzw. -geschwindigkeiten der Kationen und die Aktivierungsenergie der dipolaren Relaxationsprozesse müssen (bzw. werden) noch erarbeitet werden. Die experimentellen Ergebnisse deuten auch darauf hin, dass der Kationengehalt durch die Wahl der Synthesebedingungen gezielt eingestellt werden kann, womit einige dieser Kenngrößen vermutlich beeinflusst und optimiert werden

können. Ausgehend davon sollte das Ziel sein, das Netzwerk für unterschiedliche praktische Anwendungsmöglichkeiten im elektrischen Feld zu untersuchen.

Anhang

Abbildung A.1: $^1\text{H-NMR}$ von 1,4-Dichlor-2-butin in CDCl_3 .Abbildung A.2: $^1\text{H-NMR}$ von 1,4-Bis(dimethylamino)-2-butin in CDCl_3 .

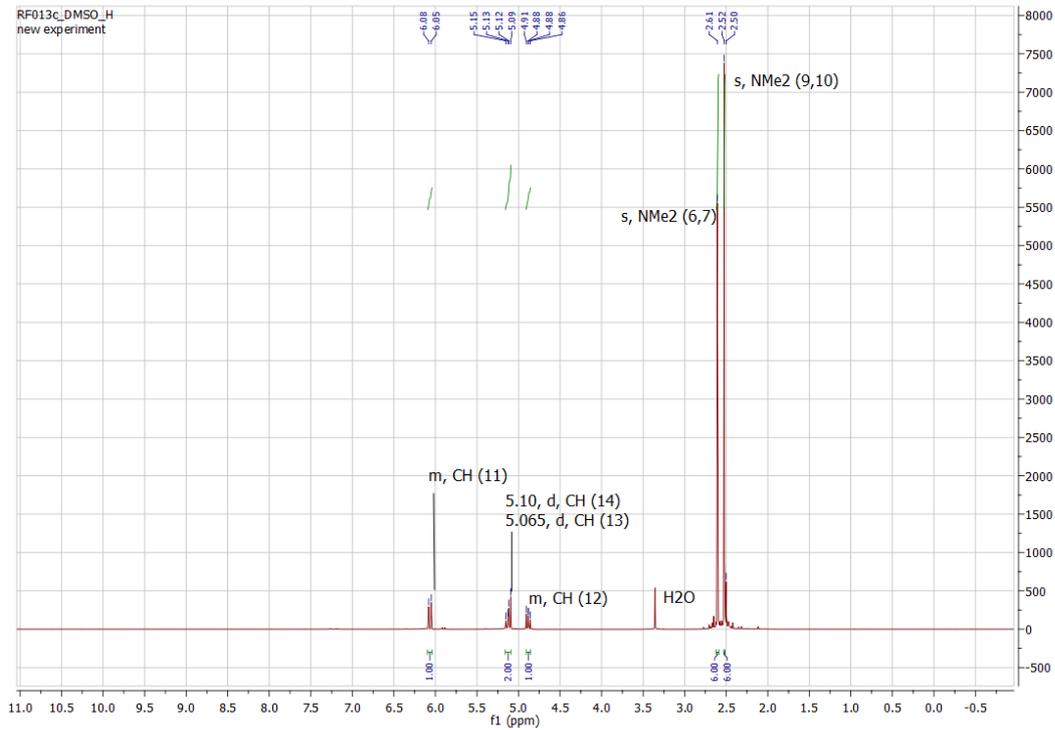


Abbildung A.3: ^1H -NMR von *cis,trans*-1,4-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien in DMSO-d_6 .

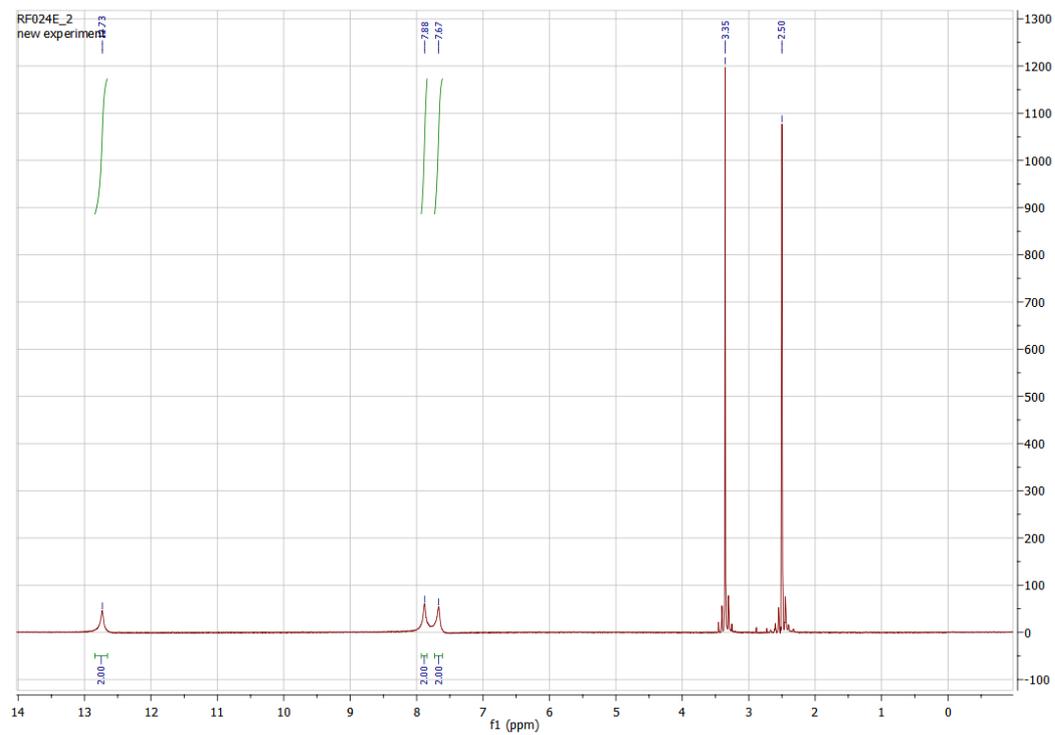


Abbildung A.4: ^1H -NMR von 4,4'-Bipyrazol (H_2bpz) in DMSO-d_6 .

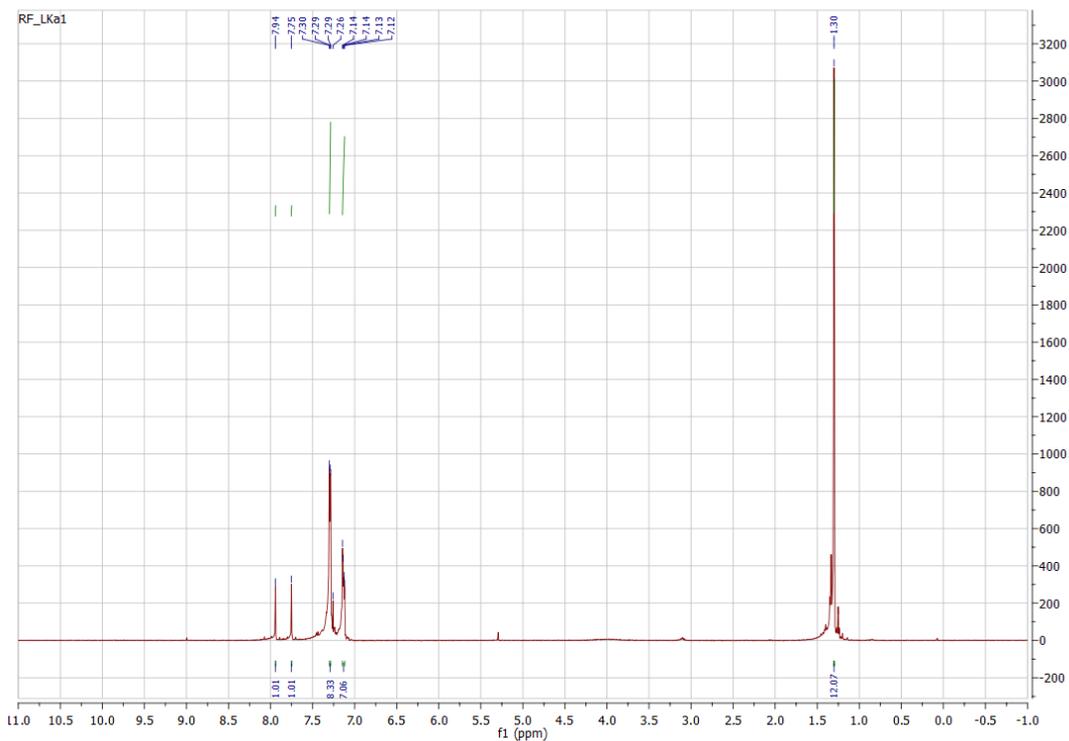


Abbildung A.5: ^1H -NMR von 1-Trityl-1H-pyrazol-4-ylboronat-pinakolester in CDCl_3 .

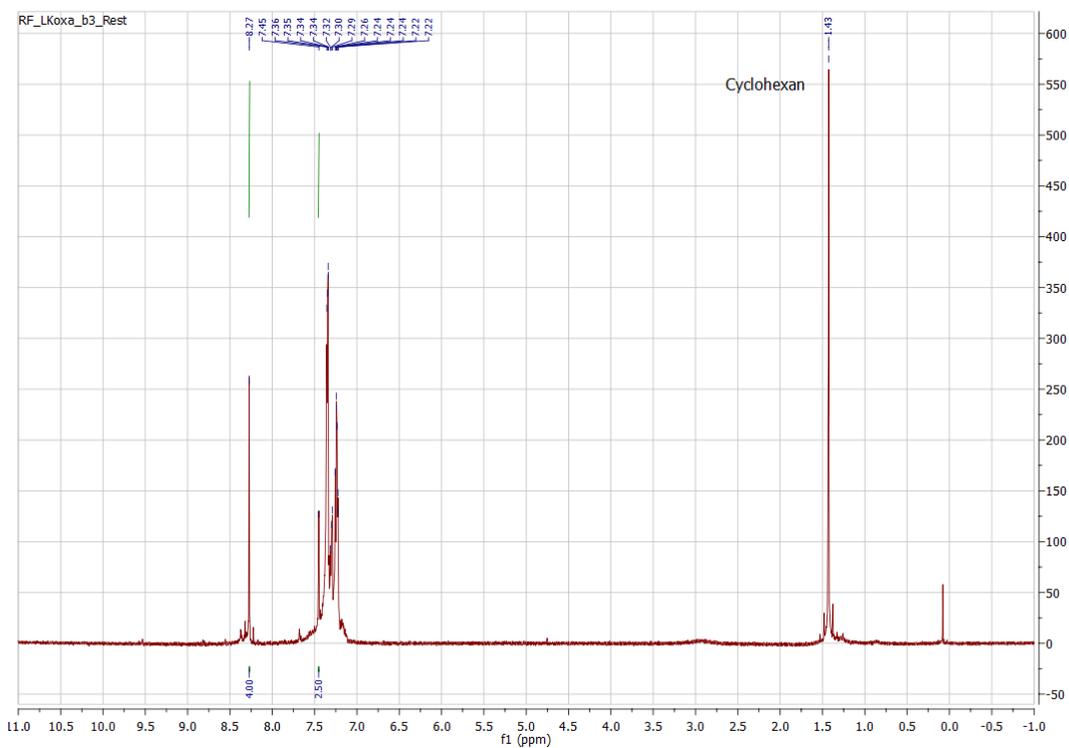


Abbildung A.6: ^1H -NMR von 1,4-Bis(1-trityl-1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol in CDCl_3 .

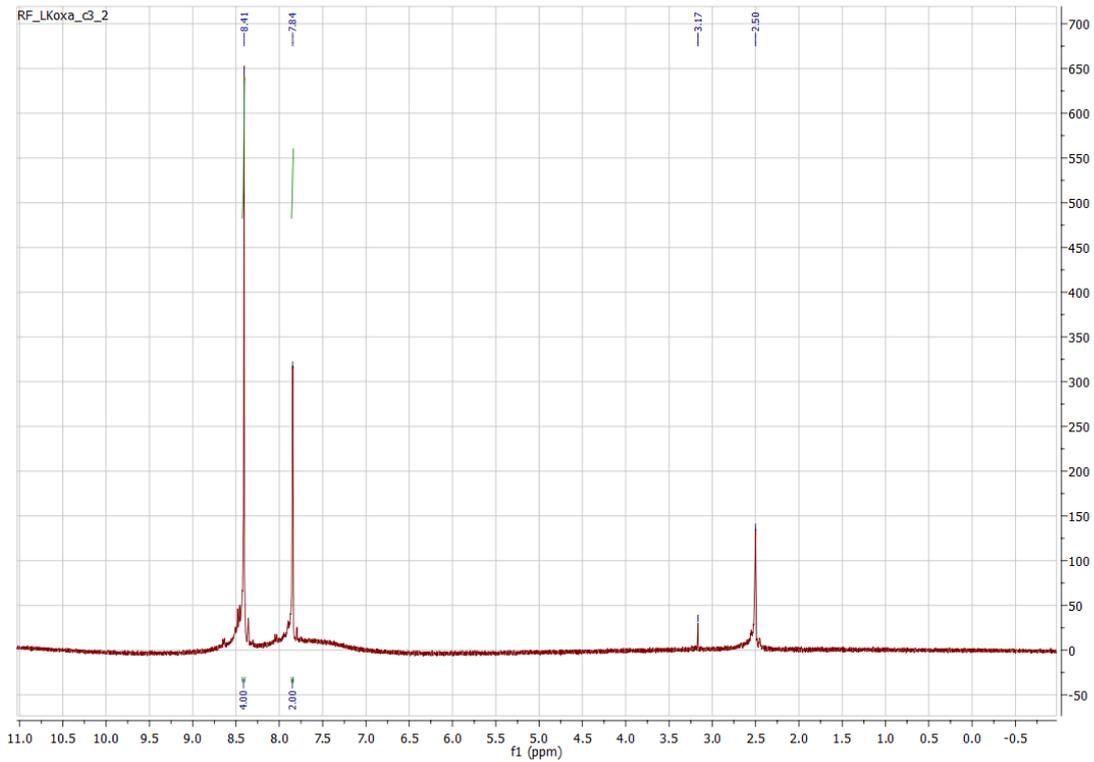


Abbildung A.7: ^1H -NMR von 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H_2bpbo) in DMSO-d_6 .

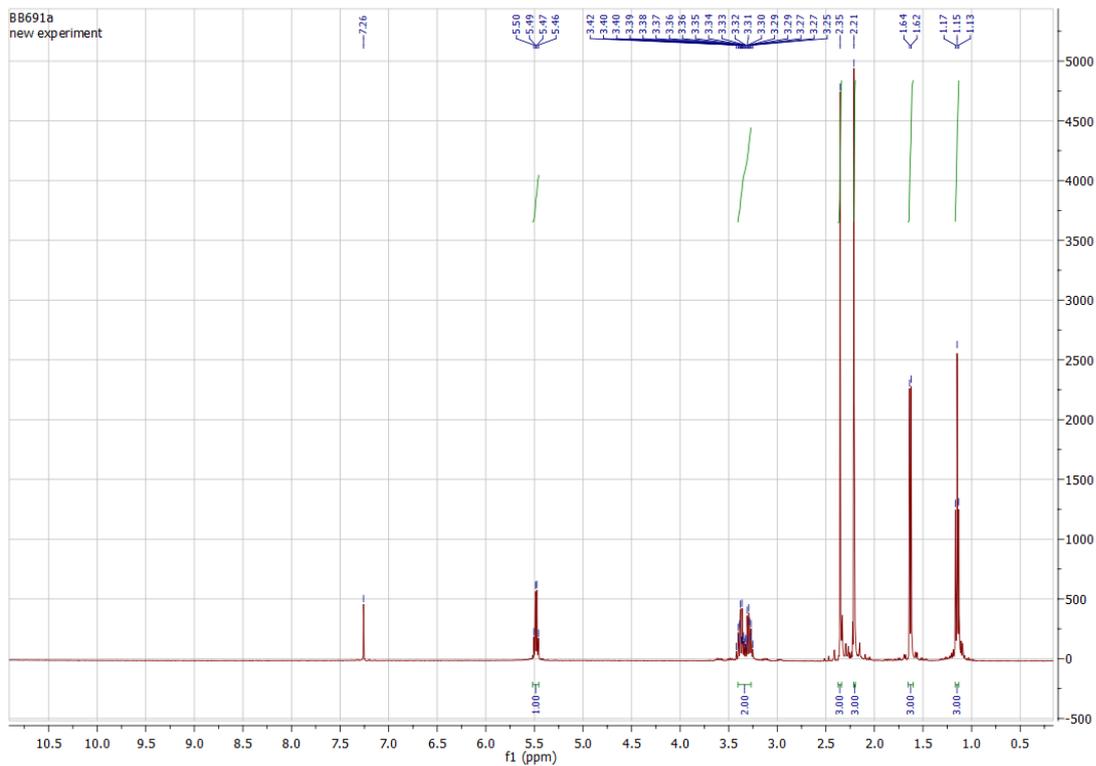


Abbildung A.8: ^1H -NMR von 1-(1-Ethoxyethyl)-4-iodo-3,5-dimethyl-1H-pyrazol in CDCl_3 .

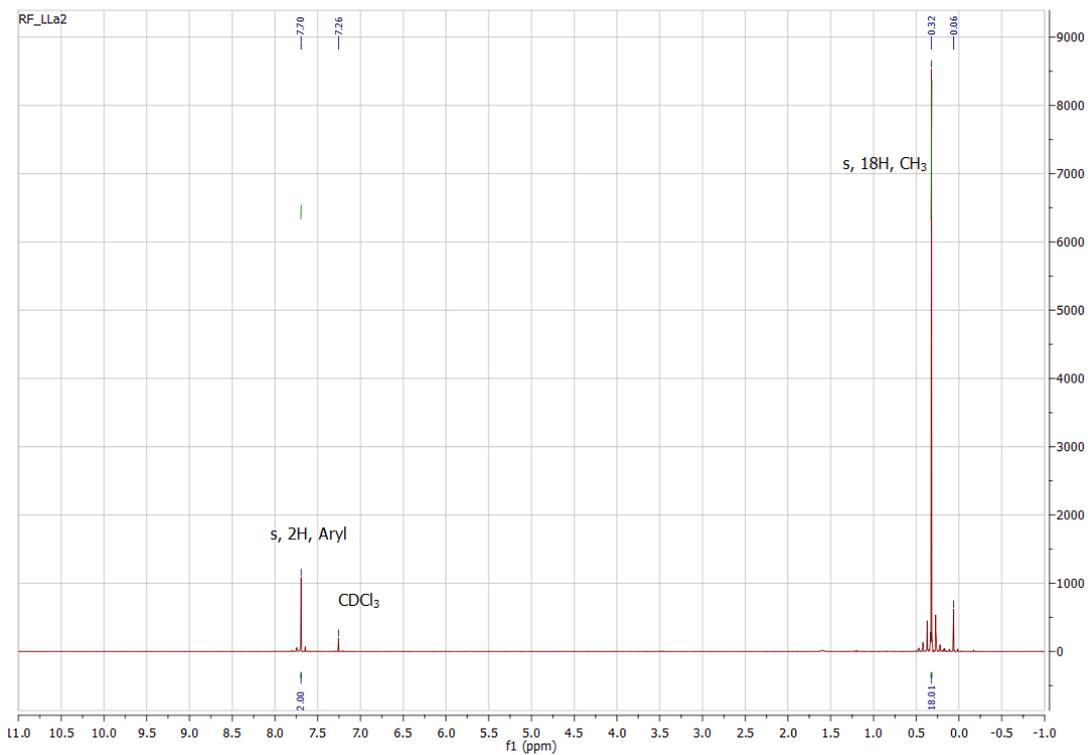


Abbildung A.9: $^1\text{H-NMR}$ von Trimethyl-[2-[4-(2-trimethylsilylethynyl)-2,1,3-benzothiadiazol-7-yl]ethynyl]silan in CDCl_3 .

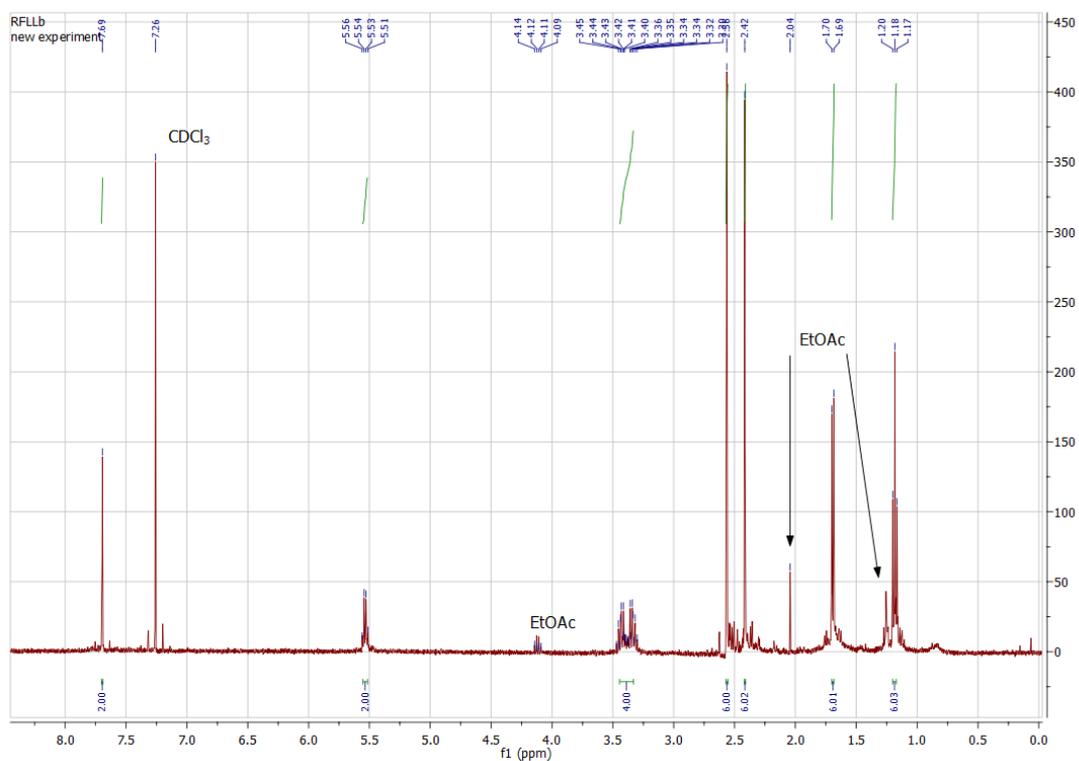


Abbildung A.10: $^1\text{H-NMR}$ von 4,7-Bis[(1-(1-ethoxyethyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol in CDCl_3 .

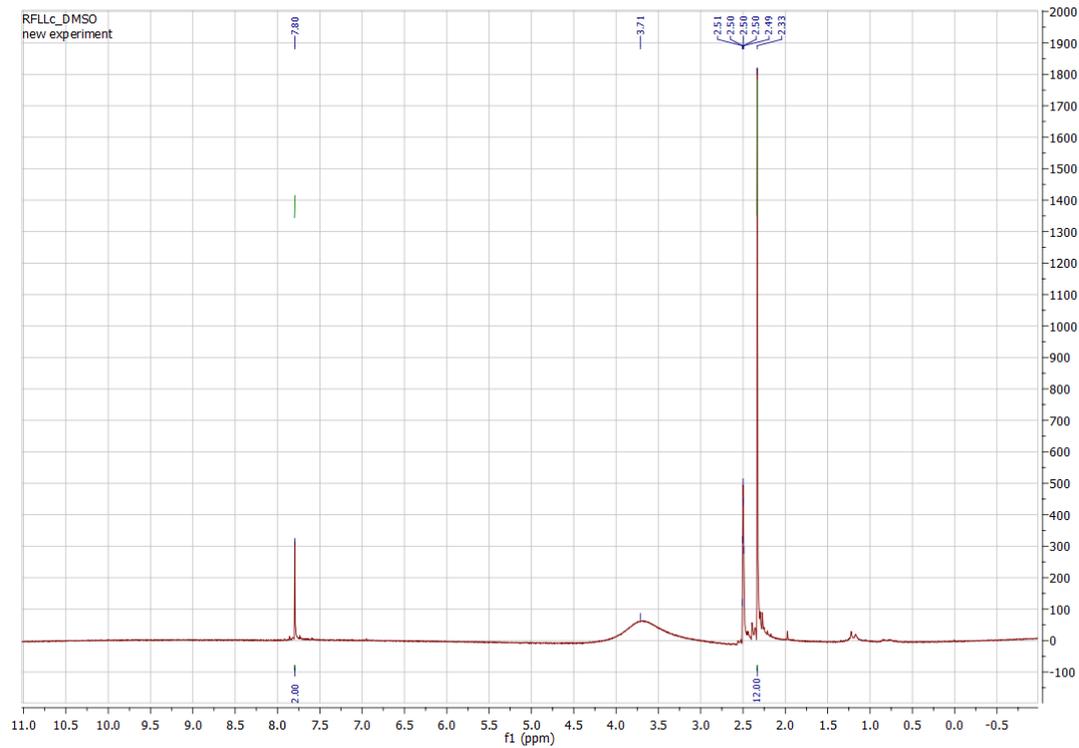


Abbildung A.11: ^1H -NMR von 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (H_2bdpebt) in DMSO-d_6 .

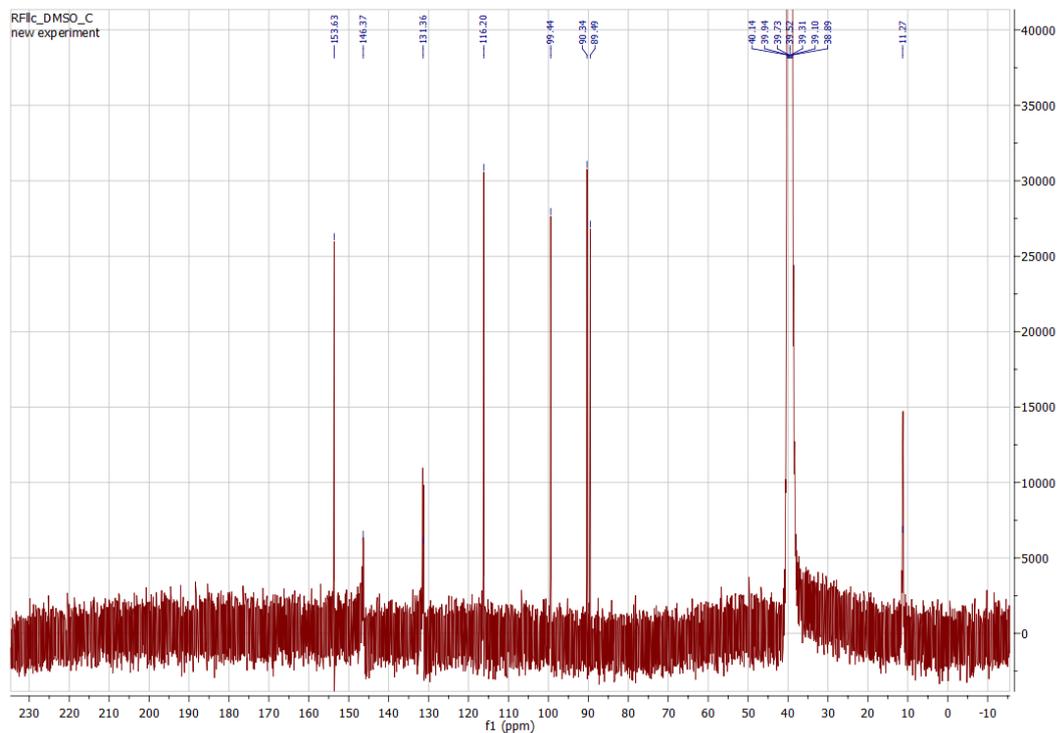


Abbildung A.12: ^{13}C -NMR von 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (H_2bdpebt) in DMSO-d_6 .

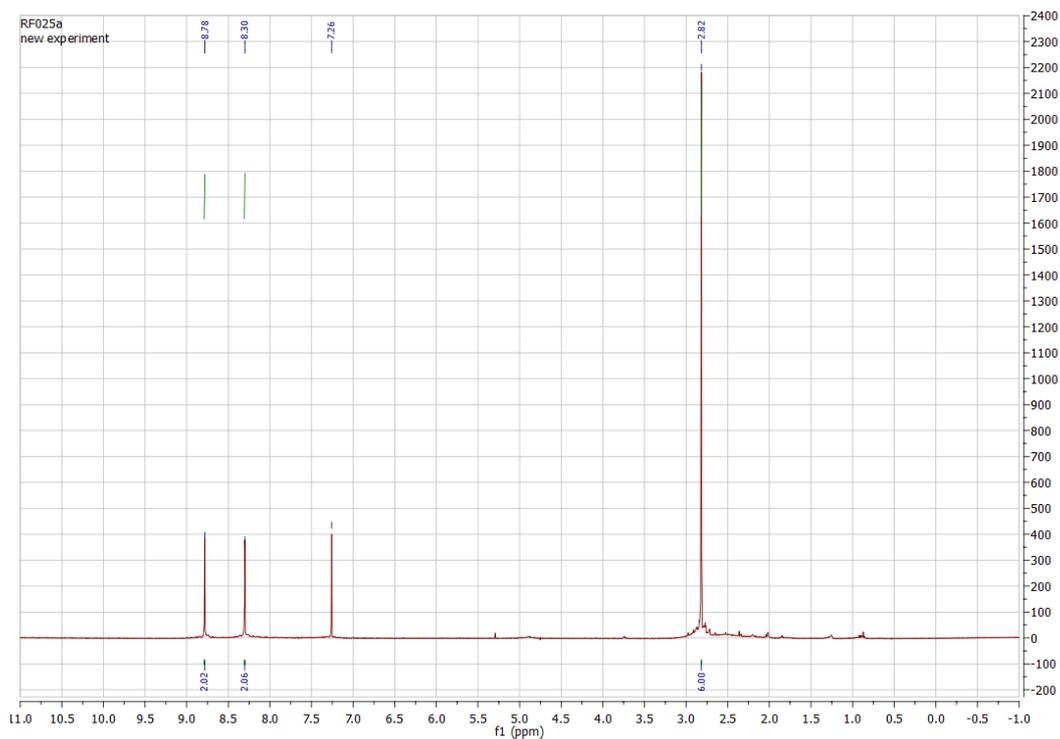


Abbildung A.13: ¹H-NMR von N,N'-Diacetylbenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol in CDCl₃.

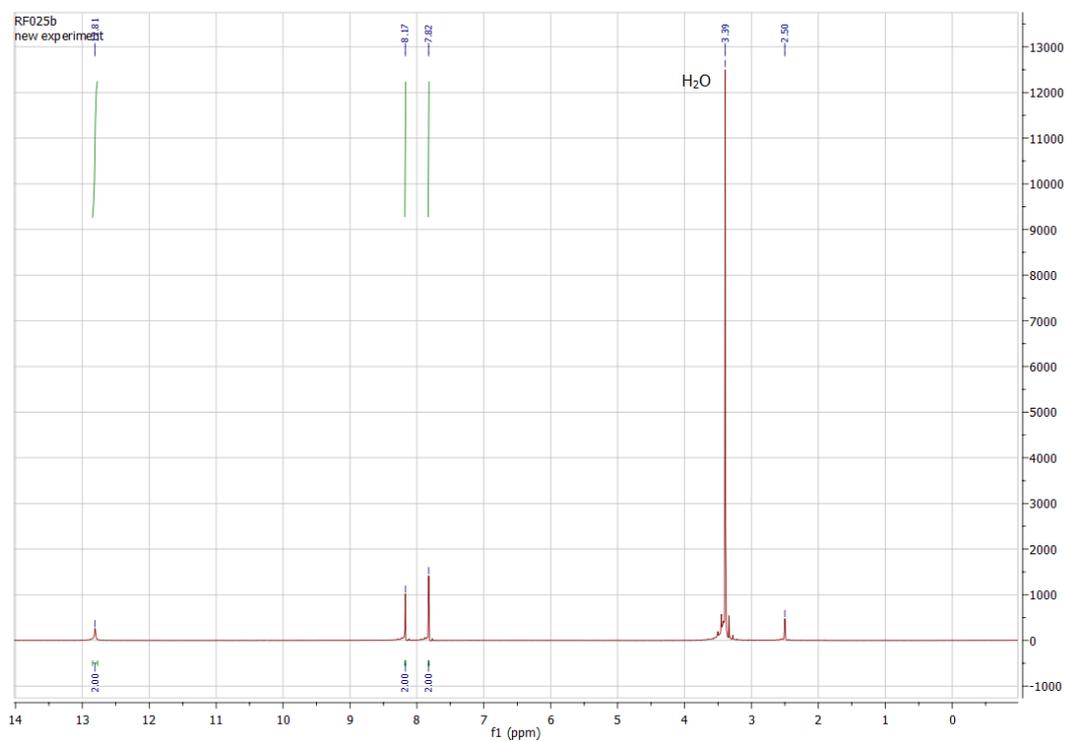


Abbildung A.14: ¹H-NMR von Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H₂bbp) in DMSO-d₆.

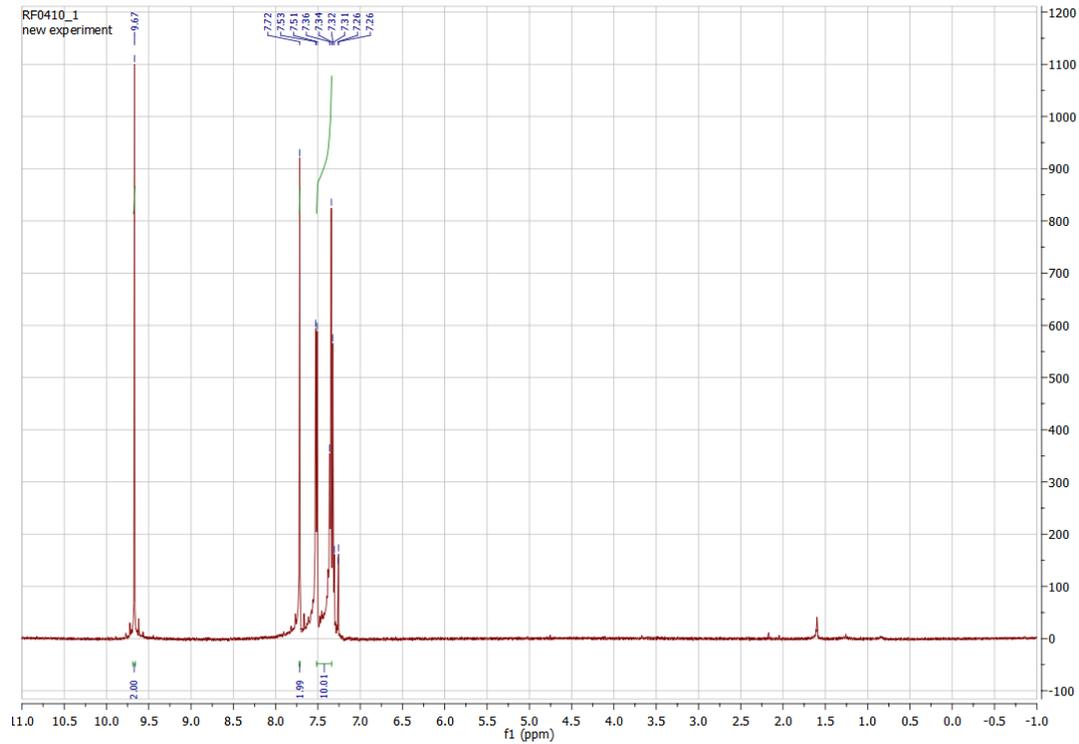


Abbildung A.15: $^1\text{H-NMR}$ von $(2E,3E)$ -2,3-Bisbenzylidensuccinaldehyd in CDCl_3 .

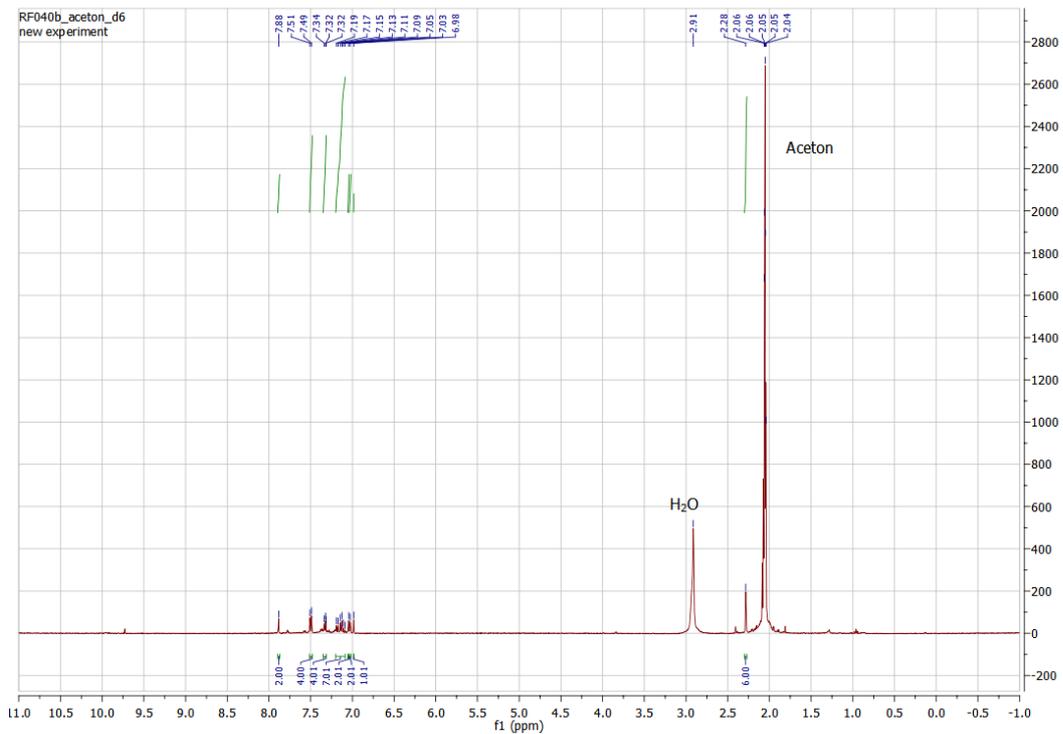


Abbildung A.16: $^1\text{H-NMR}$ von [2,3-Bis(phenylmethyl)-1,4-butandiylidene]dihydrazid-4-methyl-benzen-sulfonsäure in Aceton- d_6 .

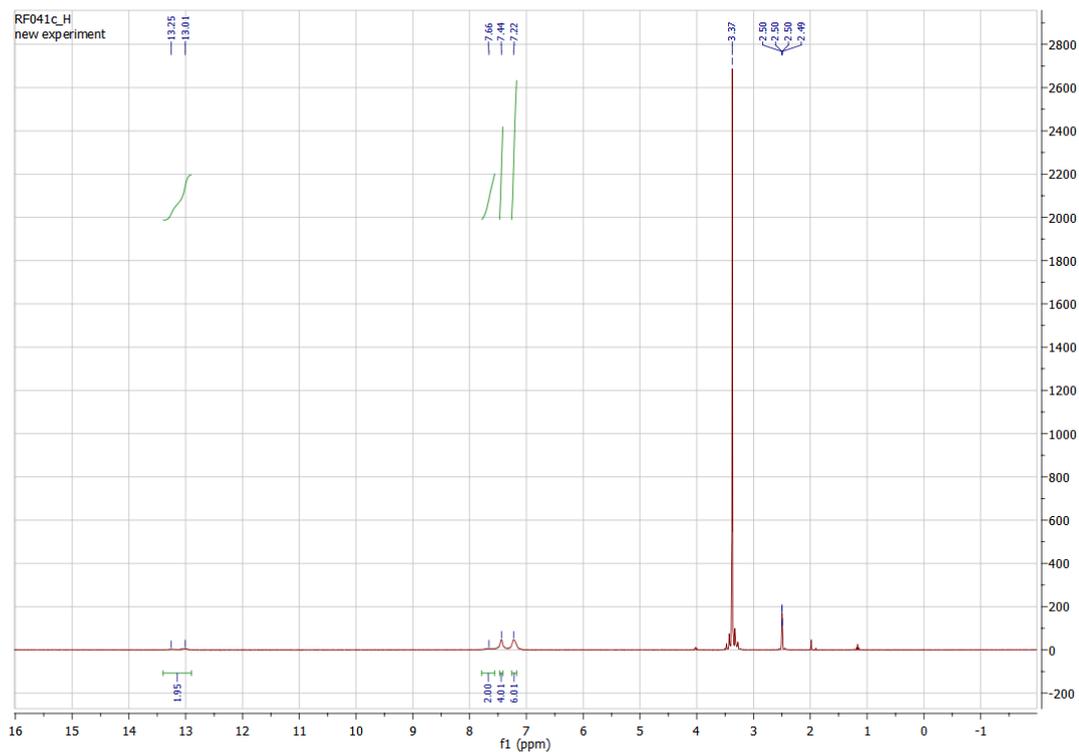


Abbildung A.17: $^1\text{H-NMR}$ von 5,5'-diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazole (H_2dpbpz) in DMSO-d_6 .

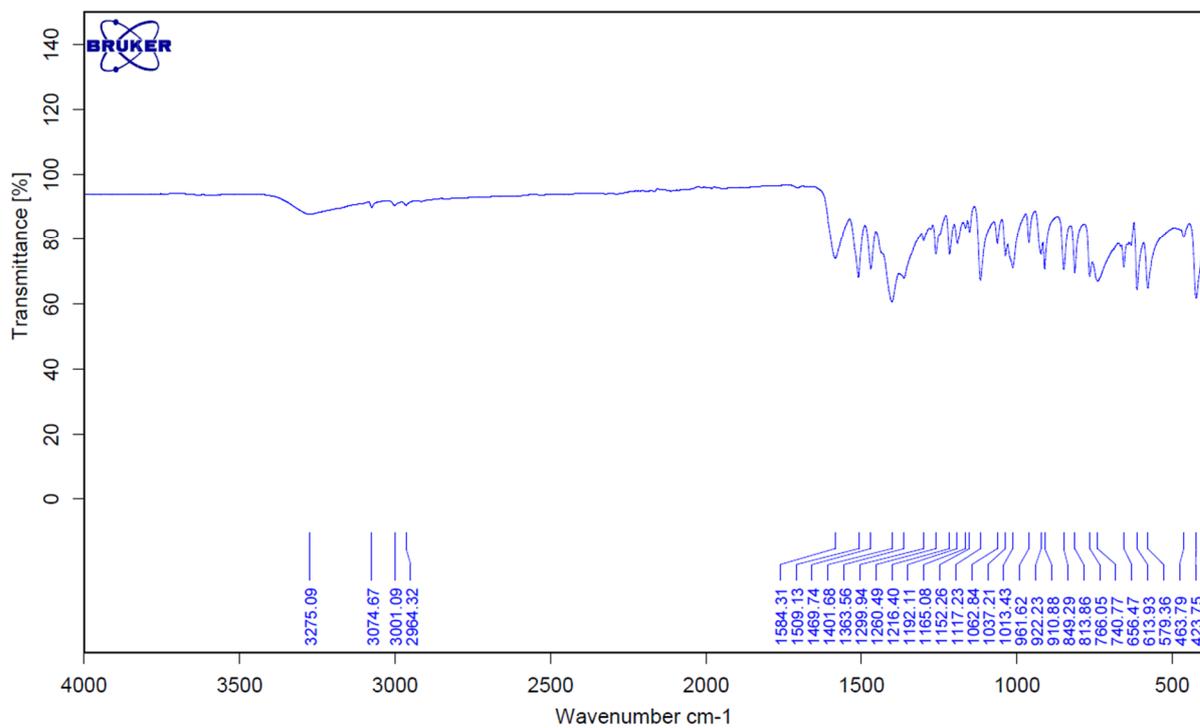


Abbildung A.18: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})(\text{acac})_2$ (**1**).

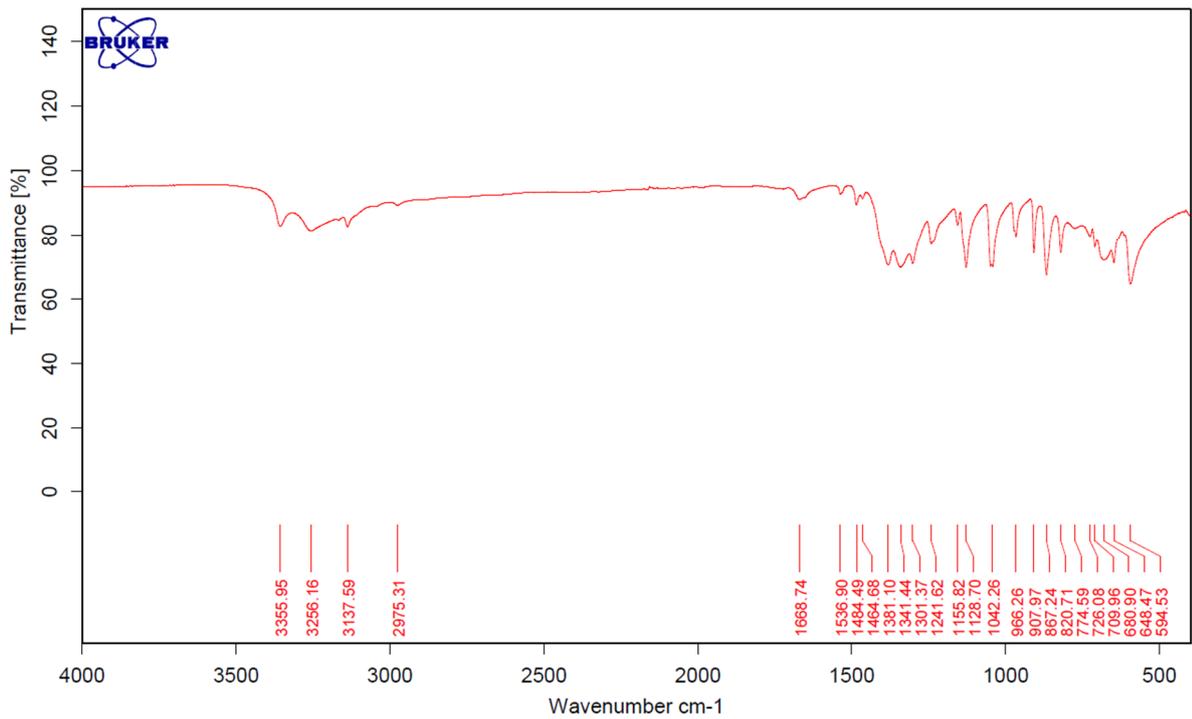


Abbildung A.19: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (**2**).

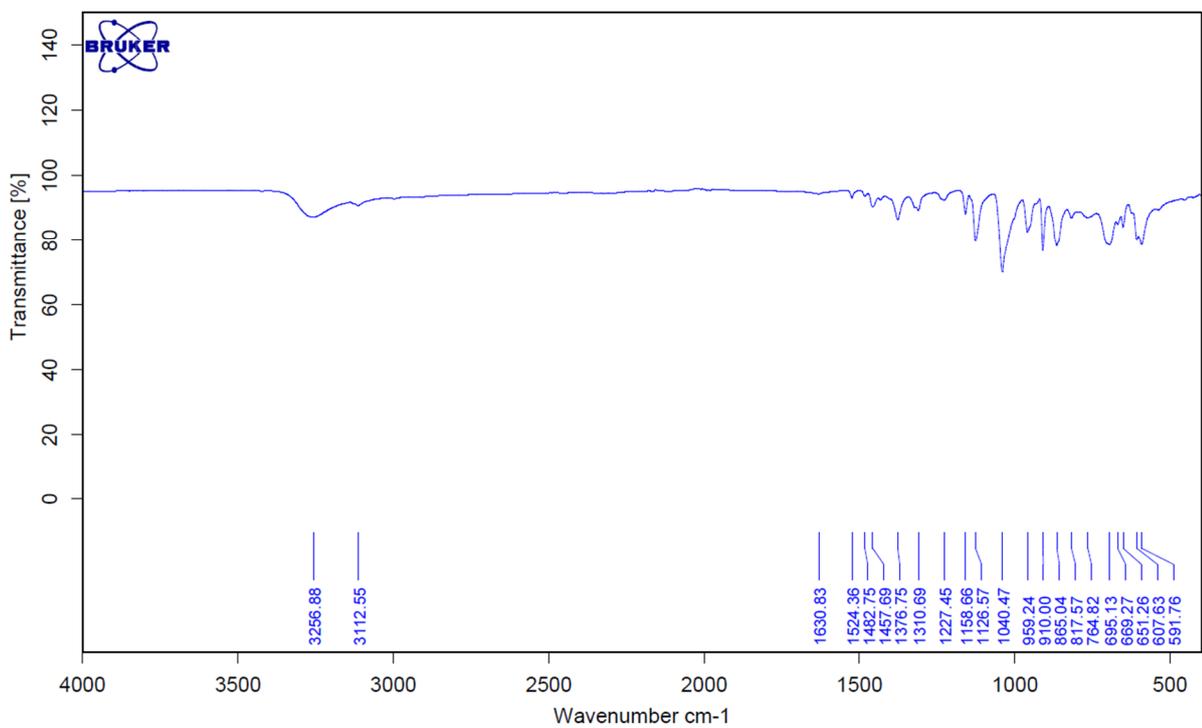


Abbildung A.20: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (**3**).

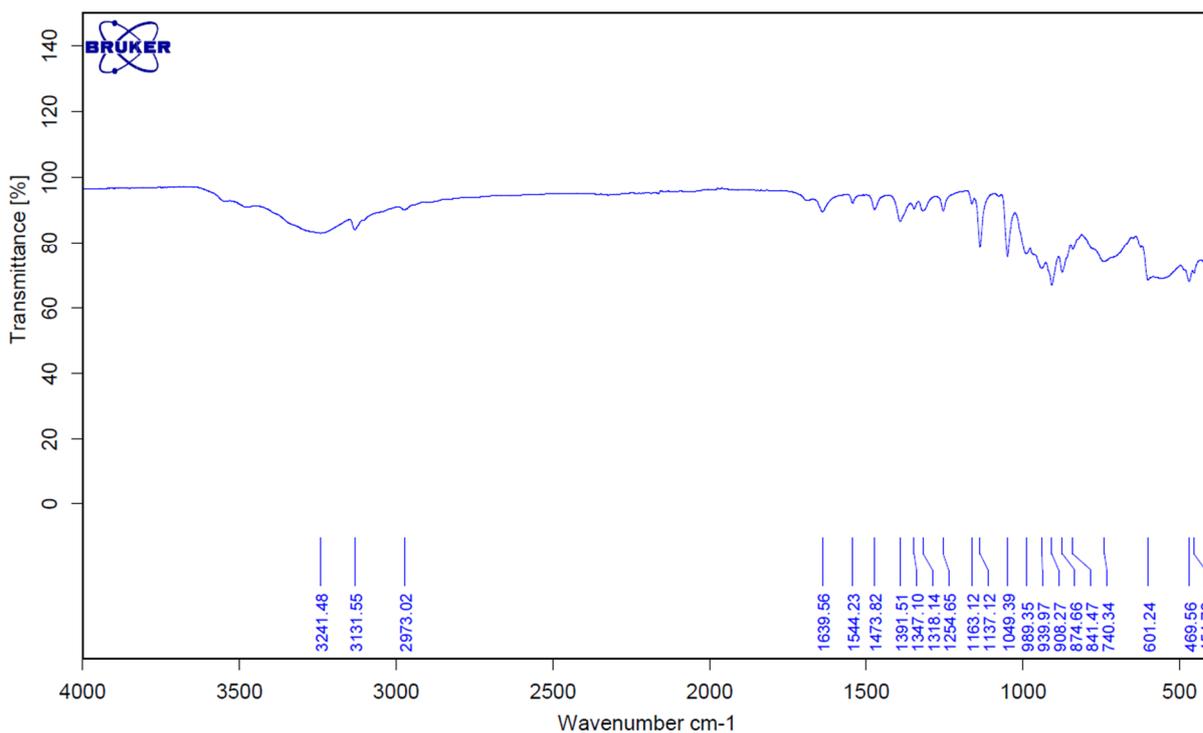


Abbildung A.21: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (5).

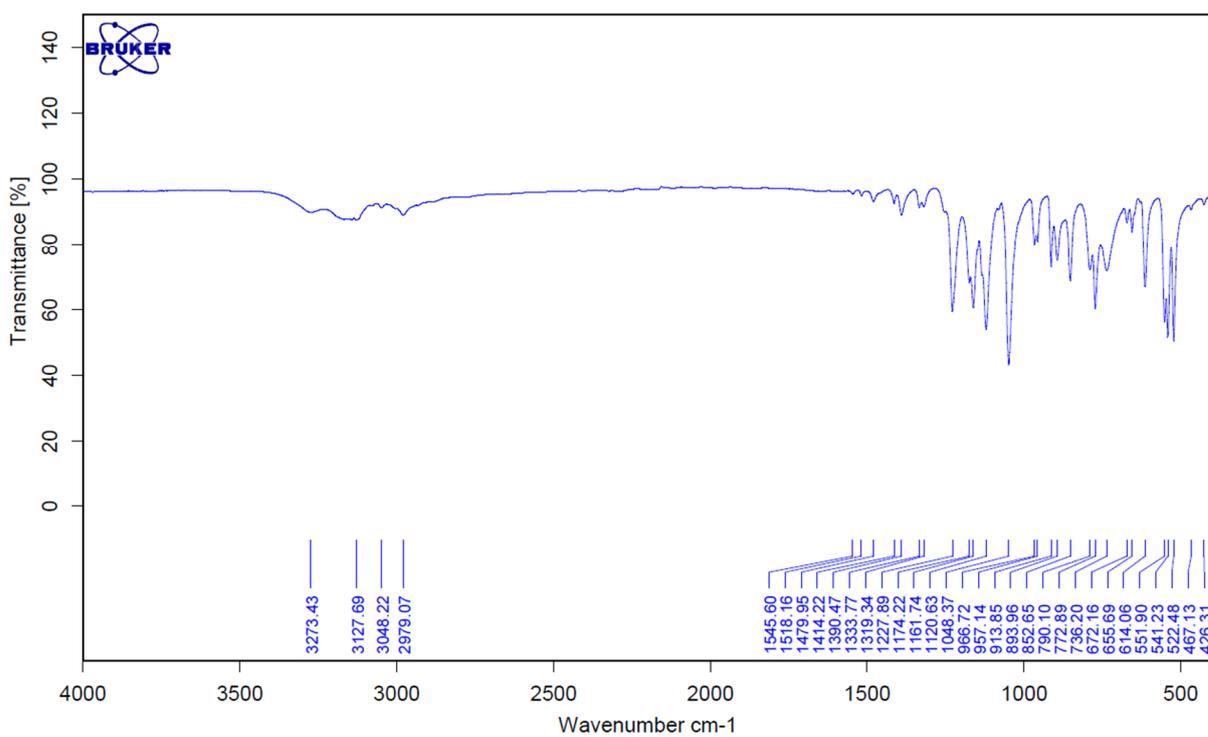
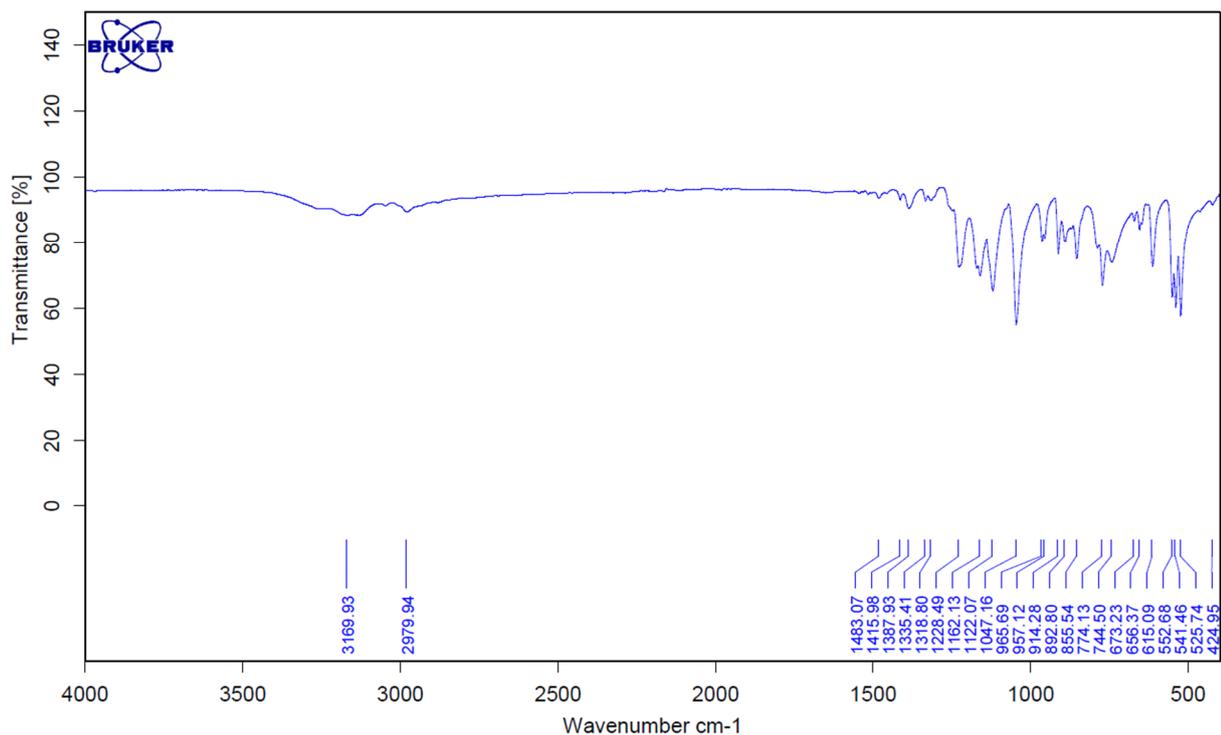
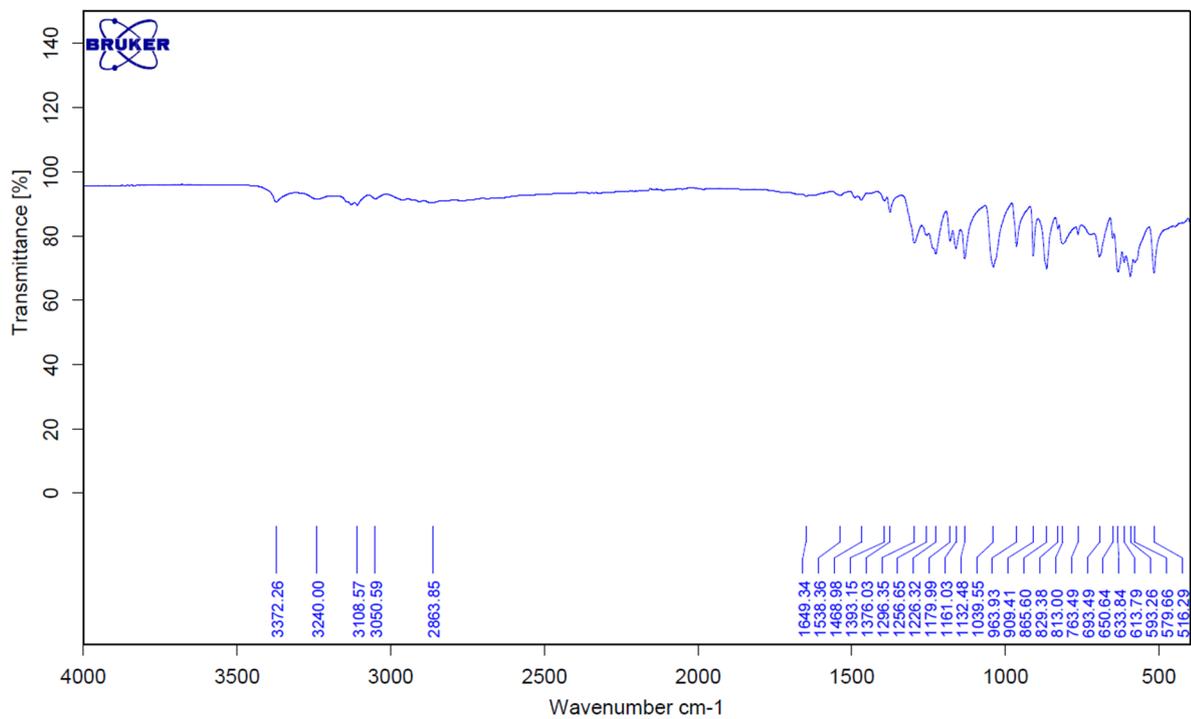
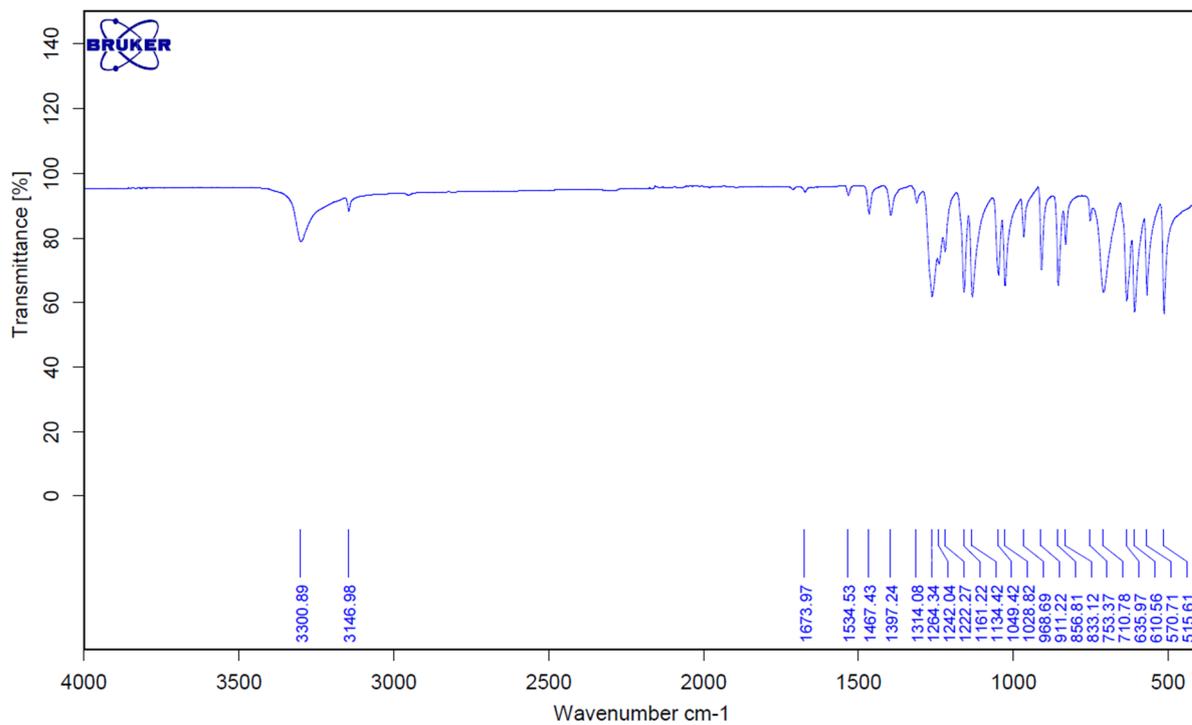
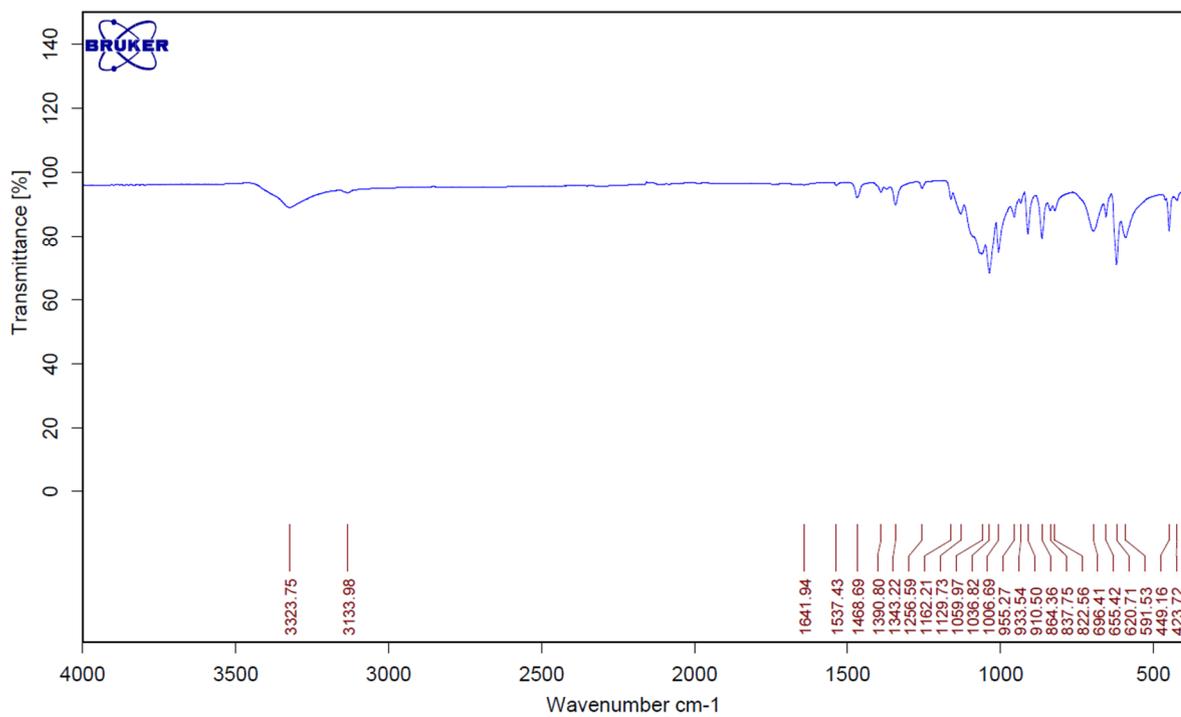
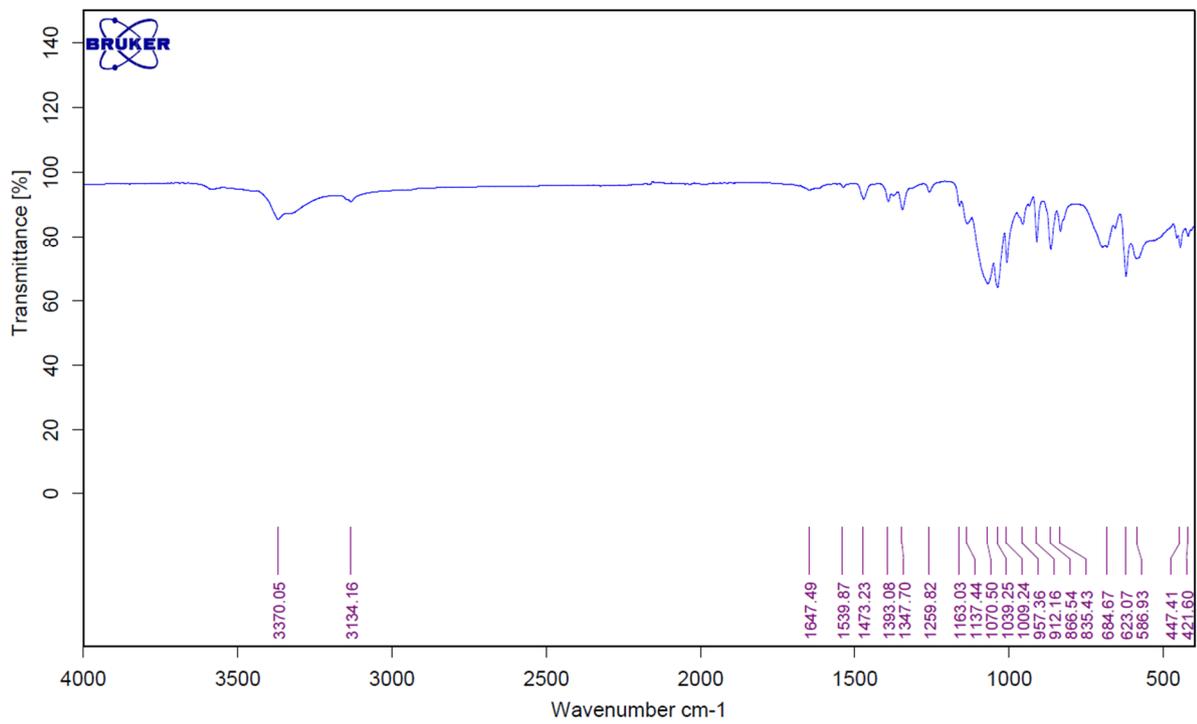
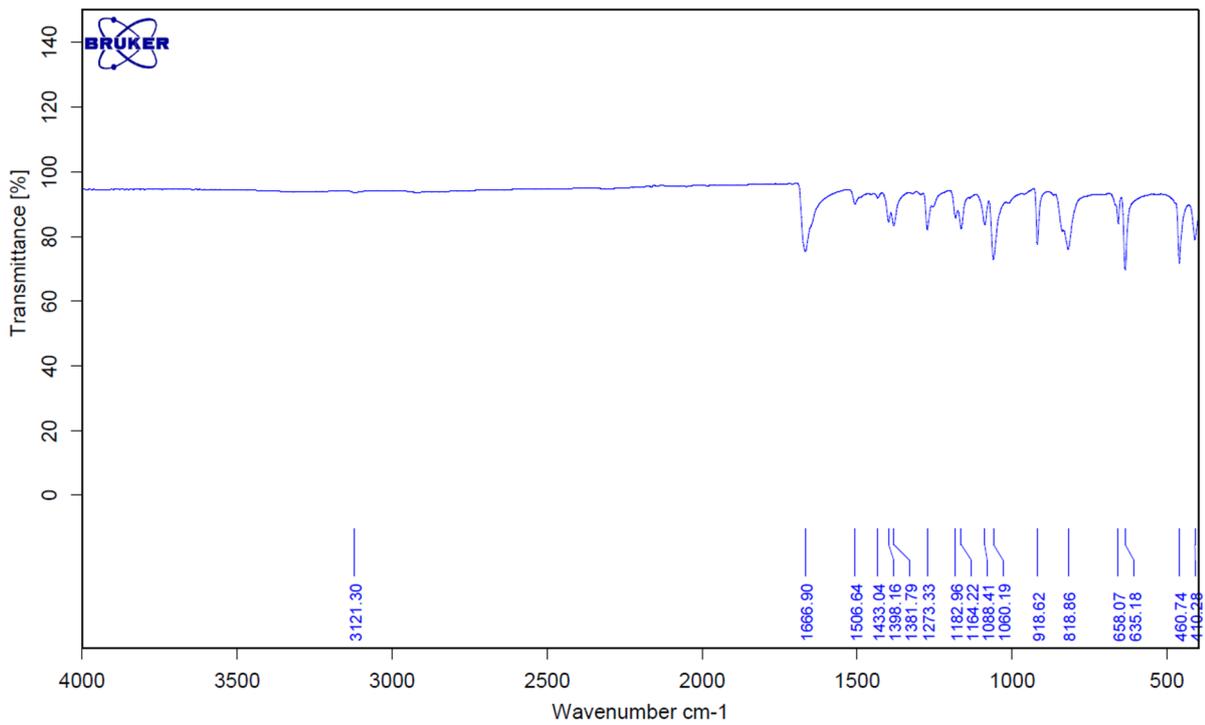
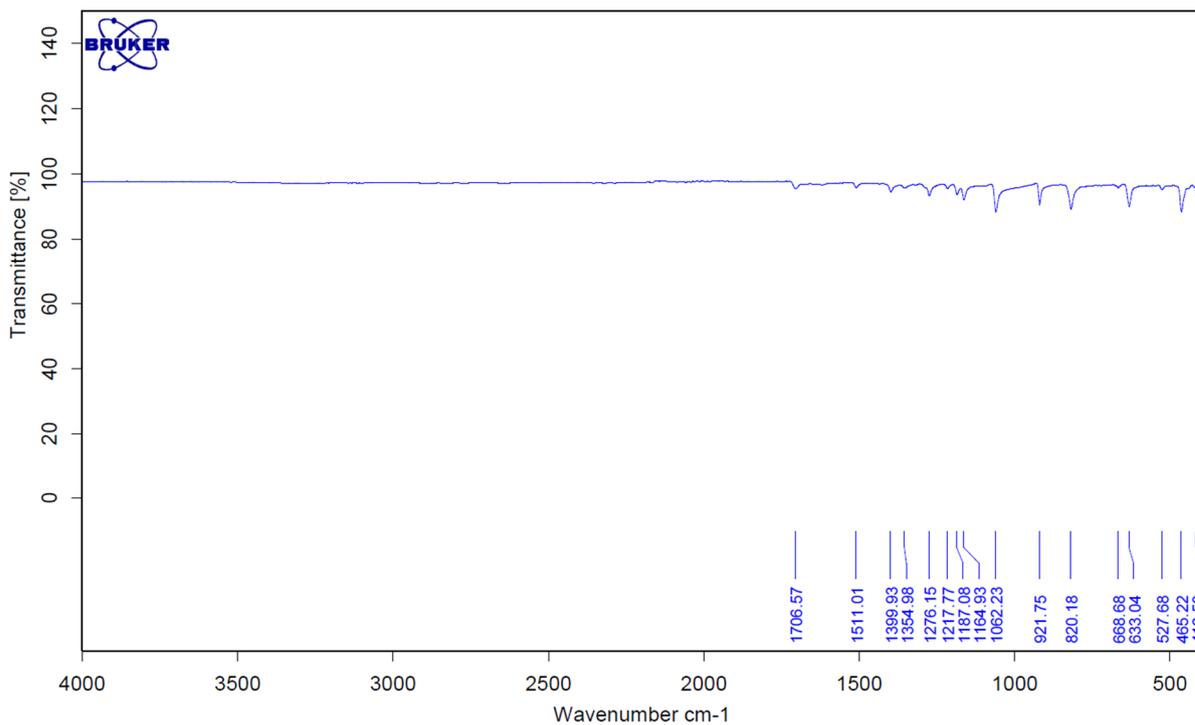
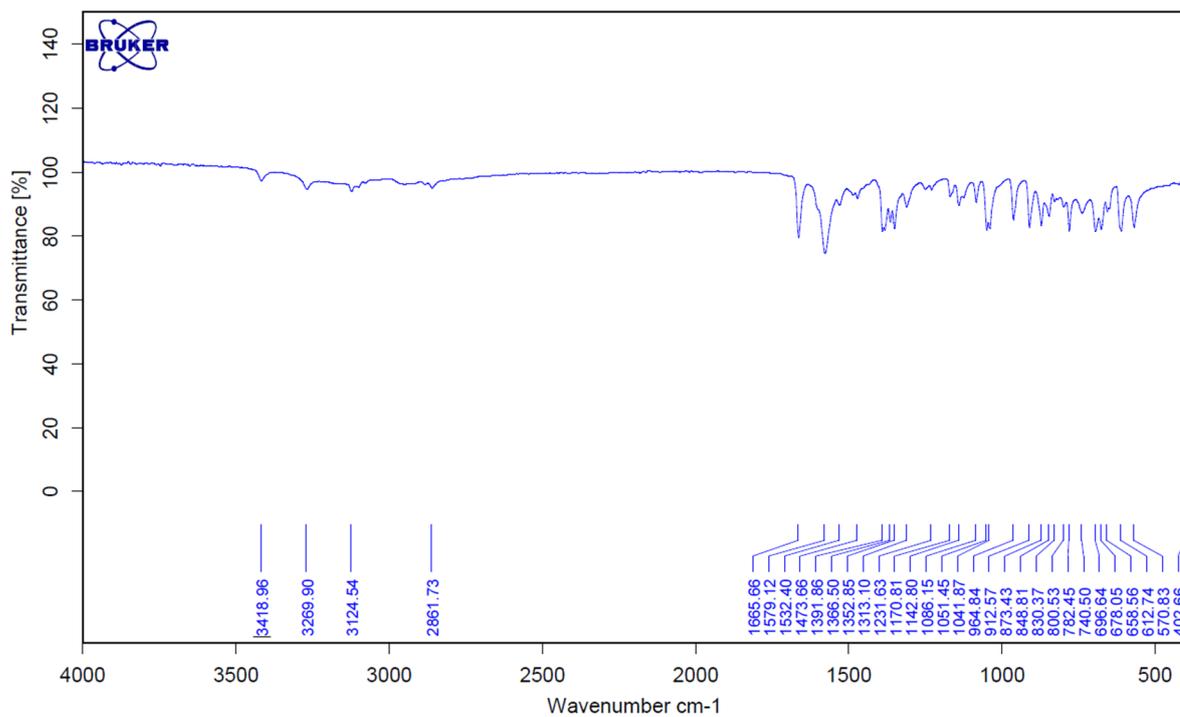


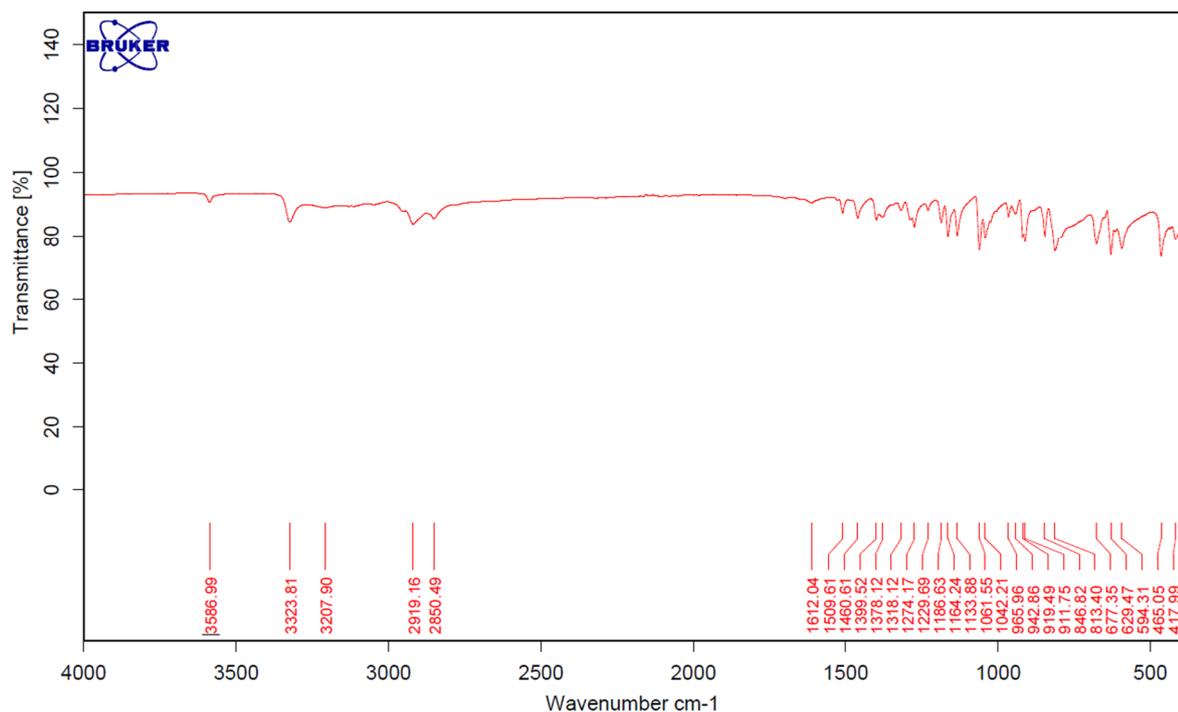
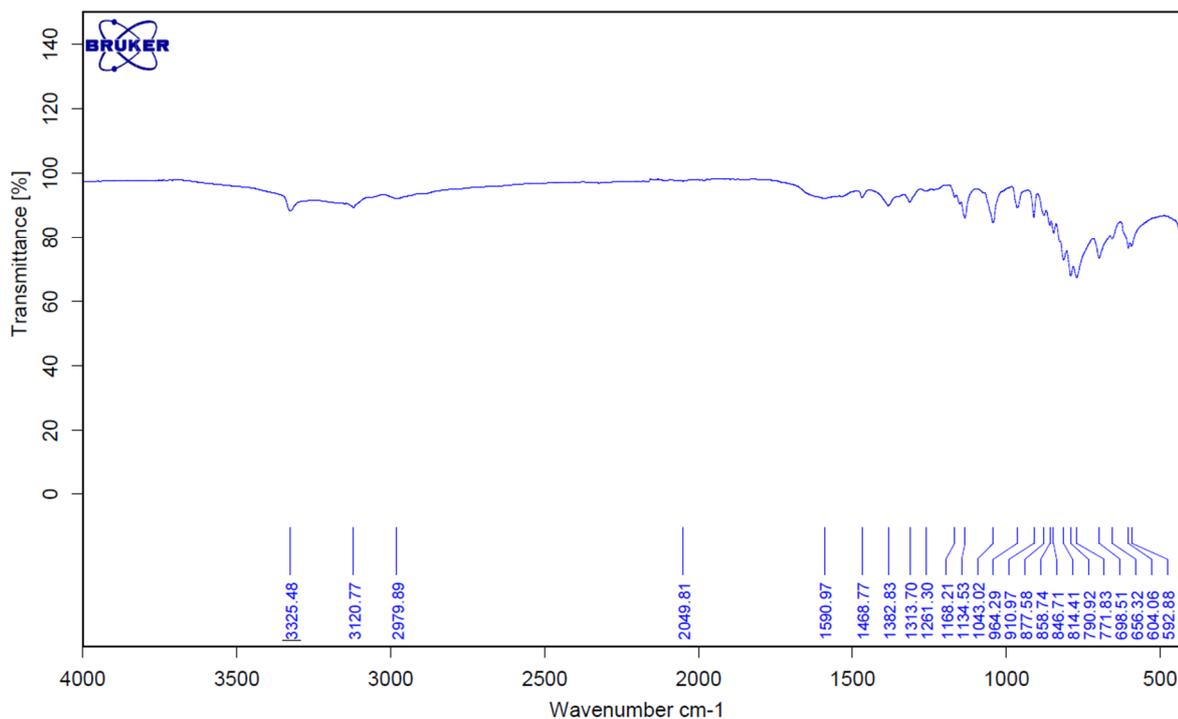
Abbildung A.22: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (6).

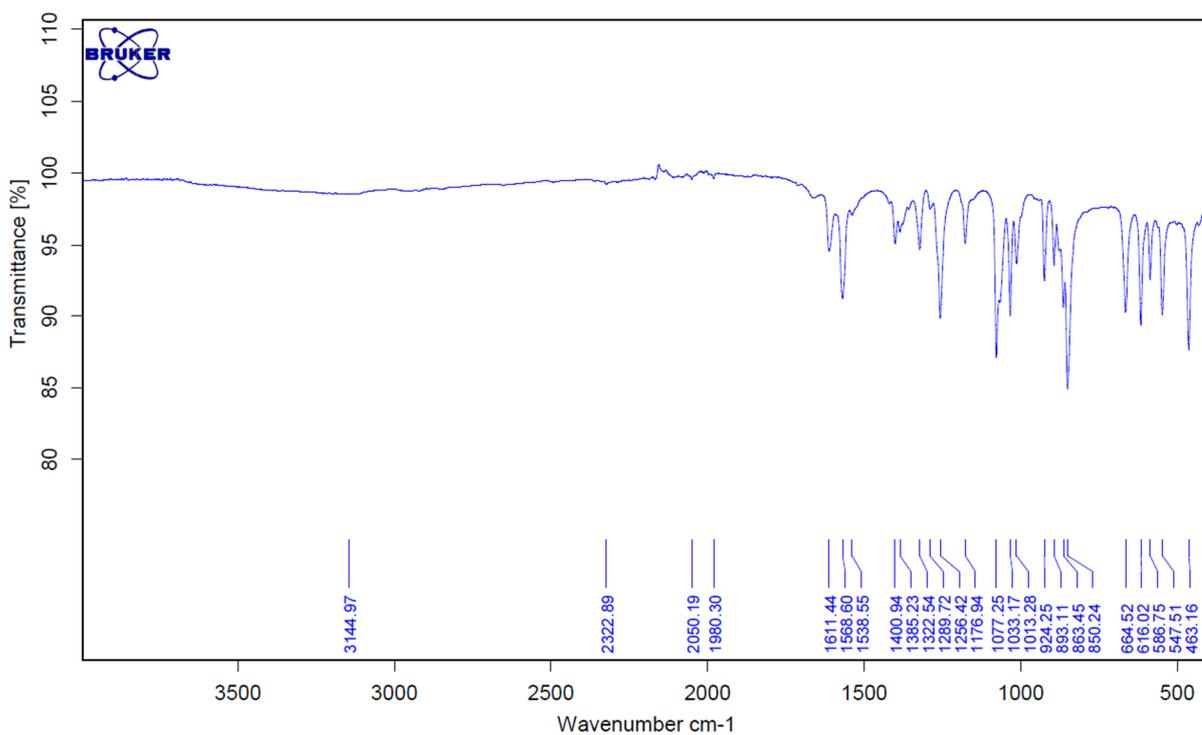
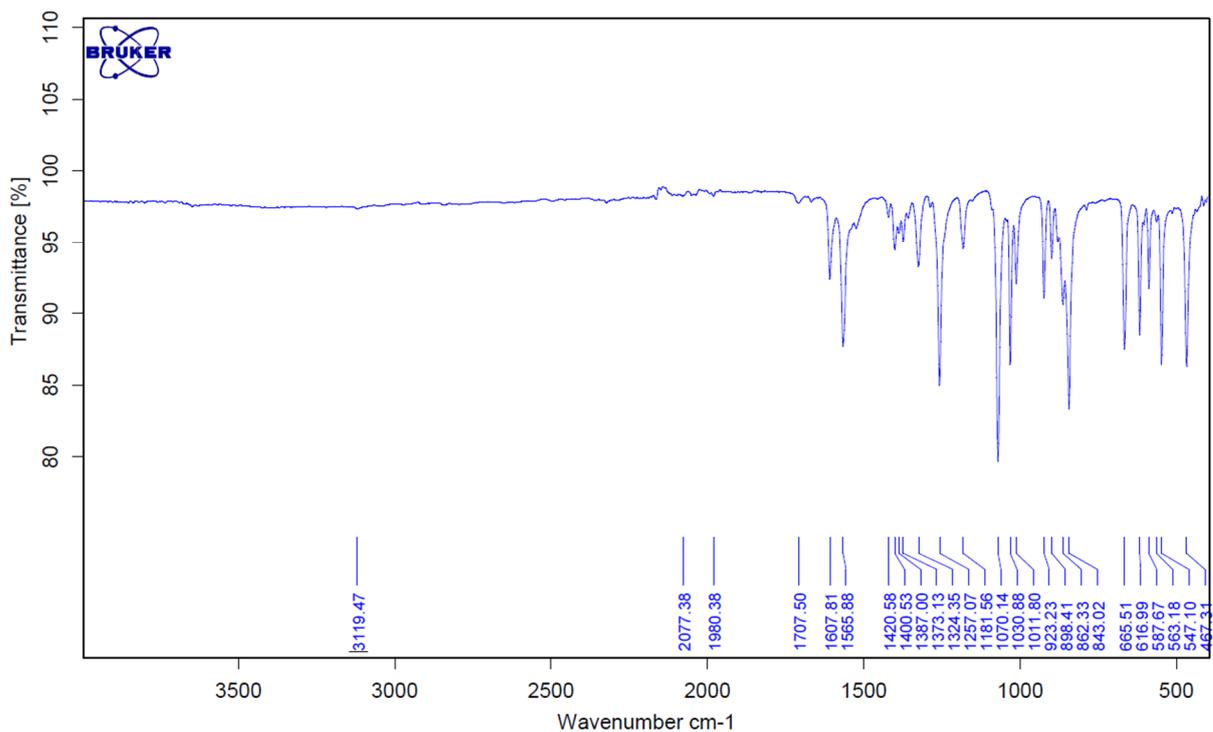
Abbildung A.23: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (7).Abbildung A.24: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (8).

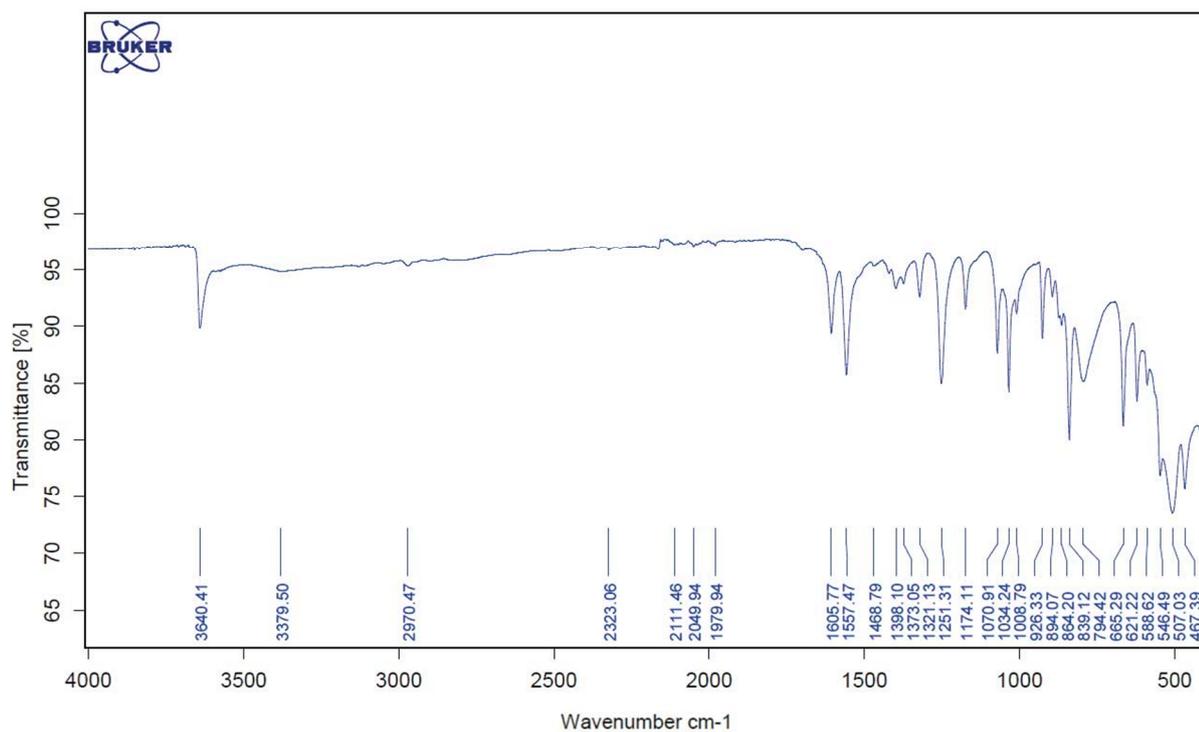
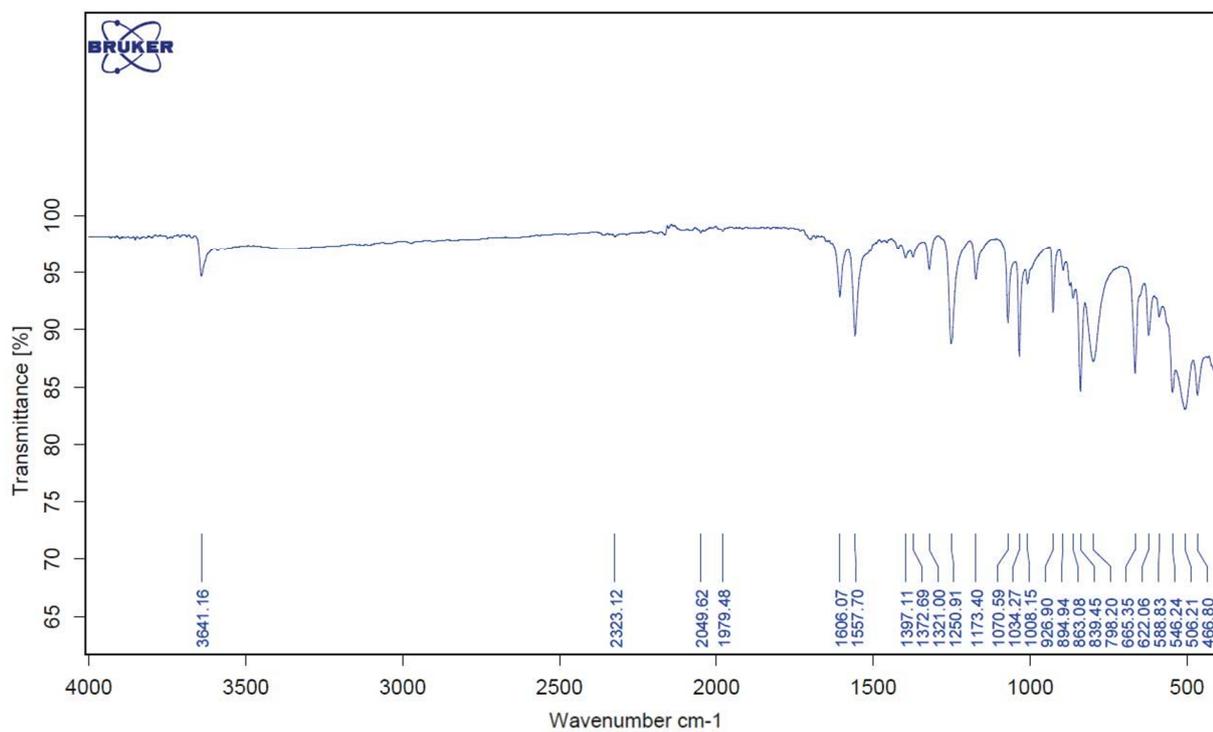
Abbildung A.25: FT-IR Spektrum von Ni(H₂bpz)₃·(CF₃SO₃)₂ (9).Abbildung A.26: FT-IR Spektrum von Ni(H₂bpz)₃·(ClO₄)₂ (10).

Abbildung A.27: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (11).Abbildung A.28: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot 0.65(\text{DMF})$ (12).

Abbildung A.29: FT-IR Spektrum von Ni(bpz)⁴ (13).Abbildung A.30: FT-IR Spektrum von Ni₃Cl₂(H₂bpz)₄(CHO)₄·(DMF)₂ (14).

Abbildung A.31: FT-IR Spektrum von Ni(bpz)² (15).Abbildung A.32: FT-IR Spektrum von Ni(H₂bpz)₂(BrO₃)₂ (16).

Abbildung A.33: FT-IR Spektrum von Zn(bpbo)_{II} (17).Abbildung A.34: FT-IR Spektrum von Zn(bpbo)_X (18).

Abbildung A.35: FT-IR Spektrum von $X_2[Ni_8(OH)_6(bpbo)_6]$ (19).Abbildung A.36: FT-IR Spektrum von $Cs_2[Ni_8(OH)_6(bpbo)_6]$ (20).

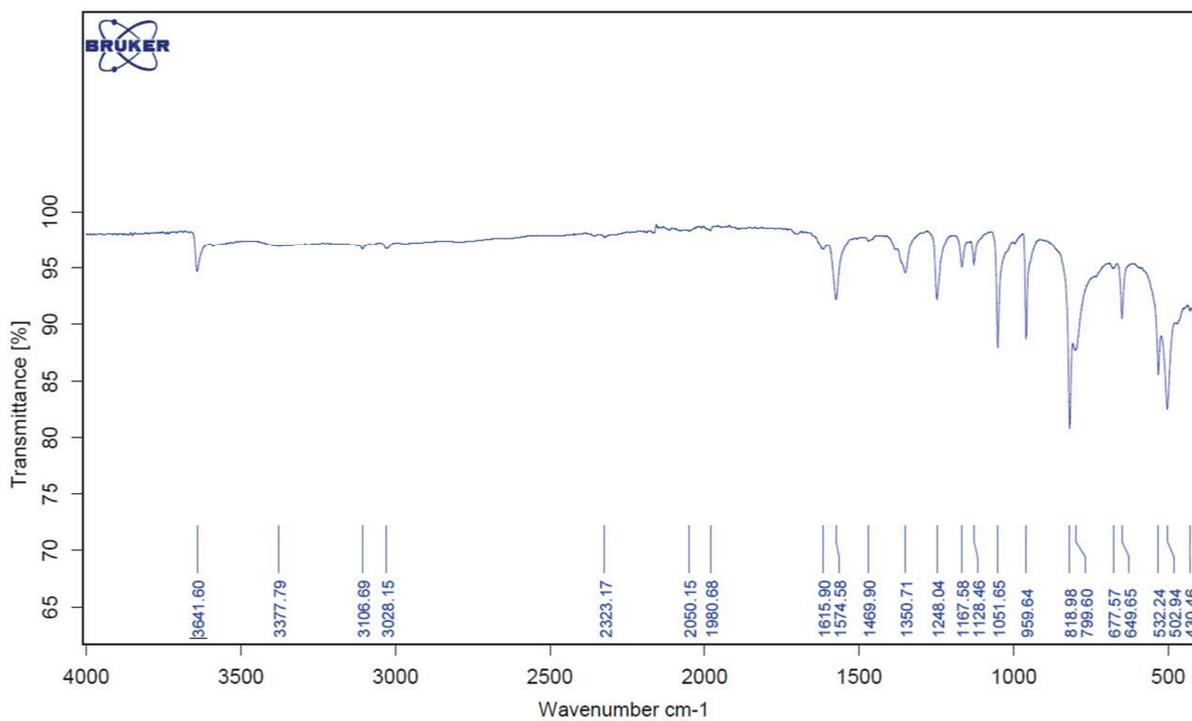


Abbildung A.37: FT-IR Spektrum von $X_2[Ni_8(OH)_6(bdp)_6]$ (21).

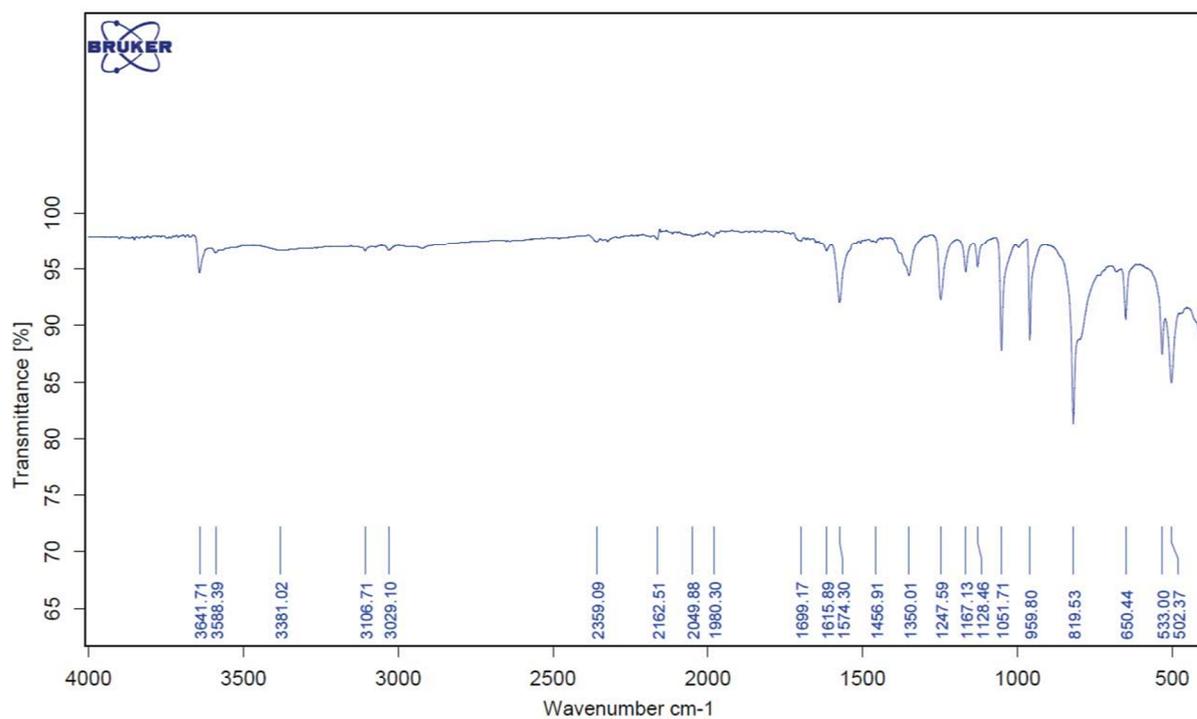
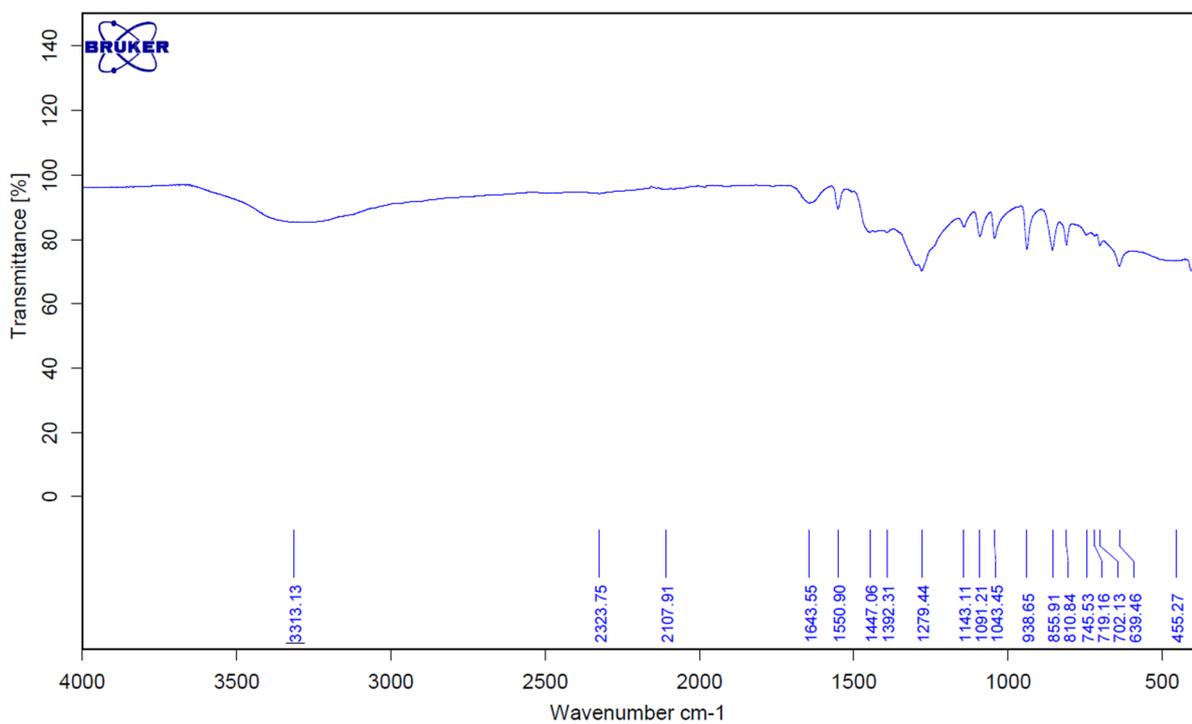
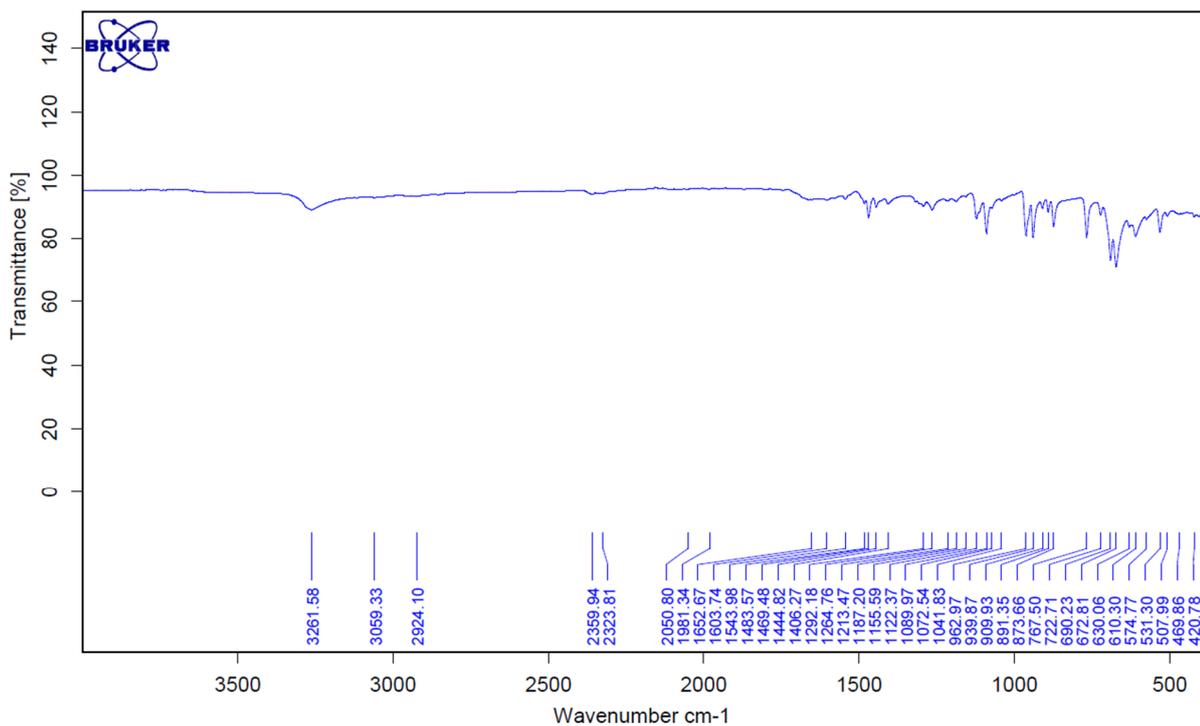
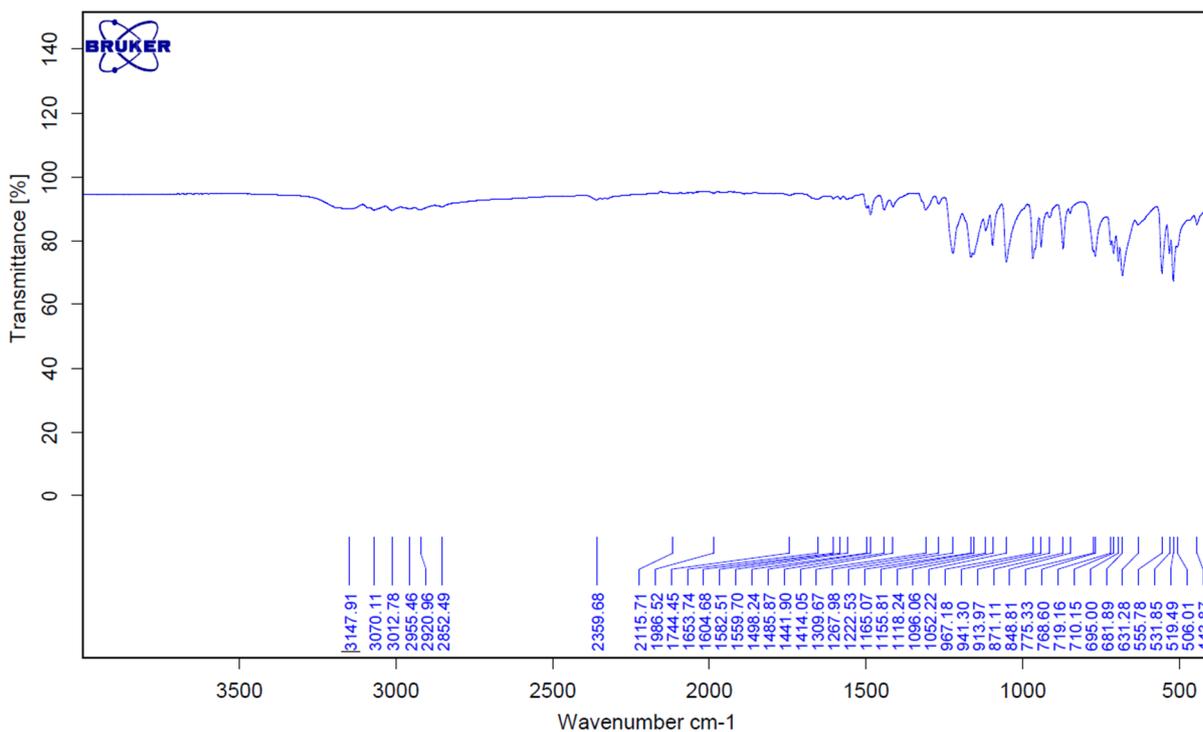
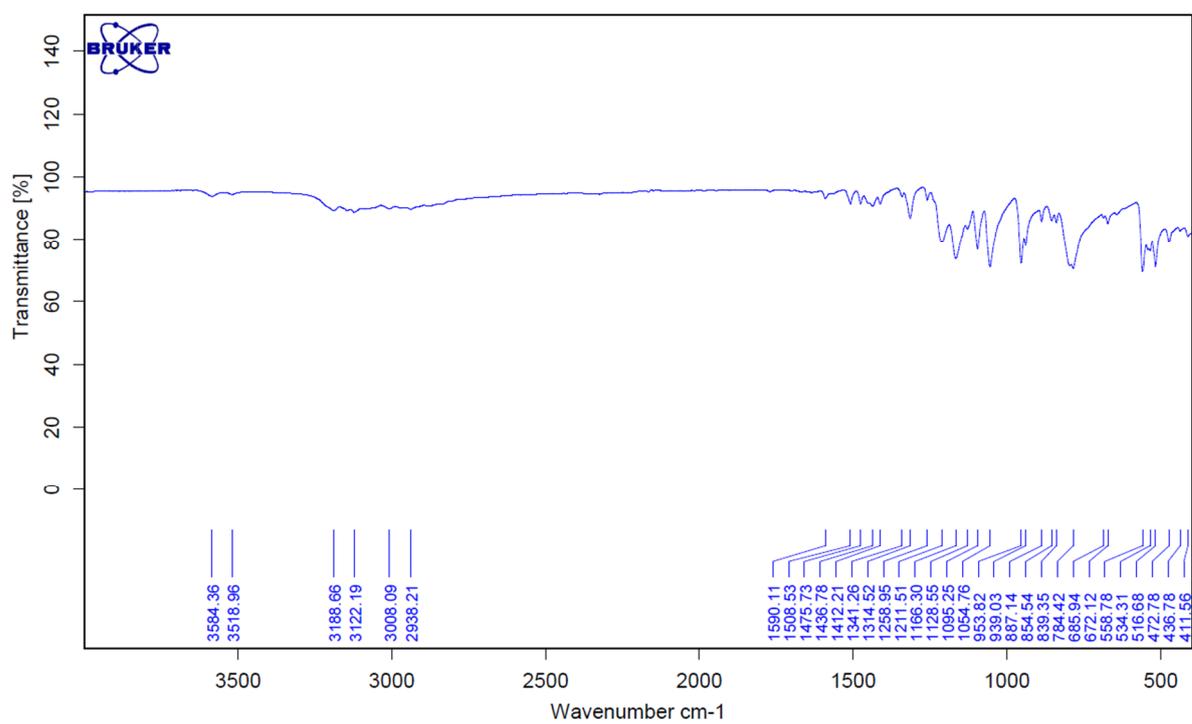


Abbildung A.38: FT-IR Spektrum von $Cs_2[Ni_8(OH)_6(bdp)_6]$ (22).

Abbildung A.39: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bbp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ (**23**).Abbildung A.40: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{dpbpz})_2\text{Cl}_2$ (**24**).

Abbildung A.41: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{dpbpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (25).Abbildung A.42: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpb})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{O}_{0.53}$ (26).

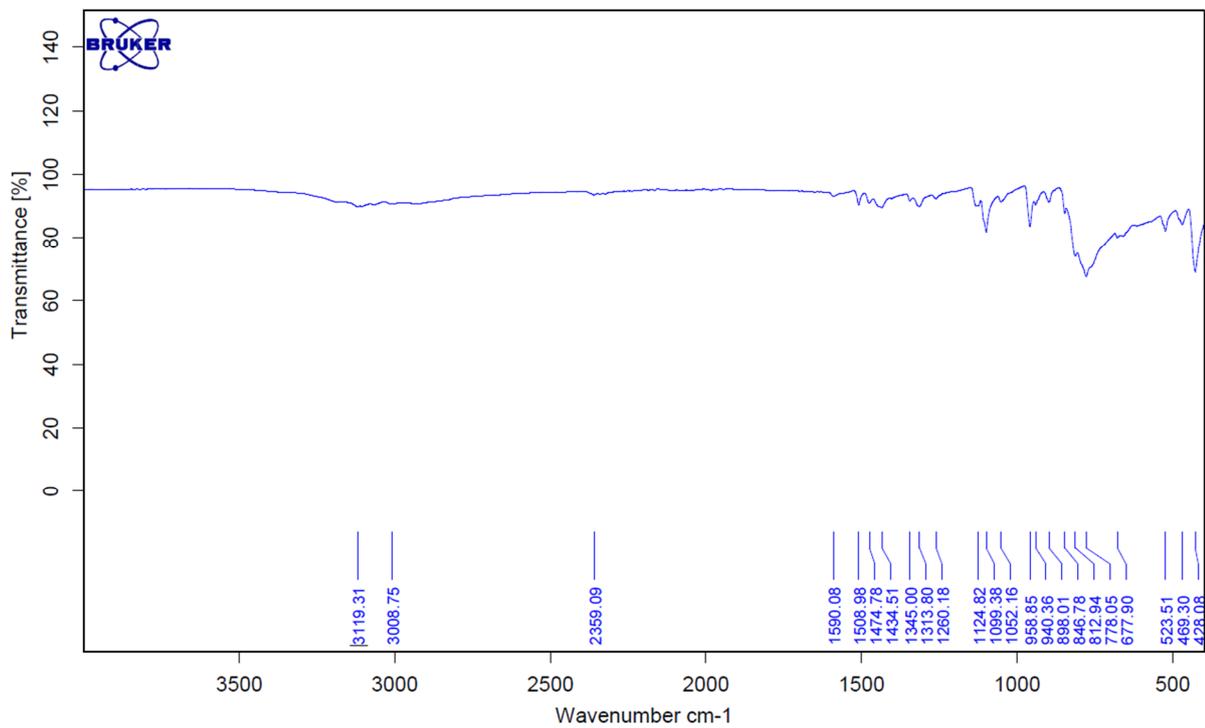


Abbildung A.43: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpb})_2(\text{BrO}_3)_2$ (27).

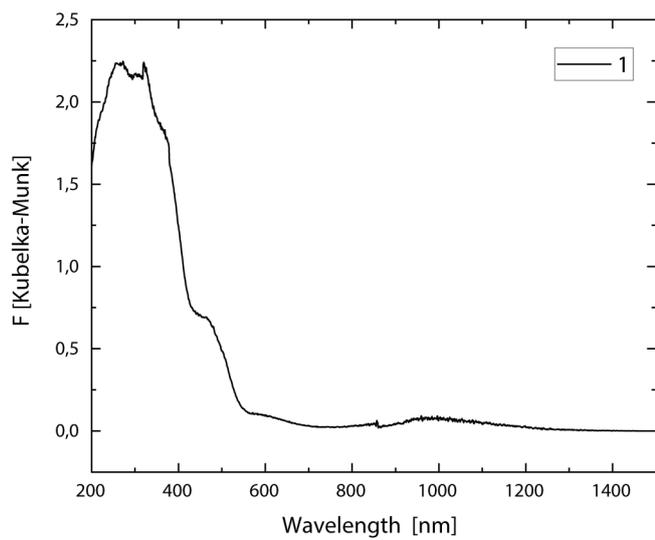


Abbildung A.44: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})(\text{acac})_2$ (1).

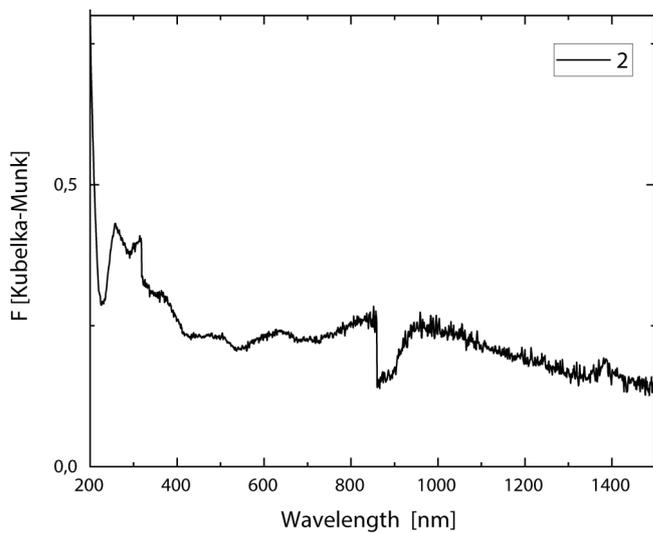


Abbildung A.45: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (2).

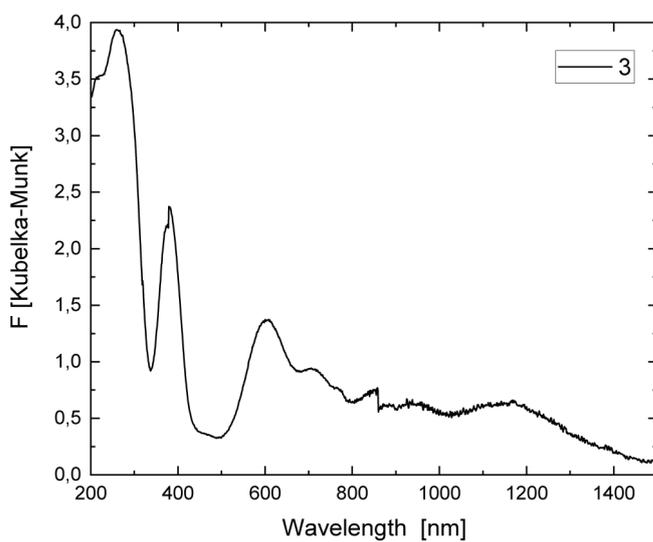


Abbildung A.46: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (3).

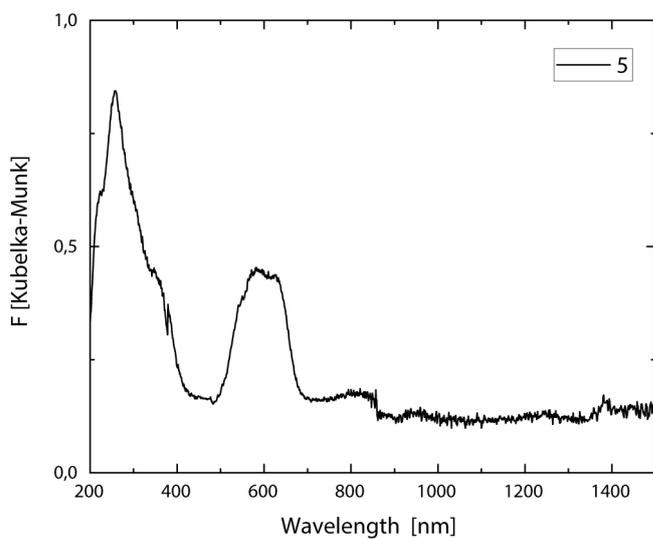


Abbildung A.47: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (5).

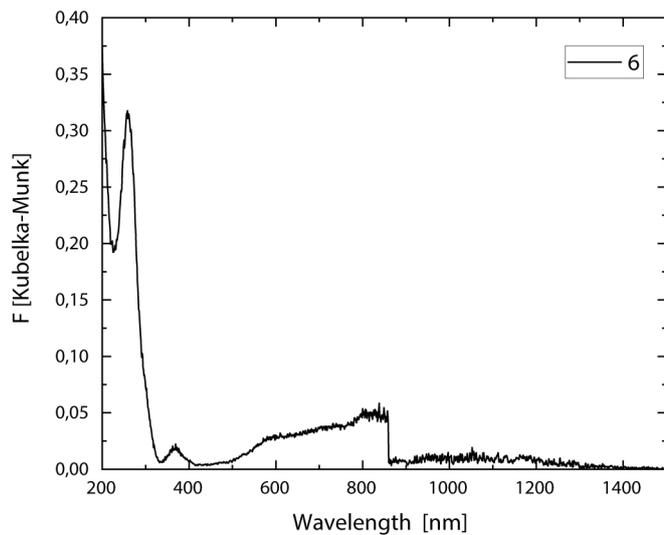


Abbildung A.48: UV/Vis-Spektrum von Ni(H₂bpz)₂(CH₃SO₃)₂ (6).

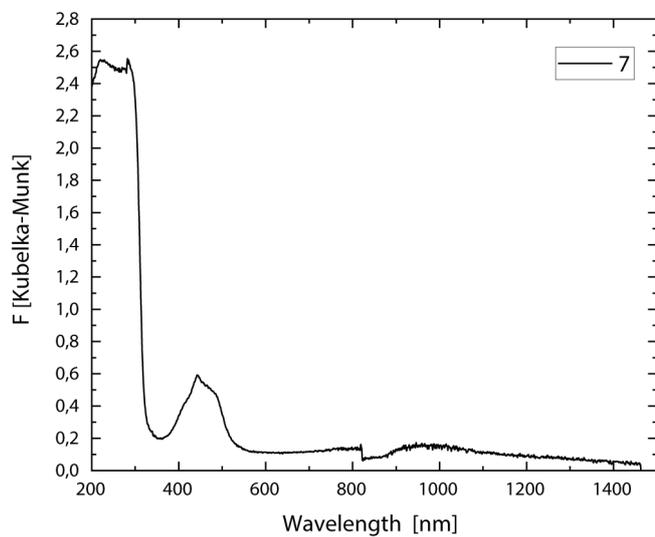


Abbildung A.49: UV/Vis-Spektrum von Co(H₂bpz)₂(CH₃SO₃)₂ (7).

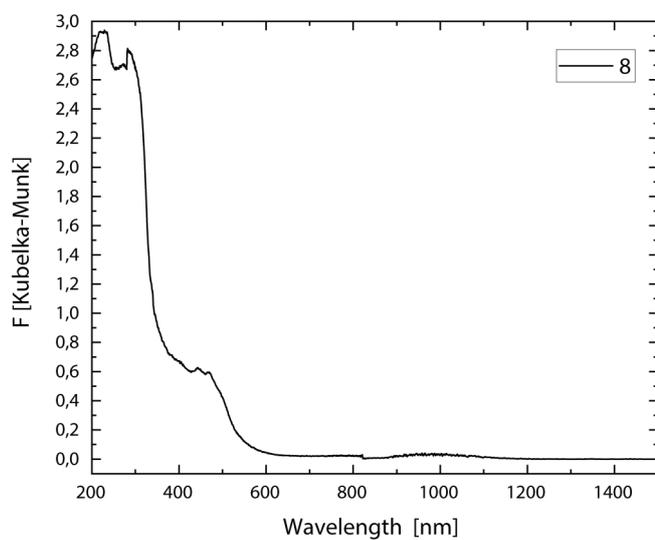


Abbildung A.50: UV/Vis-Spektrum von Co(H₂bpz)₂(CF₃SO₃)₂ (8).

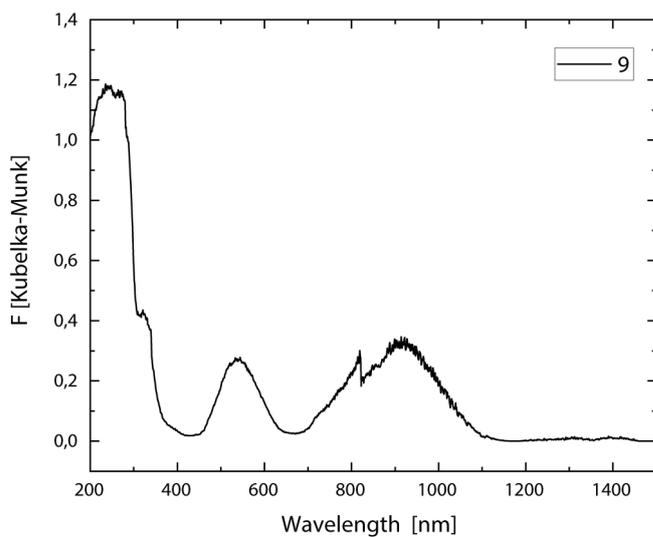


Abbildung A.51: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (9).

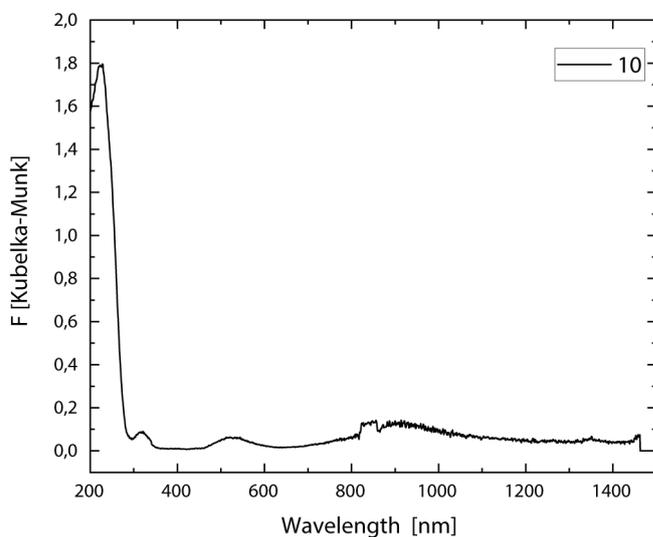


Abbildung A.52: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (10).

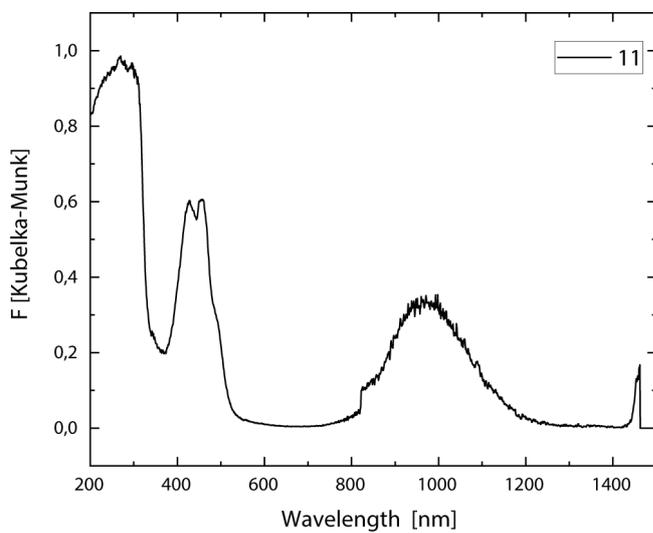


Abbildung A.53: UV/Vis-Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (11).

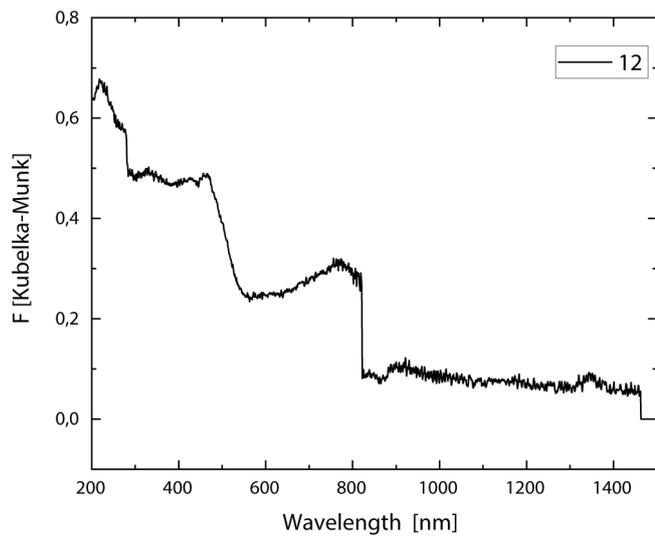


Abbildung A.54: UV/Vis-Spektrum von Ni(bpz) · 0.65(DMF) (**12**).

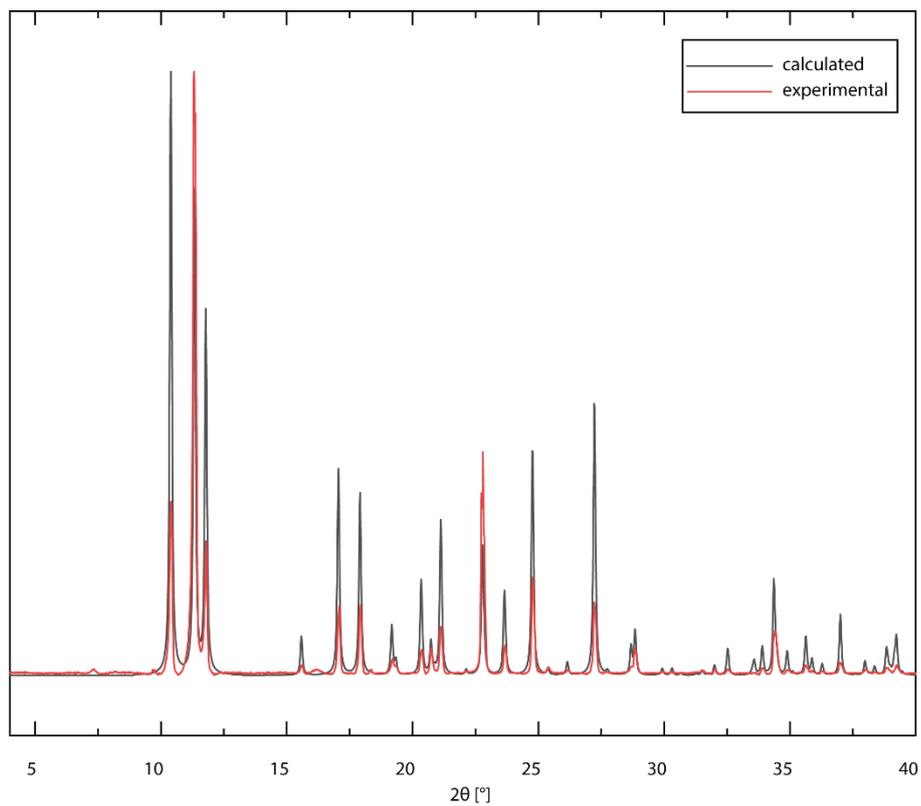


Abbildung A.55: PXRD von Ni(H₂bpz)(acac)₂ (**1**).

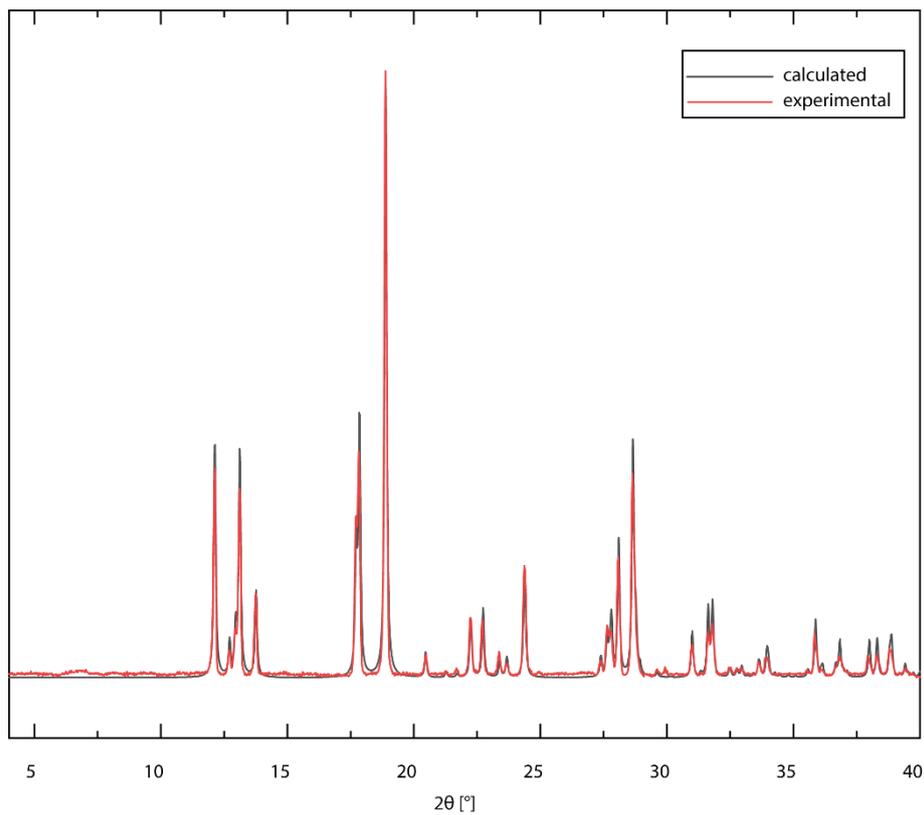


Abbildung A.56: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (**2**).

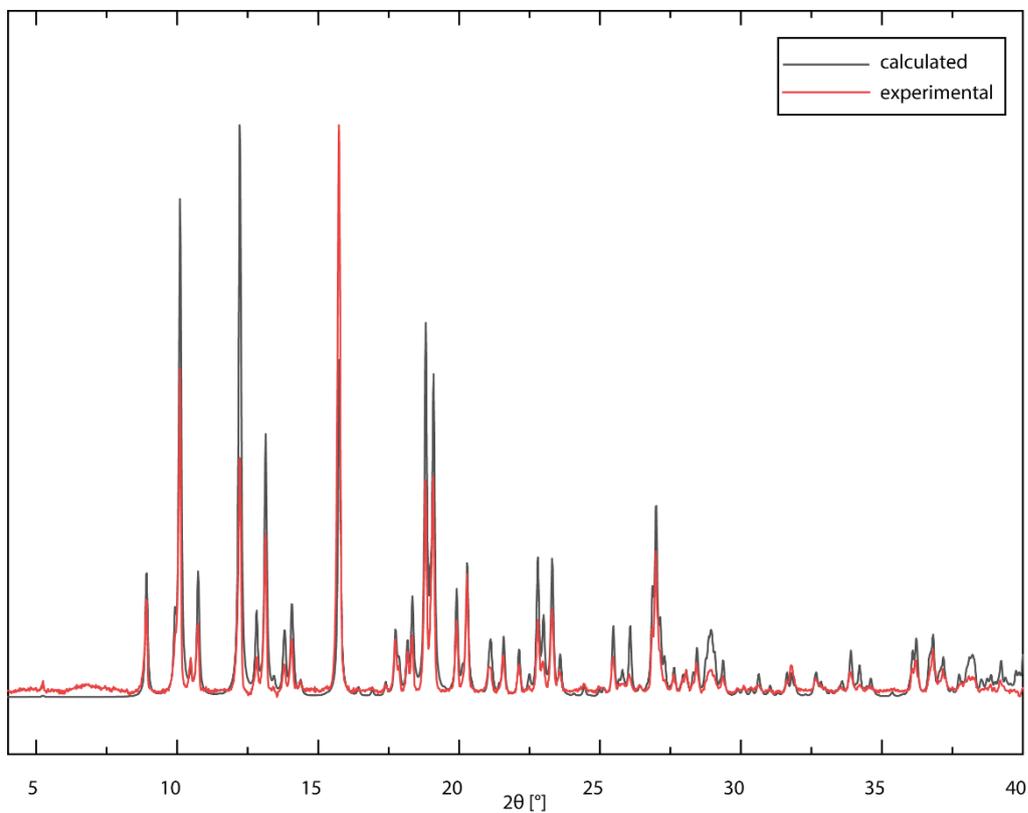


Abbildung A.57: PXRD von $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (**3**).

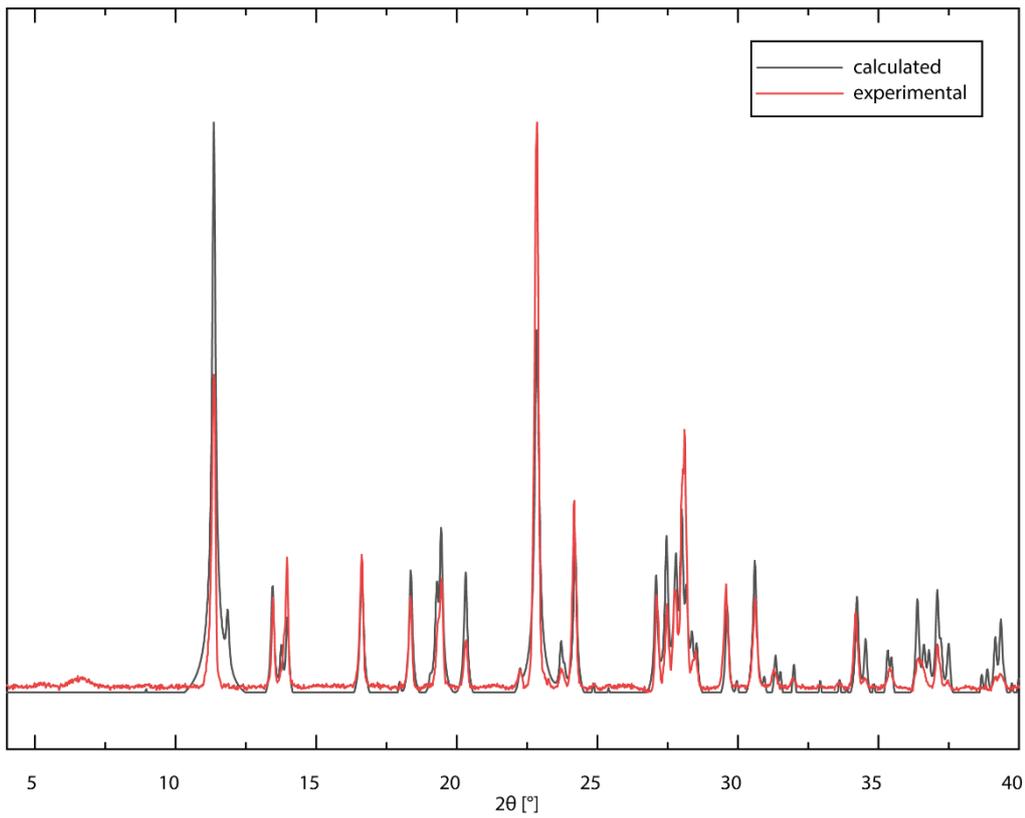


Abbildung A.58: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (**5**).

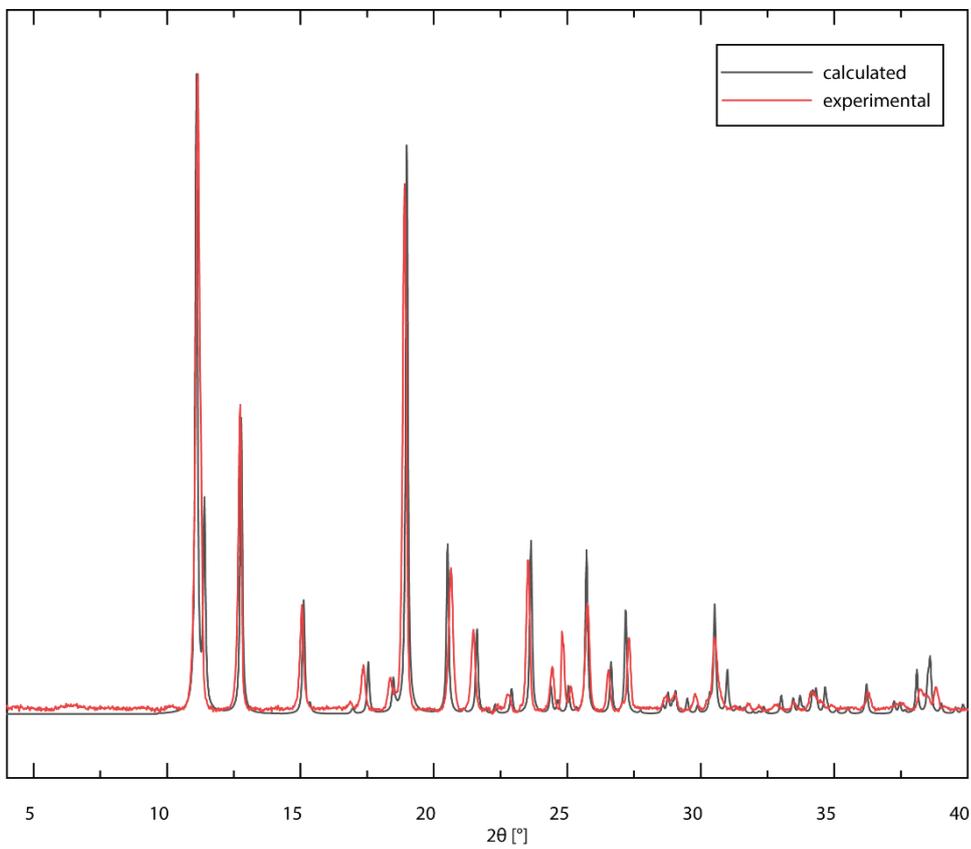


Abbildung A.59: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (**6**).

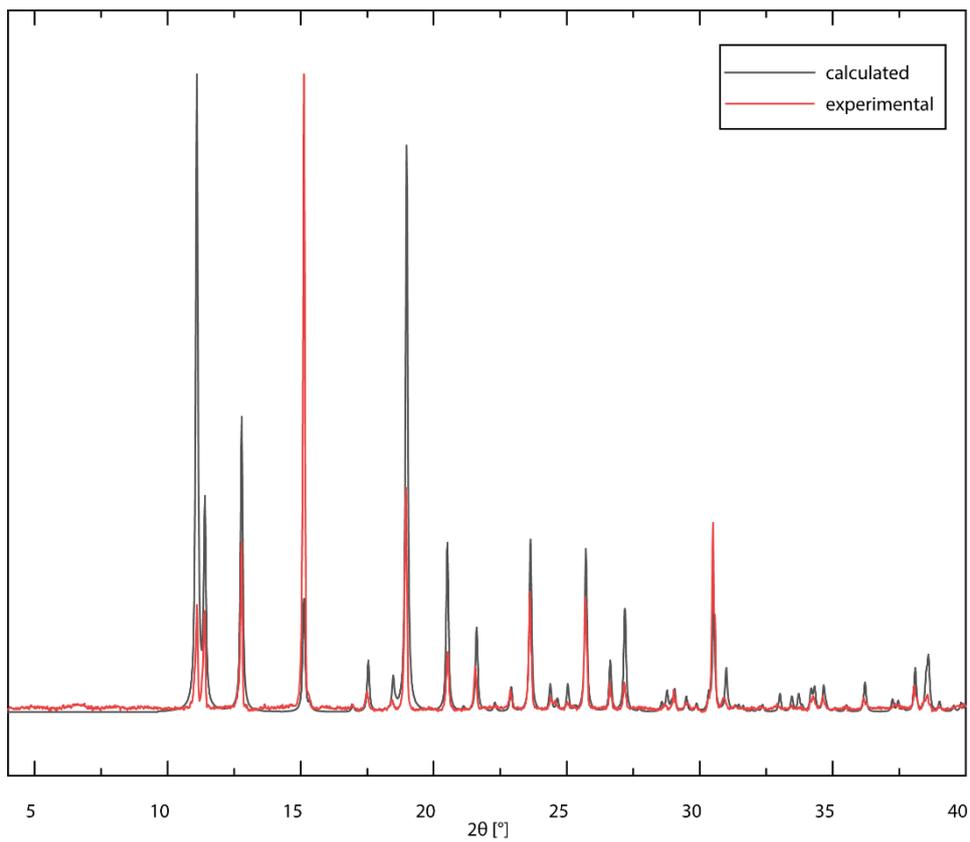


Abbildung A.60: PXRD von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (7).

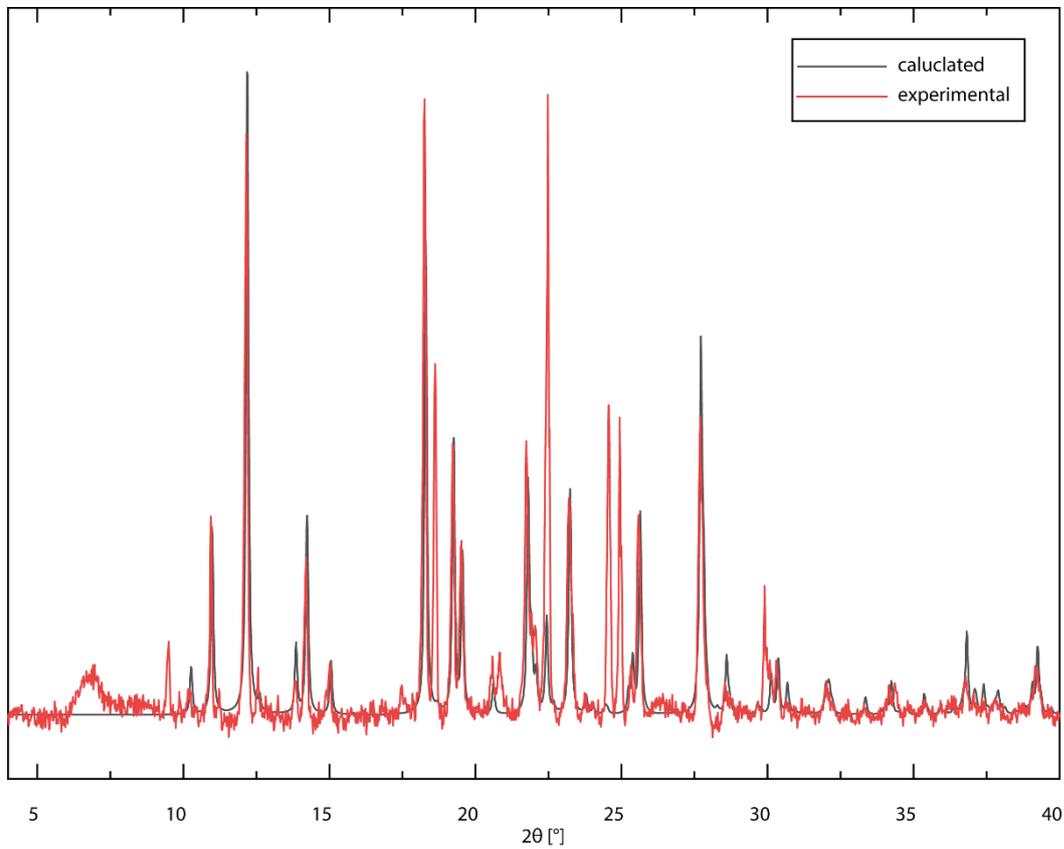


Abbildung A.61: PXRD von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (8).

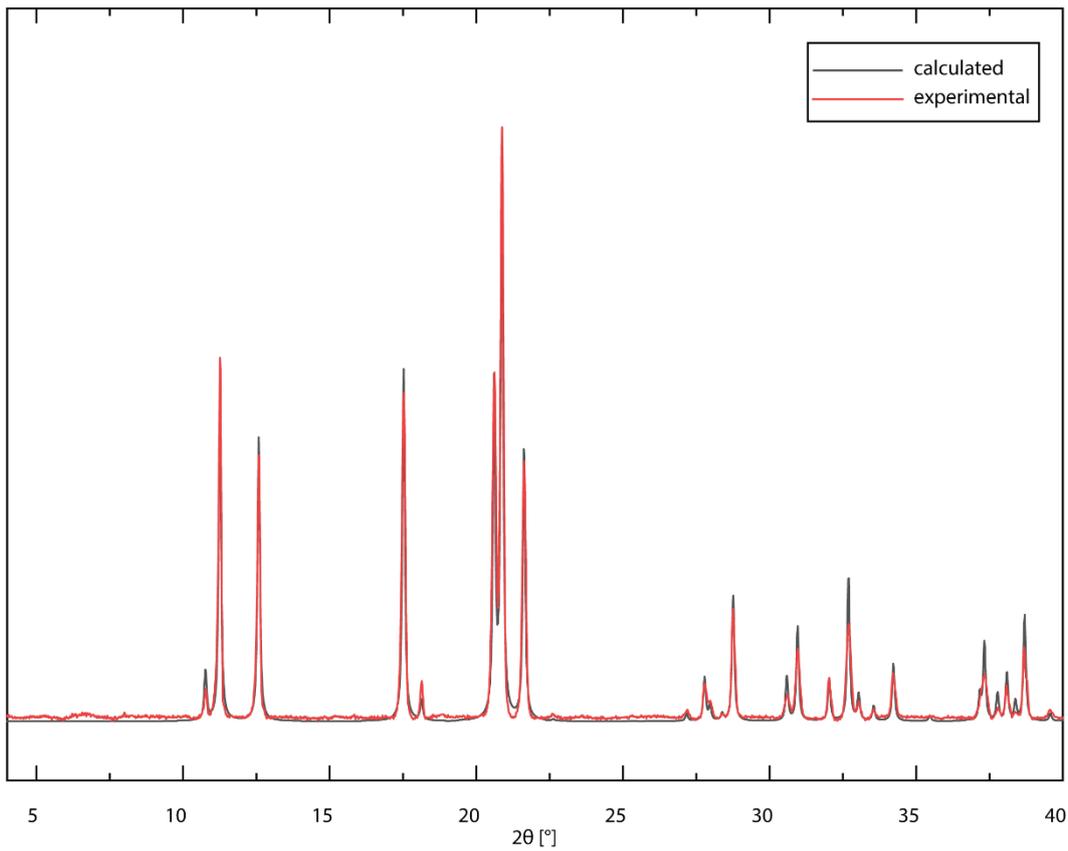


Abbildung A.62: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (9).

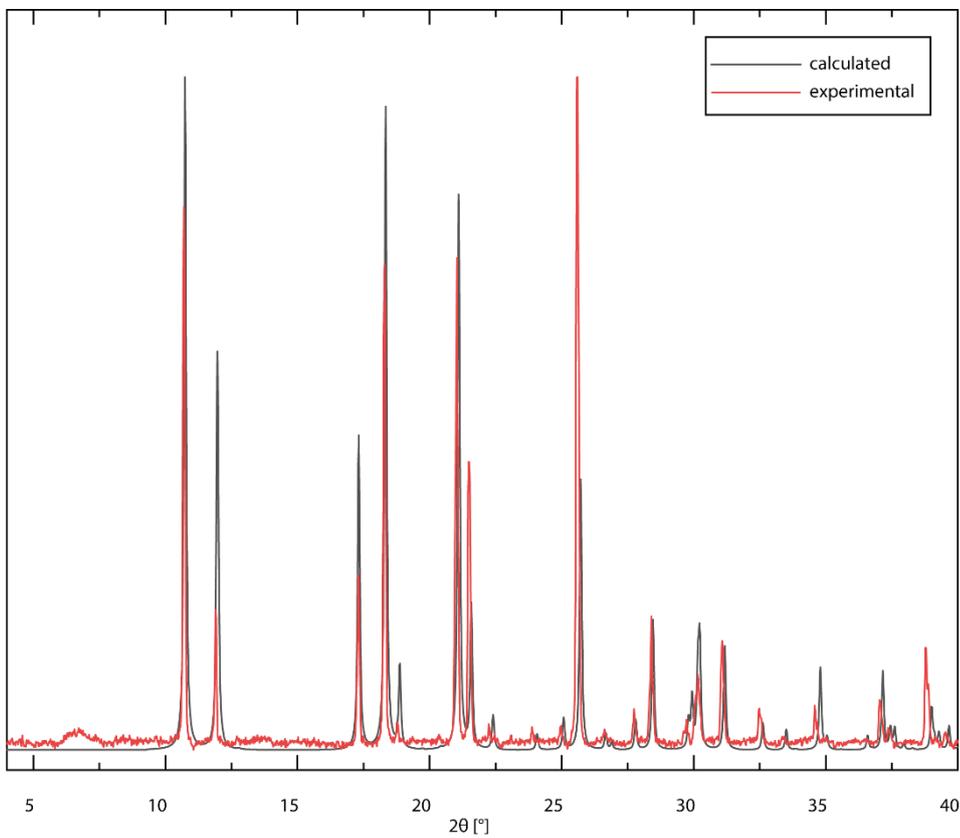


Abbildung A.63: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (10).

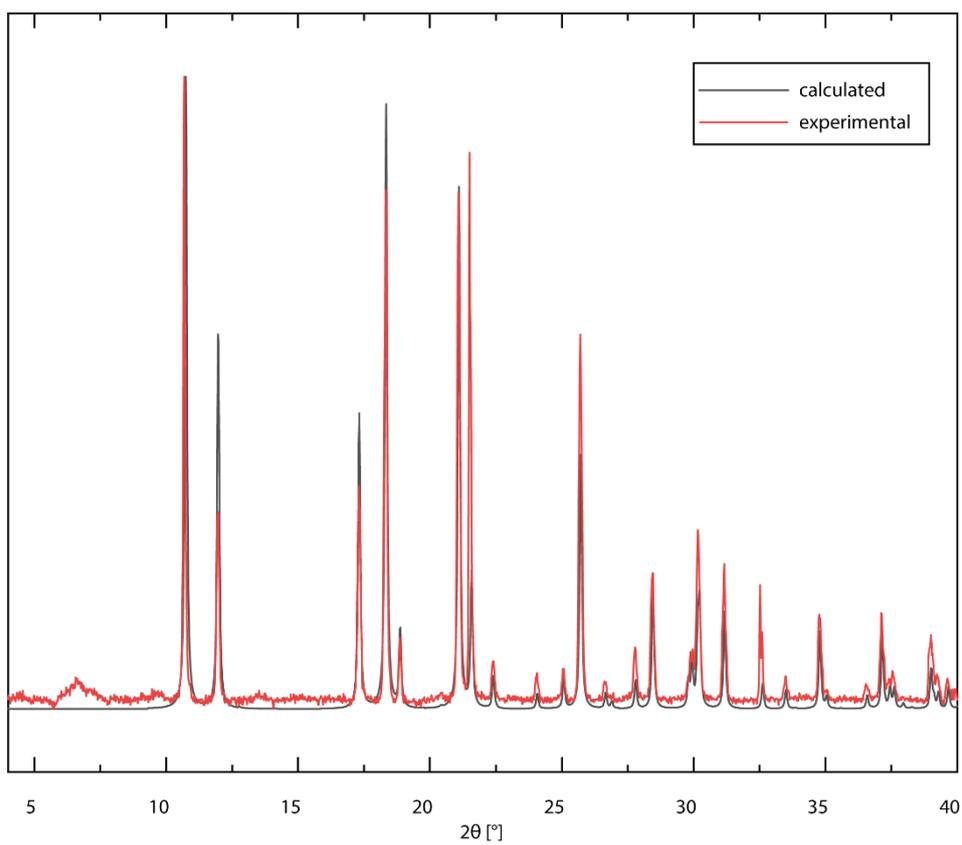


Abbildung A.64: PXRD von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (11).

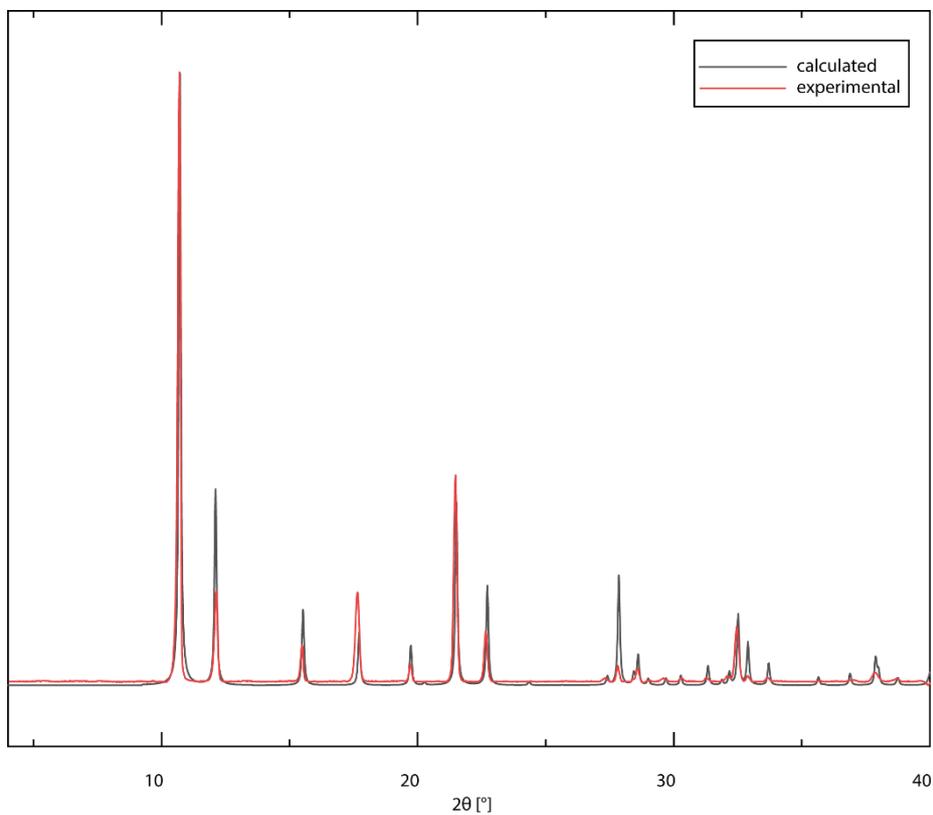


Abbildung A.65: PXRD von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot 0.65(\text{DMF})$ (12).

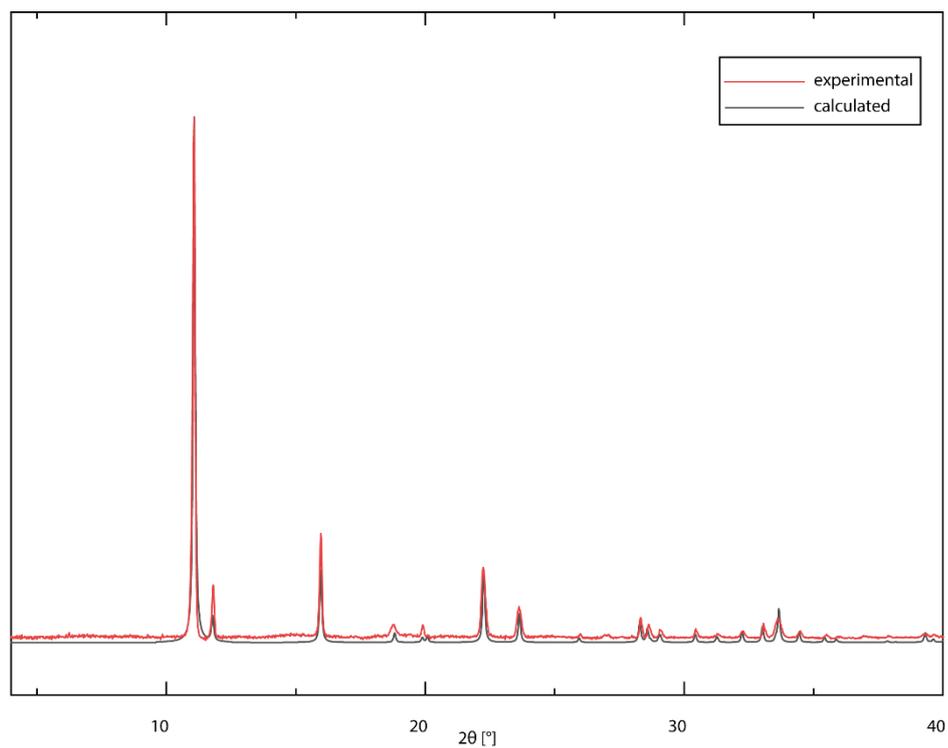


Abbildung A.66: PXRD von Ni(bpz)³ (**13**).

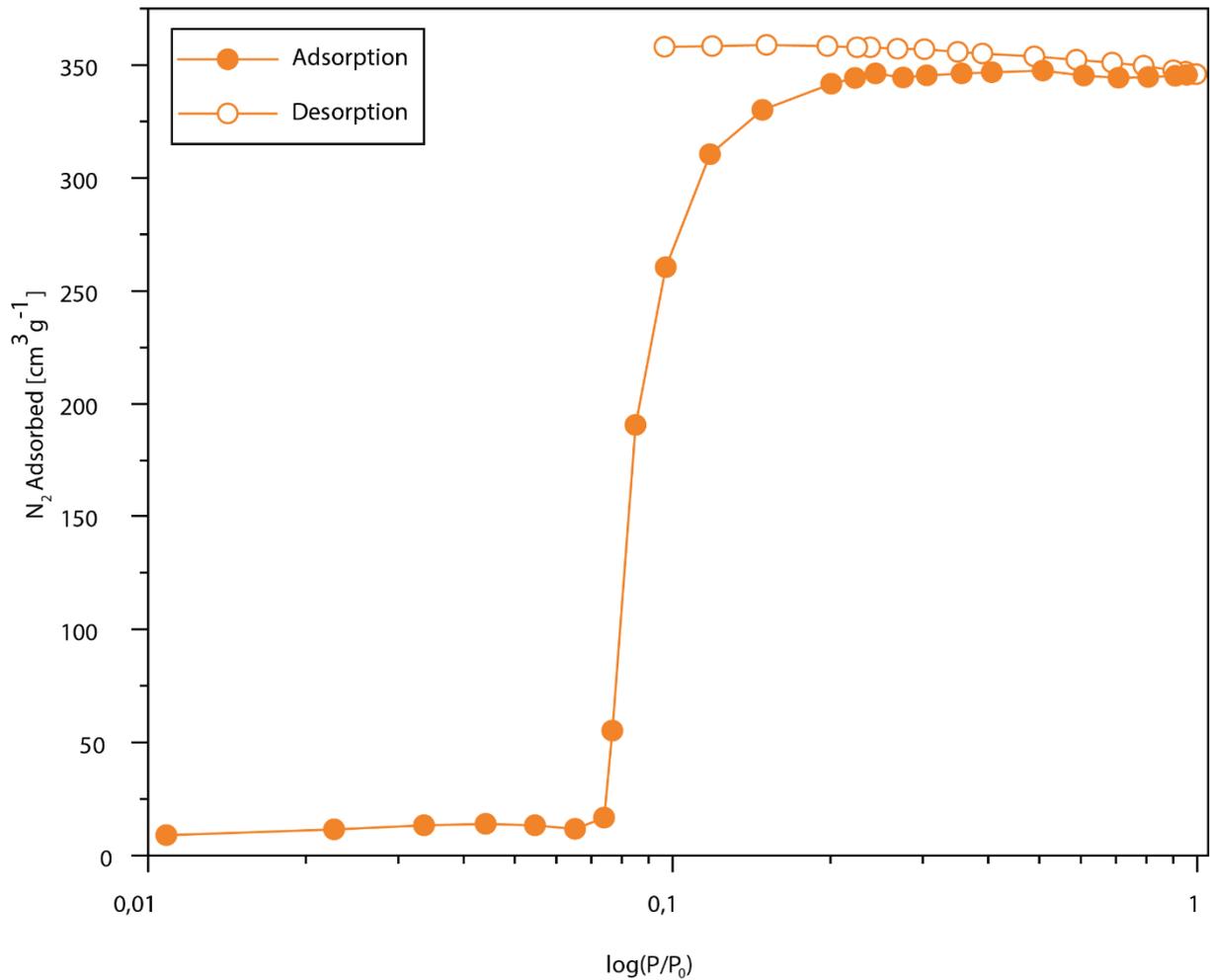


Abbildung A.67: Stickstoffsorptionsisotherme von einkristallinem Zn(bpbo)_II bei 77 K bis zu einem Druck von $p/p_0=1$. Adsorptionsisotherme ist mit orangen gefüllten, Desorptionsisotherme mit orangen leeren Kreisen dargestellt

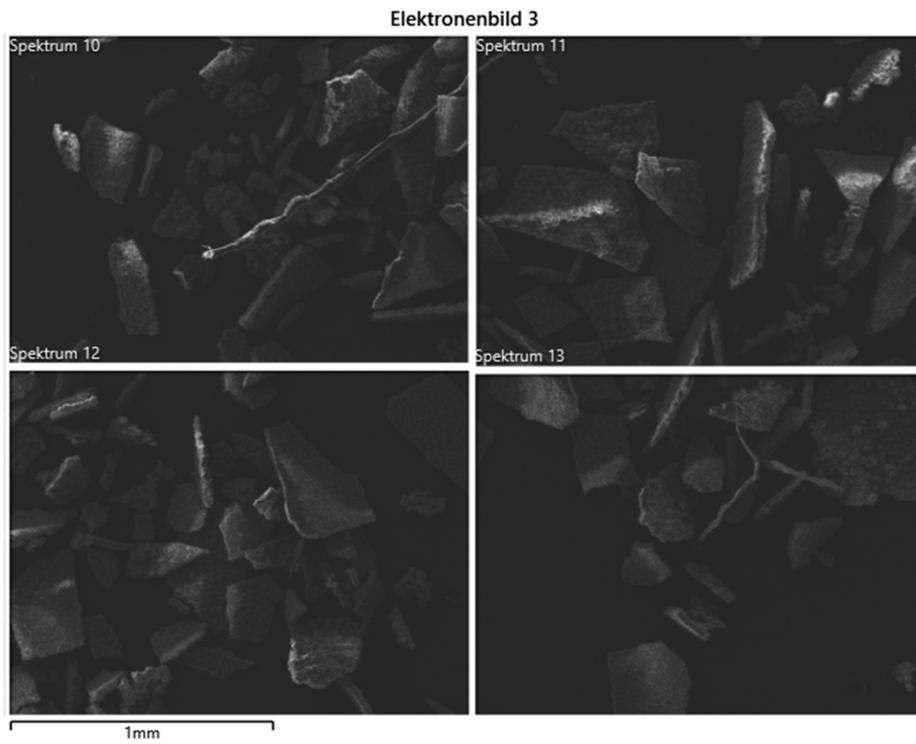


Abbildung A.68: Elektronenbild der jeweiligen mittels EDX untersuchten Bereiche für 22a.

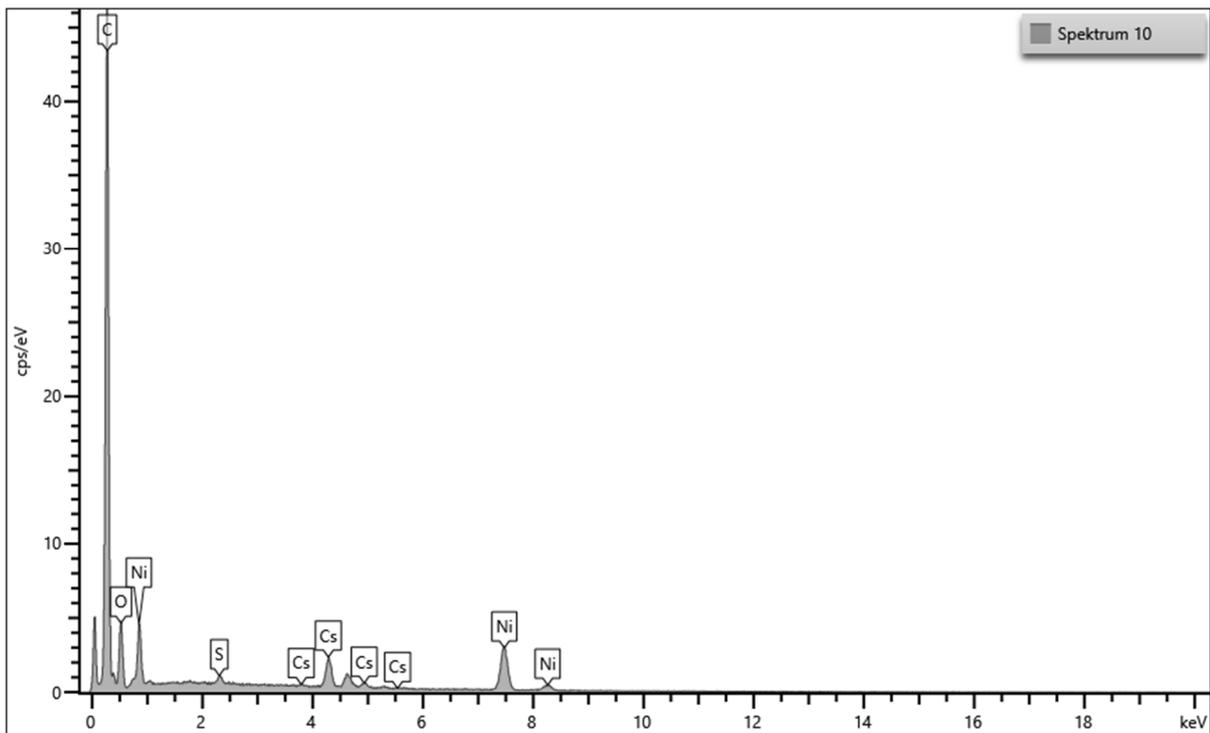


Abbildung A.69: EDX-Spektrum von Bereich 10 von 22a.

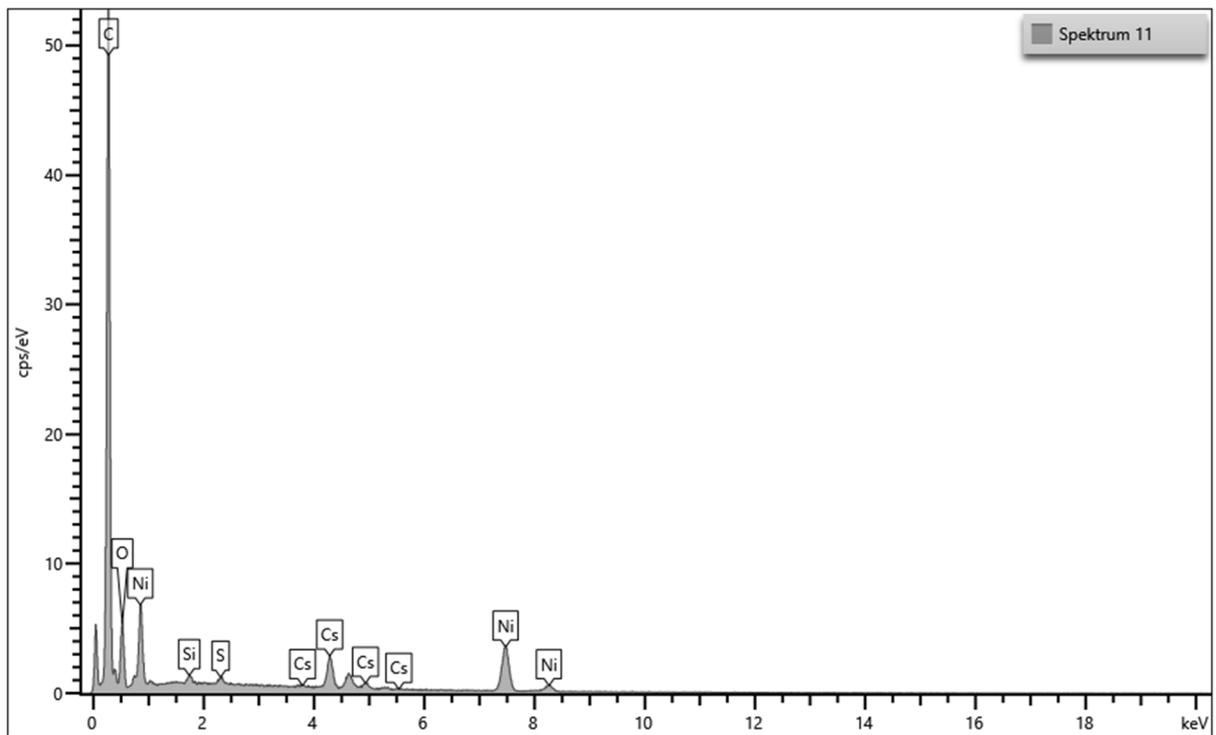


Abbildung A.70: EDX-Spektrum von Bereich 11 von 22a.

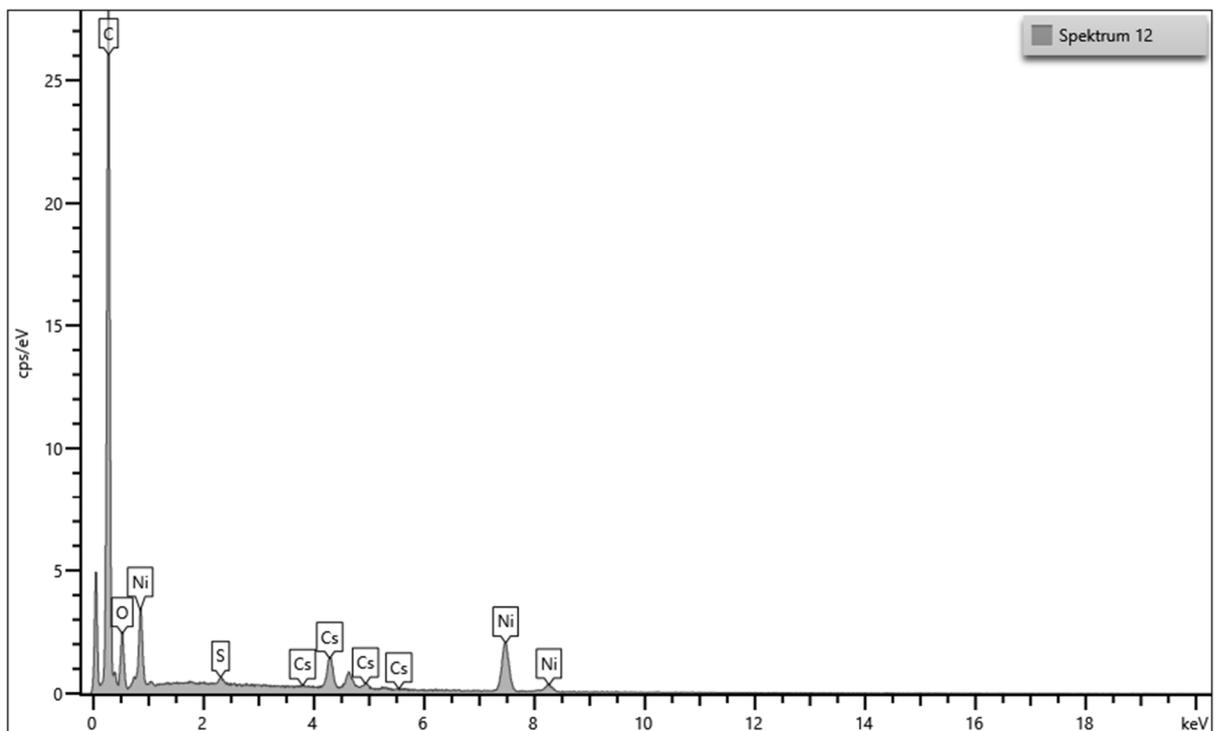


Abbildung A.71: EDX-Spektrum von Bereich 12 von 22a.

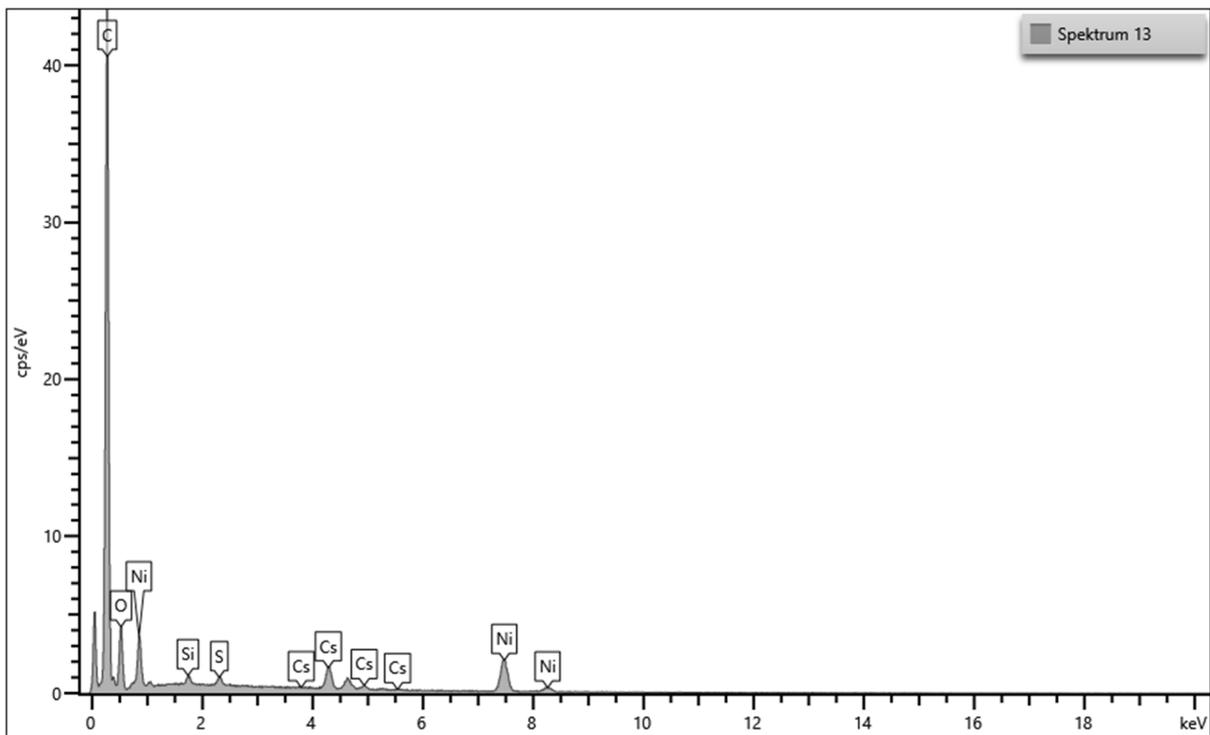


Abbildung A.72: EDX-Spektrum von Bereich 13 von **22a**.

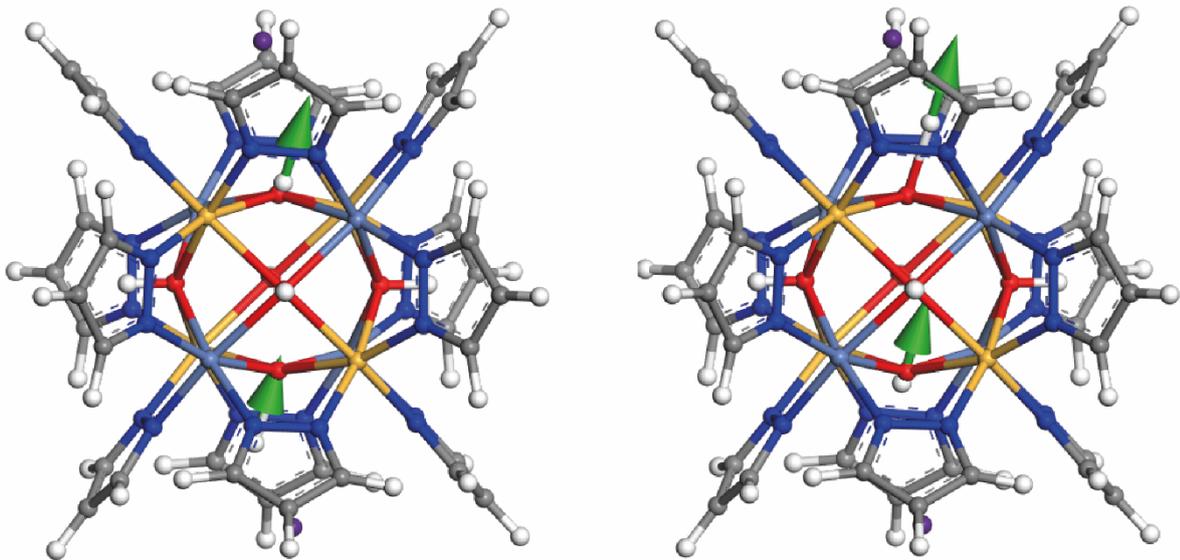


Abbildung A.73: OH-Schwingungen bei 3838 cm^{-1} für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$.

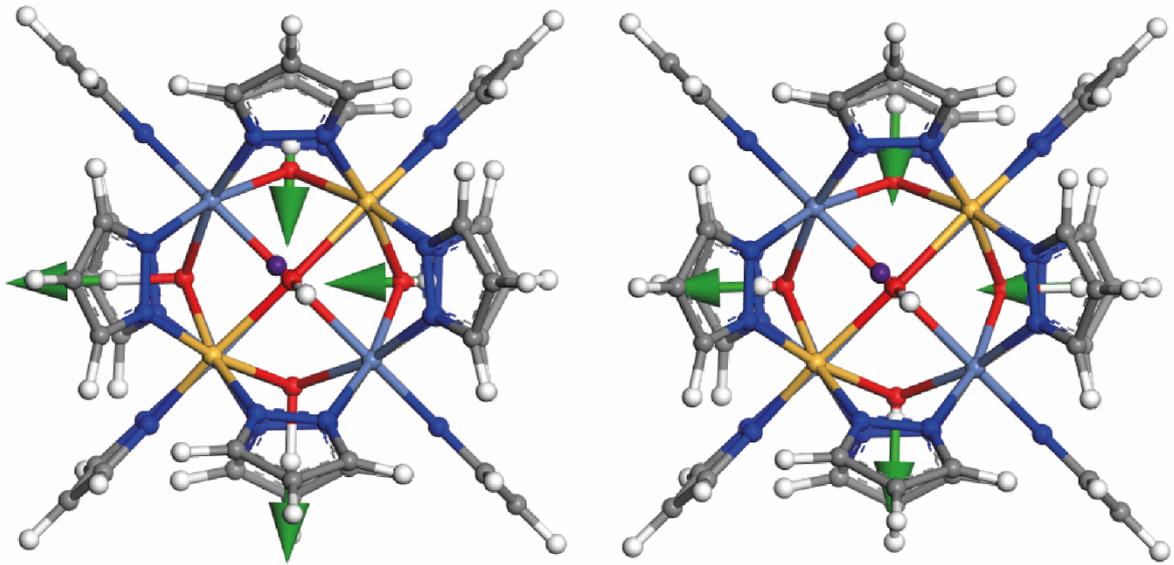


Abbildung A.74: OH-Schwingungen bei 3691 cm^{-1} für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$.

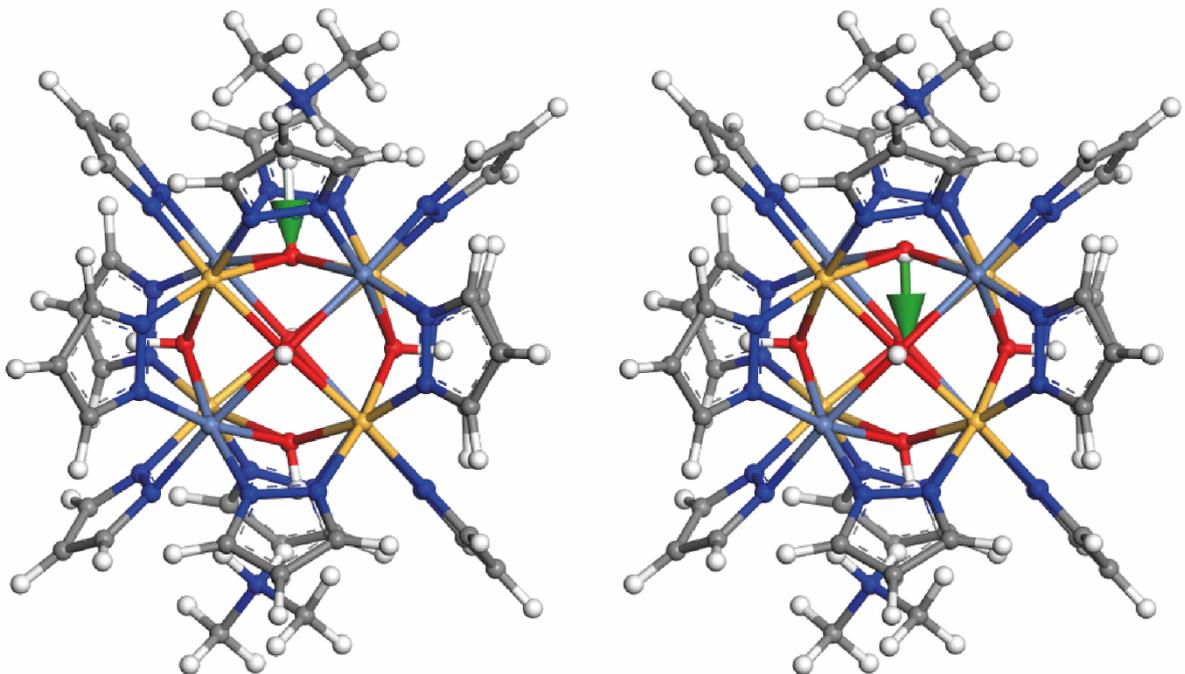


Abbildung A.75: OH-Schwingungen bei 3909 cm^{-1} für $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$.

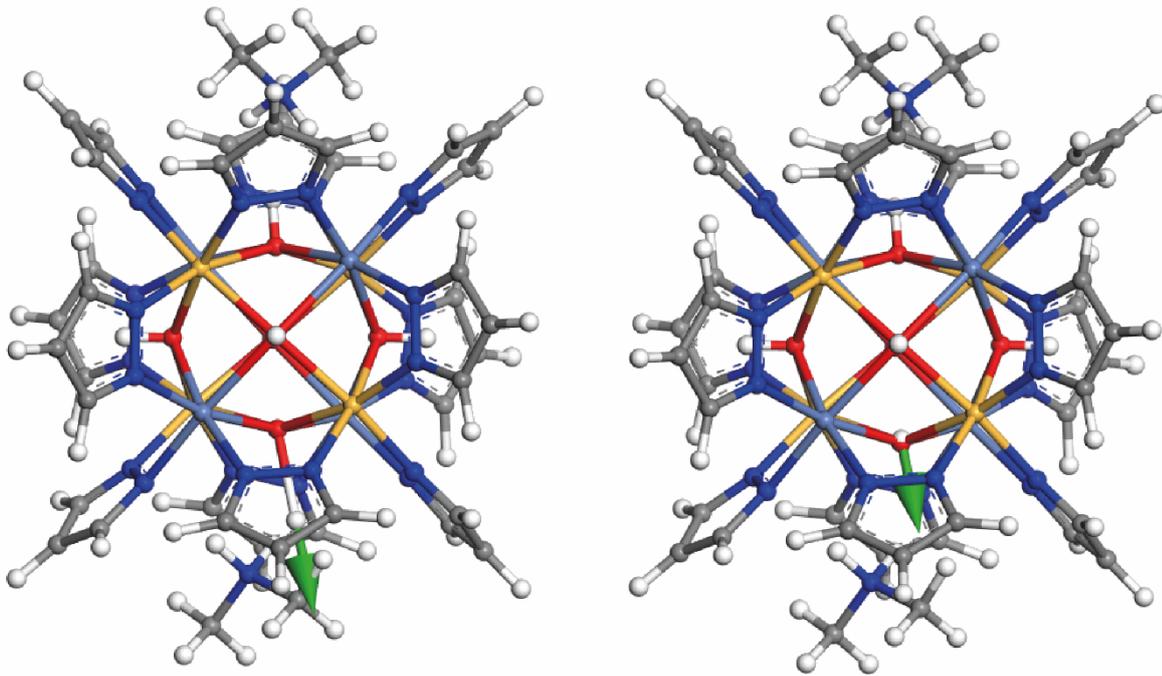


Abbildung A.76: OH-Schwingungen bei 3794 cm^{-1} für $(DMA^+)_2[Ni_8(OH)_6(pz)_{12}]$.

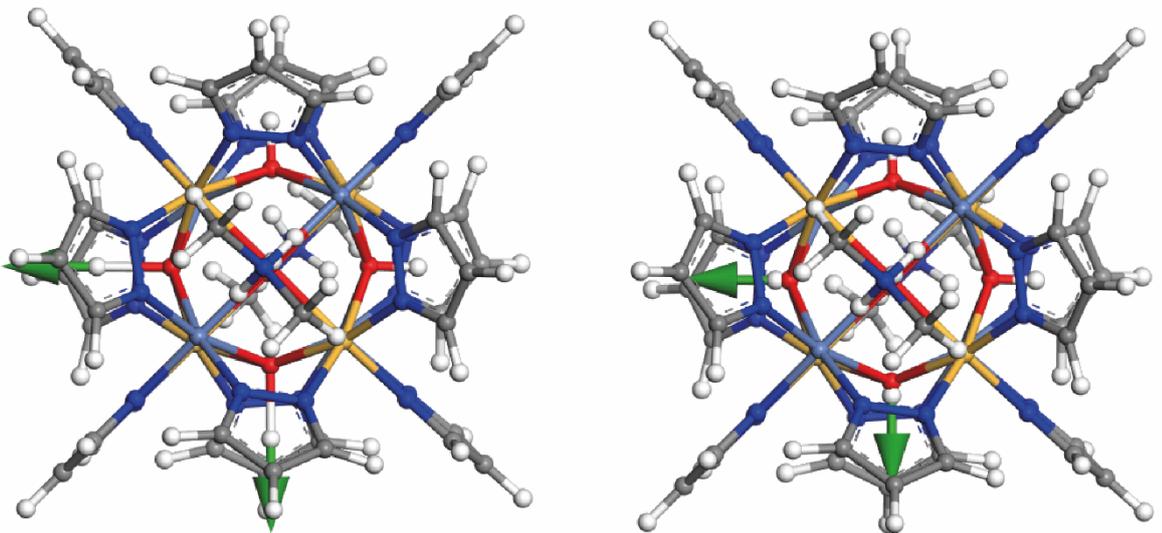


Abbildung A.77: OH-Schwingungen bei 3687 cm^{-1} für $(DMA^+)_2[Ni_8(OH)_6(pz)_{12}]$.

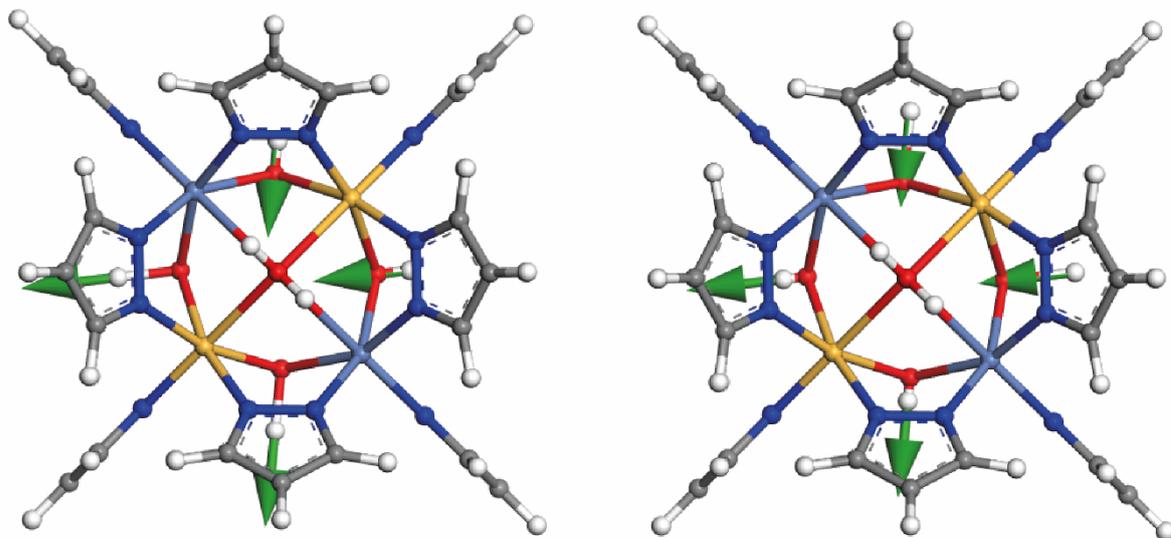


Abbildung A.78: OH-Schwingungen bei 3662 cm^{-1} für $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pz})_{12}]$.

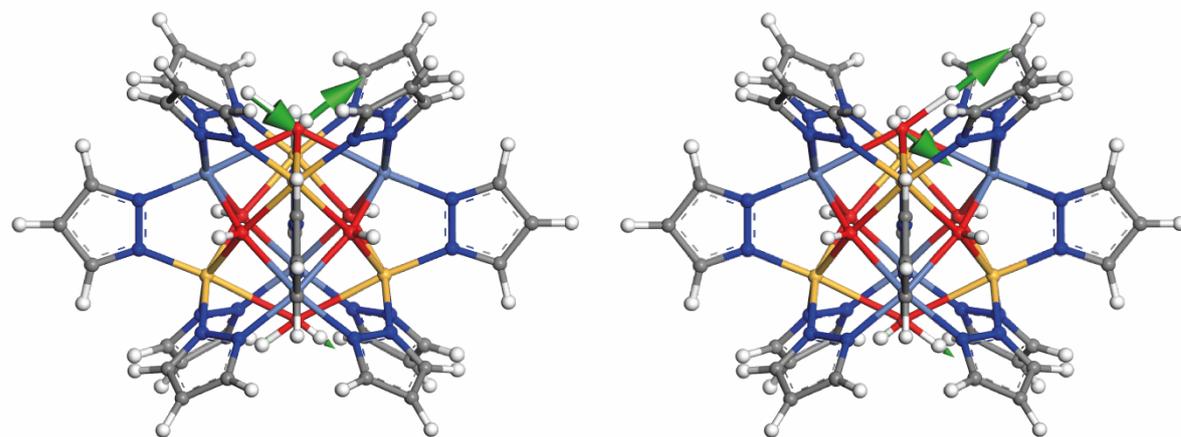


Abbildung A.79: Asymmetrische HOH-Schwingungen bei 3583 cm^{-1} für $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pz})_{12}]$.

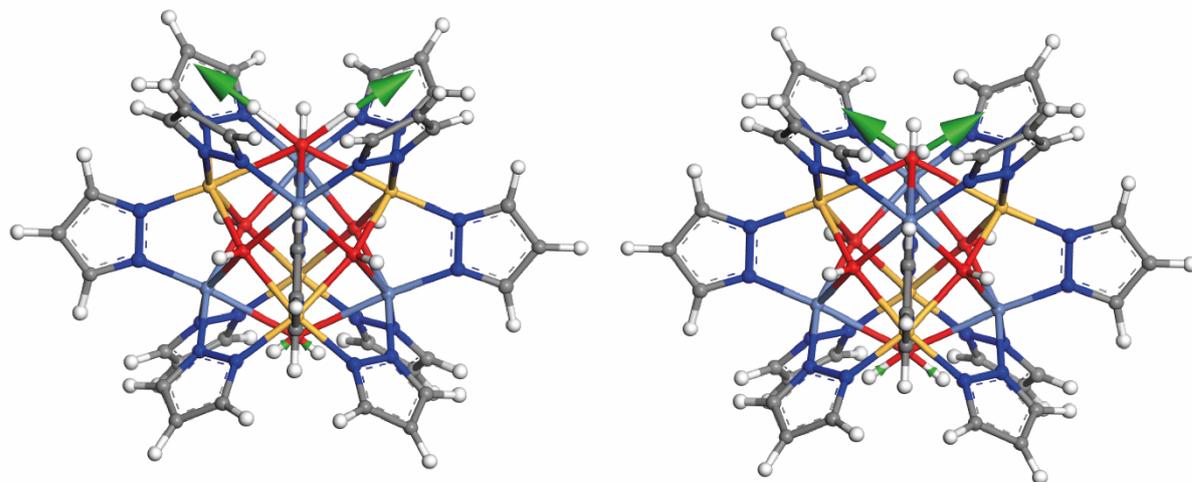


Abbildung A.80: Symmetrische HOH-Schwingungen bei 3496 cm^{-1} für $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pz})_{12}]$.

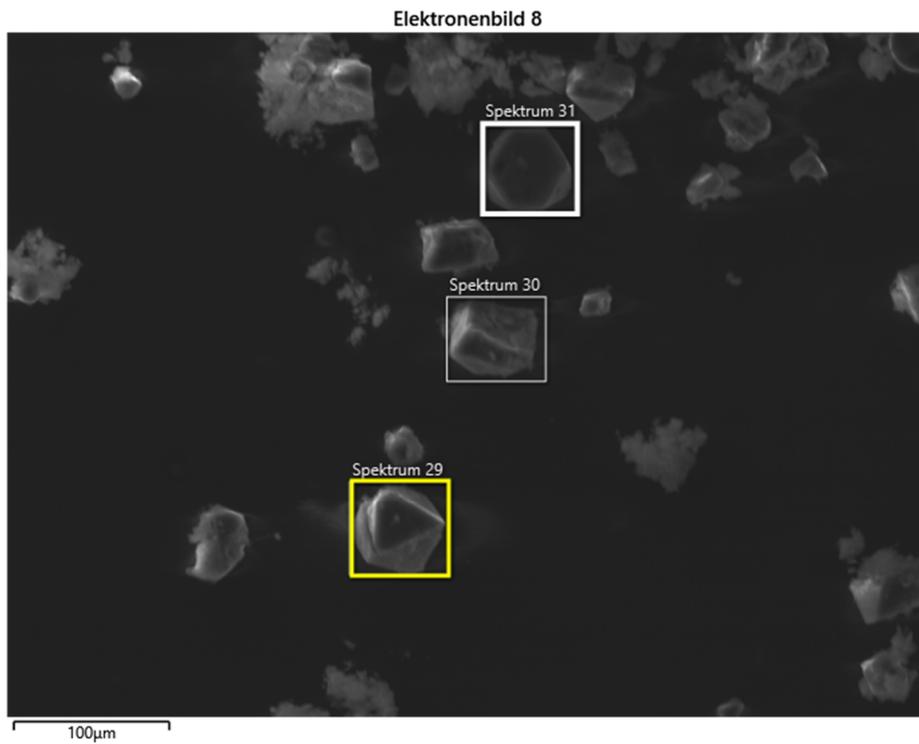


Abbildung A.81: Elektronenbild der jeweiligen mittels EDX untersuchten Bereiche für 21a.

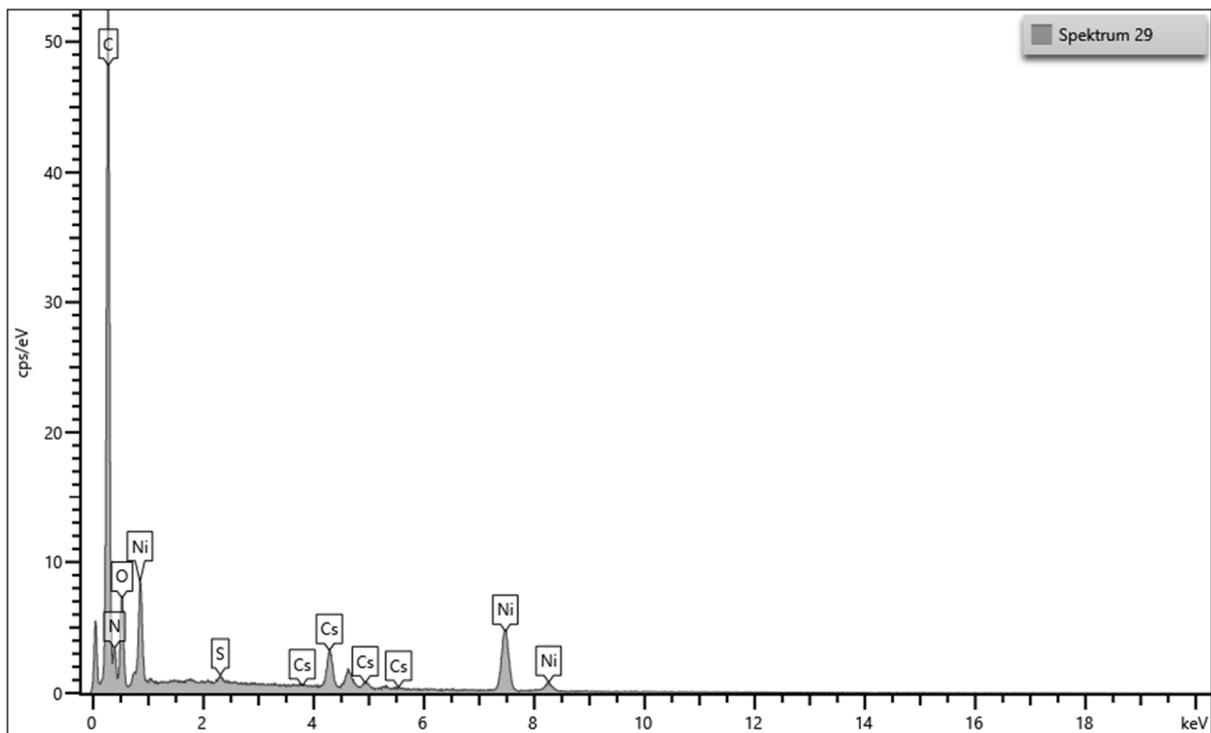


Abbildung A.82: EDX-Spektrum von Bereich 29 von 21a.

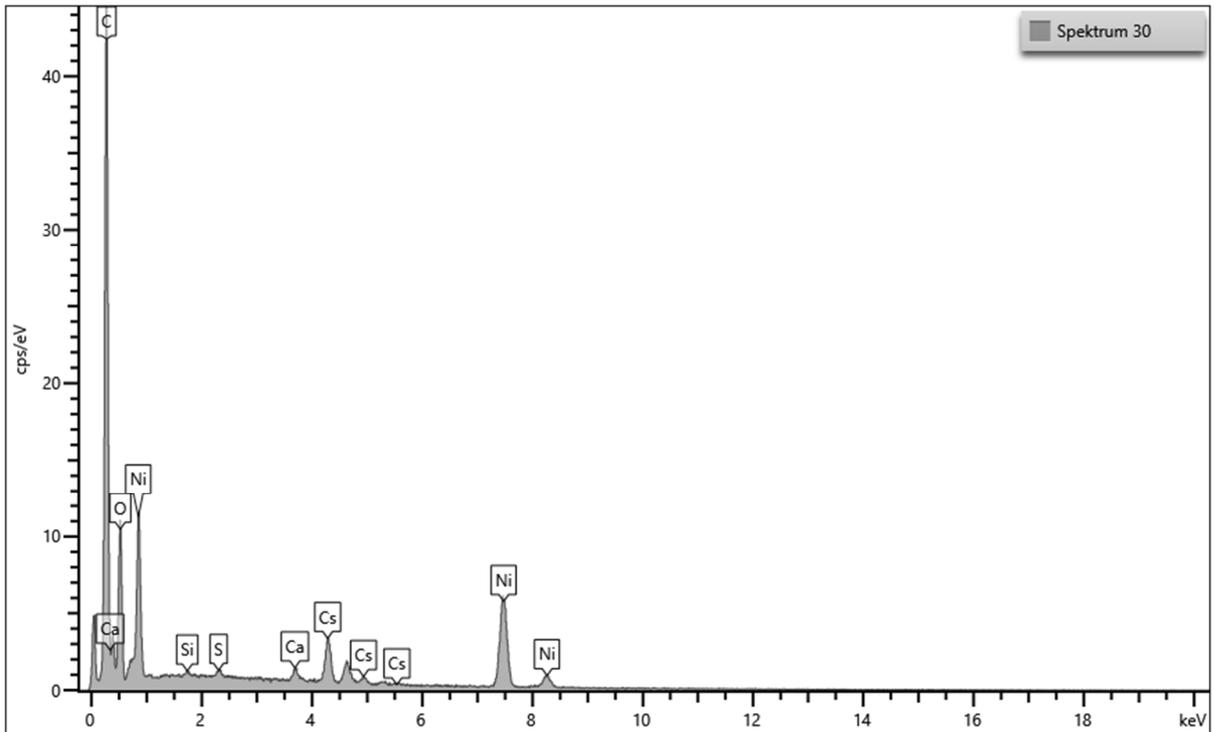


Abbildung A.83: EDX-Spektrum von Bereich 30 von 21a.

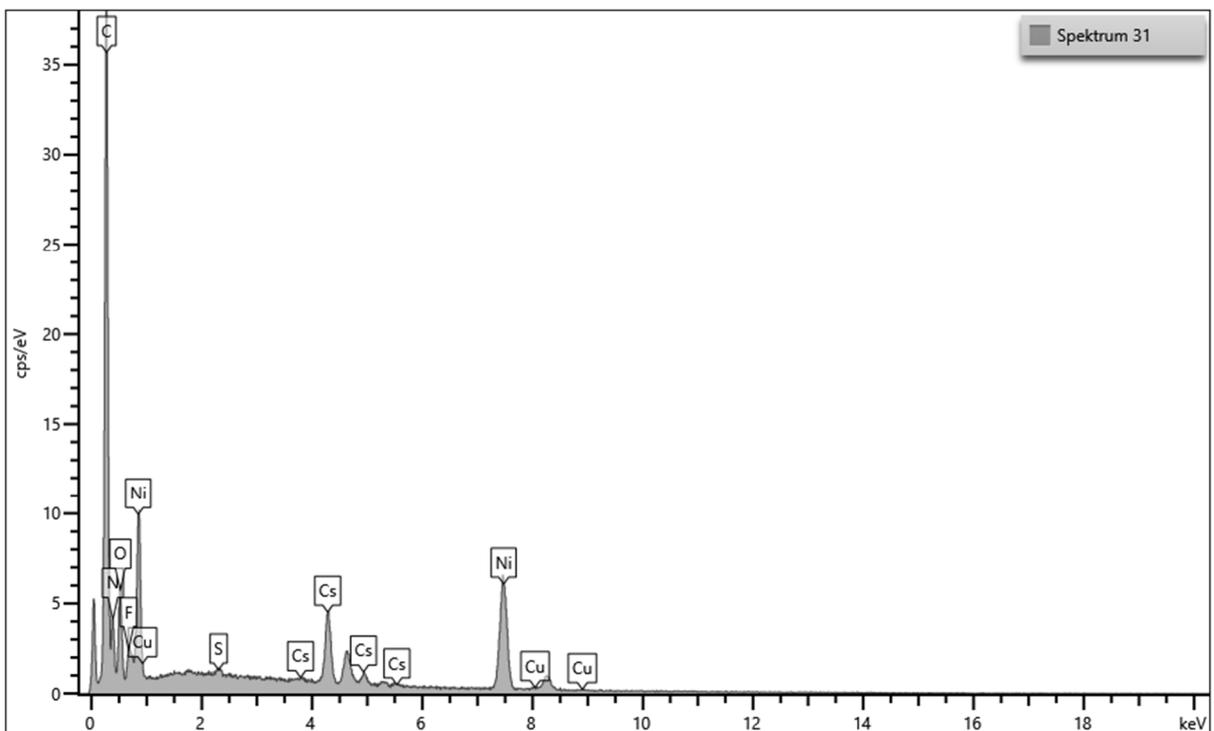


Abbildung A.84: EDX-Spektrum von Bereich 31 von 21a.

Abbildungsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Abbildung 2.1: Terminologie der metallorganischen Gerüste und Koordinationspolymeren (IUPAC-Empfehlungen 2013).....	3
Abbildung 2.2: Anorganische Baueinheit in Form von Metallkationen (dargestellt als blauer Kreis) treten eine Reaktion mit der organischen Baueinheit in Form von organischen Liganden (dargestellt durch einen schwarzen Strich mit zwei Anknüpfungspunkten in Form von zwei gelben Halbkreisen) ein.	5
Abbildung 2.3: Der SBU-Ansatz (die Verwendung von mehrkernigen Metallclustern als Knotenpunkte) ermöglicht die Bildung von starren und gerichteten anorganischen Bausteinen, die dann mit geladenen organischen Linkern reagieren können, um MOFs zu bilden. ⁴²	6
Abbildung 2.4: Kuratowski-Typ SBU von Gerüsten des MFU-4-Typs (zentrales oktaedrisch koordiniertes Metallion: lila Oktaeder, peripheres Zn: gelbe Tetraeder; N: blau; C: grau, Cl: grün). ⁴⁴	7
Abbildung 2.5: Isoretikuläre Chemie am Beispiel von MFU-4: Durch Verlängerung des organischen Liganden wird ein Netzwerk des gleichen Strukturtyps erhalten, jedoch mit größeren Porenabmessungen. Modifiziert aus ⁴⁴	8
Abbildung 2.6: Die regulären und quasiregulären (fcu) Netze in ihrer normalen und augmentierten Konformationen. ⁴⁸	9
Abbildung 2.7: Das interpenetrierte homo-IMOF CFA-7, welches in der trigonalen Raumgruppe R3m (Nr. 166) kristallisiert. Modifiziert aus ⁴⁴	10
Abbildung 2.8: Isoretikuläre Funktionalisierung von MOFs: die Einführung von Funktionalitäten an den organischen Bindegliedern der MOFs unter Beibehaltung der Topologie des ursprünglichen MOFs. Abgebildet sind Beispiele für MOFs und die entsprechenden organischen Linker zur Herstellung ihrer isoretikulären Strukturen. ⁴²	12
Abbildung 2.9: Links: Aufbau eines funktionellen MOFs durch direkten Aufbau oder PSM eines Linkers (a) oder eines Metallzentrums (b), Einschluss von Nanopartikeln (c) oder Verwendung des MOFs als Kohlenstoffsubstrat (d). ²³ Rechts: Übersicht verschiedener PSM-Strategien: selektive Funktionalisierung der äußeren Oberfläche und interne Modifikation des periodischen Gitters. B=koordinierender Linker. R=beliebiger Rest. ³⁵	13
Abbildung 2.10: a) Skorpionatkomplex. b) Teil des Grundbausteins (Kuratowski-Einheit) von Gerüsten des MFU-4-Typs mit koordinativ ungesättigten, für das Substrat zugänglichen Koordinationsstellen (M=(Übergangs)metall, L=Ligand, R=sperriger Substituent, z. B. <i>t</i> Bu). c) Reaktionswege, die zu MFU-4l-Derivaten 2 und 5 mit aktiven Metallstellen führen. Reaktionsbedingungen: i) HCOOLi/MeOH, Raumtemperatur; ii) 300 °C, 30 min, unter Vakuum; iii) CuCl ₂ , DMAc, 60 °C; iv) HCOOLi/MeOH, Raumtemperatur; v) 180 °C, 1 h, unter Vakuum. DMAc=N,N-Dimethylacetamid. Zusammengesetzt aus zwei Abbildungen aus ⁵⁷	14
Abbildung 2.11: (a) Ladungstrennung und -übertragung durch die Koordinationssphäre. (b) Reaktionswege für die Produkte. ⁶⁰	15
Abbildung 2.12: Torsionspotentialkurve eines Terephthalat-Rotors. ⁶²	16

Abbildung 2.13: Visualisierung von Rotator, Stator und gängigen Achsentypen in MOF-Linkern. ⁶²	16
Abbildung 2.14: Veranschaulichung der vier Arten der Rotationsdynamik von Linkern: (A). Vollständige Drehung, (B). Teilweise Drehung, (C). Drehung der Seitengruppe, (D). Mechanisch verzahnte Moleküldrehung. ⁶²	17
Abbildung 2.15: a) Liganden, die molekulare Rotoren mit weichen Drehbindungen (sp^3 - sp^2 - und sp^2 - sp -Bindungen) entlang der Rotorachsen enthalten, als günstige Faktoren für Linker-Rotationen. b) Elektronische Konjugation (sp^2 - sp^2 -Bindungen) innerhalb des Liganden und intermolekulare sterische Hinderung, die die Rotordynamik negativ beeinflussen. Modifiziert aus ⁶³	18
Abbildung 2.16: Links: 4,7-Bis(1 <i>H</i> -pyrazol-4-yl)-2,1,3-benzothiadiazol, rechts 4,7-Bis(1 <i>H</i> -pyrazol-4-yl)-2,1,3-benzoxadiazol.	18
Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Nachweises von Gasmolekülen durch gekoppelte Strukturumwandlungen eines flexiblen MOF-Gerüsts und eines Reportermoleküls. ⁷⁴	21
Abbildung 2.18: (a) Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) des MOFs in verschiedenen wässrigen Lösungen. (b) Emissionsspektren der kolloidalen Lösung des MOFs unter verschiedenen pH-Bedingungen bei 320 nm Anregung. (c) Variation der Emissionsintensität bei 393 nm in Abhängigkeit des pH-Werts. (d) Zehn Zyklen des Ein-Aus-Schaltens der Fluoreszenz. Die angegebenen Zahlen entsprechen dem pH-Wert. ⁷⁵	22
Abbildung 2.19: (a) Fluoreszenz-Emissionsspektren. (b) Verhältnis von Quantenausbeute gegenüber der Verschiebung von λ_{fl} im Vergleich zu NUS-1a. (c) Fluoreszenz mikroskopische Bilder (erste Reihe, optische Bilder; zweite Reihe, Fluoreszenz Bilder; Skala 30 μm). ⁷⁶	23
Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der CO_2 -Freisetzung aus dem MFC, ausgelöst durch das Anlegen eines externen magnetischen Wechselfeldes. ⁷⁷	24
Abbildung 2.21: a) Die Festkörperstruktur von Hf-peb, die die Hf ₆ -SBU und die planare Konformation des peb ² -Liganden zeigt. Strukturen von b) des koplanaren und c) des verdrehten Konformers des peb ² -Linkers, senkrecht und parallel zur Linkerebene gesehen. d) Experimentelles System für die <i>in situ</i> -Messung von Fluoreszenzspektren in einer Diamant-Ambosszelle. (LED LS: Lichtquelle; ROL: reflektierende Objektivlinse; DAC: Diamant-Ambosszelle; SM: fasergekoppeltes Spektrometer) e) Druckabhängigkeit des UV/Vis-Absorptionsspektrums. (Absorption, <i>A</i> , ist normalisiert). f) Druckabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm. (Die Fluoreszenzintensität, <i>I</i> , ist normiert). Zusammengesetzt aus zwei Abbildungen aus ⁷⁹	25
Abbildung 2.22: Schematische Darstellung b) der CO_2 -Adsorption durch Rotation der Rotoren bei Raumtemperatur und c) der CO_2 -Speicherung durch sterische Hinderung der unbeweglichen Rotoren bei 195 K. Modifiziert aus ⁸¹	27
Abbildung 2.23: Klassifizierung elektrisch polarisierbarer Materialien und die (kristallographischen) Voraussetzungen.	28
Abbildung 2.24: Struktur des Komplexes $[\text{M}_3(\mu_2\text{-pz})_6]$. Modifiziert nach ⁹²	30
Abbildung 2.25: Vorhergesagte hexagonale Struktur auf der Basis von $[\text{M}_3(\mu_2\text{-pz})_6]$ SBUs (M=Ni, Pd oder Pt).....	31

Abbildung 2.26: Adsorption von CO ₂ in synthetisiertem MIL-53(Al). Adsorptions- und Desorptionsisothermen von CO ₂ mit und ohne E-Feld für Temperaturen von (a) 252 und (b) 273 K. (c) Zyklische CO ₂ -Adsorptionskapazität bei 100 kPa und 252 K mit abwechselnd ein- und ausgeschaltetem E-Feld; Der Fehlerbalken stellt den zufälligen Fehler dar, der durch die Temperaturschwankung der Umgebung verursacht wird. Adsorptionsisothermen bei eingeschaltetem E-Feld auf halber Strecke von 30 kPa für Temperaturen von (d) 252 und (e) 273 K. (f) Unterschied in der adsorbierten Menge von CO ₂ bei verschiedenen E-Feld-Bedingungen bei 252 K. Die E-Feld-Intensität beträgt 286 V mm ⁻¹ . Gefüllte Symbole, Adsorption; offene Symbole, Desorption. Schwarze Symbole, ohne E-Feld; rote Symbole, mit E-Feld. Die Linien dienen nur zur Veranschaulichung. ⁹⁶	32
Abbildung 2.27: (A) Gitterüberlagerung der ungestörten ZIF-8-Porenöffnung (blau) mit dem gleichen Gitter, das durch ein externes Potential U der elektrischen Feldstärke $ U =0,02$ eV Å ⁻¹ e ⁻¹ in <111>-Richtung verzerrt ist (rot). (B) Dielektrische Spektren des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante von 473 bis 373 K, in Schritten von 20 K, über den Frequenzbereich 10 ⁰ bis 10 ⁵ Hz mit einer Spannungsamplitude von 0,1 V. ZIF-8 zeigt ein Moment, das auf ein AC-E-Feld anspricht, wie durch die dielektrische Relaxationsspektroskopie untersucht wurde. (C) ² H-NMR-Relaxationskurven T_1 (Quadrate) und T_2 (Kreise) von ZIF-8 als Funktion der Temperatur für die C-D-Gruppe des deuterierten 2-Methylimidazol-Linkers in ZIF-8; eine sehr langsame Bewegung wird in dem gelb markierten Bereich beobachtet. Die Ergebnisse der numerischen Simulation sind als durchgezogene Linien dargestellt. (D) Die gleichen Daten auf einer erweiterten Temperaturskala. (E) Die Entwicklung der T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten mit der Temperatur, die das Vorhandensein von drei Hauptbewegungen zeigt: (i) schnelle ($\tau_a \sim 1$ ps), aber relativ kleine Amplitudenschwingungen ($\phi_a = \pm 30^\circ$ bei ~ 500 K) des Linkers um die ZIF-8-Fensterebene und zwei viel langsamere Modi, (ii) und (iii). (F) Eine Darstellung der Elementarzellen der ZIF-8-Porenöffnung als raumfüllendes Modell der verschiedenen simulierten Polymorphe. Durch Verformung der Einheitszelle richten sich die Imidazolat-Linker aus (zusammen mit der Versteifung des Netzwerks) und vermeiden so sterische Energiebarrieren der gebogenen Einheitszellen. ⁹⁷	33
Abbildung 4.1: Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums und Wellenlängenbereiche relevanter analytischer Methoden.	37
Abbildung 4.2: Reaktionsweg von H ₂ bpz und die erhaltenen Ausbeuten. Die Zwischenprodukte 1-4 , sowie das Endprodukt 5 wurden isoliert.	47
Abbildung 4.3: Reaktionsweg von H ₂ bpbo sowie die erhaltenen Ausbeuten. Tr symbolisiert die Triphenylmethyl-Schutzgruppe.	50
Abbildung 4.4: Reaktionsweg von H ₂ bpbo sowie die erhaltenen Ausbeuten.	52
Abbildung 4.5: Reaktionsweg von H ₂ bbp sowie die erhaltenen Ausbeuten.	54
Abbildung 4.6: Reaktionsweg von H ₂ dpbpz sowie die erhaltenen Ausbeuten.	56
Abbildung 5.1: Übersicht der verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten organischen Liganden: 4,4'-Bipyrazol (H ₂ bpz, L1), 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H ₂ bpbo, L2), 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (H ₂ bdpebt, L3), Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H ₂ bbp, L4), 5,5'-Diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazol (H ₂ dpbpz, L5) und 1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (H ₂ bpb, L6).	72

- Abbildung 5.2:** Synthetische Übersicht für Struktur **1** (1D), **2-8** (2D) und **9-13** (3D), wobei **1**, **3**, **6**, **9** und **12** durch erhöhte Temperatur in **13** und **7** und **8** in Co(bpz) umgewandelt werden können.¹³⁶ 76
- Abbildung 5.3:** Übersicht der verschiedenen Koordinationsumgebungen der Metallkationen. Für das 1D-Netzwerk (a) werden zwei der sechs Koordinationsplätze durch H₂bpz besetzt, die restlichen durch zwei zweizählige Anionen, für die 2D-Netzwerke (b) werden vier der sechs Koordinationsplätze durch H₂bpz besetzt, die restlichen entweder durch neutrale Liganden oder durch die jeweiligen Anionen (repräsentiert durch die rote Kugel), für die 3D-Netzwerke (c) werden alle sechs Koordinationsplätze durch H₂bpz-Liganden besetzt. Metallkationen (Ni^{II} bzw. Co^{II}) werden durch das türkise Zentrum repräsentiert, H₂bpz-Liganden durch schwarz (Kohlenstoff)-blaue (Stickstoff) Moleküle in Drahtmodell-Darstellung, Anionen bzw. Neutralliganden in Ball- und Stabdarstellung. Wasserstoffatome der H₂bpz-Liganden sind übersichtshalber nicht dargestellt. 79
- Abbildung 5.4:** Kristallstruktur von Ni(H₂bpz)(acac)₂ (**1**), aufgebaut aus 1D Ni-H₂bpz-Ketten. Wasserstoffatome der H₂bpz-Liganden sind übersichtshalber nicht dargestellt. Kohlenstoffe sind in schwarz, Stickstoffe in blau und Wasserstoffe in grau dargestellt. 80
- Abbildung 5.5:** Kristallstrukturen von (a) Ni(H₂bpz)₂(H₂O)₂ · (NO₃)₂ (**2**) einem 2D-Gerüst mit Ni-H₂bpz-H₂O-Schichten und unkoordinierten NO₃⁻-Anionen zum Ladungsausgleich, (b) Ni₃(H₂bpz)₆Cl₆ · (DMSO)₄ (**3**) einem 2D-Gerüst mit zwei alternierenden Schichten und (c) Ni₈(H₂bpz)₁₆Cl₁₆ · (DMSO)₆ (**4**) einem 2D-Gerüst mit vier alternierenden Schichten, (d) Ni(H₂bpz)₂(H₂O)₆ · (ClO₃)₂(H₂O)₃ (**5**) ein 2D-Gerüst mit Ni-H₂bpz-H₂O-Schichten und unkoordinierten ClO₃⁻-Anionen zwischen den Schichten, Lösungsmittel nicht gezeigt, (e) Ni(H₂bpz)₂(CH₃SO₃)₂ (**6**) und Co(H₂bpz)₂(CH₃SO₃)₂ (**7**) zwei 2D-Gerüste mit koordinierten Methansulfonat-Anionen, die die Schichten trennen, und (f) Co(H₂bpz)₂(CF₃SO₃)₂ (**8**) ein 2D-Gerüst mit koordinierten Trifluormethansulfonatanionen, die die Schichten trennen. Wasserstoffatome der H₂bpz-Liganden sind übersichtshalber nicht dargestellt. Kohlenstoffe sind in schwarz, Stickstoffen in blau, Sauerstoffe in rot, Wasserstoffe in grau, Chlor in grün und Schwefel in gelb dargestellt. 82
- Abbildung 5.6:** Kristallstruktur von (a) einem 3D-Gerüst aus Ni(H₂bpz)₂ · (CF₃SO₃)₂ (**9**) mit nicht koordinierten Trifluormethansulfonatanionen, die die positiven Ladungen des Ni-H₂bpz-Gerüsts ausgleichen, und (b) Ni(H₂bpz)₃ · (ClO₄)₂ (**10**) und Co(H₂bpz)₃ · (ClO₄)₂ (**11**), zwei 3D-Gerüsten mit nicht koordinierten Perchlorat-Anionen. Wasserstoffatome der H₂bpz-Liganden sind übersichtshalber nicht dargestellt. Kohlenstoffe sind in schwarz, Stickstoffen in blau, Sauerstoffe in rot, Wasserstoffe in grau, Chlor in grün und Schwefel in gelb dargestellt. 84
- Abbildung 5.7:** Kristallstruktur von (a) Ni(bpz) · (DMF)_{0,65} (**12**) ein poröses 3D-Netzwerk aus Ni²⁺-Kationen, die über verbrückende bpz²⁻-Liganden mit ungeordnetem DMF in den Poren verbunden sind, (b) Ni(bpz) (**13**), ein deformiertes Analogon derselben Topologie, jedoch ohne koordinierte Lösungsmittelmoleküle in den Poren, (c) Co(bpz), das Co-haltige tetraedrische Analogon von Ni(bpz), und (d) eine Übersicht über die Ergebnisse der Umwandlungen der entsprechenden Strukturen in die 3D-Struktur **13** sowie Co(bpz) auf der Grundlage der Hochtemperatur-PXRD-Messungen mittels VT-PXRD. Wasserstoffatome sind übersichtshalber nicht dargestellt. Kohlenstoffe sind in schwarz, Stickstoffen in blau und Sauerstoffe in rot dargestellt.¹³⁶ 86

- Abbildung 5.8:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})(\text{acac})_2$ (**1**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **1** \rightarrow **13** ab ca. 200 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 475 °C..... 87
- Abbildung 5.9:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (**2**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **2** \rightarrow **13** ab ca. 250 °C als Zwischenzustand hin zur Zersetzung des Netzwerks ab ca. 300 °C..... 89
- Abbildung 5.10:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (**3**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **3** \rightarrow **13** ab ca. 300 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 550 °C..... 90
- Abbildung 5.11:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (**5**). (a) Ergebnis der TGA: Schlagartiger Massenverlust bei ca. 200 °C, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: Zunehmende Abnahme der Kristallinität zwischen 25 und 200 °C..... 93
- Abbildung 5.12:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (**6**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **6** \rightarrow **13** ab ca. 400 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 500 °C..... 94
- Abbildung 5.13:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (**7**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **7** \rightarrow **Co(bpz)** ab ca. 350 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 525 °C..... 95
- Abbildung 5.14:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**8**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **8** \rightarrow **Co(bpz)** ab ca. 350 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 450 °C..... 97
- Abbildung 5.15:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**9**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: 1D-3D-Phasenumwandlung **9** \rightarrow **13** ab ca. 300 °C, Zersetzung des Netzwerks ab ca. 500 °C..... 98
- Abbildung 5.16:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (**10**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: Zersetzung des Netzwerks ab ca. 400 °C..... 100
- Abbildung 5.17:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (**11**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: Zersetzung des Netzwerks ab ca. 350 °C..... 101
- Abbildung 5.18:** FT-IR-Spektren von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot (\text{DMF})_{0.65}$ (**12**) (blau) und $\text{Ni}(\text{bpz})$ (**13**) (rot). Die Schwingungen $\nu(\text{C}=\text{O})=1667 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{N}=1433 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{C}-\text{H})=1382 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{CH}_3)\text{N}=1088 \text{ cm}^{-1}$ von DMF^{138} (markiert mit einem Stern) in **12** verschwinden nach Aktivierung..... 102
- Abbildung 5.19:** Ergebnisse der thermischen Untersuchungen von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot (\text{DMF})_{0.65}$ (**12**). (a) Ergebnis der TGA, (b) Ergebnis der VT-PXRD Messung: Graduelle Freisetzung von DMF bei Temperaturen zwischen 150 und 300 °C einhergehend mit Veränderungen der Zellparameter, nachvollziehbar durch Änderungen in den Reflexlagen..... 104
- Abbildung 5.20:** Tanabe-Sugano-Diagramm für d^8 -Elektronenkonfiguration. Die spin-erlaubten Übergänge aus dem Grundzustand ($^3A_{2g}$) sind durch die grünen Pfeile angedeutet..... 106

Abbildung 5.21: Tanabe-Sugano-Diagramm für d^7 -Elektronenkonfiguration. Die spin-erlaubten Übergänge aus dem Grundzustand ($^4T_{1g}$) sind durch die grünen Pfeile angedeutet.....	108
Abbildung 5.22: Mit einer Kamera durch ein Mikroskop aufgenommenes Bild von 11 , das seine beachtliche Größe zeigt.	110
Abbildung 5.23: Links: 1,4-Benzendi(4'-pyrazolyl) (H_2bdp). Rechts: 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H_2bpbo).	111
Abbildung 5.24: Links: das tetragonale Netzwerk $Co(bdp)$. ¹⁰² Rechts: das orthorhombische Netzwerk $Fe_2(bdp)_3$. Modifiziert nach ¹⁷³	112
Abbildung 5.25: Lichtmikroskopaufnahme eines $Zn(bpbo)$ _II-Einkristalls in Mutterlauge. Bei den kleineren Kristallen handelt es sich um Kristalle von $Zn(bpbo)$ _X, welche als Nebenprodukt bei der Einkristallsynthese nicht vermieden werden konnten.	114
Abbildung 5.26: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von $Zn(bpbo)$ (blau) mit den Simulationen von $Zn(bdp)$ ¹²⁵ (schwarz) und $Fe(bdp)$ ¹²⁶ (rot).....	115
Abbildung 5.27: PXRD-Messungen der Aktivierung der mikrokristallinen $Zn(bpbo)$ _II-Probe. Nach Behandlung mit DMF unverändert, nach Behandlung mit DCM Anzeichen von Atmungseffekten.	116
Abbildung 5.28: Links: Einkristalle nach Synthese, in Lösungsmittel. Mitte: Produkt nach Filtration (ohne Waschen) und Trocknen über Nacht an Luft. Rechts: Einkristalle nach Waschen mit Ethanol.....	117
Abbildung 5.29: Übersicht der verschiedenen Einkristallstrukturlösungen entlang der c-Richtung: Von links nach rechts: 90° Öffnungswinkel (simuliert nach ¹²⁵), 75° Öffnungswinkel (DMF-haltige Einkristalle aus Mutterlösung), 60° Öffnungswinkel (stabilisierte Struktur mit Mesitylen), 30° Öffnungswinkel (vollkommen aktivierte, Lösungsmittelfreie Struktur).	118
Abbildung 5.30: Tetraedrische Koordinierung der Zn-Kationen durch vier Stickstoffatome von vier Linkermolekülen in $Zn(bpbo)$ _II_ 75° . Die ZnN_4 -Tetraeder bilden unendlich lange Ketten entlang der c-Richtung, wobei die Überbrückung durch jeweils zwei Linkermolekülen alternierend 75° zueinander versetzt stattfindet. Stickstoff (blau), Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (grau), Zink (türkis). Die Besetzung der verschiedenen Positionen wird durch Transparenz angedeutet.	121
Abbildung 5.31: Darstellung der Kristallstruktur von $Zn(bpbo)$ _II_ 30° entlang der [101]-Zone: Mittels dieser Ansicht wird die π - π -Stapelung der Benzoxadiazolgruppen ersichtlich, wobei die Dipole vermutlich gegensätzlich ausgerichtet sind um das Dipolmoment zu kompensieren.	122
Abbildung 5.32: Linker in $Zn(bpbo)$ _II_ 30° . (a) π - π -Stapelung und vermutliche Kompensation der Dipole. (b) Distanz zwischen angrenzenden Linkern innerhalb des Netzwerks. (c) Verzerrung des Linkers als Resultat der π - π -Stapelung.	124
Abbildung 5.33: Veranschaulichung wie sich die π - π -Stapelung in der $Zn(bpbo)$ _II_ 30° -Struktur fortpflanzt durch farbliche Hervorhebung eines Stapels in rosa.....	124
Abbildung 5.34: PXRD-Messungen von $Zn(bpbo)$ _II in Abhängigkeit verschiedener Lösungsmittel.	125
Abbildung 5.35: Beobachtung des Schließvorgangs von $Zn(bpbo)$ _II mittels zeitaufgelöster PXRD-Messungen im Stickstoffstrom. Gesamtmesszeit: 25 h.	126
Abbildung 5.36: 2D-Darstellung der zeitaufgelösten PXRD-Messungen von $Zn(bpbo)$ _II.	127

Abbildung 5.37: Thermogravimetrische Analyse einer aktivierten mikrokristallinen Zn(bpbo)_II Probe zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 5 K min ⁻¹ im Stickstoffstrom.....	128
Abbildung 5.38: Thermogravimetrische Analyse von DMF-haltigen einkristallinen Zn(bpbo)_II zwischen Raumtemperatur und 300 °C mit einer Heizrate von 5 K min ⁻¹ im Stickstoffstrom.....	129
Abbildung 5.39: Thermogravimetrische Analyse von geschlossenem einkristallinen Zn(bpbo)_II zwischen Raumtemperatur und 300 °C mit einer Heizrate von 5 K min ⁻¹ im Stickstoffstrom.....	130
Abbildung 5.40: Argonsorptionsisothermen von mikrokristallinen Zn(bpbo)_II bei 77 K bis zu einem Druck von p/p ₀ =1. Adsorptionsisotherme ist mit orangen gefüllten, Desorptionsisotherme mit orangen leeren Kreisen dargestellt.....	131
Abbildung 5.41: Argonsorptionsisothermen von einkristallinen Zn(bpbo)_II bei 77 K bis zu einem Druck von p/p ₀ =1. Adsorptionsisotherme ist mit orangen gefüllten, Desorptionsisotherme mit orangen leeren Kreisen dargestellt.....	132
Abbildung 5.42: Druckabhängige PXRD-Messungen von Zn(bpbo)_II: Die geöffnete DMF-haltige Struktur (dunkelblau) wurde gründlich aktiviert (lila) und dann unter CO ₂ -Atmosphäre gesetzt (rosa), wobei der Druck auf 10 bar erhöht wurde (rot). Anschließend wurde der Druck wieder auf 1 bar erniedrigt (orange) und die Struktur unter N ₂ -Atmosphäre gesetzt (gelb), bevor die Probe mit DMF benetzt (hellgrün) und erneut aktiviert wurde (grün).....	135
Abbildung 5.43: Zeitaufgelöste PXRD-Messungen von Zn(bpbo)_II_Mesitylen im Stickstoffstrom.....	136
Abbildung 5.44: Identifikation der unterschiedlichen Phasen der zeitaufgelösten PXRD-Messungen von Zn(bpbo)_II_Mesitylen.	137
Abbildung 5.45: Temperaturabhängige Lichtmikroskopuntersuchung von Zn(bpbo)_II_60°. Oben: Durchlicht, Mitte: Auflicht, unten: Durchlicht. Aufnahmen bei 100 °C.....	138
Abbildung 5.46: IR-Messung von Zn(bpbo)_II_30° (blau) und Zn(bpbo)_II_60° (rot). Sämtliche Banden, welche in Zn(bpbo)_II_60° vorhanden sind und in Zn(bpbo)_II_30° fehlen können den Schwingungen von Mesitylen zugeordnet werden (schwarz, gestrichelt).....	139
Abbildung 5.47: Lichtmikroskopische Aufnahme von Zn(bpbo)_X Einkristallen, erkennbar in Form von orangen, kontrastreichen Kristallen (bei den gelben Kristallen handelt es sich um Kristalle von Zn(bpbo)_II).	141
Abbildung 5.48: Tetraedrische Koordinierung der Zn-Kationen durch vier Stickstoffatome von vier Linkermolekülen in Zn(bpbo)_X. Die ZnN ₄ -Tetraeder bilden unendlich lange Ketten entlang der c-Richtung, wobei diese helikal angeordnet sind. Stickstoff (blau), Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (grau), Zink (türkis). Die Besetzung der verschiedenen Positionen wird durch Transparenz angedeutet.....	143
Abbildung 5.49: Vergleich der Verknüpfungsmotive von Zn(bpbo)_II (oben) und Zn(bpbo)_X (unten).	144

- Abbildung 5.50:** (a) Helikale Anordnung der ZnN_4 -Tetraeder innerhalb eines ZnN_4 -Stranges in einer 4_1 -Helix. Die Einheitszelle ist in grau angedeutet. (b) π - π -Stapelung der Linker innerhalb des Netzwerks. (c) Abstand zwischen zwei der wechselwirkenden Linker. (d) Verzerrung des Linkers um die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zu ermöglichen. 146
- Abbildung 5.51:** Sicht des $\text{Zn}(\text{bpbo})_X$ Netzwerkes entlang der c -Achse. Stickstoff (blau), Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (grau), Zink (türkis). Die Einheitszelle ist in grau angedeutet..... 147
- Abbildung 5.52:** Vergleich zweier experimentell erhaltener Pulverdiffraktogramme mit den berechneten Daten. Reaktion in NMF (rot), Reaktion in Wasser, Acetonitril und DMF (blau). 148
- Abbildung 5.53:** Temperaturabhängige PXR-D-Messungen für $\text{Zn}(\text{bpbo})_X$. Die Werte in der Legende zeigen die Temperatur in $^\circ\text{C}$ an. 149
- Abbildung 5.54:** Thermogravimetrische Analyse von $\text{Zn}(\text{bpbo})_X$ zwischen Raumtemperatur und 700°C mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} im Stickstoffstrom..... 150
- Abbildung 5.55:** Argonsorptionsisotherme von $\text{Zn}(\text{bpbo})_X$ bei 77 K bis zu einem Druck von $p/p_0=1$. Adsorptionsisotherme ist mit orangen gefüllten, Desorptionsisotherme mit orangen leeren Kreisen dargestellt..... 151
- Abbildung 5.56:** Identifikationen der Kristallflächen der Einkristalle von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{II} 60^\circ$. Links: Lichtmikroskopische Aufnahmen der betrachteten Einkristalle. Rechts: Kristallflächenmodell, welches mittels der Software *VESTA* über die kristallographischen Daten der Struktur erhalten werden konnte. 153
- Abbildung 5.57:** Ausrichtung der Dipole innerhalb des Netzwerks: Ferroelektrisch (links), antiferroelektrisch (Mitte), statistisch verteilt (rechts). 154
- Abbildung 5.58:** Unterschiedliche Versuchsaufbauten für Polungsexperimente im elektrischen Feld. (a) $\text{Zn}(\text{bpbo})_{II}$ zwischen zwei flachen Elektroden. (b) $\text{Zn}(\text{bpbo})_{II}$ und $\text{Zn}(\text{bpbo})_X$ zwischen zwei flachen Elektroden. (c) $\text{Zn}(\text{bpbo})_{II}$ zwischen zwei flachen Elektroden, wobei eine Ausrichtung entlang der kristallographischen c -Richtung nicht möglich ist. (d) $\text{Zn}(\text{bpbo})_{II}$ zwischen zwei spitzen Elektroden. 156
- Abbildung 5.59:** Untersuchungen von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{II} 60^\circ$ im elektrischen Feld (oben). Vergleich zwischen $\text{Zn}(\text{bpbo})_{II}$ und $\text{Zn}(\text{bpbo})_X$ im elektrischen Feld (unten)..... 157
- Abbildung 5.60:** Visualisierung der anionischen SBU mit 6 OH^- , die die Flächen des Ni_8 -Würfels überbrücken. Die kantenverbrückenden Linker sind durch die violetten Linien gekennzeichnet. 160
- Abbildung 5.61:** (a) Visualisierung der Einheitszelle von **22a** entlang der a -Achse. (b) Visualisierung der SBU von **22a** mit umgebenden ungeordneten Cs^+ -Kationen mit einem Besetzungsfaktor von $0,073(2)$. Ni, hellblau; O, rot; C, schwarz; H, weiß; N, dunkelblau; Cs, violett. 162
- Abbildung 5.62:** PXR-D-Messungen für die cäsiumfreien Strukturen **21**, sowie cäsiumhaltigen Strukturen **22** im Vergleich zu den jeweiligen simulierten Daten. 165
- Abbildung 5.63:** Theoretische Berechnung der erwarteten IR-Schwingungen unter Verwendung von SBU-Cluster-Modellen. 166

Abbildung 5.64: Temperaturabhängige DRIFTS-Messungen für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (22b , oben), $(\text{DMA}^+)_x[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{2-x}(\text{bdp})_6]$ (21b , Mitte) und $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (21c , unten). Die grau gestrichelten Linien deuten die Schwingungen von Interesse an, die grünen gestrichelten Boxen sowie die grünen Pfeile zeigen die Schwingungsbereiche an, welche Dimethylammonium, die lila Pfeile die Schwingungsbereiche, welche Dimethylacetamid zugeschrieben werden können.	167
Abbildung 5.65: DRIFTS-Messung für $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (21b) und Vergleich mit IR-Spektren von Dimethylaminhydrochlorid ¹⁹⁶ und Dimethylacetamid.	169
Abbildung 5.66: DRIFTS-Messung für Einkristallproben von $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6] \cdot (\text{Ni}(\text{OH})_2)_x$ (21a , unten) und $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6] \cdot (\text{Ni}(\text{OH})_2)_x$ (22a , oben).	170
Abbildung 5.67: Temperaturabhängige massenspektroskopische Messung für (a) $(\text{DMA}^+)_x[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{2-x}(\text{bdp})_6]$ (21c) und (b) 21c nach Aktivierung bei 200 °C.	171
Abbildung 5.68: Ar-Adsorptionsmessungen bei 77 K für $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdp})_6]$ (21b , aktiviert) und $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (22b).	172
Abbildung 5.69: Visualisierung von $\text{Cs}_{1,76}[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (20a). (a) Übersicht der Einheitszelle, (b) Cäsiumposition 1, (c) Cäsiumposition 2.	177
Abbildung 5.70: Vergleich der PXRD-Daten der simulierten Daten von 19a (blau) und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (grün) ¹⁹⁷ mit den experimentellen Daten der Einkristallsynthese von 19a (schwarz) und der Bulksynthese von 19c (rot).	179
Abbildung 5.71: Temperaturabhängige DRIFTS-Messungen für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (20a , oben) und $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (19a , unten). Die grau gestrichelten Linien deuten die Schwingungen von Interesse an, die grünen gestrichelten Boxen zeigen die Schwingungsbereiche an, welche Dimethylammonium, die lila Pfeile die Schwingungsbereiche, welche Dimethylacetamid zugeschrieben werden können.	180
Abbildung 5.72: PXRD-Messungen von $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (19c), $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (20c), sowie 20c in Form eines Presslings.	181
Abbildung 5.73: Thermogravimetrische Analyse von 19c zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K min ⁻¹ im Stickstoffstrom.	182
Abbildung 5.74: Schematische Darstellung eines möglichen Transportweges von Cäsiumkationen im Netzwerk $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ unterstützt durch die dipolaren Gruppen der organischen Linker.	183
Abbildung 5.75: Übersicht der in diesem Kapitel verwendeten Linker.	185
Abbildung 5.76: Oktaedrische Koordinationsumgebungen der Nickelkationen in 14 . Ni, hellblau; O, rot; C, schwarz; N, dunkelblau.	186
Abbildung 5.77: Dreidimensionale Verknüpfung von 14 . Ketten von drei Oktaedern, verknüpft entlang a-Richtung, aufgespannt zu Schichten parallel zur a-c-Ebene, welche untereinander entlang der b-Richtung verknüpft sind.	187
Abbildung 5.78: Vergleich der PXRD-Daten simuliert aus Einkristallstrukturdaten mit experimentellen Resultaten von $\text{Ni}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{bpz})_4(\text{CHOO})_4 \cdot (\text{DMF})_2$ (14).	187
Abbildung 5.79: Thermogravimetrische Analyse von 14 zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K min ⁻¹ im Stickstoffstrom.	188
Abbildung 5.80: VT-PXRD-Messungen von 14	189
Abbildung 5.81: Vergleich von orthorhombischen $\text{Ni}(\text{bpz})^a$ (13 , oben) und tetragonalen $\text{Ni}(\text{bpz})^b$ (15 , unten).	191

Abbildung 5.82: Ausschnitt aus der tetragonalen Ni(bpz) ^b -Struktur: Ebenen wurden durch zwei der Pyrazolatgruppen gelegt, um den Winkel zwischen derer zu bestimmen.	192
Abbildung 5.83: Visualisierung von Ni(H ₂ bpz) ₂ (BrO ₃) ₂ (16) entlang der c-Richtung.	193
Abbildung 5.84: Thermogravimetrische Analyse von 16 zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K min ⁻¹ im Stickstoffstrom.	194
Abbildung 5.85: Visualisierung der Struktur von 23 . (a) Unendlich lange Ni-H ₂ bbp-Ketten so versetzt zueinander (b), dass das Netzwerk durch π-π-Wechselwirkungen stabilisiert werden kann (c).	195
Abbildung 5.86: PXRD-Messung von 23 und Vergleich mit den simulierten Daten.	196
Abbildung 5.87: Thermogravimetrische Analyse von 23 zwischen Raumtemperatur und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K min ⁻¹ im Stickstoffstrom.	197
Abbildung 5.88: Visualisierung von 24 (a) und 25 (b) in a-Richtung. (c) zeigt die Anordnung der einzelnen Schichten für 25 . Zwei aromatische Paare sind jeweils durch farbliche Hervorhebung der Zentren der Ringe, sowie der Abstände angedeutet.	198
Abbildung 5.89: Vergleich der simulierten Pulverdaten mit den experimentellen PXRD-Ergebnissen für 24 und 25	199
Abbildung 5.90: Visualisierung der Strukturen 26 (links) und 27 (rechts) entlang der c-Richtung. Die Anionen wurden der Übersicht halber nur in Form der koordinierenden Sauerstoffatome (rot) dargestellt.	200
Abbildung 5.91: Vergleich der simulierten Pulverdaten mit den experimentellen PXRD-Ergebnissen für 26 und 27	200
Abbildung A.1: ¹ H-NMR von 1,4-Dichlor-2-butin in CDCl ₃	211
Abbildung A.2: ¹ H-NMR von 1,4-Bis(dimethylamino)-2-butin in CDCl ₃	211
Abbildung A.3: ¹ H-NMR von <i>cis,trans</i> -1,4-Bis(dimethylamino)buta-1,3-dien in DMSO-d ₆ . ..	212
Abbildung A.4: ¹ H-NMR von 4,4'-Bipyrazol (H ₂ bpz) in DMSO-d ₆	212
Abbildung A.5: ¹ H-NMR von 1-Trityl-1H-pyrazol-4-ylboronat-pinakolester in CDCl ₃	213
Abbildung A.6: ¹ H-NMR von 1,4-Bis(1-trityl-1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol in CDCl ₃	213
Abbildung A.7: ¹ H-NMR von 1,4-Bis(1H-pyrazol-4-yl)benzoxadiazol (H ₂ bpbo) in DMSO-d ₆	214
Abbildung A.8: ¹ H-NMR von 1-(1-Ethoxyethyl)-4-iodo-3,5-dimethyl-1H-pyrazol in CDCl ₃ . ..	214
Abbildung A.9: ¹ H-NMR von Trimethyl-[2-[4-(2-trimethylsilylethynyl)-2,1,3-benzothiadiazol-7-yl]ethynyl]silan in CDCl ₃	215
Abbildung A.10: ¹ H-NMR von 4,7-Bis[(1-(1-ethoxyethyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol in CDCl ₃	215
Abbildung A.11: ¹ H-NMR von 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (H ₂ bdpebt) in DMSO-d ₆	216
Abbildung A.12: ¹³ C-NMR von 4,7-Bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (H ₂ bdpebt) in DMSO-d ₆	216
Abbildung A.13: ¹ H-NMR von N,N'-Diacetylbenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol in CDCl ₃	217
Abbildung A.14: ¹ H-NMR von Dihydrobenzo[1,2-c:4,5-c']bispyrazol (H ₂ bbp) in DMSO-d ₆	217
Abbildung A.15: ¹ H-NMR von (2 <i>E</i> ,3 <i>E</i>)-2,3-Bisbenzylidensuccinaldehyd in CDCl ₃	218
Abbildung A.16: ¹ H-NMR von [2,3-Bis(phenylmetylen)-1,4-butandiyliden]dihydrazid-4-methyl-benzensulfonsäure in Aceton-d ₆	218
Abbildung A.17: ¹ H-NMR von 5,5'-diphenyl-1H,1'H-4,4'-bipyrazole (H ₂ dppbz) in DMSO-d ₆	219
Abbildung A.18: FT-IR Spektrum von Ni(H ₂ bpz)(acac) ₂ (1).	219

Abbildung A.19: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (2).....	220
Abbildung A.20: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (3).....	220
Abbildung A.21: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (5).....	221
Abbildung A.22: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (6).....	221
Abbildung A.23: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (7).....	222
Abbildung A.24: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (8).....	222
Abbildung A.25: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (9).....	223
Abbildung A.26: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (10).....	223
Abbildung A.27: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (11).....	224
Abbildung A.28: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot 0.65(\text{DMF})$ (12).....	224
Abbildung A.29: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{bpz})^a$ (13).....	225
Abbildung A.30: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{bpz})_4(\text{CHOO})_4 \cdot (\text{DMF})_2$ (14).....	225
Abbildung A.31: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{bpz})^b$ (15).....	226
Abbildung A.32: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{BrO}_3)_2$ (16).....	226
Abbildung A.33: FT-IR Spektrum von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}}$ (17).....	227
Abbildung A.34: FT-IR Spektrum von $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{X}}$ (18).....	227
Abbildung A.35: FT-IR Spektrum von $\text{X}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (19).....	228
Abbildung A.36: FT-IR Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (20).....	228
Abbildung A.37: FT-IR Spektrum von $\text{X}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (21).....	229
Abbildung A.38: FT-IR Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bdp})_6]$ (22).....	229
Abbildung A.39: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bbp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ (23).....	230
Abbildung A.40: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{dpbpz})_2\text{Cl}_2$ (24).....	230
Abbildung A.41: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{dpbpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (25).....	231
Abbildung A.42: FT-IR Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpb})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{O}_{0.53}$ (26).....	231
Abbildung A.43: FT-IR Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpb})_2(\text{BrO}_3)_2$ (27).....	232
Abbildung A.44: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})(\text{acac})_2$ (1).....	232
Abbildung A.45: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (2).....	233
Abbildung A.46: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (3).....	233
Abbildung A.47: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (5).....	233
Abbildung A.48: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (6).....	234
Abbildung A.49: UV/Vis-Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (7).....	234
Abbildung A.50: UV/Vis-Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (8).....	234
Abbildung A.51: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (9).....	235
Abbildung A.52: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (10).....	235
Abbildung A.53: UV/Vis-Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (11).....	235
Abbildung A.54: UV/Vis-Spektrum von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot 0.65(\text{DMF})$ (12).....	236
Abbildung A.55: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})(\text{acac})_2$ (1).....	236
Abbildung A.56: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (2).....	237
Abbildung A.57: PXRD von $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{bpz})_6\text{Cl}_6 \cdot (\text{DMSO})_4$ (3).....	237
Abbildung A.58: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (5).....	238
Abbildung A.59: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (6).....	238
Abbildung A.60: PXRD von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (7).....	239
Abbildung A.61: PXRD von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (8).....	239
Abbildung A.62: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (9).....	240
Abbildung A.63: PXRD von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (10).....	240

Abbildung A.64: PXRD von $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpz})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (11).....	241
Abbildung A.65: PXRD von $\text{Ni}(\text{bpz}) \cdot 0.65(\text{DMF})$ (12).....	241
Abbildung A.66: PXRD von $\text{Ni}(\text{bpz})^a$ (13).....	242
Abbildung A.67: Stickstoffsorptionsisotherme von einkristallinen $\text{Zn}(\text{bpbo})_{\text{II}}$ bei 77 K bis zu einem Druck von $p/p_0=1$. Adsorptionsisotherme ist mit orangen gefüllten, Desorptionsisotherme mit orangen leeren Kreisen dargestellt	243
Abbildung A.68: Elektronenbild der jeweiligen mittels EDX untersuchten Bereiche für 22a	244
Abbildung A.69: EDX-Spektrum von Bereich 10 von 22a	244
Abbildung A.70: EDX-Spektrum von Bereich 11 von 22a	245
Abbildung A.71: EDX-Spektrum von Bereich 12 von 22a	245
Abbildung A.72: EDX-Spektrum von Bereich 13 von 22a	246
Abbildung A.73: OH-Schwingungen bei 3838 cm^{-1} für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$	246
Abbildung A.74: OH-Schwingungen bei 3691 cm^{-1} für $\text{Cs}_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$	247
Abbildung A.75: OH-Schwingungen bei 3909 cm^{-1} für $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$	247
Abbildung A.76: OH-Schwingungen bei 3794 cm^{-1} für $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$	248
Abbildung A.77: OH-Schwingungen bei 3687 cm^{-1} für $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{pz})_{12}]$	248
Abbildung A.78: OH-Schwingungen bei 3662 cm^{-1} für $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pz})_{12}]$	249
Abbildung A.79: Asymmetrische HOH-Schwingungen bei 3583 cm^{-1} für $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pz})_{12}]$	249
Abbildung A.80: Symmetrische HOH-Schwingungen bei 3496 cm^{-1} für $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pz})_{12}]$	249
Abbildung A.81: Elektronenbild der jeweiligen mittels EDX untersuchten Bereiche für 21a	250
Abbildung A.82: EDX-Spektrum von Bereich 29 von 21a	250
Abbildung A.83: EDX-Spektrum von Bereich 30 von 21a	251
Abbildung A.84: EDX-Spektrum von Bereich 31 von 21a	251

Tabellenverzeichnis

	<u>Seite</u>
Tabelle 4.1: Liste der verwendeten Chemikalien.	44
Tabelle 4.2: Liste der verwendeten Lösungsmittel.	46
Tabelle 4.3: Liste der verwendeten Gase.	46
Tabelle 4.4: Liste der verwendeten Chemikalien.	57
Tabelle 4.5: Liste der verwendeten Lösungsmittel.	58
Tabelle 5.1: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Ni(H ₂ bpz)(acac) ₂ (1), Ni(H ₂ bpz) ₂ (H ₂ O) ₂ · (NO ₃) ₂ (2), Ni ₃ (H ₂ bpz) ₆ Cl ₆ · (DMSO) ₄ (3), Ni ₈ (H ₂ bpz) ₁₆ Cl ₁₆ · (DMSO) ₆ (4), Ni(H ₂ bpz) ₂ (H ₂ O) ₆ · (ClO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃ (5), Co(H ₂ bpz) ₂ (CH ₃ SO ₃) ₂ (7), Co(H ₂ bpz) ₂ (CF ₃ SO ₃) ₂ (8), Ni(H ₂ bpz) ₃ · (CF ₃ SO ₃) ₂ (9), Ni(H ₂ bpz) ₃ · (ClO ₄) ₂ (10), Co(H ₂ bpz) ₃ · (ClO ₄) ₂ (11), Ni(bpz) · (DMF) _{0.65} (12) und Ni(bpz) (13). Die Daten wurden mit Mo-K _α -Strahlung (λ=0,71703 Å) aufgenommen.	77
Tabelle 5.2: Übersicht der verschiedenen thermisch induzierten Phasenumwandlungen.	85
Tabelle 5.3: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni(H ₂ bpz)(acac) ₂ (1).	88
Tabelle 5.4: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni(H ₂ bpz) ₂ (H ₂ O) ₂ · (NO ₃) ₂ (2).	88
Tabelle 5.5: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni ₃ (H ₂ bpz) ₆ Cl ₆ · (DMSO) ₄ (3).	91
Tabelle 5.6: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni(H ₂ bpz) ₂ (H ₂ O) ₆ · (ClO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃ (5).	92
Tabelle 5.7: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni(H ₂ bpz) ₂ (CH ₃ SO ₃) ₂ (6).	96
Tabelle 5.8: Theoretisch berechnete Massenverluste für Co(H ₂ bpz) ₂ (CH ₃ SO ₃) ₂ (7).	96
Tabelle 5.9: Theoretisch berechnete Massenverluste für Co(H ₂ bpz) ₂ (CF ₃ SO ₃) ₂ (8).	99
Tabelle 5.10: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni(H ₂ bpz) ₃ (CF ₃ SO ₃) ₂ (9).	99
Tabelle 5.11: Theoretisch berechnete Massenverluste für Ni(bpz) · (DMF) _{0.65} (12).	102
Tabelle 5.12: Liganden-Feld-Spektraldaten der verschiedenen erhaltenen Strukturen. Die Bandmaxima sind in 10 ³ cm ⁻¹ und die berechneten Δ _o - und Racah-Parameter <i>B</i> in cm ⁻¹ angegeben.	105
Tabelle 5.13: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Zn(bpbo)_II_75°, Zn(bpbo)_II_60° und Zn(bpbo)_II_30°. Die Daten wurden mit Mo- K _α -Strahlung (λ=0,71703 Å) aufgenommen.	120
Tabelle 5.14: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von Zn(bpbo)_X. Die Daten wurden mit Mo-K _α -Strahlung (λ=0,71703 Å) aufgenommen.	142
Tabelle 5.15: Überblick über die prozentualen Atomverhältnisse der verschiedenen EDX- Messungen für 22a	163
Tabelle 5.16: Statistik der verschiedenen EDX-Messungen für 22a	163
Tabelle 5.17: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von (DMA ⁺) ₂ [Ni ₈ (OH) ₆ (bdp) ₆] (21a), [Ni ₈ (OH) ₄ (OH) ₂ (bdp) ₆] (21a aktiviert) und Cs _{1,76} [Ni ₈ (OH) ₆ (bdp) ₆] (22a), bzw. Cs _{1,27} [Ni ₈ (OH) ₆ (bdp) ₆] (22a 2). Die Daten wurden mit Mo-K _α -Strahlung (λ=0,71703 Å) aufgenommen.	164
Tabelle 5.18: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen der Einkristallmessungen. Bei 22a 2 handelt es sich um einen Kristall aus einer anderen Charge, der unter den gleichen Bedingungen wie 22a gewonnen wurde.	174

Tabelle 5.19: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von $(\text{DMA}^+)_2[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (19a) und $\text{Cs}_{1,76}[\text{Ni}_8(\text{OH})_6(\text{bpbo})_6]$ (20a). Die Daten wurden mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda=0,71703 \text{ \AA}$) aufgenommen.	176
Tabelle 5.20: Überblick über die prozentualen Atomverhältnisse der verschiedenen EDX-Messungen für 20a	178
Tabelle 5.21: Statistik der verschiedenen EDX-Messungen für 20a	178
Tabelle 5.22: Überblick über die potenziellen Zersetzungsprodukte von 14 und deren Massenanteil.	190
Tabelle 5.23: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von $\text{Ni}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{bpz})_4(\text{CHOO})_4 \cdot (\text{DMF})_2$ (14), $\text{Ni}(\text{bpz})^b$ (15), $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{BrO}_3)_2$ (16) und $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bbp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ (23). Die Daten wurden mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda=0,71703 \text{ \AA}$) aufgenommen.	202
Tabelle 5.24: Kristalldaten und Zusammenfassung der Strukturverfeinerung von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{dpbpz})_2\text{Cl}_2$ (24), $\text{Co}(\text{H}_2\text{dpbpz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (25), $\text{Co}(\text{H}_2\text{bpb})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{O}_{0,53}$ (26) und $\text{Ni}(\text{H}_2\text{bpb})_2(\text{BrO}_3)_2$ (27). Die Daten wurden mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda=0,71703 \text{ \AA}$) aufgenommen.	203

Literaturverzeichnis

- 1 in *Kant on Laws*, ed. E. Watkins, Cambridge University Press, 1st edn., **2019**, pp. 89–117.
- 2 P. Büttner, *MMI-Interaktiv*, **2009**, 1–7.
- 3 N. K. Katiyar, G. Goel, S. Hawi and S. Goel, *NPG Asia Mater*, **2021**, *13*.
- 4 M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov and S. Minko, *Nature materials*, **2010**, *9*, 101–113.
- 5 M. Wei, Y. Gao, X. Li and M. J. Serpe, *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, 127–143.
- 6 X. Zhang, L. Chen, K. H. Lim, S. Gonuguntla, K. W. Lim, D. Pranantyo, W. P. Yong, W. J. T. Yam, Z. Low, W. J. Teo, H. P. Nien, Q. W. Loh and S. Soh, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **2019**, *31*, e1804540.
- 7 R. Freund, O. Zaremba, G. Arnauts, R. Ameloot, G. Skorupskii, M. Dincă, A. Bavykina, J. Gascon, A. Ejsmont, J. Goscianska, M. Kalmutzki, U. Lächelt, E. Ploetz, C. S. Diercks and S. Wuttke, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2021**, *60*, 23975–24001.
- 8 M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Accounts of chemical research*, **2001**, *34*, 319–330.
- 9 W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch and H.-C. Zhou, *Chemical Society reviews*, **2014**, *43*, 5561–5593.
- 10 S. S. Nagarkar, A. V. Desai and S. K. Ghosh, *Chemistry, an Asian journal*, **2014**, *9*, 2358–2376.
- 11 B. Bredenkötter, M. Grzywa, M. Alaghemandi, R. Schmid, W. Herrebout, P. Bultinck and D. Volkmer, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, **2014**, *20*, 9100–9110.
- 12 Y. Wang, J. Yan, N. Wen, H. Xiong, S. Cai, Q. He, Y. Hu, D. Peng, Z. Liu and Y. Liu, *Biomaterials*, **2020**, *230*, 119619.
- 13 T. Sun, R. Fan, J. Zhang, M. Qin, W. Chen, X. Jiang, K. Zhu, C. Ji, S. Hao and Y. Yang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2021**, *13*, 35689–35699.
- 14 S. A. A. Razavi, M. Y. Masoomi and A. Morsali, *Chemistry – A European Journal*, **2017**, *23*, 12559–12564.
- 15 A. B. Kanj, K. Müller and L. Heinke, *Macromolecular Rapid Communications*, **2018**, *39*, 1700239.

- 16 *Nomenclature of inorganic chemistry. IUPAC recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**.
- 17 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, *Pure and Applied Chemistry*, **2013**, *85*, 1715–1724.
- 18 O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, **2003**, *423*, 705–714.
- 19 Z. Chen, P. Li, R. Anderson, X. Wang, X. Zhang, L. Robison, L. R. Redfern, S. Moribe, T. Islamoglu, D. A. Gómez-Gualdrón, T. Yildirim, J. F. Stoddart and O. K. Farha, *Science (New York, N.Y.)*, **2020**, *368*, 297–303.
- 20 X. Zhang, Z. Chen, X. Liu, S. L. Hanna, X. Wang, R. Taheri-Ledari, A. Maleki, P. Li and O. K. Farha, *Chemical Society reviews*, **2020**, *49*, 7406–7427.
- 21 H. Li, L. Li, R.-B. Lin, W. Zhou, Z. Zhang, S. Xiang and B. Chen, *EnergyChem*, **2019**, *1*, 100006.
- 22 H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li and H.-C. Zhou, *Materials Today*, **2018**, *21*, 108–121.
- 23 A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez and J. Gascon, *Chemical reviews*, **2020**, *120*, 8468–8535.
- 24 Y.-S. Kang, Y. Lu, K. Chen, Y. Zhao, P. Wang and W.-Y. Sun, *Coordination Chemistry Reviews*, **2019**, *378*, 262–280.
- 25 W. Chen and C. Wu, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2018**, *47*, 2114–2133.
- 26 R. Ettliger, U. Lächelt, R. Gref, P. Horcajada, T. Lammers, C. Serre, P. Couvreur, R. E. Morris and S. Wuttke, *Chemical Society reviews*, **2022**, *51*, 464–484.
- 27 Y. Sun, L. Zheng, Y. Yang, X. Qian, T. Fu, X. Li, Z. Yang, H. Yan, C. Cui and W. Tan, *Nano-micro letters*, **2020**, *12*, 103.
- 28 L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. van Duyne and J. T. Hupp, *Chemical reviews*, **2012**, *112*, 1105–1125.
- 29 W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li and S. K. Ghosh, *Chemical Society reviews*, **2017**, *46*, 3242–3285.

-
- 30 J. F. Olorunyomi, S. T. Geh, R. A. Caruso and C. M. Doherty, *Materials horizons*, **2021**, 8, 2387–2419.
- 31 X. Deng, J.-Y. Hu, J. Luo, W.-M. Liao and J. He, *Topics in current chemistry (Cham)*, **2020**, 378, 27.
- 32 S. Horike, D. Umeyama and S. Kitagawa, *Accounts of chemical research*, **2013**, 46, 2376–2384.
- 33 C. Li, L. Zhang, J. Chen, X. Li, J. Sun, J. Zhu, X. Wang and Y. Fu, *Nanoscale*, **2021**, 13, 485–509.
- 34 W. Xue, C. D. Sewell, Q. Zou and Z. Lin, *Angew. Chem.*, **2022**.
- 35 F. Haase, P. Hirschle, R. Freund, S. Furukawa, Z. Ji and S. Wuttke, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2020**, 59, 22350–22370.
- 36 A. F. Wells, *Acta Cryst*, **1954**, 7, 535–544.
- 37 A. F. Wells, *Acta Cryst*, **1954**, 7, 545–554.
- 38 J. J. Perry, J. A. Perman and M. J. Zaworotko, *Chemical Society reviews*, **2009**, 38, 1400–1417.
- 39 D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chemical Society reviews*, **2009**, 38, 1257–1283.
- 40 A. Schoedel, M. Li, D. Li, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chemical reviews*, **2016**, 116, 12466–12535.
- 41 X.-L. Luo, Z. Yin, M.-H. Zeng and M. Kurmoo, *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, 3, 1208–1226.
- 42 B. Rungtaweeworanit, C. S. Diercks, M. J. Kalmutzki and O. M. Yaghi, *Faraday discussions*, **2017**, 201, 9–45.
- 43 S. Biswas, M. Grzywa, H. P. Nayek, S. Dehnen, I. Senkovska, S. Kaskel and D. Volkmer, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2009**, 6487–6495.
- 44 P. Schmieder, M. Grzywa, D. Denysenko, M. Hambach and D. Volkmer, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2015**, 44, 13060–13070.
- 45 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science (New York, N.Y.)*, **2002**, 295, 469–472.
- 46 D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanss and D. Volkmer, *Chemistry – A European Journal*, **2011**, 17, 1837–1848.

- 47 C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials*, **2016**, *72*, 171–179.
- 48 O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **2007**, *9*, 1035–1043.
- 49 O. Delgado-Friedrichs and M. O'Keeffe, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, *178*, 2480–2485.
- 50 O. Delgado Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography*, **2003**, *59*, 22–27.
- 51 M. O'Keeffe, *APL Materials*, **2014**, *2*, 124106.
- 52 Y.-N. Gong, D.-C. Zhong and T.-B. Lu, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 2596–2606.
- 53 M. Zhang, M. Bosch, T. Gentle III and H.-C. Zhou, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 4069–4083.
- 54 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science (New York, N.Y.)*, **2013**, *341*, 1230444.
- 55 W. Danowski, T. van Leeuwen, S. Abdolazadeh, D. Roke, W. R. Browne, S. J. Wezenberg and B. L. Feringa, *Nature nanotechnology*, **2019**, *14*, 488–494.
- 56 M. Kalaj and S. M. Cohen, *ACS central science*, **2020**, *6*, 1046–1057.
- 57 D. Denysenko, M. Grzywa, J. Jelic, K. Reuter and D. Volkmer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2014**, *53*, 5832–5836.
- 58 D. Denysenko, T. Werner, M. Grzywa, A. Puls, V. Hagen, G. Eickerling, J. Jelic, K. Reuter and D. Volkmer, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2012**, *48*, 1236–1238.
- 59 D. Denysenko, J. Jelic, K. Reuter and D. Volkmer, *Chemistry – A European Journal*, **2015**, *21*, 8188–8199.
- 60 Z.-B. Fang, T.-T. Liu, J. Liu, S. Jin, X.-P. Wu, X.-Q. Gong, K. Wang, Q. Yin, T.-F. Liu, R. Cao and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, *142*, 12515–12523.
- 61 G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek and J. Michl, *Chemical reviews*, **2005**, *105*, 1281–1376.
- 62 A. Gonzalez-Nelson, F.-X. Coudert and M. A. van der Veen, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, **2019**, *9*.

- 63 J. Perego, S. Bracco, M. Negroni, C. X. Bezuidenhout, G. Prando, P. Carretta, A. Comotti and P. Sozzani, *Nature chemistry*, **2020**, *12*, 845–851.
- 64 J. Perego, C. X. Bezuidenhout, S. Bracco, G. Prando, L. Marchiò, M. Negroni, P. Carretta, P. Sozzani and A. Comotti, *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, *143*, 13082–13090.
- 65 C. S. Vogelsberg, F. J. Uribe-Romo, A. S. Lipton, S. Yang, K. N. Houk, S. Brown and M. A. Garcia-Garibay, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2017**, *114*, 13613–13618.
- 66 S. Bracco, F. Castiglioni, A. Comotti, S. Galli, M. Negroni, A. Maspero and P. Sozzani, *Chemistry – A European Journal*, **2017**, *23*, 11210–11215.
- 67 A. Gonzalez-Nelson, S. Mula, M. Šimėnas, S. Balčiu Nas, A. R. Altenhof, C. S. Vojvodin, S. Canossa, J. R. Banys, R. W. Schurko, F.-X. Coudert and M. A. van der Veen, *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, *143*, 12053–12062.
- 68 F. L. Tobiasson, L. Huestis, C. Chandler, S. E. Pedersen and P. Peters, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **1973**, *10*, 773–778.
- 69 B. Qian, Z. Chang and X.-H. Bu, *Topics in current chemistry (Cham)*, **2019**, *378*, 5.
- 70 C. Li, K. Wang, J. Li and Q. Zhang, *ACS Materials Lett.*, **2020**, *2*, 779–797.
- 71 L. Vanduyfhuys, S. M. J. Rogge, J. Wieme, S. Vandenbrande, G. Maurin, M. Waroquier and V. van Speybroeck, *Nature communications*, **2018**, *9*, 204.
- 72 S. Horike, S. Shimomura and S. Kitagawa, *Nature chemistry*, **2009**, *1*, 695–704.
- 73 Z. Chang, D.-H. Yang, J. Xu, T.-L. Hu and X.-H. Bu, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **2015**, *27*, 5432–5441.
- 74 N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura and S. Kitagawa, *Nature materials*, **2011**, *10*, 787–793.
- 75 S.-L. Yang, W.-S. Liu, G. Li, R. Bu, P. Li and E.-Q. Gao, *Inorganic chemistry*, **2020**, *59*, 15421–15429.
- 76 M. Zhang, G. Feng, Z. Song, Y.-P. Zhou, H.-Y. Chao, D. Yuan, T. T. Y. Tan, Z. Guo, Z. Hu, B. Z. Tang, B. Liu and D. Zhao, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, *136*, 7241–7244.
- 77 H. Li, M. M. Sadiq, K. Suzuki, R. Ricco, C. Doblin, A. J. Hill, S. Lim, P. Falcaro and M. R. Hill, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **2016**, *28*, 1839–1844.

- 78 R. J. Marshall, S. L. Griffin, C. Wilson and R. S. Forgan, *Chemistry – A European Journal*, **2016**, *22*, 4870–4877.
- 79 A. Sussardi, C. L. Hobday, R. J. Marshall, R. S. Forgan, A. C. Jones and S. A. Moggach, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2020**, *59*, 8118–8122.
- 80 J. Dong, V. Wee, S. B. Peh and D. Zhao, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2021**, *60*, 16279–16292.
- 81 M. Inukai, M. Tamura, S. Horike, M. Higuchi, S. Kitagawa and K. Nakamura, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2018**, *57*, 8687–8690.
- 82 K. Kopitzki and P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- 83 W. F. Brown, *Dielectrics / Dielektrika*, Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1956**, v.4 / 17.
- 84 U. K. Newcastle University, *Piezoelectric Crystal Classes*, available at: https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/PP_Piezo.html, accessed 1 August 2022.
- 85 U. K. Newcastle University, *Pyroelectric Crystal Classes*, available at: https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/PP_Pyro.html, accessed 1 August 2022.
- 86 E. Wiberg, N. Wiberg and G. Fischer, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 102nd edn., **2007**.
- 87 H.-R. Tränkler and L. M. Reindl, eds., *Sensortechnik. Handbuch für Praxis und Wissenschaft*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2nd edn., **2018**.
- 88 E. Grimsehl and A. Lösche, *Struktur der Materie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, s.l., 18th edn., **1990**.
- 89 A. Ghoufi, K. Benhamed, L. Boukli-Hacene and G. Maurin, *ACS central science*, **2017**, *3*, 394–398.
- 90 A. L. Kolesnikov, Y. A. Budkov, J. Möllmer, M. G. Kiselev and R. Gläser, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 10333–10338.
- 91 R. Schmid, *ACS central science*, **2017**, *3*, 369–371.
- 92 W. Burger and J. Strhle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, *529*, 111–117.
- 93 P. Baran, C. M. Marrero, S. Pérez and R. G. Raptis, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2002**, 1012–1013.

- 94 K. S. M. Salih, S. Bergner, H. Kelm, Y. Sun, A. Grün, Y. Schmitt, R. Schoch, M. Busch, N. Deibel, S. Bräse, B. Sarkar, M. Bauer, M. Gerhards and W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2013, 6049–6059.
- 95 K. Umakoshi, Y. Yamauchi, K. Nakamiya, T. Kojima, M. Yamasaki, H. Kawano and M. Onishi, *Inorganic chemistry*, **2003**, 42, 3907–3916.
- 96 K. Chen, R. Singh, J. Guo, Y. Guo, A. Zavabeti, Q. Gu, R. Q. Snurr, P. A. Webley and G. K. Li, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2022**, 14, 13904–13913.
- 97 A. Knebel, B. Geppert, K. Volgmann, D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, J. Twiefel, P. Heitjans, D. Volkmer and J. Caro, *Science (New York, N.Y.)*, **2017**, 358, 347–351.
- 98 A. Comotti, S. Bracco and P. Sozzani, *Accounts of chemical research*, **2016**, 49, 1701–1710.
- 99 J. P. Dürholt, B. F. Jahromi and R. Schmid, *ACS central science*, **2019**, 5, 1440–1448.
- 100 B. Tam and O. Yazaydin, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 8690–8696.
- 101 Y. Zhang, H. Kersell, R. Stefak, J. Echeverria, V. Iancu, U. G. E. Perera, Y. Li, A. Deshpande, K.-F. Braun, C. Joachim, G. Rapenne and S.-W. Hla, *Nature nanotechnology*, **2016**, 11, 706–712.
- 102 H. J. Choi, M. Dincă and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 7848–7850.
- 103 N. Masciocchi, S. Galli, V. Colombo, A. Maspero, G. Palmisano, B. Seyyedi, C. Lamberti and S. Bordiga, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 7902–7904.
- 104 J.-Y. Xu, X. Qiao, H.-B. Song, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, S. Gao, Y. Journaux and J. Cano, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2008**, 6414–6416.
- 105 C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-Ray Diffraction. A Practical Approach*, Springer, Boston, MA, **1998**.
- 106 Y. Waseda, E. Matsubara and K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography. Introduction, examples and solved problems*, Springer, Berlin, **2011**.
- 107 G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry*, **2015**, 71, 3–8.
- 108 H. Günzler and H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, 4th edn., **2012**.
- 109 A. Tampieri, M. Szabó, F. Medina and H. Gulyás, *Physical Sciences Reviews*, **2021**, 6.
- 110 J. H. Gross, *Massenspektrometrie. Spektroskopiekurs kompakt*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1st edn., **2019**.

- 111 D. Dubbeldam, S. Calero and T. J. Vlugt, *Molecular Simulation*, **2018**, *44*, 653–676.
- 112 I. Boldog, J. Sieler, A. N. Chernega and K. V. Domasevitch, *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, *338*, 69–77.
- 113 S. Spirkel, Dissertation, Universität Augsburg, **2017**.
- 114 J. Yu, S. Chang, X. Xu, X. He and C. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 8887–8895.
- 115 Q. Lin, D. Meloni, Y. Pan, M. Xia, J. Rodgers, S. Shepard, M. Li, L. Galya, B. Metcalf, T.-Y. Yue, P. Liu and J. Zhou, *Organic letters*, **2009**, *11*, 1999–2002.
- 116 C. Rüchardt and V. Hassmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 908–927.
- 117 Markus Eichenseer, Masterarbeit, Universität Augsburg, **2017**.
- 118 D.-S. Shin, J.-H. Kim, S.-K. Lee, D. C. Han, K.-H. Son, H.-M. Kim, H.-G. Cheon, K.-R. Kim, N.-D. Sung, S. J. Lee, S. K. Kang and B.-M. Kwon, *Bioorganic & medicinal chemistry*, **2006**, *14*, 2498–2506.
- 119 J. El-Yousoufi and L. Lepage, *Bull Soc Chim Fr*, **1994**.
- 120 Y.-Z. Zhang, T. He, X.-J. Kong, Z.-X. Bian, X.-Q. Wu and J.-R. Li, *ACS Materials Lett.*, **2019**, *1*, 20–24.
- 121 A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch and W. R. Thiel, *Synthesis*, **2001**, *2001*, 55–62.
- 122 M. K. Taylor, M. Juhl, G. B. Hadaf, D. Hwang, E. Velasquez, J. Oktawiec, J. B. Lefton, T. Runčevski, J. R. Long and J.-W. Lee, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2020**, *56*, 1195–1198.
- 123 D. P. Bancroft, F. Cotton, L. R. Falvello and W. Schwotzer, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 615–621.
- 124 R. B. Bedford, J. G. Bowen, R. B. Davidson, M. F. Haddow, A. E. Seymour-Julen, H. A. Sparkes and R. L. Webster, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2015**, *54*, 6591–6594.
- 125 S. Galli, N. Masciocchi, V. Colombo, A. Maspero, G. Palmisano, F. J. López-Garzón, M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, E. Barea and J. A. R. Navarro, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1664–1672.
- 126 J. A. Mason, J. Oktawiec, M. K. Taylor, M. R. Hudson, J. Rodriguez, J. E. Bachman, M. I. Gonzalez, A. Cervellino, A. Guagliardi, C. M. Brown, P. L. Llewellyn, N. Masciocchi and J. R. Long, *Nature*, **2015**, *527*, 357–361.

- 127 F. Salles, G. Maurin, C. Serre, P. L. Llewellyn, C. Knöfel, H. J. Choi, Y. Filinchuk, L. Oliviero, A. Vimont, J. R. Long and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 13782–13788.
- 128 M. K. Taylor, T. Runčevski, J. Oktawiec, J. E. Bachman, R. L. Siegelman, H. Jiang, J. A. Mason, J. D. Tarver and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, **2018**, *140*, 10324–10331.
- 129 M. K. Taylor, T. Runčevski, J. Oktawiec, M. I. Gonzalez, R. L. Siegelman, J. A. Mason, J. Ye, C. M. Brown and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, *138*, 15019–15026.
- 130 C. Pettinari, A. Tăbăcaru, I. Boldog, K. V. Domasevitch, S. Galli and N. Masciocchi, *Inorganic chemistry*, **2012**, *51*, 5235–5245.
- 131 R. Mondal, T. Basu, D. Sadhukhan, T. Chattopadhyay and M. k. Bhunia, *Crystal Growth & Design*, **2009**, *9*, 1095–1105.
- 132 H.-M. Park, I.-H. Hwang, J.-M. Bae, Y.-D. Jo, C. Kim, H.-Y. Kim, Y.-M. Kim and S.-J. Kim, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2012**, *33*, 1517–1522.
- 133 B. Notash, N. Safari and H. R. Khavasi, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 6788.
- 134 E. V. Govor, A. B. Lysenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, H. Krautscheid and K. V. Domasevitch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, *636*, 209–217.
- 135 S. Spirkl, M. Grzywa, S. Reschke, J. K. H. Fischer, P. Sippel, S. Demeshko, H.-A. Krug von Nidda and D. Volkmer, *Inorganic chemistry*, **2017**, *56*, 12337–12347.
- 136 R. Freund, M. Kraft and D. Volkmer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, *2022*.
- 137 V. A. Blatov and A. P. Shevchenko, *ToposPro*, TOPOS Expert, **2020**.
- 138 V. Venkata Chalapathi and K. Venkata Ramiah, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **1968**, *68*, 109–122.
- 139 E. Sarina and Davis UC, *Tanabe-Sugano Diagrams*, available at: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Tanabe-Sugano_Diagrams](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Tanabe-Sugano_Diagrams), accessed 4 April 2022.
- 140 D. Nicholls and B. A. Warburton, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1970**, *32*, 3871–3874.
- 141 N. A. Daugherty and J. H. Swisher, *Inorganic chemistry*, **1968**, *7*, 1651–1653.

- 142 J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1969**, 88, 1451–1470.
- 143 M. J. Bagley, D. Nicholls and B. A. Warburton, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 2694.
- 144 T. Ishii, S. Tsuboi, G. Sakane, M. Yamashita and B. K. Breedlove, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2009**, 680–687.
- 145 R. Tsuchida, *BCSJ*, **1938**, 13, 388–400.
- 146 M. Li, D. Li, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chemical reviews*, **2014**, 114, 1343–1370.
- 147 J. Lyu, X. Zhang, K.-I. Otake, X. Wang, P. Li, Z. Li, Z. Chen, Y. Zhang, M. C. Wasson, Y. Yang, P. Bai, X. Guo, T. Islamoglu and O. K. Farha, *Chemical science*, **2019**, 10, 1186–1192.
- 148 Y. Mu, Y. Ran, B. Zhang, J. Du, C. Jiang and J. Du, *Crystal Growth & Design*, **2020**, 20, 6030–6043.
- 149 D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan and H.-C. Zhou, *Accounts of chemical research*, **2011**, 44, 123–133.
- 150 B. Liu, L. Wei, N. Li, W.-P. Wu, H. Miao, Y.-Y. Wang and Q.-Z. Shi, *Crystal Growth & Design*, **2014**, 14, 1110–1127.
- 151 D. De, S. Neogi and P. K. Bharadwaj, *Crystal Growth & Design*, **2016**, 16, 5238–5246.
- 152 F. González Chávez and H. I. Beltrán, *New J. Chem.*, **2021**, 45, 6600–6610.
- 153 N. L. Toh, M. Nagarathinam and J. J. Vittal, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 2277–2281.
- 154 Y.-P. Wu, D.-S. Li, F. Fu, W.-W. Dong, J. Zhao, K. Zou and Y.-Y. Wang, *Crystal Growth & Design*, **2011**, 11, 3850–3857.
- 155 L.-F. Ma, L.-Y. Wang, D.-H. Lu, S. R. Batten and J.-G. Wang, *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9, 1741–1749.
- 156 I. Chi-Durán, J. Enríquez, C. Manquian, K. Wrighton-Araneda, W. Cañon-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, F. Herrera and D. P. Singh, *ACS omega*, **2018**, 3, 801–807.
- 157 C. Gabriel, M. Perikli, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Psycharis, C. Mateescu, T. Jakusch, T. Kiss, M. Bertmer and A. Salifoglou, *Inorganic chemistry*, **2012**, 51, 9282–9296.
- 158 W.-Q. Kan, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, H. Wu and J. Yang, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 7037.
- 159 S.-L. Li, K. Tan, Y.-Q. Lan, J.-S. Qin, M.-N. Li, D.-Y. Du, H.-Y. Zang and Z.-M. Su, *Crystal Growth & Design*, **2010**, 10, 1699–1705.
- 160 B. Li, Q.-Q. Yan and G.-P. Yong, *Inorganica Chimica Acta*, **2020**, 503, 119403.

- 161 M. J. Manos, E. E. Moushi, G. S. Papaefstathiou and A. J. Tasiopoulos, *Crystal Growth & Design*, **2012**, *12*, 5471–5480.
- 162 L. J. McCormick, S. A. Morris, A. M. Z. Slawin, S. J. Teat and R. E. Morris, *Crystal Growth & Design*, **2016**, *16*, 5771–5780.
- 163 A. Santra and P. K. Bharadwaj, *Crystal Growth & Design*, **2014**, *14*, 1476–1485.
- 164 N. Stock and S. Biswas, *Chemical reviews*, **2012**, *112*, 933–969.
- 165 P. G. Derakhshandeh, S. Abednatanzi, K. Leus, J. Janczak, R. van Deun, P. van der Voort and K. van Hecke, *Crystal Growth & Design*, **2019**, *19*, 7096–7105.
- 166 Y.-B. Dong, Y.-Y. Jiang, J. Li, J.-P. Ma, F.-L. Liu, B. Tang, R.-Q. Huang and S. R. Batten, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, 4520–4521.
- 167 P. Mahata, M. Prabu and S. Natarajan, *Inorganic chemistry*, **2008**, *47*, 8451–8463.
- 168 A. D. Burrows, C. G. Frost, M. Kandiah, L. L. Keenan, M. F. Mahon, T. L. Savarese and J. E. Warren, *Inorganica Chimica Acta*, **2011**, *366*, 303–309.
- 169 Q. Fang, G. Zhu, M. Xue, Z. Wang, J. Sun and S. Qiu, *Crystal Growth & Design*, **2008**, *8*, 319–329.
- 170 J. J. Mihaly, M. Zeller and D. T. Genna, *Crystal Growth & Design*, **2016**, *16*, 1550–1558.
- 171 I. Anusiewicz, *The journal of physical chemistry. A*, **2009**, *113*, 11429–11434.
- 172 R. Díaz-Torres and S. Alvarez, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2011**, *40*, 10742–10750.
- 173 Z. R. Herm, B. M. Wiers, J. A. Mason, J. M. van Baten, M. R. Hudson, P. Zajdel, C. M. Brown, N. Masciocchi, R. Krishna and J. R. Long, *Science (New York, N.Y.)*, **2013**, *340*, 960–964.
- 174 Y. Lu, M. Tonigold, B. Breidenkötter, D. Volkmer, J. Hitzbleck and G. Langstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 2411–2417.
- 175 Y.-S. Wei, L. Sun, M. Wang, J. Hong, L. Zou, H. Liu, Y. Wang, M. Zhang, Z. Liu, Y. Li, S. Horike, K. Suenaga and Q. Xu, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2020**, *59*, 16013–16022.
- 176 C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885–3896.
- 177 I. Timokhin, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, F. Condello, S. Galli, E. C. B. A. Alegria, L. M. D. R. S. Martins and A. J. L. Pombeiro, *Crystal Growth & Design*, **2015**, *15*, 2303–2317.

- 178 M. Tonigold, Y. Lu, A. Mavrandonakis, A. Puls, R. Staudt, J. Möllmer, J. Sauer and D. Volkmer, *Chemistry – A European Journal*, **2011**, *17*, 8671–8695.
- 179 L. Sarkisov, R. Bueno-Perez, M. Sutharson and D. Fairen-Jimenez, *Chem. Mater.*, **2020**, *32*, 9849–9867.
- 180 J.-K. Jin, K. Wu, X.-Y. Liu, G.-Q. Huang, Y.-L. Huang, D. Luo, M. Xie, Y. Zhao, W. Lu, X.-P. Zhou, J. He and D. Li, *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, *143*, 21340–21349.
- 181 N. M. Padial, E. Quartapelle Procopio, C. Montoro, E. López, J. E. Oltra, V. Colombo, A. Maspero, N. Masciocchi, S. Galli, I. Senkowska, S. Kaskel, E. Barea and J. A. R. Navarro, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2013**, *52*, 8290–8294.
- 182 W. A. Al Isawi, B. M. Ahmed, C. K. Hartman, A. N. Seybold and G. Mezei, *Inorganica Chimica Acta*, **2018**, *475*, 65–72.
- 183 Z. Wang, Z. Jagličić, L.-L. Han, G.-L. Zhuang, G.-G. Luo, S.-Y. Zeng, C.-H. Tung and Di Sun, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 3462–3471.
- 184 T. He, Y.-Z. Zhang, H. Wu, X.-J. Kong, X.-M. Liu, L.-H. Xie, Y. Dou and J.-R. Li, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, **2017**, *18*, 3245–3252.
- 185 N. Huang, K. Wang, H. Drake, P. Cai, J. Pang, J. Li, S. Che, L. Huang, Q. Wang and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society*, **2018**, *140*, 6383–6390.
- 186 E. López-Maya, C. Montoro, V. Colombo, E. Barea and J. A. R. Navarro, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 6130–6135.
- 187 X.-L. Lv, K. Wang, B. Wang, J. Su, X. Zou, Y. Xie, J.-R. Li and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, *139*, 211–217.
- 188 C. N. Neumann, S. J. Rozeveld, M. Yu, A. J. Rieth and M. Dincă, *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, *141*, 17477–17481.
- 189 L. M. Rodríguez-Albelo, E. López-Maya, S. Hamad, A. R. Ruiz-Salvador, S. Calero and J. A. R. Navarro, *Nature communications*, **2017**, *8*, 14457.
- 190 K. Wang, X.-L. Lv, D. Feng, J. Li, S. Chen, J. Sun, L. Song, Y. Xie, J.-R. Li and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, *138*, 914–919.
- 191 T. He, Z. Huang, S. Yuan, X.-L. Lv, X.-J. Kong, X. Zou, H.-C. Zhou and J.-R. Li, *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, *142*, 13491–13499.

-
- 192 J. Hu, X. Deng, H. Zhang, Y. Diao, S. Cheng, S.-L. Zheng, W.-M. Liao, J. He and Z. Xu, *Inorganic chemistry*, **2021**, *60*, 161–166.
- 193 L. Mino, V. Colombo, J. G. Vitillo, C. Lamberti, S. Bordiga, E. Gallo, P. Glatzel, A. Maspero and S. Galli, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2012**, *41*, 4012–4019.
- 194 E. Q. Procopio, S. Rojas, N. M. Padial, S. Galli, N. Masciocchi, F. Linares, D. Miguel, J. E. Oltra, J. A. R. Navarro and E. Barea, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2011**, *47*, 11751–11753.
- 195 R. Freund, A. Kalytta-Mewes, M. Kraft and D. Volkmer, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2022**.
- 196 NIST Chemistry WebBook, SRD 69, *Dimethylamine hydrochloride*. IR Spectrum, available at: <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C506592&Mask=80#IR-Spec>, accessed 19 August 2022.
- 197 R. W. Cairns and E. Ott, *Journal of the American Chemical Society*, **1933**, 527–533.
- 198 Z. Hao, Y. Wu, Q. Zhao, J. Tang, Q. Zhang, X. Ke, J. Liu, Y. Jin and H. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*, 2102938.
- 199 H. Zhang, J. Hou, Y. Hu, P. Wang, R. Ou, L. Jiang, J. Z. Liu, B. D. Freeman, A. J. Hill and H. Wang, *Science advances*, **2018**, *4*, eaaq0066.
- 200 Y. Yoshida, T. Yamada, Y. Jing, T. Toyao, K.-I. Shimizu and M. Sadakiyo, *Journal of the American Chemical Society*, **2022**, *144*, 8669–8675.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich aufrichtig bei Prof. Dr. Dirk Volkmer bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat meine Promotion an seinem Lehrstuhl durchzuführen, für die spannende und interessante Themenstellung und die hervorragende wissenschaftliche Betreuung. Fragen wurden immer mit Rat und Tat beantwortet und zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen brachten stets fruchtbare Ideen und Denkanstöße, die mir immer weiterhalfen. Auch möchte ich mich für das Vertrauen bedanken, welches mir entgegengebracht wurde und für die Möglichkeit mich beruflich und persönlich weiterzuentwickeln.

Weiter möchte ich mich bei Dr. Björn Bredenkötter, Dipl.-Ing. Andreas Kalytta-Mewes und Dr. Maryana Kraft für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Denkanstöße, sowie die Unterstützung bei unterschiedlichsten Messungen und im Laboralltag bedanken.

Mein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Achim Wixforth für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Zusammenarbeit hinsichtlich Untersuchungen im elektrischen Feld, gemeinsam mit Joshua Winkelmann.

Auch möchte ich mich bei Silke Weigel, Annegret Moser und Christine Schüßler für die Hilfe mit zahlreichen administrativen Angelegenheiten bedanken.

Ich danke auch all meinen Kollegen des Lehrstuhls für Festkörperchemie für die schöne Zeit und die netten Gespräche und dass einem immer bei Fragen mit Rat und Tat zur Seite gestanden wurde.

Zuletzt will ich mich noch bei meiner Frau Luiza und unseren beiden Kindern bedanken. Ihr habt immer an mich geglaubt und seid mir jederzeit mit viel Liebe und Geduld zur Seite gestanden.